

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CERÂMICA DE TITANATO DE LANTÂNIO E LÍTIO: SISTEMATIZAÇÃO DE
OBTENÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃO ORIENTADO INDUZIDO VIA
CRISTAIS DE ALUMINATO DE LANTÂNIO**

Rafael Bonacin de Oliveira

São Carlos-SP
2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CERÂMICA DE TITANATO DE LANTÂNIO E LÍTIO: SISTEMATIZAÇÃO DE
OBTENÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃO ORIENTADO INDUZIDO VIA
CRISTAIS DE ALUMINATO DE LANTÂNIO**

Rafael Bonacin de Oliveira

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza

Coorientador: Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 163422/2013-3

São Carlos-SP

2018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, ILZA e MARCOS, por todo o apoio incondicional.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo
(2013).

Licenciado em Física pela Universidade Estadual de Londrina (2011)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Rafael Bonacin de Oliveira, realizada em 10/09/2018:



Profa. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
UFSCar



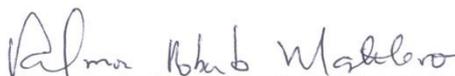
Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues
UFSCar



Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
UFSCar



Profa. Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone
USP



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP

AGRADECIMENTOS

Aos meus prezados orientadores por toda atenção, paciência e compreensão a mim dedicadas. Sempre fundamentais para a superação de todas as adversidades que transcorreram ao longo do tortuoso caminho trilhado até aqui.

Aos meus caros colegas do Laboratório de Preparação e Caracterização Elétrica de Cerâmicas (LAPCEC) e do Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) por todos esses anos de convívio e aprendizado.

Aos Técnicos administrativos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), do Programa de Pós - Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), cujo trabalho e dedicação foram cruciais na execução de partes fundamentais no trabalho apresentado.

A todos os outros membros do DEMa que de alguma forma colaboraram através de sugestões e ideias diversas.

A todos os outros amigos, parceiros e colaboradores que participaram na execução das medidas e caracterizações necessárias para a conclusão do trabalho que culmina nessa tese. Desculpo-me por não citar a todos, pois são tantos nomes que não caberiam nesta folha, mesmo assim reitero a minha sincera gratidão.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da minha bolsa de estudos e taxa de bancada. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à Financiadora de Estudos Projetos (FINEP) pelo financiamento ainda que indireto na compra de equipamentos e insumos cuja importância foi fundamental para a execução desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Pesquisas em cerâmicas condutoras iônicas compõem parte dos esforços científicos de inovação aplicados à indústria de baterias e sensores de estado sólido mais eficientes e sustentáveis. Um dos materiais mais relevantes encontrados na literatura científica atual é o titanato de lantânio e lítio ($\text{Li}_x\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ ou LLTO), cuja condutividade a temperatura ambiente é uma das maiores entre os materiais condutores de lítio em estado sólido. Entretanto, dificuldades de obtenção e controvérsias acerca da natureza desse material, enquanto cerâmica, permanecem em aberto na comunidade científica especializada. Mesmo assim, o caráter promissor no emprego do LLTO como eletrólito ou sensor de pH, não deixam dúvidas sobre a relevância desse material para a indústria da inovação científica e tecnológica. O objetivo dessa tese é apresentar um estudo desenvolvido sobre a obtenção e caracterização cerâmicas de LLTO ($x \approx 0,10; 0,11$ e $0,12$), motivadas pela possível aplicação como eletrólito ou sensor de pH de estado sólido, de maneira sistemática e baseada nos fundamentos da ciência de processamento cerâmico. Culminando assim, no desenvolvimento de um material compósito cristal/cerâmico de LLTO com fibras cristalinas de aluminato de lantânio (LAO). As caracterizações das cerâmicas revelam que, para tempos de sinterização superiores a 2 horas, a evolução estrutural e microestrutural das cerâmicas sinterizadas acima de 1250°C apresenta características de super - queima e com um alto teor de fases secundárias. Mesmo as sinterizadas a 1350°C que possuem microestrutura de morfologia homogênea. As propriedades elétricas das cerâmicas são inversamente proporcionais à temperatura de sinterização. Quanto aos compósitos, a obtenção e evolução de microrregiões cristalinas texturadas de LLTO nas vizinhanças dos cristais de LAO também é apresentada. A natureza dessa região é quimicamente e estruturalmente muito semelhante à matriz cerâmica, porém, sua criação resultou em compósitos com condutividades elétricas cerca de 5 vezes superiores as cerâmicas de LLTO.

Palavras-chave: Titanato de lantânio e lítio; Aluminato de lantânio; Compósito; Eletrólito sólido; Cerâmica condutora de lítio; Sensor de estado sólido; Sensor de pH.

ABSTRACT

LITHIUM LANTHANUM TITANATE CERAMICS: SYSTEMATIZATION OF ORIENTED INDUCED GRAIN GROWTH VIA LANTHANUM ALUMINATE CRYSTALS

The research based on ionic conductive ceramics is part of the scientific innovation efforts applied to the industry of solid state batteries and sensors, which are fundamental for the development of new, more efficient and sustainable technologies. One of the most relevant examples found in the current scientific literature is the lithium lanthanum titanate (LLTO) ceramics, whose ambient temperature conductivity is one of the largest available among solid state lithium conductive materials. However, ceramic processing difficulties and controversies about the compositional nature of this ceramic material still unclear to the scientific community. Even so, the success in the use of this ceramic material, as electrolyte or pH sensor, leaves no doubt about its promising character in scientific and technological innovation on diverse fields of applications. The aim of this thesis is to present a systematic study on the ceramic processing of LLTO ($x \approx 0.10, 0.11$ and 0.12) ceramics, based on the motivation for technological application of this compound as electrolyte or solid state pH sensor. The introduction of single crystals in the ceramic processing were also investigated, culminating in development of a LLTO crystal/ceramic composite with crystal fibers from lanthanum aluminate (LAO). The results show the structural and microstructural evolution from the LLTO ceramics, sintered at temperatures above $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, strongly correlated to the overfiring phenomena with the electrical properties having an inversely proportional behavior as a function of the sintering temperature. The formation of textured LLTO regions around the LAO crystals is also showed. The nature of this region is chemically and structurally very similar to the ceramic matrix, however, its creation results in composites with ionic conductivities about 5 times higher than the LLTO.

Keywords: Lanthanum and lithium titanate; LLTO; Lanthanum aluminate; LAO; Composite; Solid electrolyte; Lithium conductive ceramics; Solid state sensor; pH sensor.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos e Originalidade da proposta.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 O LLTO: Aspectos Gerais.....	5
2.1.1 O LLTO como eletrólito sólido.....	6
2.1.2 O LLTO como sensor de pH.....	13
2.1.3 O LLTO em sua forma monocristalina.....	19
2.2 O método LHPG.....	24
2.2.1 Formato da zona fundida.....	25
2.2.2 Conservação de massa.....	26
2.2.3 Conservação de energia.....	27
2.3 O LaAlO ₃ (LAO): Características Gerais.....	29
2.4 Compósitos Cristal/Cerâmicos: Exemplos.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Síntese e Processamento.....	37
3.1.1 Síntese e processamento dos pós precursores e dos corpos de prova	37
3.1.2 Obtenção de fibras cristalinas por solidificação direcional a laser: Método LHPG.....	40
3.1.3 Obtenção dos corpos de prova compósitos cristal/cerâmicos (LAO/LLTO).....	42
3.2 Caracterização estrutural, microestrutural e composicional.....	44

3.2.1	Obtenção de fases e cálculo de parâmetros de rede via difração de raios (DRX)	44
3.2.2	Microscopias óptica e eletrônica de varredura (MEV).....	45
3.2.3	Mapeamento químico por Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).....	46
3.2.4	Espectroscopia Raman em micro área	47
3.2.5	Mapeamento estrutural via Difração de elétrons retro espalhados (EBSD)	47
3.2.6	Espectroscopia de massa por íons secundários (SIMS).....	47
3.3	Caracterização Elétrica	48
3.3.1	Caracterização AC: Espectroscopia de impedância em evolução de temperatura	48
3.3.2	Caracterização DC: Montagem e caracterização dos sensores de estado sólido tipo membrana	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1	Cerâmicas $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)(1/3-2x)}\text{TiO}_3$ (LLTO).....	53
4.1.1	Obtenção dos pós precursores de LLTO	54
4.1.2	Obtenção de corpos de prova cerâmicos de LLTO.....	58
4.1.3	Evolução de fases e estrutura cristalina em função dos patamares de sinterização	64
4.1.4	Aspectos morfológicos e composicionais das microestruturas cerâmicas de LLTO.....	74
4.1.4.1	Microestruturas de amostras sinterizadas com 2 horas de patamar....	74
4.1.4.2	Microestruturas e análise composicional de amostras sinterizadas com 6 horas de patamar	82
4.1.5	Caracterização elétrica dos corpos cerâmicos.....	115
4.1.5.1	Propriedades elétricas dos corpos cerâmicos em função das variáveis de processamento	118
4.2	Compósitos cristal/cerâmicos.....	137
4.2.1	Aspectos estruturais, químicos e morfológicos dos compósitos LAO/LLTO	137

4.2.1.1 Aspectos estruturais em micro escala	143
4.2.1.2 Aspectos químicos em micro escala	148
4.2.1.3 Morfologia dos compósitos e sua evolução em função das variáveis de processamento.....	158
4.2.2 Caracterização elétrica dos compósitos cristal/cerâmicos.....	181
4.2.2.1 Propriedades elétricas dos compósitos em função das variáveis de processamento.....	183
4.3 Teste de viabilidade das cerâmicas e compósitos como sensores de pH	187
4.3.1 Teste de viabilidade das matrizes cerâmicas como sensores de pH ..	187
4.3.2 Teste de viabilidade dos compósitos como sensores de pH	192
5 CONCLUSÕES.....	197
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	199
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	201

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 4.1 - Valores médios do tamanho de partícula para os pós de LLTO, $x \approx 0,10$, $x \approx 0,11$ e $x \approx 0,12$ tratados termicamente à 1100 °C por 12h.	57
Tabela 4.2 - Parâmetros de rede das amostras cerâmicas de LLTO _{0,10} sinterizadas por 2 e 6 h.....	69
Tabela 4.3 - Parâmetros de rede das amostras cerâmicas de LLTO _{0,11} sinterizadas por 2 e 6 h.....	70
Tabela 4.4 - Parâmetros de rede das amostras cerâmicas de LLTO _{0,12} sinterizadas por 2 e 6 h.....	70

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Condutividade iônica versus temperatura dos condutores iônicos de estado sólido com desempenho destacado pela literatura. Destaque para o LLTO ($x \approx 0,11$) no canto inferior direito da figura (adaptado de Knauth, ref. [2]).	7
Figura 2.2 - Condutividade na temperatura ambiente em função da quantidade de lítio no LLTO onde o valor máximo para $x \approx 0,11$ pode ser notado (adaptado de Stramare <i>et al.</i> ref. [1]).	8
Figura 2.3 - Estrutura cristalina do LLTO ($x \approx 0,11$) enfatizando os planos La1 e La2 e os octaédros (TiO ₆) formados pelos íons de titânio coordenados pelos íons de oxigênio (adaptado de Stramare <i>et al.</i> ref. [1]).	9
Figura 2.4 - Representação esquemática do processo de condução dos íons Li ⁺ na estrutura perovskita LLTO, onde os íons de Li ⁺ se movimentam entre os interstícios dos octaedros de oxigênio (adaptado de Stramare <i>et al.</i> [1]).	10
Figura 2.5 - Representação esquemática dos domínios cristalográficos orientados ortogonalmente uns em relação aos outros na microestrutura do LLTO (adaptado de Tsurui <i>et al.</i> [34]).	11
Figura 2.6 - Gráfico comparativo entre as diferenças de potencial (E) de um sensor de pH comercial e o LLTO em relação à soluções tampões, redox, KCl e ácido ascórbico (adaptado de Bohnke <i>et al.</i> [4]).	14
Figura 2.7 - Representação do modelo de circuito equivalente (○) em comparação ao espectro de impedância do sensor de LLTO, $x \approx 0,11$ (■) obtido em uma solução tampão de pH 2 à 65 °C. A tensão AC aplicada foi de 10 mV em um intervalo de frequência de 32 MHz à 0,01 Hz (adaptada de Bohnke <i>et al.</i> [56]).	15
Figura 2.8 - Esquema ilustrativo de uma reação superficial de dissociação de H ₂ O e adsorção dos íons OH ⁻ e H ⁺ em um óxido metálico (adaptado de Roffat <i>et al.</i> [5]).	16
Figura 2.9 - Esquema ilustrativo dos possíveis sítios existentes na superfície do LLTO nos quais os íons de OH ⁻ podem se alocar de acordo com o modelo proposto por Bohnke <i>et al.</i> O caráter básico da ligação aumenta de A até E (adaptado de Roffat <i>et al.</i> [5]).	17

- Figura 2.10 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, nos mesmos parâmetros e magnificação, comparando: (a) amostra obtida via moagem reativa de óxidos sólidos em isopropanol - síntese de acordo com Bohnke *et al.* [4] e (b) via método sol-gel - de síntese de acordo Vijayakumar *et al.* [10]. Ambas as amostras foram sinterizadas a 1200 °C por 8 horas (adaptado de Vijayakumar *et al.* [60]). 18
- Figura 2.11 - Diagrama de fases "pseudo-binário" do sistema $\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ a composição do eixo das abscissas é dada pela fórmula geral $\text{Li}_{(1/2-x)}\text{La}_{(1/2+x)}\text{TiO}_3$ (Figura adaptada de Robertson *et al.* [17]). A fase 'A' e a fase líquida 'L' não puderam ser devidamente identificadas segundo os autores.... 22
- Figura 2.12 - Diagrama ternário do sistema Li_2O - La_2O_3 - TiO_2 , onde a fase C corresponde a $\text{La}_{24}\text{Li}_{20}\text{Ti}_5\text{O}_{56}$ e a fase B não foi identificada (Adaptado de Kirk e West [23]). 23
- Figura 2.13 - Representação esquemática do processo de crescimento de fibra com aquecimento a laser (adaptado de Andreetta *et al.* ref. [74]). 24
- Figura 2.14 - Representação esquemática dos fluxos de calor existentes durante o processo de crescimento de fibras monocristalinas óxidas. J_{cond} , J_{rad} e o $J_{\text{rad,conv}}$ são respectivamente os fluxos de calor por condução, radiação e radiativo mais o convectivo (adaptado de Andreetta *et al.* ref. [74]) 28
- Figura 2.15 - Microestrutura apresentando o crescimento anômalo de um cristal de Al_2O_3 em uma matriz de mesma composição e grão de tamanho uniforme (adaptado de Kingery *et al.* [71] os quais se basearam em Coble *et al.* [77]). . 30
- Figura 2.16 - Monocristal cilíndrico de Al_2O_3 (safira) inserido em uma matriz de alumina dopada com MgO (adaptada de Monahan e Halloran [78]). 31
- Figura 2.17 - Monocristais de alumina atuando como sementes de crescimento de cristal em matrizes cerâmicas com: (a) Al_2O_3 , (b) Al_2O_3 + 0,1 %wt de MgO, (c) Al_2O_3 + 1 %wt de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e (d) Al_2O_3 + 0,9 %wt de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e 0,1 %wt de MgO (adaptada de Kaysser *et al.* [79]). 32
- Figura 2.18 - Crescimento de grãos de PMN-PT texturados a partir da fibra monocristalina de SrTiO_3 ("template"), sendo (a) amostra após sinterização em prensa isostática a quente a 1250 °C por 3 h e 6 MPa e (b) amostra após

tratamento térmico de 1250 °C por 8h realizado depois da sinterização em prensa isostática a quente (adaptado de Andreetta et al. [80]).	33
Figura 2.19 - Micrografias via difração de elétrons retroespalhados (EBSD) de um compósito cristal/cerâmico composto de uma fibra monocristalinas de YSZ inserida em uma matriz cerâmica de YSZ policristalino: (a) micrografia do mapeamento de figura de polo inversa (IPF-Map), (b) a micrografia eletrônica em modo SE (<i>secondary electrons</i>). Figura adaptada de Antunes [81].	35
Figura 3.1 - Fluxograma geral da rota de síntese e processamento dos corpos cerâmicos de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$).	39
Figura 3.2 - Cristais de aluminato de lantânio monocristalino preparados para a preparação dos compósitos LAO/LLTO.	42
Figura 3.3 - Aparato utilizado para compactação dos compósitos: (a) vista de frente e (b) vista de cima destacando o passante de grafite por onde foram inseridos os monocristais de LAO.	43
Figura 3.4 - Ilustração esquemática do compósito cerâmico de LLTO _{0,11} com cristais de LAO(vermelho) inseridos e compactados na matriz cerâmica. (a) vista do plano transversal e (b) vista do plano longitudinal.	44
Figura 3.5 - Arranjo esquemático do aparato utilizado para medição dos sensores de pH.	52
Figura 4.1 - Difrátogramas de raios X dos pós precursores de LLTO com $x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$ obtidos após calcinação a 1100 °C por 12h respectivamente.	55
Figura 4.2 - Micrografias de amostras dos pós de LLTO obtidas por MEV: (a) $x \approx 0,10$, (b) $x \approx 0,11$ e (c) $x \approx 0,12$ tratadas termicamente à 1100 °C por 12h.	56
Figura 4.3 - Histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula dos pós precursores de LLTO com (a) $x \approx 0,10$, (b) $x \approx 0,11$ e (c) $x \approx 0,12$ tratados termicamente à 1100 °C por 12h.	57
Figura 4.4 - Curvas de densificação de amostras LLTO com (a) $x \approx 0,10$; (b) $x \approx 0,11$ e (c) $x \approx 0,12$, sinterizadas a 2 e 6h de 1200 a 1300°C e de 1150 a 1350°C, respectivamente. Em destaque (em vermelho) na Figura 4.1 (b) a densidade da ref. [30].	58

Figura 4.5 - Curva de densificação para as amostras de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) sinterizadas a 1200, 1250 e 1300 °C por 2h.	60
Figura 4.6 - Curva de densificação para as amostras de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) sinterizadas entre 1150 e 1350 °C por 6h.	61
Figura 4.7 - Curva de retração diametral das amostras cerâmicas LLTO com $x \approx 0,10, 0,11, 0,12$ em função das temperaturas de sinterização em patamares de 6h. O diâmetro inicial de todos os corpos cerâmicos a verde era de 10 mm.	63
Figura 4.8 - Morfologia microestrutural de amostras LLTO $x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$ sinterizadas a 1250 °C por 6h.	63
Figura 4.9 - Difratoformas de raios X de amostras cerâmicas de LLTO sinterizadas em 1200, 1250 e 1300 °C por 2h com (a) $x \approx 0,10$, (b) $x \approx 0,11$, (c) $x \approx 0,12$	65
Figura 4.10 - Difratoformas de raios X de amostras de LLTO sinterizadas de 1150 à 1350 °C por 6h com (a) $x \approx 0,10$, (b) $x \approx 0,11$ e (c) $x \approx 0,12$	68
Figura 4.11 - Razão de parâmetros de rede c/a em função das temperaturas de sinterização das amostras cerâmicas sinterizadas por 2h.	71
Figura 4.12 - Razão de parâmetros de rede c/a em função do teor de Li^+ das amostras das amostras cerâmicas sinterizadas por 2h à 1200, 1250 e 1300 °C.	72
Figura 4.13 - Razão de parâmetros de rede c/a em função das temperaturas de sinterização das amostras cerâmicas sinterizadas por 6h.	73
Figura 4.14 - Morfologia das microestruturas de amostras LLTO_0,10 sinterizadas em diferentes temperaturas por 2 horas , polidas e atacadas termicamente: (a) 1200°C / 2h; (b) 1250°C / 2h e (c) 1300°C / 2h.	75
Figura 4.15 - Morfologia das microestruturas de amostras LLTO_0,11 sinterizadas em diferentes temperaturas por 2 horas, polidas e atacadas termicamente: (a) 1200°C / 2h ; (b) 1250°C / 2h e (c) 1300°C / 2h.	76
Figura 4.16 - Morfologia das microestruturas de amostras LLTO_0,12 sinterizadas em diferentes temperaturas por 2 horas, polidas e atacadas termicamente: (a) 1200°C / 2h ; (b) 1300°C / 2h.	77

Figura 4.17 - Histogramas da distribuição de tamanhos de grãos para as amostras de LLTO_0,10 sinterizadas nos patamares de (a) 1200 °C / 2h, (b) 1250 °C / 2 h, (c) 1300 °C / 2 h.	79
Figura 4.18 - Histogramas da distribuição de tamanhos de grãos para as amostras de LLTO_0,11 sinterizadas nos patamares de (a) 1200 °C / 2h, (b) 1250 °C / 2 h, (c) 1300 °C / 2 h.	80
Figura 4.19 - Histogramas da distribuição de tamanhos de grãos para as amostras de LLTO_0,12 sinterizadas nos patamares de (a) 1200 °C / 2h, (b) 1250 °C / 2 h, (c) 1300 °C / 2h.	81
Figura 4.20 - Morfologia das microestruturas obtidas em superfícies polidas e atacadas termicamente de amostras LLTO_0,10 sinterizadas em diferentes temperaturas por 6h, sendo: (a) 1150°C / 6h (b) 1200°C / 6h e (c) 1250°C / 6h.	83
Figura 4.21 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho), Ti (Dourado) para as amostras de LLTO_0,10, sinterizadas em (a) 1150, (b) 1200 e (c) 1250°C por 6h.	84
Figura 4.22 - Histogramas da distribuição de tamanhos de grãos da matriz para as amostras de LLTO_0,10 sinterizadas nos patamares de (a) 1150 °C / 6h, (b) 1200 °C / 6 h, (c) 1250 °C / 6 h.	85
Figura 4.23 - Morfologia das microestruturas da superfície polida e atacada termicamente, de amostra LLTO_0,10 sinterizada a 1300°C por 6h.	87
Figura 4.24 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) , Ti (Dourado) para as amostras de LLTO_0,10, sinterizada a 1300°C por 6h.	88
Figura 4.25 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_0,10 sinterizadas nos patamar de 1300 °C / 6h.	89
Figura 4.26 - Morfologia das microestruturas da superfície polida e atacada termicamente, de amostra LLTO_0,10 sinterizada a 1350°C por 6h.	90
Figura 4.27 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) , Ti (Dourado) para as amostras de LLTO_0,10, sinterizada a 1350 °C por 6 h.	91
Figura 4.28 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_0,10 sinterizadas nos patamar de 1350 °C / 6h.	92

Figura 4.29 - Microestruturas, obtidas por MEV, de amostras LLTO_0,11 sinterizadas, respectivamente, à 1150 e 1200°C por 6h, superfícies polidas e atacadas termicamente.	93
Figura 4.30 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) de amostras de LLTO_0,11, sinterizadas em (a) 1150°C e (b) 1200°C por 6 h. ...	94
Figura 4.31 - Histogramas da distribuição de tamanhos de grãos para as amostras de LLTO_0,11 sinterizadas nos patamares de (a) 1150 °C / 6h e (b) 1200 °C / 6 h.....	94
Figura 4.32 - Morfologia das microestruturas, da superfície de uma amostra de LLTO_0,11 sinterizada em 1250°C / 6h, polida e atacada termicamente.	96
Figura 4.33 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) para amostra de LLTO_0,11, sinterizada a 1250°C / 6h.....	97
Figura 4.34 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_0,11 sinterizadas nos patamar de 1250 °C / 6h.....	97
Figura 4.35 - Morfologia das microestruturas, da superfície de amostra LLTO_0,11 sinterizada em 1300 °C por 6h, polida e atacada termicamente. Em destaque (circulo branco) o perfil quadrado da fase acicular visto no plano transversal.	99
Figura 4.36 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) de amostra LLTO_0,11, sinterizada a 1300 °C por 6h.	100
Figura 4.37 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_0,11 sinterizadas nos patamar de 1300 °C / 6h.....	101
Figura 4.38 - Morfologia das microestruturas, da superfície de amostra LLTO_0,11 sinterizada em 1350°C por 6h, polida e atacada termicamente. .	102
Figura 4.39 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) amostra de LLTO_0,11, sinterizada a 1350°C por 6h.	103
Figura 4.40 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_0,11 sinterizadas nos patamar de 1350 °C / 6h.....	104
Figura 4.41 - Morfologia das microestruturas superficiais polidas e atacadas termicamente, de amostras LLTO_0,12 sinterizadas: (a) e (b) 1150°C / 6h; (c) e (d) 1200 °C / 6h.....	105

Figura 4.42 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) de amostras LLTO_0,12, sinterizadas em (a) 1150°C e (b) 1200°C por 6h.....	106
Figura 4.43 - Histogramas da distribuição de tamanhos de grãos para as amostras de LLTO_0,12 sinterizadas nos patamares de (a) 1150 °C / 6h e (b) 1200 °C / 6 h.....	106
Figura 4.44 - Morfologia das microestruturas de superfícies polidas e atacadas termicamente de amostra LLTO_0,12 sinterizada em 1250°C por 6h	107
Figura 4.45 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) de amostra LLTO_0,12, sinterizada a 1250°C por 6h.....	108
Figura 4.46 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_0,12 sinterizadas nos patamar de 1250 °C / 6h.....	109
Figura 4.47 - Morfologia da microestrutura de superfície polida e atacada termicamente, de amostra LLTO_0,12 sinterizada em 1350°C por 6h. Em destaque: (b), os círculos brancos mostram uma fase secundária de provável origem a partir de uma fase líquida; (c), as setas brancas evidenciam a ocorrência do crescimento de grão em espiral; (d), a seta amarela aponta para a presença de fase líquida congelada e retida entre os grãos cerâmicos.....	110
Figura 4.48 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) de amostra LLTO_0,12, sinterizada a 1350°C por 6h.....	111
Figura 4.49 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_0,12 sinterizadas nos patamar de 1350 °C / 6h.....	112
Figura 4.50 - Espectros de impedância (convertida em resistividade) dos corpos de prova sinterizados por 2 horas e medidos entre 25 e 300 °C. (a) e (b) $x \approx 0,10$; (c) e (d) $x \approx 0,11$; (e) e (f) $x \approx 0,12$. As contribuições relativas aos grãos da amostra (<i>Grão</i>), aos contornos de grão (C.G.) e aos eletrodos são destacadas com o auxílio de setas indicadoras.....	116
Figura 4.51 - Espectros de impedância (convertidos em resistividade) para os corpos de prova sinterizados por 6 horas, medidos em 25 e 300 °C: (a) e (b) $x \approx 0,10$; (c) e (d) $x \approx 0,11$; (e) e (f) $x \approx 0,12$. As contribuições relativas aos grãos da amostra (<i>Grão</i>), dos contornos de grão (C.G.) e aos eletrodos são destacadas com o auxílio de setas indicadoras.....	117

Figura 4.52 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total de amostra LLTO_0,10 sinterizadas a 1200, 1250 e 1300 °C por 2 horas.....	119
Figura 4.53 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total de amostra LLTO_0,11 sinterizadas a 1200, 1250 e 1300 °C por 2 horas.....	120
Figura 4.54 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total de amostra LLTO_0,12 sinterizadas a 1200, 1250 e 1300 °C por 2 horas.....	121
Figura 4.55 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total de amostra LLTO_0,10 sinterizadas a 1150, 1200, 1250, 1300 e 1350 °C por 6 horas....	122
Figura 4.56 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total de amostra LLTO_0,11 sinterizadas a 1150, 1200, 1250, 1300 e 1350 °C por 6 horas....	123
Figura 4.57 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total de amostra LLTO_0,11 sinterizadas a 1150, 1200, 1250, 1300 e 1350 °C por 6 horas....	124
Figura 4.58 - Gráficos de Arrhenius da condutividade dos grãos de todas as amostras de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) sinterizadas a 1200, 1250 e 1300 °C por 2 horas em função do inverso da temperatura.	127
Figura 4.59 – Gráficos de Arrhenius da condutividade dos grãos de todas as amostras de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) sinterizadas nos patamares a 1150, 1200, 1250, 1300 e 1350 °C por 6 horas em função do inverso da temperatura.	128
Figura 4.60 – Gráfico de Arrhenius da condutividade dos contornos de grão de todas as amostras de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) sinterizadas a 1200, 1250 e 1300 °C por 2 horas em função do inverso da temperatura.	131
Figura 4.61 – Gráficos de Arrhenius da condutividade dos contornos de grãos de todas as amostras de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) sinterizadas a 1150, 1200, 1250, 1300 e 1350 °C por 6 horas em função do inverso da temperatura.	132
Figura 4.62 - Condutividade do Grão a temperatura ambiente dos corpos cerâmicos de LLTO com $x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$, sinterizados por 2 horas.....	134
Figura 4.63 - Condutividade do Grão a temperatura ambiente (a) e a 200 °C (b) dos corpos cerâmicos de LLTO com $x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$, sinterizados por 6 horas.	135

Figura 4.64 - Condutividade dos contornos de grão a temperatura a 200 °C dos corpos cerâmicos de LLTO com $x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$, sinterizados por 6 horas.	136
Figura 4.65 - Micrografias óticas dos compósitos LAO/LLTO_0,11 sinterizados em: (a) e (d) 1200°C por 2h, (b) e (e) 1200 °C por 6h e (c) e (f) 1200 °C por 12h sendo as da coluna esquerda obtidas em lupa e as da coluna direita em microscópio metalográfico.....	139
Figura 4.66 - Micrografias óticas dos compósitos de LAO/LLTO_0,11: (a) e (b) sinterização a 1300°C por 6h e imagens obtidas em lupa; (c) sinterização a 1300°C por 6h e imagem obtida em microscópio metalográfico.	140
Figura 4.67 - Micrografias óticas dos compósitos de LAO/LLTO_0,11 sinterizados a 1350°C por 6h: (a) imagem obtida em lupa; (b) imagem obtida em microscópio metalográfico.....	141
Figura 4.68 - Deslocamentos Raman dos corpos de prova compósitos: (a) Matriz cerâmica do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200 °C por 6 horas, (b) Microrregiões correspondentes às RTMC dos compósitos, respectivamente sinterizados a 1200 °C por 6 e 12 horas, 1300 e 1350 °C por 6 horas e (c) Fibra cristalina de LaAlO_3 inserida no compósito sinterizado a 1200 °C por 6h.....	144
Figura 4.69 - Imagens obtidas via difração de elétrons retroespalhados do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1300 °C por 6 horas: (a) Micrografias em EBSD destacando a orientação preferencial microrregião correspondente à RTMC e (b) Figura de polo destacando os planos {001}, {010} e {100} normais à RTMC.....	146
Figura 4.70 -Imagens obtidas via difração de elétrons retroespalhados do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1350 °C por 6 horas: (a) Micrografias em EBSD destacando a orientação preferencial da microrregião correspondente à RTMC e (b) Figura de polo destacando os planos {001}, {010} e {100} normais à RTMC.	147
Figura 4.71 - EDS/Map em microárea do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200°C por 6 horas, identificando La (vermelho), Ti (dourado), O (verde) e Al (azul).....	149

Figura 4.72 - EDS/Map em microárea do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200°C por 12 horas, identificando La (vermelho), Ti (dourado), O (verde) e Al (azul).	150
Figura 4.73 - EDS/Map em microárea do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1300°C por 6 horas, identificando La (vermelho), Ti (dourado), O (verde) e Al (azul).	151
Figura 4.74 - EDS/Map em microárea do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1350 °C por 6 horas, identificando La (vermelho), Ti (dourado), O (verde) e Al (azul).	152
Figura 4.75 – Microimagem ótica da área do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200 °C por 6h analisado pelo emprego da espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS). Em destaque as microrregiões: (1) matriz cerâmica de LLTO, (2) RTMC e (3) fibra cristalina de LaAlO ₃	154
Figura 4.76 - Mapeamento de íons de Li ⁺ para as 3 microrregiões do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200 °C por 6h: (1) matriz cerâmica, (2) RTMC e (3) cristal, obtidas para vários ensaios realizados em função da profundidade de alcance do feixe de íons em relação à superfície da amostra (1 a 200 nm). A escala de cores segue dos tons mais escuros (menos intensos) para os tons mais claros (mais intensos).	155
Figura 4.77 - Mapeamento de íons de Ti ⁴⁺ para as 3 microrregiões do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200 °C por 6h: (1) matriz cerâmica, (2) RTMC e (3) cristal, obtidas para vários ensaios realizados em função da profundidade de alcance do feixe de íons em relação à superfície da amostra (1 a 200 nm). A escala de cores segue dos tons mais escuros (menos intensos) para os tons mais claros (mais intensos).	156
Figura 4.78 - Mapeamento de íons de Al ³⁺ para as 3 microrregiões do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200 °C por 6h: (1) matriz cerâmica, (2) RTMC e (3) cristal, obtidas para vários ensaios realizados em função da profundidade de alcance do feixe de íons em relação à superfície da amostra (1 a 200 nm). A escala de cores segue dos tons mais escuros (menos intensos) para os tons mais claros (mais intensos).	157

- Figura 4.79 - Micrografias do plano transversal do compósito LAO-LLTO_0,11, sinterizado a 1200 °C por 2 horas: (a), (c) e (d) no modo SE, (b) no modo BSE. 159
- Figura 4.80 - Micrografias do plano transversal do compósito LAO/LLTO_0,11, sinterizado a 1200°C por 6 horas: (a), (c) e (d) no modo SE e (b) no modo BSE destacando a morfologia da RTMC; (e) no modo SE destaca a morfologia da microrregião limítrofe entre a fibra cristalina e a RTMC. 162
- Figura 4.81 - Micrografias do plano transversal do compósito LAO/LLTO_0,11, sinterizado a 1200°C por 12 horas: (a) no modo SE, (b) no modo BSE, (c) no modo SE destacando a morfologia da RTMC e (d) no modo BSE, destacando o contraste entre a RTMC e a matriz cerâmica. 163
- Figura 4.82 - Micrografias do plano transversal do compósito LAO/LLTO_0,11, sinterizado a 1300°C por 6 horas: (a), (b) e (c) no modo SE destacando a morfologia da RTMC, (d) no modo SE destacando morfologia limítrofe entre a RTMC e a fibra cristalina, (e) e (f) micrografias no modo BSE destacando o contraste entre as microrregiões do compósito. 167
- Figura 4.83 - Micrografias em modo BSE do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado em 1300°C por 6 horas destacando em maior magnificação o contraste entre: (a) Fibra, RTMC e matriz cerâmica e (b) Fibra e RTMC. 168
- Figura 4.84 - Micrografia no modo BSE do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado em 1350°C por 6 horas destacando o contraste entre as microrregiões de fibra, RTMC e matriz cerâmica. 169
- Figura 4.85 - Micrografias no modo SE do plano transversal do compósito LAO/LLTO_0,11, sinterizado a 1350°C por 6 horas com diferentes magnificações destacando a morfologia da RTMC. 171
- Figura 4.86 - Micrografias do plano transversal do compósito LAO/LLTO_0,11, sinterizado a 1350°C por 6 horas: (a) e (b) no modo SE destacando o encontro entre duas RTMC e (c) no modo SE destacando a morfologia da região limítrofe entre a RTMC e fibra cristalina. 172
- Figura 4.87 - Evolução das áreas das RTMC em função da temperatura de sinterização (em vermelho) nos compósitos sinterizados em 1200, 1300 e 1350

°C por 6 horas. E em função do tempo de patamar (preto) para as amostras sinterizadas em 1200 °C por 2, 6 e 12 horas.....	174
Figura 4.88 - Evolução das taxas de crescimento das áreas das RTMC em função da temperatura de sinterização (em vermelho) nos compósitos sinterizados em 1200, 1300 e 1350 °C por 6 horas. E em função do tempo de patamar (preto) para as amostras sinterizadas em 1200 °C por 2, 6 e 12 horas.	175
Figura 4.89 - Micrografias no modo BSE do plano longitudinal do compósito LAO-LLTO_0,11, sinterizado a 1200°C por 6 horas: (a), (b), (c) e (d) destacando, em diferentes magnificações, a morfologia e contraste da RTMC, (e) destacando a morfologia da microrregião limítrofe entre a RTMC e a matriz cerâmica.....	176
Figura 4.90 - Micrografias, em diferentes magnificações, no modo BSE do plano longitudinal do compósito LAO-LLTO_0,11, sinterizado a 1300°C por 6 horas destacando a morfologia e o contraste entre a fibra cristalina e a RTMC.	177
Figura 4.91 - Micrografia no modo BSE do plano longitudinal do compósito LAO-LLTO_0,11, sinterizado a 1300°C por 6 horas destacando a morfologia e o contraste entre a RTMC e a matriz cerâmica.	178
Figura 4.92 - Micrografias no modo BSE do plano longitudinal do compósito LAO-LLTO_0,11, sinterizado a 1350 °C por 6 horas destacando a morfologia e o contraste entre a fibra cristalina e a RTMC.	179
Figura 4.93 - Micrografia no modo BSE do plano longitudinal do compósito LAO-LLTO_0,11, sinterizado a 1350°C por 6 horas destacando a morfologia e o contraste entre a RTMC e a matriz cerâmica.	180
Figura 4.94 - Espectros de resistividade do Compósito LAO+LLTO_0,11 e cerâmica LLTO_0,11 sinterizados por 6h: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1350 °C.	182
Figura 4.95 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total e do grão do compósito e corpo cerâmico sinterizados com patamar de 6h: (a) e (b) 1200 °C; (c) e (d) 1300 °C; (e) e (f) 1350 °C.	184

Figura 4.96 - Condutividades totais e dos grãos à 25 °C dos compósitos LAO/LLTO_0,11 e corpos cerâmicos de LLTO_0,11.	185
Figura 4.97 - Razão entre as condutividades dos compósitos LAO/LLTO_0,11 e dos corpos cerâmicos de LLTO_0,11 à temperatura ambiente.....	186
Figura 4.98 - Resposta elétrica em função do tempo dos corpos de prova cerâmicos de LLTO (a) $x \approx 0,10$; (b) $x \approx 0,11$ e (c) $x \approx 0,12$, sinterizados em 1200 °C por 6 horas para medidas realizadas em soluções tampão com pH ≈ 2 , 4, 7 e 10.	188
Figura 4.99 - Ajustes lineares das respostas elétricas DC à temperatura ambiente em função do pH relativas aos corpos cerâmicos sinterizados por 2 horas com (a) $x \approx 0,10$; (b) $x \approx 0,11$; (c) $x \approx 0,12$	190
Figura 4.100 - Ajustes lineares das respostas elétricas DC à temperatura ambiente em função do pH relativas aos corpos cerâmicos sinterizados por 6 horas com (a) $x \approx 0,10$; (b) $x \approx 0,11$; (c) $x \approx 0,12$	191
Figura 4.101 - Resposta elétrica em função do tempo para medidas realizadas em soluções tampão com pH ≈ 2 , 4, 7 e 10 de (a) corpos de prova cerâmicos de LLTO_0,11 e (b) compósitos LAO+LLTO_0,11, ambos sinterizados em 1200, 1300 e 1350 °C por 6 horas.	193
Figura 4.102 - Ajustes lineares das respostas elétricas DC à temperatura ambiente em função do pH relativas aos (a) corpos cerâmicos de LLTO_0,11 e (b) compósitos LAO/LLTO_0,11, sinterizados por 6 horas.	195

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A : Área (cm^2)

Bi_{conv} : Número de Biot convectivo

Bi_{rad} : Número de Biot radiativo

CPE: *Constant Phase Element* (Elemento de fase constante)

c_p : Calor específico

d : Espessura da amostra

e : Constante de Napier (2,718)

E : Módulo da capacitância real

E_a : Energia de ativação

f : Frequência

G^i : Gradiente térmico de interface

h_{conv} : Constante de resfriamento convectiva

h_{rad} : Constante de resfriamento radiativa

j : Número imaginário $\sqrt{-1}$

J_{cond} : Fluxo de calor por condução

J_{rad} : Fluxo de calor por radiação

$J_{\text{rad,conv}}$: Fluxo de calor radiativo mais o convectivo

k : Constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$)

K : Condutividade térmica do cristal

LAO: Aluminato de lantânio (LaAlO_3)

LHPG: *Laser heated pedestal growth* (Crescimento de cristais por fusão a laser)

LLTO: Titanato de lantânio e lítio ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$)

LLTO_0,10: Titanato de lantânio e lítio ($\text{Li}_{0,30}\text{La}_{0,57}\square_{0,13}\text{TiO}_3$)

LLTO_0,11: Titanato de lantânio e lítio ($\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\square_{0,11}\text{TiO}_3$)

LLTO_0,12: Titanato de lantânio e lítio ($\text{Li}_{0,36}\text{La}_{0,55}\square_{0,09}\text{TiO}_3$)

LAO/LLTO_0,11 ou LAO+LLTO_0,11: Compósito cristal/cerâmico de LaAlO_3 monocristalino e $\text{Li}_{0,30}\text{La}_{0,57}\square_{0,13}\text{TiO}_3$ cerâmico

M_d : Massa seca

M_h : Massa úmida

M_s : Massa Suspensa

P_t : Número de Péclet

r_{fib} : Raio da fibra

r_{ped} : Raio do pedestal

RTMC: Região de transição monocristal - cerâmica

t: Tempo (s)

T: Temperatura absoluta

T_o : Temperatura do ambiente de crescimento de transferência de calor

T_i : Temperatura da interface de crescimento

v_{ped} : Velocidade de puxamento do pedestal

v_{fib} : Velocidade de puxamento da fibra

\bar{V} : Volume molar

z: Direção de puxamento da fibra

Z^* : Impedância elétrica expressa como um número complexo

Z' : Impedância elétrica real

Z'' : Impedância elétrica imaginária

$Z_{(CPE)}$: Impedância elétrica do elemento de circuito CPE

γ : Energia livre de superfície

ΔG : Variação de energia livre da interface entre os grãos r_1 e r_2 são os raios de curvatura dos grãos.

η : Razão entre a condutividade do compósitos e condutividade das cerâmicas

v_{fib} : Velocidade de um sólido isotrópico

ρ : Densidade do material

ρ_L : Densidade do líquido

ρ_{ar} : Densidade do ar

ρ' : Resistividade elétrica real

ρ'' : Resistividade elétrica imaginária

σ : Condutividade elétrica

σ_0 : Fator pré-exponencial da condutividade elétrica no modelo de Arrhenius

$\sigma_{l,g}$: Tensão superficial na interface líquido/gás

$\sigma_{s,g}$: Tensão superficial na interface sólido/gás

$\sigma_{s,l}$: Tensão superficial na interface sólido/líquido

φ : Ângulo de molhamento da zona fundida no processo LHPG

φ_0 : Ângulo de molhamento de equilíbrio da zona fundida no processo

ϕ : Expoente relativo à descentralização dos arcos de semicírculo no modelo de *CPE*

ω : Frequência angular (Hz)

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa de condutores sólidos inorgânicos de íons de lítio fazem parte dos esforços científicos aplicados no desenvolvimento de novas tecnologias para a indústria de baterias. A utilização de materiais cerâmicos mais estáveis, com alta resistência mecânica, química e térmica é considerada uma boa alternativa aos eletrólitos poliméricos, cuja ecotoxicidade dos solventes orgânicos, utilizados na dissolução dos sais de lítio empregados em sua composição é muito alta. Além disso, a possibilidade de obtenção de uma alta condutividade iônica, com ampla janela eletroquímica em baixas temperaturas, garantem aos eletrólitos sólidos outras vantagens em detrimento dos eletrólitos orgânicos [1; 2; 3].

A classificação dos materiais que se destacam em seu desempenho como eletrólitos sólidos de Li^+ é feita de duas maneiras na literatura: (1) quanto a sua temperatura de operação e (2) quanto ao tipo de composição. Dentre os materiais cerâmicos conhecidos para esse fim, destacam as soluções sólidas com estrutura cristalina do tipo perovskita (ABO_3) com deficiência de íons nos sítios A. O material com maior condutividade iônica pertencente a esse grupo é o titanato de lantânio e lítio (LLTO), cuja fórmula estequiométrica é $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$, onde \square denota uma vacância atribuída ao La^{3+} . Até o presente momento, é o material cerâmico com a maior ordem de grandeza de condutividade iônica de Li^+ à temperatura ambiente relatada na literatura. Entretanto, a utilização do LLTO como eletrólito permanece como um desafio em função de limitações relativas à sua resistência mecânica, densificação e presença de condutividade eletrônica devido à redução dos íons de titânio de Ti^{4+} para Ti^{3+} . A baixa condutividade dos contornos de grão também é um problema, esta é geralmente de 2 a 3 ordens de grandeza menor que a dos grãos, o que implica em um efeito bloqueante a passagem de portadores de carga pelo material [1; 2].

Por outro lado, outras aplicações tecnológicas promissoras para o uso do composto LLTO surgiram: sua utilização como eletrodo em processos eletrolíticos e como sensor pH de estado sólido [4]. A possibilidade de

desenvolvimento de sensores de estado sólido tem uma importância significativa frente aos desafios inerentes ao monitoramento de variáveis *in situ* em ambientes extremos, por exemplo, de alta temperatura, pressão, acidez ou alcalinidade. Dessa forma a possibilidade de emprego de materiais cerâmicos como sensores de pH é uma alternativa válida em comparação aos materiais vítreos ou monocristalinos, que compõem os pHmetros disponíveis no mercado. O estudo dos fenômenos e propriedades do composto LLTO, envolvidos no mecanismo de detecção de pH e sua aplicação para fins tecnológicos, têm sido muito pouco discutidos na literatura. No estudo desenvolvido até agora, a principal causa associada à resposta elétrica do LLTO em função do pH do meio está associada às reações de superfície. Uma complexa estrutura de defeitos superficiais garante uma alteração no grau de covalência dos cátions e ânions da superfície desse material cerâmico, favorecendo a formação de ligações com íons de H^+ ou de OH^- provenientes de um meio aquoso [5].

O estudo das propriedades elétricas e estruturais da superfície do LLTO (contornos de grão e interfaces com o meio externo) consiste em um caminho muito interessante à otimização desse material enquanto eletrólito ou sensor. Uma alternativa para minimizar os efeitos bloqueantes dos contornos de grãos, que é uma proposta original desta tese de doutorado, é a criação de mono ou policristais interconectados às superfícies dos eletrodos do corpo cerâmico. A criação destas regiões cristalinas foi obtida por meio da produção de compósitos, formados pela junção da cerâmica com um material monocristalino com estrutura cristalina semelhante à do LLTO, que é uma perovskita de sistema cristalino tetragonal. É de se esperar que o compósito resultante apresente propriedades diferenciadas em relação às fases mono e policristalinas separadamente. Tal abordagem visa estabelecer uma combinação adequada de parâmetros de processamento, para obtenção de uma microestrutura que apresente propriedades elétricas diferenciadas em relação à matriz cerâmica de LLTO convencional, seja como eletrólito ou como sensor de pH.

Neste trabalho de doutorado, apresentamos dois estudos inéditos na literatura. O primeiro é o estudo sistemático dos processos de preparação de corpos cerâmicos de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) seguindo o processo tradicional de preparação e processamento cerâmico, analisando a influência da temperatura e do tempo de sinterização na microestrutura e propriedades elétricas dos corpos cerâmicos produzidos. Na segunda parte deste trabalho, investigamos a hipótese de que a criação de poli/monocristais de LLTO no interior dos corpos cerâmicos (induzidos por “sementes” de LaAlO_3) podem diminuir o efeito bloqueante dos contornos de grãos, elevando assim a condutividade elétrica do compósito. Os cristais de LaAlO_3 (LAO) foram escolhidos como sementes devido a pequena diferença existente entre os parâmetros de rede de sua estrutura cristalina com o LLTO.

1.1 Objetivos e Originalidade da proposta

O trabalho apresentado nessa tese tem dois objetivos principais: (1) apresentar um estudo sistemático relativo à obtenção, processamento e caracterização estrutural, microestrutural e elétrica da cerâmica de LLTO com diferentes concentrações de lítio ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) e (2) A obtenção e caracterização estrutural, microestrutural e elétrica de compósitos cristal/cerâmicos a base da matriz cerâmica de LLTO, combinados com fibras cristalinas de LAO, obtidas via solidificação direcional a laser através da técnica LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth*).

A realização de tal objetivo pode ser resumida nos seguintes passos:

1. Preparação de lotes de pós precursores cerâmicos de LLTO pelo processo de mistura de óxidos e calcinações sucessivas.
2. Obtenção de amostras cerâmicas de LLTO via diferentes patamares de sinterização.

3. Fusão de fibras monocristalinas de LAO via solidificação direcional a laser através da técnica LHPG.
4. Processamento de compósitos formados por fibras monocristalinas de LAO dispersos na matriz cerâmica de LLTO.
5. A realização da caracterização e interpretação das regiões, de crescimento orientado e induzido, entre os cristais e a cerâmica, nos compósitos. Suas influências na condutividade elétrica do compósito e também no comportamento como sensor de pH. Sempre baseando-se nos resultados de caracterização das amostras de matrizes cerâmicas convencionais como base de comparação.

Trata-se de uma proposta de pesquisa inédita, pois não foi encontrado na literatura nenhum estudo a respeito do desenvolvimento e caracterização de compósitos a partir de uma matriz cerâmica de LLTO. A investigação das regiões com microestruturas resultantes da junção cerâmica/fibras cristalinas consiste em um objeto de pesquisa até o momento não abordado para este material cerâmico. A obtenção de tal compósito pode favorecer a orientação preferencial dos grãos cerâmicos ao redor das amostras de fibras cristalinas. Além disso, pode favorecer o crescimento anômalo de grãos e a formação de fases monocristalinas de LLTO ao redor das fibras de LAO. Uma hipótese interessante a ser investigada, pois há uma escassa literatura dedicada ao desenvolvimento e caracterização de monocristais de LLTO com a estequiometria desejada, conforme será apresentado na revisão bibliográfica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Historicamente o estudo para fins tecnológicos de materiais cerâmicos tipo perovskita (fórmula estrutural ABO_3) ganha força a partir da 2ª guerra mundial, no desenvolvimento de novos materiais dielétricos em alternativa à mica, cujas fontes se tornavam naquele momento cada vez mais limitadas. A partir desse momento histórico, perovskitas a base de titanatos de metais alcalinos ($ATiO_3$) principalmente o titanato de bário ($BaTiO_3$), tornam-se os principais materiais cerâmicos estudados até os dias atuais em função de suas propriedades dielétricas e ferroelétricas [6]. A primeira síntese do LLTO com a fórmula $Li_{0,5}La_{0,5}TiO_3$ foi reportada por Brous *et al.* em 1953, como parte de um estudo mais amplo sobre os aspectos estruturais de titanatos de terras raras com estruturas perovskita [7]. Os primeiros estudos acerca das propriedades condutoras e estabilidade química do LLTO, foram publicados somente a partir do final dos anos 80 por Belous *et al.* indicando os íons de Li^+ como os principais portadores de carga [1]. Entretanto, foi somente em meados da década de 90, a partir dos trabalhos de Inaguma *et al.* com o $Li_{0,34}La_{0,51}TiO_{2,94}$, relatando condutividade AC da ordem de 1×10^{-3} S/cm para o grão e de $7,5 \times 10^{-5}$ S/cm para o contorno de grão, que o LLTO começou a atrair interesse da comunidade científica, conforme será apresentado na seção a seguir [8]

2.1 O LLTO: Aspectos Gerais

O titanato de lantânio e lítio (LLTO) é uma perovskita com fórmula geral $Li_{3x}La_{(2/3-x)} \square_{(1/3-2x)}TiO_3$, onde \square denota uma vacância atribuída ao La^{3+} . Trata-se do material cerâmico com a maior condutividade iônica conhecida para o Li^+ , podendo atingir ordens de grandeza de até 10^{-3} S/cm à temperatura ambiente. Essa alta condutividade iônica é associada principalmente ao raio iônico dos elementos que ocupam o sítio A, à concentração de vacâncias neste mesmo sítio e à distorção dos octaedros de TiO_6 da estrutura perovskita [1].

Entre as principais técnicas de síntese empregadas na obtenção deste material, estão as de misturas de óxidos por moagem reativa e as derivadas do método sol-gel [1; 9; 10]. Também há o emprego de técnicas de crescimento de cristais na forma de fibras, pela utilização de uma técnica denominada na língua inglesa de LHPG (*Laser - Heated Pedestal Growth*) ou LFZ (*laser floating zone*) cujos resultados serão melhor discutidos na seção 2.1.3 [11; 12; 13; 14; 15].

No que diz respeito à estrutura cristalina do LLTO, a definição de uma estrutura teórica permanece controversa [1]. De fato, dependendo dos tipos de vacâncias (sítio A ou sítio B) e a rota de síntese adotada, foram reportadas estruturas perovskitas do tipo cúbica simples, tetragonal, hexagonal e ortorrômbica. Por exemplo, a primeira síntese bem sucedida do $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$, reporta uma estrutura cúbica, no entanto, anos depois em estudos acerca das propriedades dielétricas desse material, foi atribuída a essa mesma estequiometria uma estrutura do tipo tetragonal [7; 16]. No âmbito geral, tal discrepância está associada à alta volatilidade dos íons de lítio para fora da estrutura durante a sinterização, fato que favorece possíveis alterações da rede cristalina devido à distorção e acomodação dos octaedros de titânio e/ou dos íons de Lantânio e suas vacâncias na estrutura cristalina. Estudos subsequentes mostraram que a estabilidade da estequiometria $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ está entre $0,04 < x < 0,17$ [1; 17; 18; 19; 20; 21; 22].

2.1.1 O LLTO como eletrólito sólido

A Figura 2.1 mostra um gráfico da condutividade versus temperatura do tipo Arrhenius para os principais materiais estudados no desenvolvimento de eletrólitos sólidos [1; 2; 3].

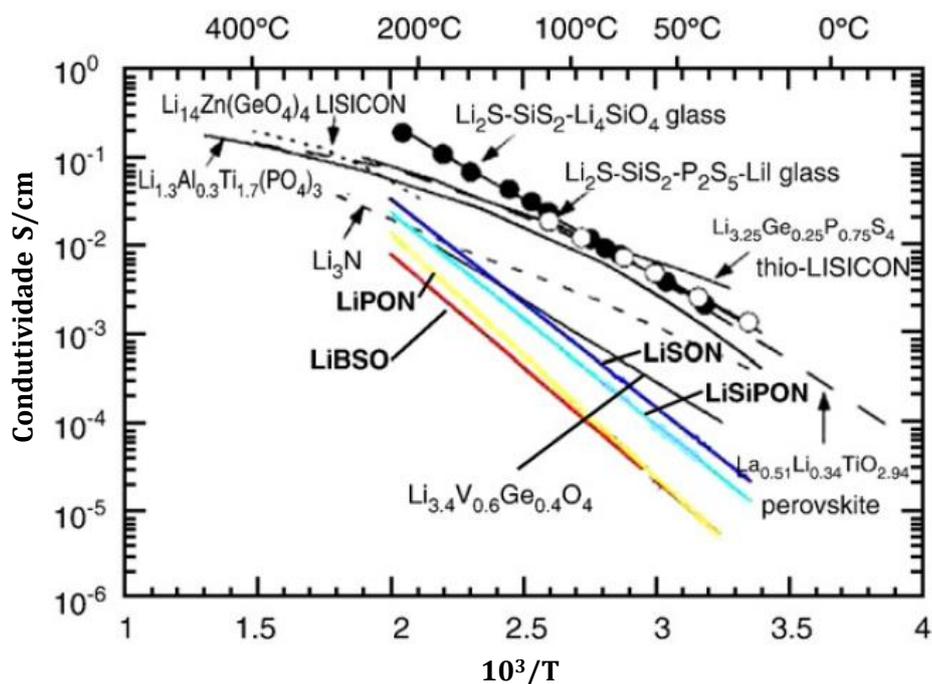


Figura 2.1 - Condutividade iônica versus temperatura dos condutores iônicos de estado sólido com desempenho destacado pela literatura. Destaque para o LLTO ($x \approx 0,11$) no canto inferior direito da figura (adaptado de Knauth, ref. [2]).

No caso do LLTO, os primeiros estudos referenciados pela literatura acerca de sua condutividade iônica, indicaram a potencial aplicação desse material como eletrólito sólido em diversos dispositivos tais como baterias, sensores e dispositivos electrocrômicos [1; 2; 17; 18; 19; 20]. Entretanto, o principal desafio neste caso está em aperfeiçoar a condutividade dos contornos de grãos, a qual em geral, apresenta valores entre 10^{-4} e 10^{-6} S/cm e deficiência de Li^+ , em geral, levando à formação de Li_2TiO_3 , uma fase isolante que aumenta consideravelmente o efeito bloqueante à condução iônica [1; 2; 17; 18; 20]. Porém, a fase Li_2TiO_3 não é a única fase secundária possível, a ocorrência de outras fases, como por exemplo, o $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, LaTiO_3 , $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ e TiO_2 também é relatada [17; 23; 24].

O mecanismo de condução para o LLTO é termicamente ativado não sendo totalmente confluyente com o comportamento tipo Arrhenius [24; 25]. Ensaio elétrico mostram que estes compostos são condutores iônicos puros

com alta condutividade iônica a temperatura ambiente. A composição com a estequiometria $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,51}\text{TiO}_{2,94}$, é a que exhibe os maiores valores de condutividade já registrados na literatura, da ordem 1×10^{-3} S/cm para o grão e de $7,5 \times 10^{-5}$ S/cm para os contornos de grão à temperatura ambiente [8]. Quanto às energias de ativação registradas, no âmbito geral da literatura consultada, estas são da ordem 0,40 eV abaixo de 400 K (127 °C) para ambas as microrregiões (grãos e contornos de grãos) acima dessa temperatura, outras formas de modelagem devem ser utilizadas [1; 8; 22; 26; 27]. A Figura 2.2 mostra o comportamento da condutividade à temperatura ambiente em função da quantidade de lítio, onde pode ser observado que a condutividade atinge um máximo para $x \approx 0,11$. A diminuição a partir desse valor é atribuída ao aumento da energia de ativação em função da contração da rede cristalina e ao surgimento de fases secundárias que interferem na condutividade iônica na medida em que o limite de solubilidade do lítio se aproxima do limite de $x \approx 0,17$ [1; 28; 29].

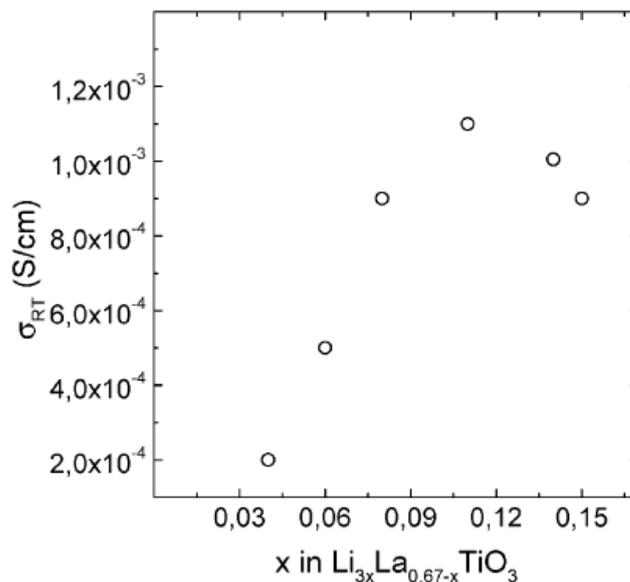


Figura 2.2 - Condutividade na temperatura ambiente em função da quantidade de lítio no LLTO onde o valor máximo para $x \approx 0,11$ pode ser notado (adaptado de Stramare *et al.* ref. [1]).

A estrutura do LLTO para $x \approx 0,11$ é a tetragonal, ilustrada Figura 2.3. O modelo estrutural formulado para essa composição, a considera como um arranjo de planos alternados La1, TiO_6 e La2 de acordo com a simetria espacial do grupo $P4/mmm$ ao qual pertence esse material. Os planos La1 e La2 são ocupados de maneira randômica pelo La^{3+} , suas vacâncias e os íons de Li^+ [30].

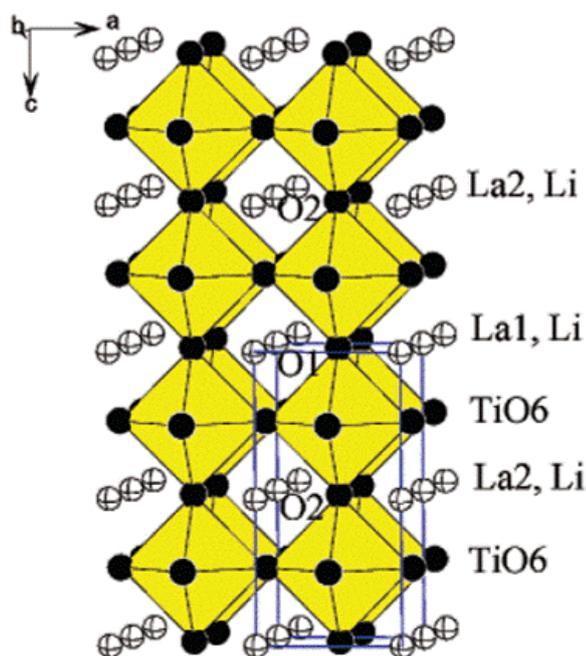


Figura 2.3 - Estrutura cristalina do LLTO ($x \approx 0,11$) enfatizando os planos La1 e La2 e os octaédros (TiO_6) formados pelos íons de titânio coordenados pelos íons de oxigênio (adaptado de Stramare et al. ref. [1]).

Considera-se que uma alta concentração de vacâncias de La^{3+} favoreça uma alta mobilidade para os íons de lítio através dos interstícios dos íons O^{2-} , conforme mostrado na Figura 2.4. Entretanto, a dimensionalidade do movimento dos portadores de carga, se 2D ou 3D, permanece um assunto controverso, uma vez que a distribuição dos íons de Li^+ na estrutura não é determinada diante de resultados controversos na literatura [1; 2; 8; 22; 31]. Estudos realizados via difração de nêutrons afirmam que a posição dos íons de

lítio em estruturas cúbicas e tetragonais está entre os interstícios formados pelos octaedros TiO_6 , porém com coordenações diferentes para cada tipo de estrutura. A direção do movimento dos íons de Li^+ , de acordo com esses estudos, deve ser preferencialmente na direção do eixo c [21; 32].

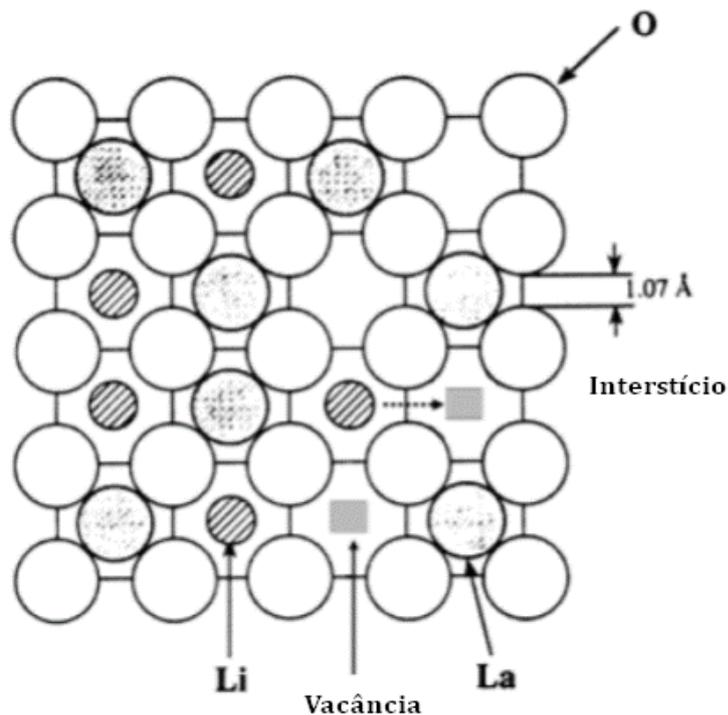


Figura 2.4 - Representação esquemática do processo de condução dos íons Li^+ na estrutura perovskita LLTO, onde os íons de Li^+ se movimentam entre os interstícios dos octaedros de oxigênio (adaptado de Stramare et al.[1]).

Análises via microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução verificaram a existência de domínios cristalinos, orientados ortogonalmente em relação ao eixo c uns em relação aos outros, conforme pode ser melhor visualizado na Figura 2.5. As dimensões desses domínios são classificadas em função da quantidade de La^{3+} que compõem a rede, podendo variar de 20 a 100 nm para as amostras ricas em La^{3+} (por exemplo, $\text{La}_{0,58}\text{Li}_{0,27}\text{TiO}_3$) e 5 a 10 nm para as amostras consideradas pobres em La^{3+} (por exemplo, $\text{La}_{0,55}\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_3$). As interfaces entre esses domínios são compostas por planos de La^{3+} que exercem um efeito bloqueante à condução iônica, é a densidade

de vacâncias entre esses domínios e nas suas interfaces que favorece a movimentação dos íons de Li^+ . Verificando as características das interfaces dos domínios em função da concentração de La^{3+} , foi possível inferir que a condução das composições ricas em La^{3+} ocorre de maneira bidimensional, enquanto que para as amostras pobres em La^{3+} apresentam condução tridimensional. Para amostras monocristalinas, não foram encontradas diferenças significativas na ordem de grandeza da condutividade em função da direção cristalográfica. Os domínios cristalinos ortogonalmente arranjados não favorecem a condução de Li^+ em uma direção cristalográfica em detrimento de outras. Tais resultados apontam que no caso do LLTO, a condutividade pode ser influenciada mais efetivamente no âmbito microestrutural [15; 33; 34; 35].

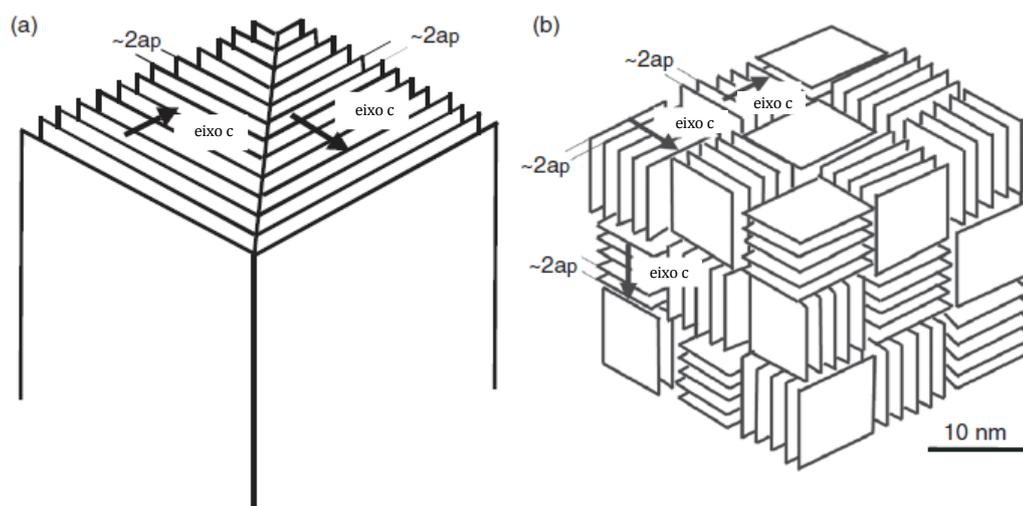


Figura 2.5 - Representação esquemática dos domínios cristalográficos orientados ortogonalmente uns em relação aos outros na microestrutura do LLTO (adaptado de Tsurui et al.[34]).

A adição de outras espécies iônicas na rede do LLTO, tanto nos sítios A e/ou nos sítios B não apresentaram grandes contribuições à condução e a densificação [1; 36]. Fontes mais recentes afirmam que a substituição do sítio B por íons de Al^{3+} resultam em uma maior estabilidade química do LLTO em meios alcalinos empregados na composição baterias de estado sólido [37; 38; 39]. À exceção da adição de Ag^{2+} , Nd^{3+} e Sr^{2+} no sítio A do La^{3+} , as quais não apresentaram resultados superiores ao LLTO com $x \approx 0,11$, não foram encontrados maiores incrementos na condutividade iônica causada por qualquer outra espécie química adicionada à rede [1; 40; 41; 42; 43; 44; 45; 46].

Quanto aos efeitos causados por aditivos de sinterização, também não foram encontrados resultados contundentes. Foram verificados estudos para a adição de Al_2O_3 , MgO e SiO_2 , os dois primeiros promovem o decréscimo da condutividade total. No caso do SiO_2 , por outro lado, os resultados se mostram controversos. O aumento da concentração de sílica não afeta a estrutura cristalina, porém diminui a quantidade de lítio nos grãos, o que sugere que a sílica reaja com o LLTO formando uma fase de silicato de lítio amorfo coexistindo com a matriz cerâmica. Tal fato aumenta a condutividade dos contornos de grão, fazendo que esta microrregião seja então a principal contribuinte para a condutividade total da cerâmica. Porém, o aumento da fração de SiO_2 para valores acima de 5 %vol., levam a um efeito bloqueante na resposta elétrica, uma vez que a diminuição do teor de íons de lítio disponíveis na rede obviamente reduz a ordem de grandeza da condutividade. Outros resultados, no entanto, mostram que frações acima de 10 %vol. de SiO_2 geram um aumento significativo na condutividade dos contornos de grão [47; 48; 49].

A variação de métodos de sinterização também foi pesquisada. Os resultados obtidos através do emprego dos métodos de sinterização, assistida por microondas e por *spark plasma sintering*, são relevantes no que diz respeito para o aumento de densificação e obtenção de microestrutura mais fina, porém sem melhoria significativa na condutividade. O emprego de diferentes atmosferas durante sinterização também não apresentou resultados

de impacto quanto à melhoria das propriedades do material [1; 50; 51; 52; 53; 54].

Como pôde ser percebido ao longo dessa seção, a literatura mostra dados conflitantes no desenvolvimento do LLTO quanto à sua fabricação como eletrólito sólido. Os parâmetros de processamento considerados isoladamente já são um ponto crítico, uma vez que as temperaturas necessárias para sinterização (em geral acima de 1100 °C) favorecem as perdas de Li^+ para atmosfera, mesmo através de rotas químicas, devido à baixa pressão de vapor do lítio. Além do mais, o LLTO quando utilizado em conjunto com eletrodos negativos com alto potencial redutor, apresenta um grande aumento na condutividade eletrônica devido à redução do Ti^{4+} para Ti^{3+} , o que diminui consideravelmente a sua janela eletroquímica. Neste contexto o LLTO policristalino, sozinho, pode não ser uma boa alternativa para o desenvolvimento de baterias de estado sólido, uma vez que em comparação aos outros materiais disponíveis, o seu desenvolvimento dentro dos pré-requisitos adequados ainda requer grandes esforços em pesquisa [1; 2; 55].

2.1.2 O LLTO como sensor de pH

A busca por novos materiais utilizáveis como sensores de pH é de grande interesse tecnológico. Os principais modelos de pHmetros comerciais a base de materiais vítreos não exibem as propriedades necessárias para realização de medidas *in situ* em ambientes de variáveis extremas, como por exemplo, temperatura, pressão e um elevado nível de corrosividade do meio. Os primeiros estudos das propriedades elétricas do LLTO em meios ácido ou básico e para fins de sua utilização como sensor de pH foram desenvolvidos por Bohnke *et al* [4; 56; 57; 58; 59]. Este grupo de pesquisa foram os pioneiros em desenvolver e patentear os primeiros modelos de sensor de pH e eletrodos de referência baseados no LLTO ($x \approx 0,11$) [57; 58]. Até o presente momento, não foram encontradas fontes na literatura relativas a esse aspecto de

aplicação para o LLTO que não tenham sido reportados por esse grupo de pesquisa.

O comportamento e a reprodutibilidade da resposta elétrica do LLTO em função do pH do meio depende da morfologia dos contornos de grão e do tamanho médio de grãos. Uma boa resposta à variação do pH é obtida com uma cerâmica apresentando tamanho médio de grãos elevado em uma distribuição homogênea, portanto, o controle das variáveis de processamento cerâmico é fundamental [60]. A sensibilidade, o tempo de resposta e a precisão do LLTO em relação ao tipo de solução utilizada, são comparáveis ao sensor comercial de material vítreo, conforme pode ser visto na Figura 2.6 [4; 56].

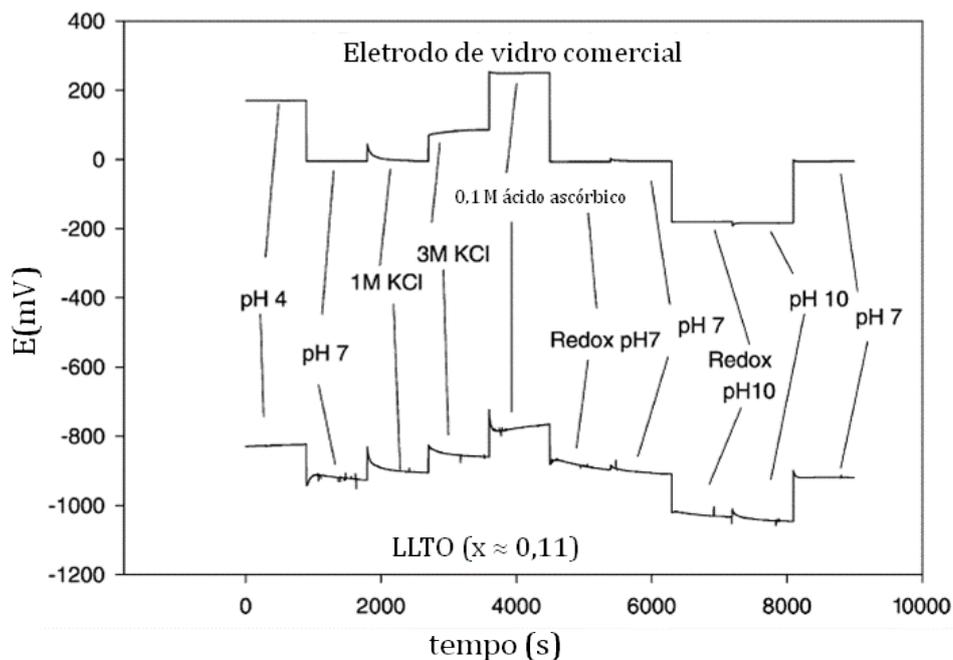


Figura 2.6 - Gráfico comparativo entre as diferenças de potencial (E) de um sensor de pH comercial e o LLTO em relação às soluções tampões, redox, KCl e ácido ascórbico (adaptado de Bohnke et al. [4]).

Através de resultados obtidos por espectroscopia de impedância foi possível sistematizar a resposta elétrica do LLTO como sensor de pH em um modelo de circuito equivalente mostrado na Figura 2.7. A representação da Figura 2.7 consiste na combinação de 4 blocos de circuitos RC em série,

ajustados de tal forma a reproduzir a resposta elétrica apresentada pelo sensor. A relação entre a impedância e a capacitância é construída levando em conta os desvios de fase da capacitância através do emprego do modelo de CPE (*Constant Phase Element*). Tais desvios devem-se principalmente à presença de heterogeneidades estruturais e microestruturais, que levam a distorções na distribuição dos tempos de relaxação relativos aos fenômenos de transporte de carga inerentes do material [56; 61].

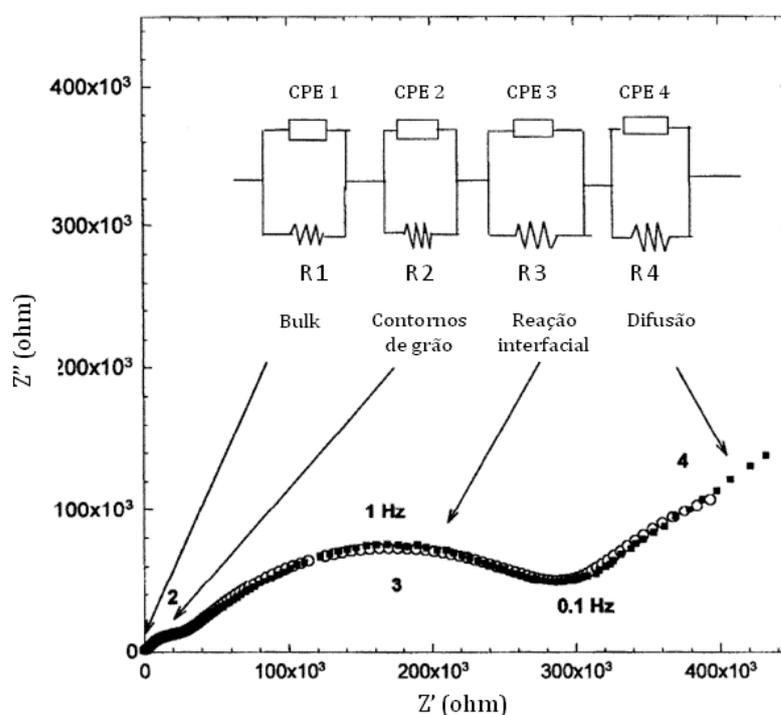


Figura 2.7 - Representação do modelo de circuito equivalente (○) em comparação ao espectro de impedância do sensor de LLTO, $x \approx 0,11$ (■) obtido em uma solução tampão de pH 2 à 65 °C. A tensão AC aplicada foi de 10 mV em um intervalo de frequência de 32 MHz à 0,01 Hz (adaptada de Bohnke *et al.* [56]).

Através do espectro de impedância apresentado na Figura 2.7, é possível atribuir a resposta elétrica do LLTO como sensor principalmente a uma reação interfacial entre os contornos de grão associada a um processo de

difusão [56]. Entretanto, a possibilidade da existência de alguma reação de troca iônica dos íons de Li^+ na superfície pelo H^+ da solução é descartada por possuir uma cinética muito lenta em comparação ao tempo de resposta do sensor, conforme fora verificado em outro estudo [62].

O modelo atual que explica o comportamento sensor, também formulado por Bohnke *et.al*, foi baseado no estudo das propriedades elétricas superficiais via microscopia de força atômica em associação com outra técnica, também de microscopia de varredura por sonda, KFM (Kelvin Force Microscopy). Foi confirmado que a superfície da cerâmica apresenta um caráter hidrofílico e uma carga mais eletronegativa em relação ao *Grão*. Tais resultados são atribuídos à presença de íons hidroxilas (OH^-) na superfície do material, o que foi confirmado através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) [63]. De acordo com o modelo proposto, a existência desses íons OH^- na superfície da cerâmica estaria ligada intimamente a temperatura de tratamento térmico. De fato, cerâmicas de LLTO ($x \approx 0,11$) apresentam boa resposta condutiva para eletrodo de pH apenas se sinterizadas em temperaturas acima de 1150°C , abaixo desse limiar, elas não apresentam sensibilidade satisfatória ao pH. Portanto, é postulado que altas temperaturas induzem defeitos na superfície do LLTO o que favorece a adsorção de H_2O da atmosfera e sua dissociação em íons de OH^- , os quais aderem aos cátions metálicos na superfície conforme esquematizado na Figura 2.8 [5].

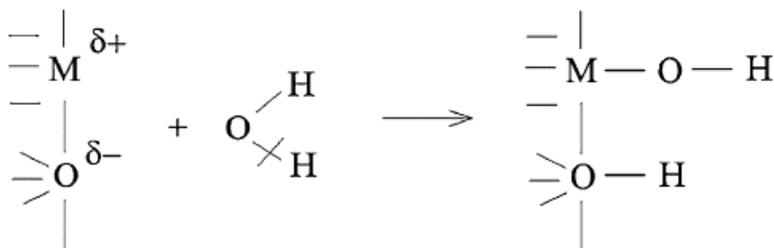


Figura 2.8 - Esquema ilustrativo de uma reação superficial de dissociação de H_2O e adsorção dos íons OH^- e H^+ em um óxido metálico (adaptado de Roffat *et al.* [5]).

Dependendo da diferença de coordenação dos íons da superfície o grau de covalência dos complexos formados pelos OH^- e os íons da superfície cerâmica, também muda de acordo com esse modelo, ou seja, haveria grupos hidroxilas com caráter mais eletronegativo do que outros. Tal hipótese implica em uma distribuição de cargas heterogênea na superfície do material o que é esquematizado na Figura 2.9 [5]. Fica implícito que caso a coordenação dos íons superficiais pudesse ser modificada, seria possível a formação de cerâmicas com superfícies mais eletronegativas e, portanto mais sensíveis como sensores. Até o presente momento não foram encontrados referências apresentando estudos voltados para essa direção.

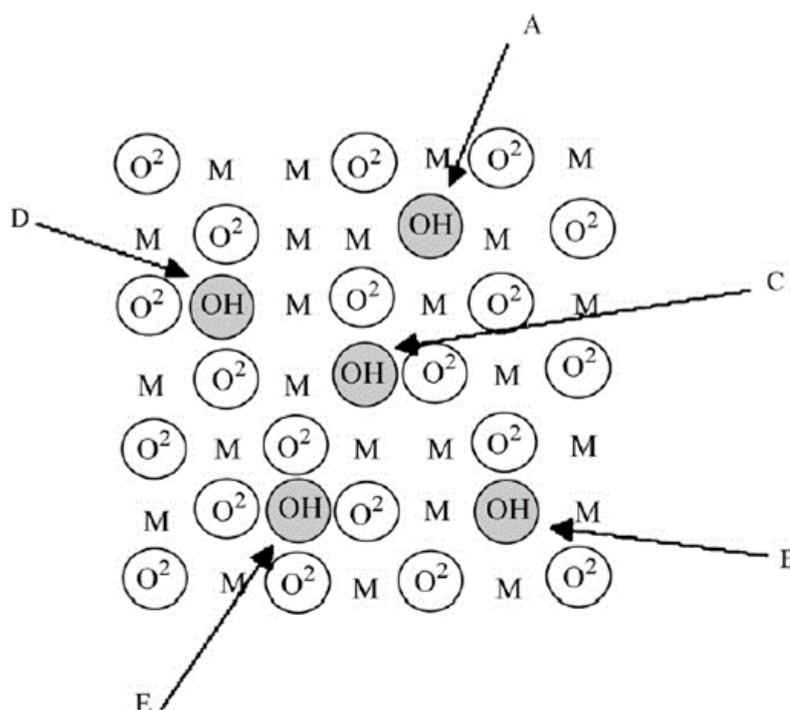
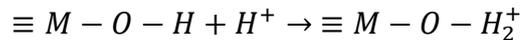


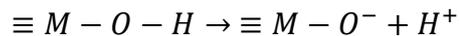
Figura 2.9 - Esquema ilustrativo dos possíveis sítios existentes na superfície do LLTO nos quais os íons de OH^- podem se alocar de acordo com o modelo proposto por Bohnke et al. O caráter básico da ligação aumenta de A até E (adaptado de Roffat et al. [5]).

Portanto, em um meio ácido ou básico as reações propostas entre o meio e a superfície do LLTO são [5]:

- Em um meio ácido:



- Em um meio básico:



A respeito das variáveis de síntese e processamento adotadas, nenhuma mudança significativa nas propriedades elétricas é notada ao se preferir a utilização de uma rota química em detrimento da rota de mistura de óxidos sólidos. A morfologia das cerâmicas obtidas é muito semelhante, porém a microestrutura obtida via a rota de estado sólido gera uma microestrutura mais coesa e definida, conforme pode ser visto na Figura 2.10. Entretanto, segundo os autores, longos tempos de moagem podem tornar o pó precursor mais amorfo o que implica em um enfraquecimento da resposta elétrica em função do pH [10; 59; 60].

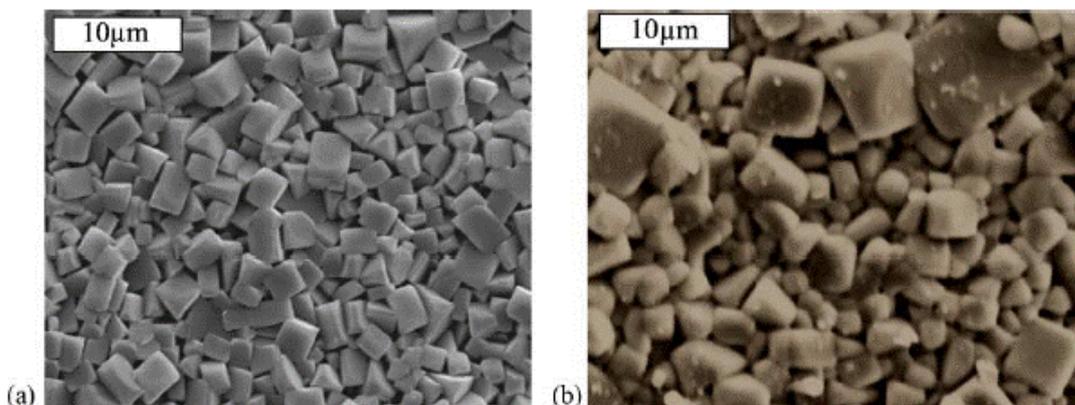


Figura 2.10 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, nos mesmos parâmetros e magnificação, comparando: (a) amostra obtida via moagem reativa de óxidos sólidos em isopropanol - síntese de acordo com Bohnke *et al.* [4] e (b) via método sol-gel - de síntese de acordo Vijayakumar *et*

al. [10]. Ambas as amostras foram sinterizadas a 1200 °C por 8 horas (adaptado de Vijayakumar *et al.* [60]).

Mais recentemente, Bohnke *et al* [64; 65; 66; 67] divulgaram uma série de artigos relatando o emprego do LLTO desse novo tipo de sensor de estado sólido baseado no LLTO depositado na forma de filmes em substrato de alumina. O mecanismo de detecção não é diferente do que fora proposto para o caso do sensor de pH. Trata-se de um sensor de alta sensibilidade, cuja resistência mecânica, ao choque térmico e a corrosão, características dos materiais cerâmicos, permite o seu uso acoplado a brocas de prospecção de petróleo, de forma a verificar em tempo real, tanto o pH quanto a concentração de gás sulfídrico (H₂S) no solo durante a perfuração [64; 65; 66; 67]. Outras publicações, também das mais recentes publicadas por esse grupo sobre o LLTO, apresentam estudos utilizando o LLTO em filmes e nanopós voltados à compreensão das reações topotáticas de troca de Li⁺ por H⁺ em atmosfera ambiente ou em água [68; 69; 70].

2.1.3 O LLTO em sua forma monocristalina

A análise de um material inorgânico em sua forma monocristalina é fundamental para uma compreensão mais abrangente de suas propriedades elétricas e térmicas [61; 71; 72]. A primeira referência encontrada na literatura apresentando um estudo especificamente dedicado a obtenção de uma fase monocristalina de LLTO é de autoria de Inaguma *et al.* [11]. Para esse estudo pioneiro, este grupo de autores, empregou uma técnica de crescimento de cristais conhecida por “*Floating Zone*” (Zona flutuante). O sistema de zona flutuante é gerado por uma lâmpada halógena de 1500 W para a realização do procedimento de solidificação do composto na forma de pequenos cristais de dimensões de ordem milimétrica. Comparando, em temperatura ambiente (300 K), os valores de condutividade e energias de ativação da amostra monocristalina com os de uma de uma de mesma composição policristalina,

concluíram que a condutividade do LLTO é puramente iônica, sendo de $5,8 \times 10^{-4}$ S/cm no eixo c e de $6,8 \times 10^{-4}$ S/cm nos eixos a e b [11]. Apesar de que, através do emprego de espectroscopia de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), confirmaram que a composição da amostra cristalina, era na verdade $\text{La}_{0,59 \pm 0,01} \text{Li}_{0,27 \pm 0,01} \text{TiO}_{3,02 \pm 0,02}$ a qual não é a mais condutiva conforme já discutido na seção 2.1.1 [1; 11]. Além do mais nos difratogramas de raios X apresentados por eles, é visível a presença de picos não identificados em torno de aproximadamente 23, 53 e 74°, cujos autores não identificam como a fase de LLTO e nada discutem a respeito [11]. Ivanov et al. [12], realizaram um estudo utilizando-se de metodologias de síntese, processamento e análise análogas a de Inaguma et al. [11] encontrando resultados muito semelhantes. E apontando que o regime de condução não compatível com o modelo de Arrhenius em altas temperaturas pode ser compreendido em termos de um modelo do tipo VTF (Vogel - Tamman - Fulcher), desenvolvida originalmente para o estudo dos mecanismos de relaxação e no transporte de cargas em materiais amorfos [12].

Várez et al. [13], utilizaram a técnica de puxamento de fibras cristalinas a partir de uma zona fundida por laser “*Laser Floating Zone*” (LFZ). Antes do puxamento, pedestais de LLTO ($x \approx 0,167$) foram sinterizados em 1350 °C por 6h. As amostras obtidas apresentaram morfologias heterogêneas e estequiometrias diferentes das dos pós de partida devido à alta volatilidade do lítio, de forma que não é possível verificar uma confluência entre os resultados. Entre as microrregiões observadas destaca-se uma fase eutética que apresentaram alto teor de lítio verificado através de microespectroscopia Raman, algo contrário ao que se observa nos contornos de grãos do policristal [13].

Kishida *et al.* [14] utilizaram o método Tammann - Stöber, no qual a cristalização da mistura de óxidos é realizada dentro de um cadinho de platina inserido em uma região de gradiente térmico de um forno tubular. Como resultado obtiveram cristais cuja fase principal consistia em LLTO ($x \approx 0,10$), porém, similarmente aos resultados apresentados por Várez *et al.* [13], com muitas heterogeneidades. Dentre as fases secundárias mais proeminentes nas

amostras obtidas, destacam a presença de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Li_2TiO_3 e de TiO_2 , sendo que esta última não pôde ser devidamente identificada quanto aos seus parâmetros de rede, devido a sua fração volumétrica ter sido muito baixa [14]. Posteriormente, Tsurui *et al* [15] obtiveram amostras cristalinas de LLTO ($x \approx 0,09$) empregadas no estudo da natureza dos nanodomínios ortogonalmente orientados, apresentados na seção 2.1.1, através do crescimento de cristais por zona de fundida, idêntico ao de Inaguma *et al.*[11].

O desenvolvimento de monocristais puros de LLTO com estequiometria controlada ainda não foi alcançado. Tal feito poderia favorecer o estudo dos mecanismos de formação das fases de LLTO e a compreensão dos mecanismos de condução iônica ainda não completamente compreendidos para diferentes teores de Lítio [1; 11; 13; 15; 24].

Com o intuito de construir diagramas de fases para perovskitas condutoras de lítio Robertson *et al.*[17] desenvolveram um diagrama denominado por eles de “pseudo-binário”, uma vez que a composição do eixo das abscissas é dada em função da concentração de LLTO, cuja fórmula geral adotada é $\text{Li}_{(1/2)-x}\text{La}_{(1/2)+x}\text{TiO}_3$, uma notação diferente da mais utilizada ($\text{Li}_x\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$), conforme apresentado na Figura 2.11. Nessa figura, a faixa de composição correspondente ao LLTO ($x \approx 0,11$) está entre $x = 0,127$ e $x = 0,135$. De onde se conclui que o LLTO com as concentrações de lítio que favorecem a uma maior condutividade iônica, segundo Robertson *et al.* na realidade possam ser compostos de 2 fases, denominada por eles de α - LLTO e β - LLTO, ambas tetragonais [17].

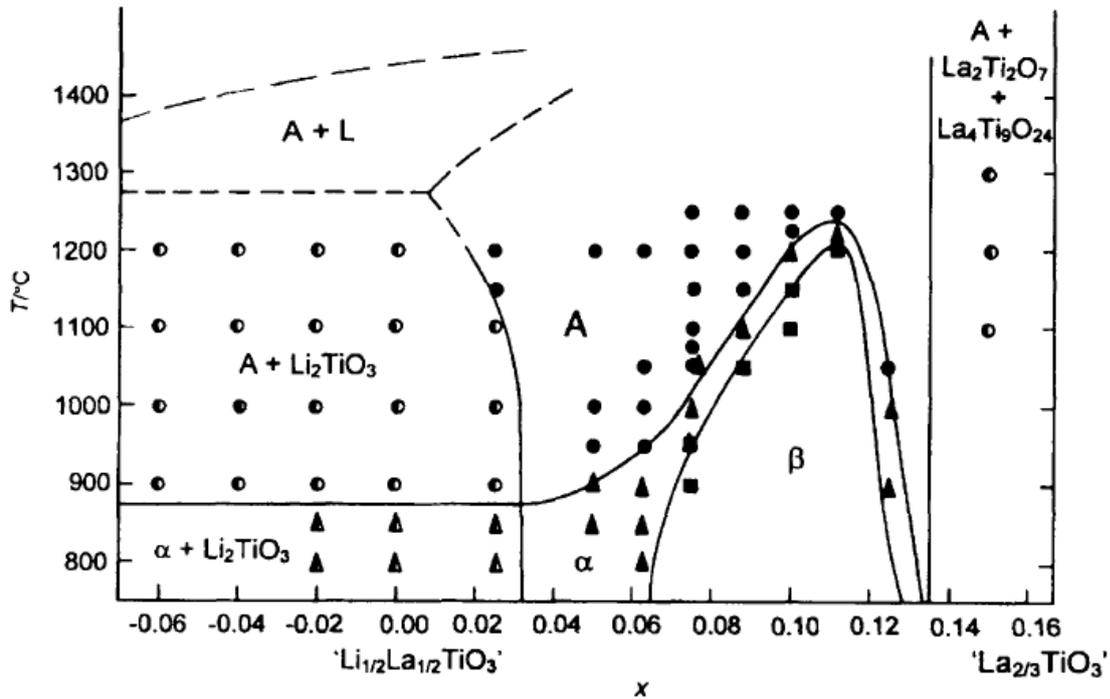


Figura 2.11 - Diagrama de fases "pseudo-binário" do sistema $\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ a composição do eixo das abscissas é dada pela fórmula geral $\text{Li}_{(1/2-x)}\text{La}_{(1/2+x)}\text{TiO}_3$ (Figura adaptada de Robertson *et al.* [17]). A fase 'A' e a fase líquida 'L' não puderam ser devidamente identificadas segundo os autores.

Posteriormente a Robertson *et al.*[17], Kirk e West [23] obtiveram um diagrama ternário para o sistema LiO_2 - La_2O_3 - TiO_2 . Tratando várias composições a 1100 °C entre 12 e 24h, esses autores confirmam a presença de várias fases complexas que podem surgir a partir da síntese do LLTO. Principalmente devido à dificuldade de controle da volatilidade dos íons Li^+ inseridos na formulação através do Li_2CO_3 [23], conforme apresentado na Figura 2.12 a seguir.

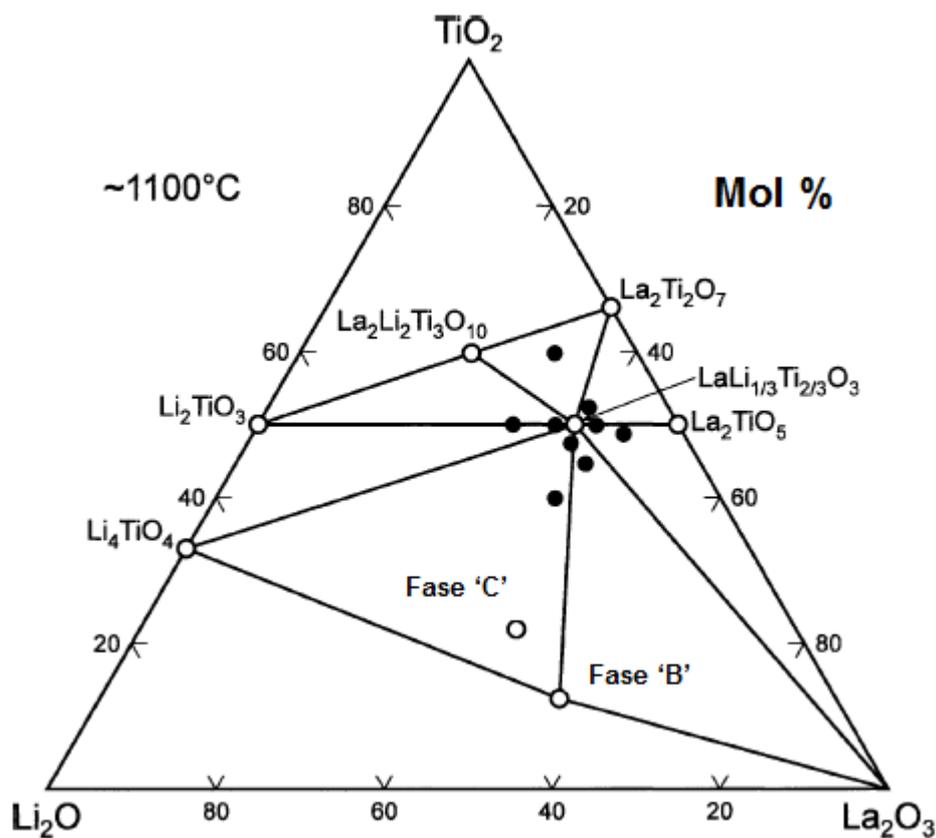


Figura 2.12 - Diagrama ternário do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, onde a fase C corresponde a $\text{La}_{24}\text{Li}_{20}\text{Ti}_5\text{O}_{56}$ e a fase B não foi identificada (Adaptado de Kirk e West [23]).

Do ponto de vista dos diagramas apresentados na Figura 2.11 e na Figura 2.12, a grande dificuldade em se obter o LLTO monofásico e/ou em forma de monocristal se deve, principalmente, à alta volatilidade dos íons Li^+ o que afeta a estequiometria final desejada [1; 17; 23]. Também deve ser considerado que, muito provavelmente, ocorre o abaixamento do ponto de fusão dos óxidos reagentes utilizados na preparação dos pós precursores de LLTO, em função da difusão de íons Li^+ para dentro de suas respectivas estruturas cristalinas [71]. O que leva a possibilidade de decomposição do LLTO em várias possíveis fases secundárias [1; 17; 23]. Trata-se, portanto, de um material extremamente sensível as variáveis de processamento.

2.2 O método LHPG

A obtenção das fibras monocristalinas foi realizada por meio da técnica LHPG (Laser-Heated Pedestal Growth). Nesta técnica, um feixe de laser é focalizado por meio de um sistema óptico para aquecer o topo de um corpo cilíndrico (pedestal) e criar uma zona fundida. Para iniciar o processo de solidificação direcional da fibra cristalina, uma semente é imersa nesta zona fundida, iniciando-se então lentamente o puxamento para a superfície da fase líquida, permitindo uma cristalização contínua do composto a partir da região de contato entre as fases sólida e líquida. O processo de solidificação direcional através do método LHPG é mostrado esquematicamente na Figura 2.13 [73; 74].

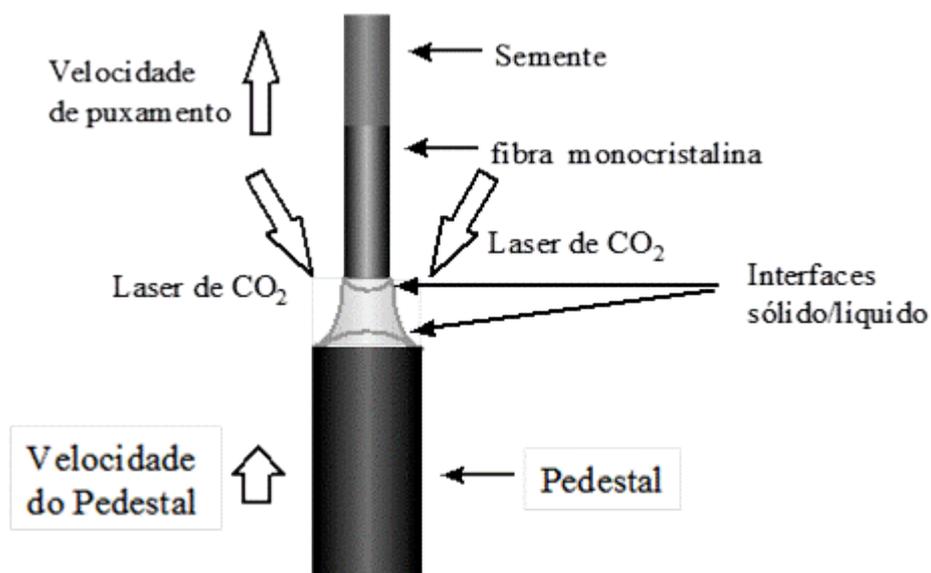


Figura 2.13 - Representação esquemática do processo de crescimento de fibra com aquecimento a laser (adaptado de Andreetta et al ref. [74]).

Para a preparação das fibras, o pó sintetizado obtido é misturado com materiais ligantes para a formação de uma massa plástica extrudada a frio na forma de pedestais cilíndricos. A extrusão é realizada em um molde desenvolvido exclusivamente para o método LHPG, o qual consiste em prensa

manual acoplada a um corpo em aço inoxidável com pontas removíveis de diâmetros variáveis. A razão de redução dos diâmetros do molde extrusor é de 10:1, de forma que pedestais com 1,0 ou 1,6 mm de diâmetro e 5 cm de comprimento podem ser obtidos. A extrusão é realizada mantendo-se constante a velocidade de abaixamento do pistão para que os pedestais produzidos sejam uniformes quanto à densidade. Esse processo apresenta algumas vantagens em relação aos pedestais preparados por processamento cerâmico convencional: a pequena quantidade de material utilizada, a não necessidade de cortes, uma vez que o pedestal já possui as dimensões desejadas, e a possibilidade da não utilização de tratamentos térmicos nos pedestais. O controle do crescimento das fibras cristalinas é realizado baseando-se em 3 condições básicas: Formato da zona fundida constante, conservação de massa e conservação de energia, a serem descritos a seguir [73; 74].

2.2.1 Formato da zona fundida

O formato da zona fundida influencia a estática e a dinâmica do crescimento pedestal em miniatura. A dependência do ângulo do menisco com o tempo é a responsável pela flutuação de diâmetro nas fibras produzidas. Assumindo que as únicas forças que atuam no líquido são as tensões superficiais e a da gravidade. Assumimos também que a tensão superficial é isotrópica e que o fluido mantém-se em contato com os cilindros. Desta forma, uma expressão analítica pode ser obtida para o ângulo de contato. Quando este ângulo de molhamento (φ) atinge um valor no qual as tensões superficiais se equilibrem (φ_0), o crescimento se processa de maneira estável. Este ângulo é dado por

$$\cos \varphi_0 = \frac{\sigma_{l,g}^2 + \sigma_{s,g}^2 - \sigma_{s,l}^2}{2 \sigma_{l,g} \sigma_{s,g}} \quad (2.1)$$

onde $\sigma_{l,g}$, $\sigma_{s,g}$ e $\sigma_{s,l}$ são as tensões líquido/gás, sólido/gás, e sólido/líquido, respectivamente [73; 74].

2.2.2 Conservação de massa

Considerando-se que todo o material fundido a partir do pedestal é recristalizado posteriormente na forma de fibra monocristalina, pode-se relacionar as áreas das secções transversais dos pedestais e fibras com suas respectivas velocidades. A equação (2.2) relaciona a dependência do raio da fibra (r_{fib}) com o raio do pedestal (r_{ped}), a velocidade de puxamento do pedestal (v_{ped}) e a velocidade de puxamento da fibra (v_{fib}) [73; 74].

$$r_{fib} = r_{Ped} \sqrt{\frac{v_{ped}}{v_{fib}}} \quad (2.2)$$

No crescimento pedestal, a potência do laser, diâmetro da fibra e as velocidades de elevação do pedestal e da fibra, são os parâmetros experimentais que podem ser alterados durante o processo de crescimento. Fica claro que o diâmetro do cristal será constante, se os parâmetros físicos envolvidos permanecerem inalterados. Porém, em sistemas reais podem ocorrer pequenas variações nas dimensões do pedestal, devido a pequenas imperfeições na sua fabricação. É possível observar que, se uma alteração no diâmetro do pedestal ocorre, para que se mantenha o diâmetro da fibra constante, é necessário uma alteração na velocidade de puxamento da mesma, assumindo que a velocidade do pedestal permaneça constante [73; 74].

2.2.3 Conservação de energia

Uma representação esquemática dos vários fluxos de calor existentes durante processo de crescimento de fibras monocristalinas pode ser visto na Figura 2.14. A energia fornecida pelo laser é utilizada para a fusão do material, conduzida através da fibra e pedestal, irradiada para o ambiente devido à emissão do material e, ainda, perdida por convecção para o fluido existente dentro da câmara de crescimento (gás). Somado a este balanço de energia há ainda o calor de solidificação na interface sólido/líquido. No processo de crescimento de fibras monocristalinas pode-se considerar, como uma boa aproximação, a transferência de calor durante a solidificação ocorrendo de forma unidimensional ao longo do eixo z. De uma maneira geral, para um sólido opaco, isotrópico e movendo-se com uma velocidade v_{fib} , na direção z, a equação de transferência de calor pode ser escrita como [73; 74].

$$\frac{d^2Y}{dZ^2} - 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})Y - 2P_t \frac{dY}{dZ} = 2P_t \frac{dY}{d\tau} \quad (2.3)$$

Onde $Y \approx (T - T_o)/(T_i - T_o)$, $Z \approx z/r_{fib}$, $\tau \approx v_{fib} \cdot t/r_{fib}$, T_o é a temperatura do ambiente de crescimento, T_i é a temperatura da interface de crescimento, r_{fib} é o raio da fibra, $Bi_{conv} \approx h_{conv} r_{fib}$ e $Bi_{rad} \approx h_{rad} r_{fib}$ (h_{conv} e h_{rad} são as constantes de resfriamento condutivas e radiativas) são os números de Biot convectivo e radiativo, respectivamente, e P_t é o número de Péclet, descrito por $v_{fib} \cdot \rho c_p r_{fib} / 2K$, onde ρ é a densidade do material, c_p é o calor específico, K a condutividade térmica do cristal. Simplificadamente, o número de Biot é uma relação entre o calor dissipado na superfície do cristal em comparação a condução ou irradiação de calor do cristal e o número de Péclet é a razão entre o fluxo de calor devido ao movimento do cristal e o conduzido axialmente. A solução da equação (2.3) para a temperatura em função da distância axial da zona fundida é dada por [73; 74].

$$T(z) = T_o + (T_i - T_o)e^{-\left\{ [P_t^2 + 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})]^{\frac{1}{2}} - P_t \right\} \left(\frac{z}{r_{fib}} \right)} \quad (2.4)$$

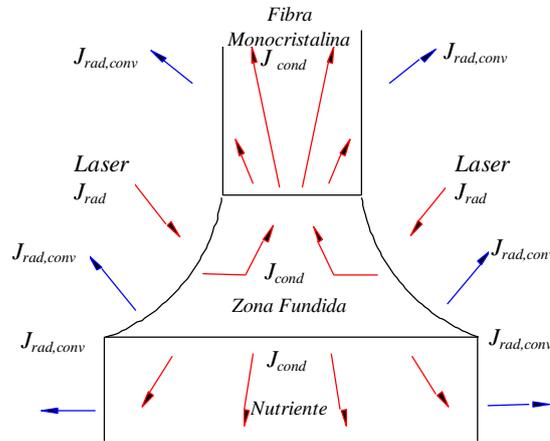


Figura 2.14 - Representação esquemática dos fluxos de calor existentes durante o processo de crescimento de fibras monocristalinas óxidas. J_{cond} , J_{rad} e o $J_{rad,conv}$ são respectivamente os fluxos de calor por condução, radiação e radiativo mais o convectivo (adaptado de Andreeta *et al* ref. [74])

Baseando-nos na equação (2.4), podemos obter o gradiente térmico na interface (G^i) sólido/líquido, que é um importante parâmetro macroscópico de controle do processo de crescimento de cristais, visto que quase a totalidade dos fenômenos físico-químicos ocorrem nesta região, desta forma, derivando a equação (2.4) em relação à z , obtem-se

$$G^i(0) \equiv \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z=0} = -(T_i - T_o) \left\{ [P_t^2 + 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})]^{\frac{1}{2}} - P_t \right\} \left(\frac{1}{r_{fib}} \right) \quad (2.5)$$

É interessante ressaltar a dependência explícita do gradiente de temperatura axial na interface de crescimento com o raio da fibra. Um mesmo material crescido com diferentes diâmetros estará, portanto, sujeito a diferentes gradientes de temperatura na interface sólido/líquido. Assim, para que ocorra

um crescimento estável, é necessário que se mantenha o diâmetro da fibra constante durante todo o processo de crescimento [73; 74].

O controle do formato da zona fundida é realizado através de um sistema eletromecânico automatizado desenvolvido por Andreeta *et al.* [74]. Associando esse sistema a um software de controle, também desenvolvido pelo mesmo grupo de pesquisadores, é possível um controle integrado entre as velocidades de puxamento da fibra e do pedestal e da potência do laser, de modo a minimizar as flutuações no gradiente de temperatura na Intermediária sólido/líquido proporcionando a estabilização do formato da zona fundida e portanto do diâmetro da fibra [74].

2.3 O LaAlO_3 (LAO): Características Gerais

O aluminato de lantânio, LaAlO_3 (LAO) possui aplicações diversas no que concerne ao desenvolvimento de materiais dielétricos, elementos ativos de laser de estado sólido, eletrodos de células a combustível de óxidos em estado sólido e substratos para a deposição de diversos filmes cristalinos [75]. Trata-se de uma perovskita de simetria de grupo espacial R-3C com parâmetros de rede $a=b \neq c$ e estável a temperatura ambiente [73; 75; 76]. A obtenção de fibras monocristalinas de LaAlO_3 através do método LHPG é bem sucedida e apresentada na literatura [73; 74; 76]. Empregando os mesmos procedimentos através do método LHPG, Andreeta *et al.* [73; 76] obtiveram fibras monocristalinas de LAO com $a = b = 5,360 \pm 0,003 \text{ \AA}$ e $c = 13,12 \pm 0,4 \text{ \AA}$, cuja direção de crescimento foi $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$. A escolha do LAO foi feita baseada na pequena diferença dos parâmetros de rede com o LLTO.

2.4 Compósitos Cristal/Cerâmicos: Exemplos

Essa seção tem por objetivo apresentar de forma sucinta alguns exemplos de fontes na literatura relacionados à obtenção e caracterização de

compósitos cristal/cerâmicos. São enfatizados os principais resultados quanto a morfologia das microestruturas e as principais considerações realizadas pelos seus respectivos autores. O exemplo mais antigo encontrado durante a realização desta revisão bibliográfica é apresentado por Kingery et al [71] citando Coble et al. [77]. Neste caso, o crescimento anômalo de um cristal de alumina (Al_2O_3), em uma matriz cerâmica de mesma composição e distribuição de tamanho de grão uniforme, é utilizada para exemplificar a ocorrência do fenômeno de crescimento anômalo de grão em função do maior raio de curvatura do grão anômalo, visto na Figura 2.15.

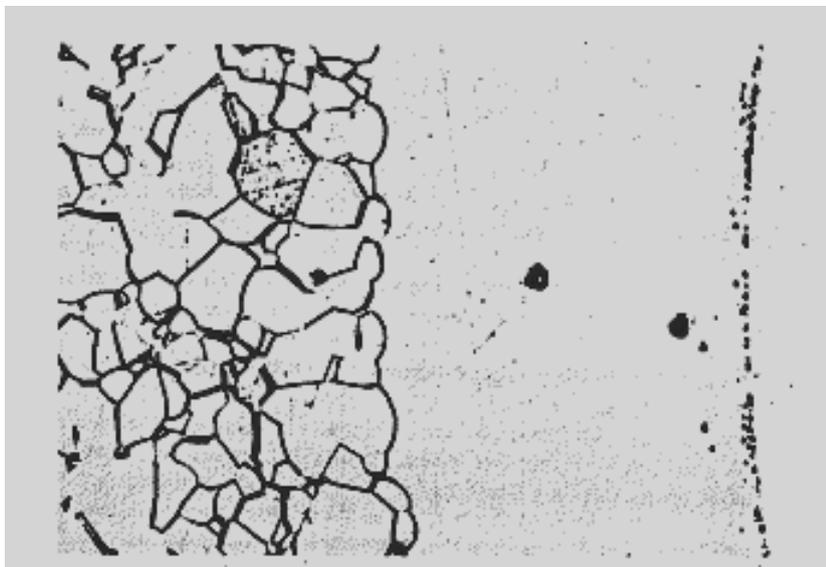


Figura 2.15 - Microestrutura apresentando o crescimento anômalo de um cristal de Al_2O_3 em uma matriz de mesma composição e grão de tamanho uniforme (adaptado de Kingery et al. [71] os quais se basearam em Coble et al. [77]).

Posteriormente, Monahan e Halloran [78], estudando os processos de crescimento anômalo de grãos na alumina dopada com magnésia, inseriram cristais esféricos de safira numa matriz cerâmica de alumina dopada com magnésia ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$), obtendo compósitos com morfologias semelhantes aos apresentados anteriormente por Coble et al. [77]. Destacando as mudanças nos aspectos microestruturais na matriz cerâmica, bem como uma clara

distinção no contraste entre o monocristal de alumina e a fase nucleada a partir de sua superfície, mostradas na Figura 2.16.

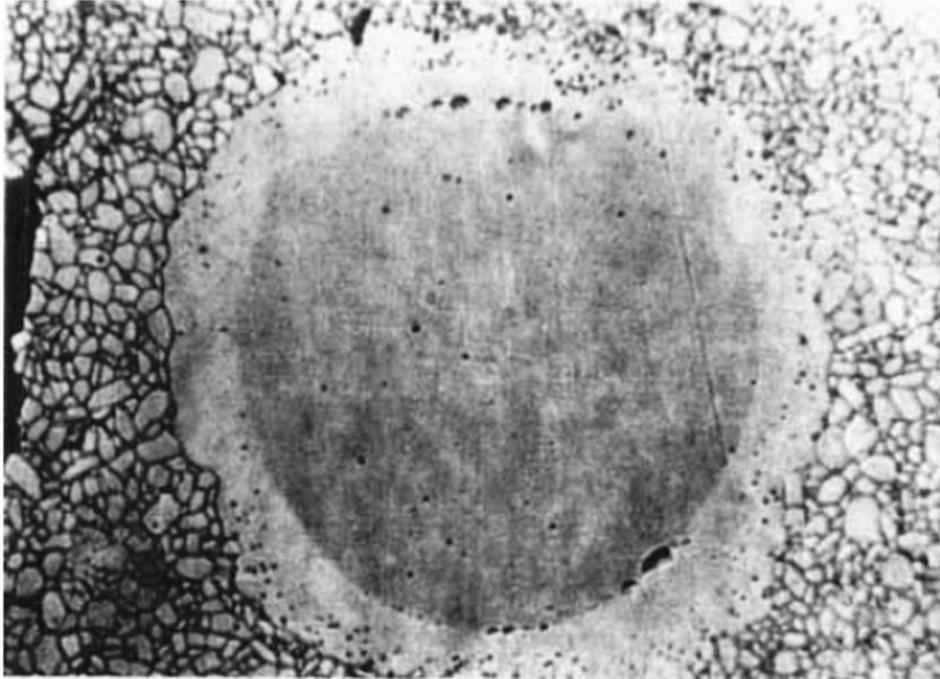


Figura 2.16 - Monocristal cilíndrico de Al₂O₃ (safira) inserido em uma matriz de alumina dopada com MgO (adaptada de Monahan e Halloran [78]).

Kaysser et al. [79], com o intuito de estudar diferentes aspectos da sinterização com a presença de fase líquida na alumina, introduziram esferas monocristalinas de Al₂O₃ em matrizes de Al₂O₃ dopadas com diferentes teores de magnésio e anortita (CaAl₂Si₂O₈). Segundo Kaysser et al. [79], as esferas de Al₂O₃ monocristalinas atuaram como sementes de crescimento de cristais a partir das partículas dos pós precursores das diferentes matrizes. A cinética de crescimento em cada matriz cerâmica ocorreu de forma distinta, em função das respectivas composições químicas. Concluíram que a quantidade de fase líquida, presente na matriz cerâmica durante a sinterização, está diretamente ligada a taxa de crescimento e morfologia final do grão anômalo, desenvolvido a partir da semente de Al₂O₃, conforme apresentado na Figura 2.17 [79].

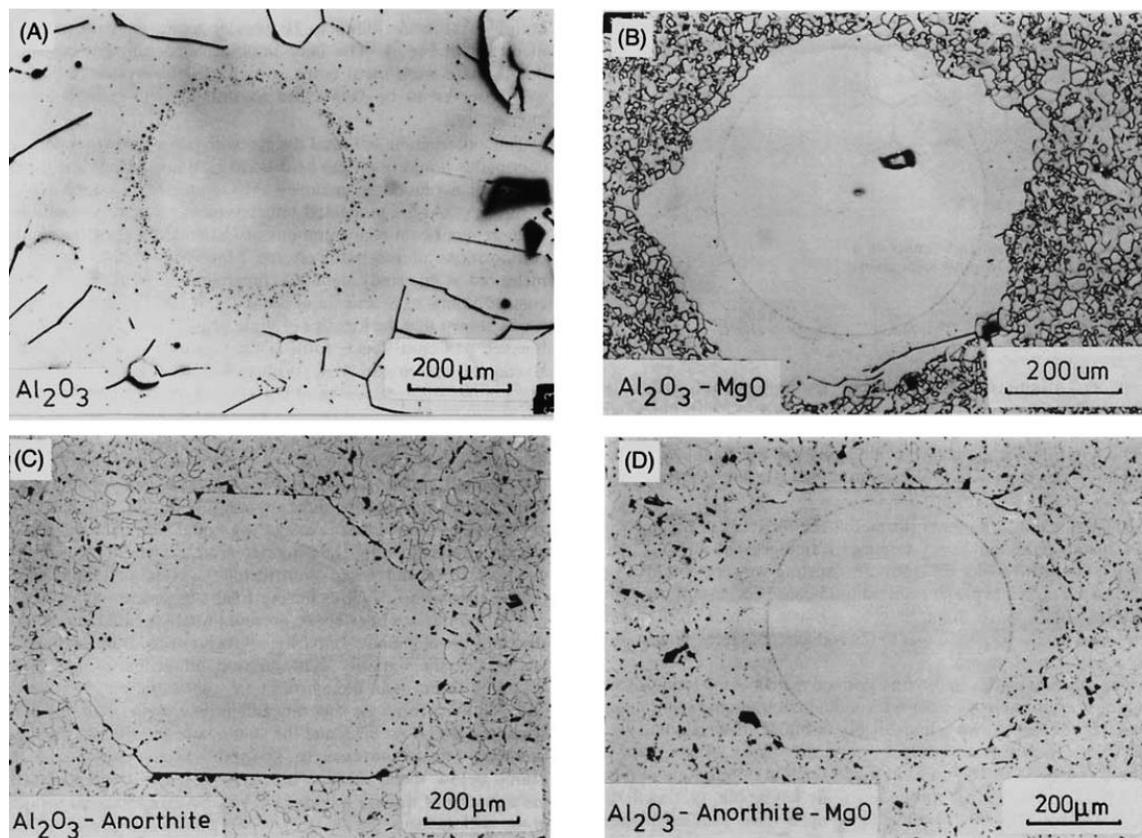


Figura 2.17 - Monocristais de alumina atuando como sementes de crescimento de cristal em matrizes cerâmicas com: (a) Al_2O_3 , (b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,1 \text{ \%wt}$ de MgO , (c) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ \%wt}$ de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e (d) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,9 \text{ \%wt}$ de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e $0,1 \text{ \%wt}$ de MgO (adaptada de Kaysser et al. [79]).

Andreeta et al. [80] sinterizaram amostras do compósito cerâmico $\text{Pb}_{0,6}\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{Pb}_{0,4}\text{TiO}_3$ (PMN - PT) adicionando fibras monocristalinas de SrTiO_3 obtidas via LHPG. O objetivo principal foi avaliar a ocorrência do crescimento de grãos da matriz cerâmica orientados cristalograficamente (texturados) pelas fibras de SrTiO_3 . Exemplos das morfologias das amostras obtidas são apresentados na Figura 2.18. Nota-se a ocorrência de grãos alongados, interfacial a fibra cristalina (*template*). A deformação vista nos grãos vizinhos a fibra monocristalina de SrTiO_3 vai diminuindo para os grãos mais afastados da fibra. A partir de uma certa distância da fibra de SrTiO_3 , a matriz cerâmica assume uma morfologia idêntica às cerâmicas convencionais de PMN-PT. Segundo este grupo de autores, as permissividades dielétricas

desses compósitos atingiram valores próximos aos de monocristais de PMN-PT [80].

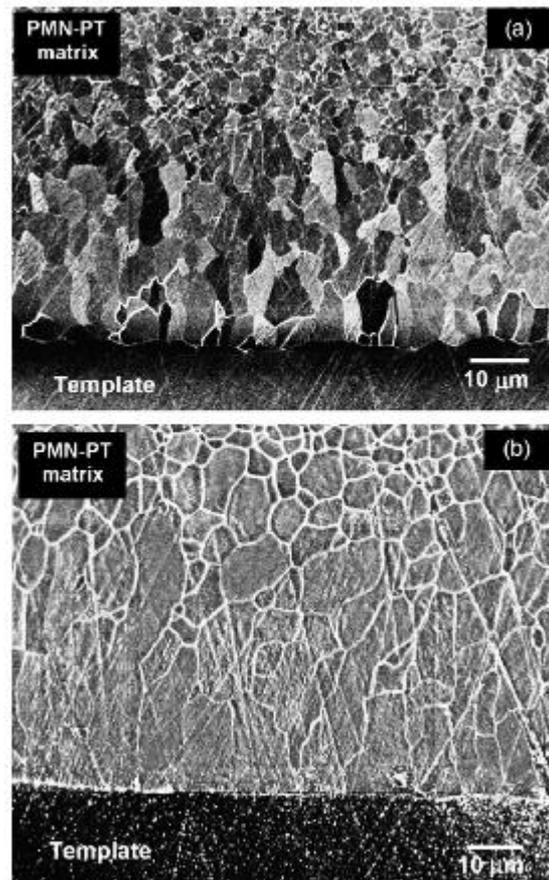


Figura 2.18 - Crescimento de grãos de PMN-PT texturados a partir da fibra monocristalina de SrTiO_3 (“template”), sendo (a) amostra após sinterização em prensa isostática a quente a 1250 °C por 3 h e 6 MPa e (b) amostra após tratamento térmico de 1250 °C por 8h realizado depois da sinterização em prensa isostática a quente (adaptado de Andreeta et al. [80]).

Finalmente, mais recentemente, pesquisas realizadas como parte do trabalho da tese de doutorado apresentada por Antunes [81], do mesmo grupo de pesquisas do autor desta tese, apresentaram o papel das tensões mecânicas em eletrólitos compósitos de $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$, zircônia estabilizada com ítria (YSZ). Os compósitos cristal/cerâmicos foram obtidos combinando-se de fibras cristalinas de YSZ, obtidas via LHPG, compactadas de maneira alinhada

em matrizes cerâmicas de YSZ, para posterior sinterização. O autor afirma que todos os compósitos analisados apresentaram condutividades iônicas superiores aos resultados disponíveis na literatura para cerâmicas convencionais de YSZ. Destacando-se o compósito cristal/cerâmico de YSZ, ou seja, com fibras monocristalinas e matriz cerâmica de YSZ. Este compósito apresentou o crescimento de uma microrregião composta por uma fase cristalina de zircônia alinhada epitaxialmente ao longo da fibra monocristalina. Foi provado, através do emprego de difração de elétrons retroespalhados em microscopia eletrônica (EBSD) tratar-se de uma fase de orientação epitaxial à superfície da fibra. A origem e o mecanismo de formação dessa fase ainda não foi completamente esclarecida. Acredita-se até o presente momento, que o mais provável é que essa região intermediária, entre a fibra e a matriz, é formada devido ao tensionamento da matriz durante a retração do corpo de prova no processo de sinterização [81]. Um efeito consistente com um processo denominado *sinterização com vínculos*, onde um corpo rígido (inclusão) inserido no corpo cerâmico a verde causa alterações na compactação do pó cerâmico distribuído ao seu redor. Consequentemente, ocorrem diferenças na densificação e/ou crescimento de grãos ao redor dessas inclusões durante a sinterização, devido às tensões mecânicas geradas quando na retração à queima [82; 83; 84]. A Figura 2.19 apresenta a morfologia da microestrutura, visualizada via EBSD, de um dos compósitos cristal/cerâmicos de YSZ obtidos por Antunes [81]. É possível verificar na Figura 2.19 que a coroa epitaxial apresenta a mesma orientação cristalográfica e textura muito semelhante a da fibra monocristalina.

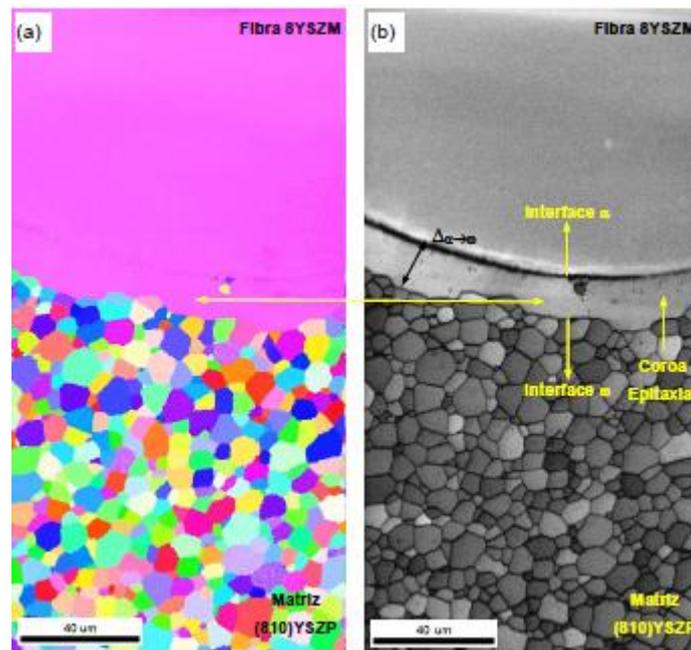


Figura 2.19 - Micrografias via difração de elétrons retroespalhados (EBSD) de um compósito cristal/cerâmico composto de uma fibra monocristalinas de YSZ inserida em uma matriz cerâmica de YSZ policristalino: (a) micrografia do mapeamento de figura de polo inversa (IPF-Map), (b) a micrografia eletrônica em modo SE (*secondary electrons*). Figura adaptada de Antunes [81].

Conclui-se que todos exemplos de compósitos cristal/cerâmicos apresentados nessa seção possuem crescimento do que pode-se denominar como *regiões de transição monocristal - cerâmica* (RTMC) com morfologias diferentes da matriz cerâmica e mais semelhante as dos cristais. Essas regiões são orientadas preferencialmente a partir das superfícies dos cristais. Dois fatores, aparentemente fundamentais, atuam na formação das RTMC durante o processo de sinterização: (1) a presença ou não de fase líquida e (2) o tensionamento das partículas de pó interfaciais ao cristal em relação a matriz cerâmica mais distante do cristal. Fatores que são considerados para a compreensão dos resultados apresentados nesta tese (seção 4.2).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese e Processamento

3.1.1 Síntese e processamento dos pós precursores e dos corpos de prova

As amostras cerâmicas processadas convencionalmente foram preparadas através da mistura de óxidos sólidos em estado sólido. Como materiais precursores utilizou-se o La_2O_3 (Vetec, lote - 000998; 99,99%), TiO_2 (Anatase, Sigma-Aldrich, lote - SZBD0300V; 99,99%) e o Li_2CO_3 . (Carlo Erba, lote – 8NE0394; 99%). Com o objetivo de assegurar a estequiometria desejada, os reagentes foram pré-tratados termicamente para a eliminação de moléculas de H_2O adsorvidas a superfície das partículas e na eliminação de fase hidróxido normalmente presente no La_2O_3 devido ao seu caráter altamente higroscópico [85; 86]. Todas as fases cristalinas dos reagentes foram confirmadas via difração de raios X. Foram obtidos lotes de pós precursores da cerâmica LLTO com 3 concentrações de lítio diferentes ($x = 0,10, 0,11$ e $0,12$) obtidos através de sucessivas moagens em moinho vibracional (12 horas), intercaladas com calcinações (4 e 12 horas). As moagens foram realizadas em com corpos de moagem de zircônia estabilizada com ítria de diâmetro de 3 mm (TOSOH - modeloTZ3) e o meio de moagem utilizado foi o álcool isopropílico. As secagens entre cada etapa de preparação foi realizada com o auxílio de um soprador de ar, mantendo o frasco com a mistura de óxidos e corpos de moagem em constante agitação. Esse processo auxilia na obtenção de pós precursores pouco aglomerados e com distribuição de tamanho de partícula homogênea.

Após a conformação em prensa uniaxial (≈ 2 tnf) na forma de pellets de diâmetro de 10 mm (pressão uniaxial da ordem de 250 MPa), as amostras foram prensadas isostaticamente (200 Mpa) para garantir uma distribuição de massa e tensões de compressão isotrópicas. Finalmente os corpos cerâmicos a verde foram sinterizados em taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min em: (1) patamares de 2 horas a 1200, 1250 e 1300 °C e (2) patamares

de 6 horas a 1150, 1200, 1250, 1300 e 1350 °C. Todas as sinterizações foram realizadas em cadinhos de Al_2O_3 , sendo que as amostras foram envolvidas em pó de sacrifício de LLTO, com o intuito de garantir a menor perda possível de íons de lítio para a atmosfera, dada a sua volatilidade [87]. Toda a rota de síntese e processamento está esquematizada no fluxograma apresentado na Figura 3.1.

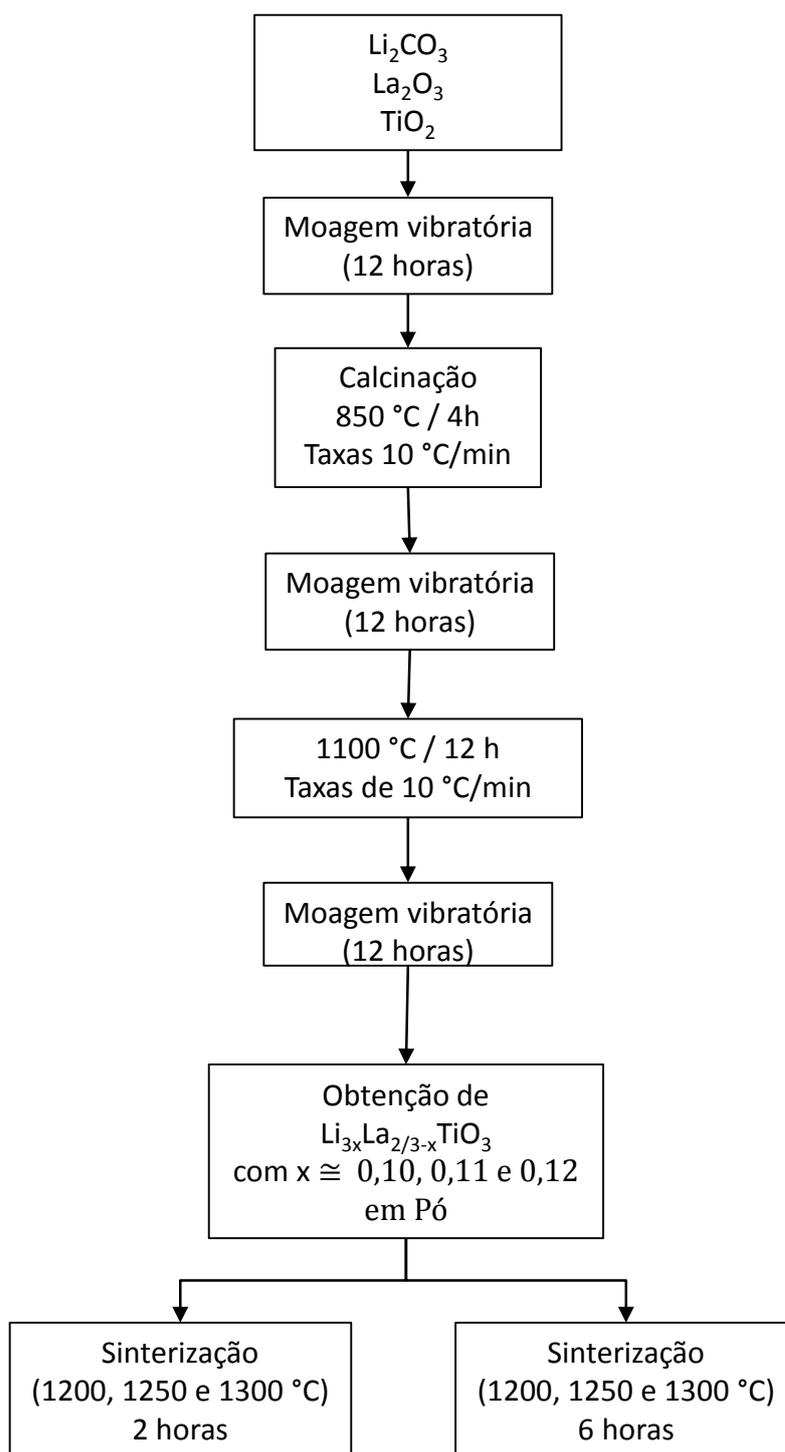


Figura 3.1 - Fluxograma geral da rota de síntese e processamento dos corpos cerâmicos de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$).

As densidades dos corpos cerâmicos foram medidas utilizando o método de pesagem em imersão, baseado na norma C373-8 da *American Society for*

Testing Materials (ASTM) [88] em uma balança *METTLER TOLEDO AX 204*, utilizando o álcool isopropílico como meio líquido para imersão das amostras. De acordo com esse método a densidade, ρ , é definida pela seguinte equação:

$$\rho = \frac{M_d}{M_h - M_s} \rho_L + \rho_{ar} \quad (3.1)$$

onde M_d é massa seca, M_h a massa úmida, M_s a massa suspensa, ρ_L é a densidade do líquido, ρ_{ar} é a densidade do ar, a qual, de acordo com a norma, precisa ser somada ao resultado. A temperatura do álcool isopropílico era medida para ajustar valores médios de sua densidade, entre o início e o fim das medidas, para cada lote de amostras. A densidade do ar foi considerada como constante de valor $0,012 \text{ g/cm}^3$. Antes do início das medições, as amostras foram imersas no álcool isopropílico durante 24 horas.

3.1.2 Obtenção de fibras cristalinas por solidificação direcional a laser: Método LHPG

O procedimento de puxamento das fibras monocristalinas de LaAlO_3 foi realizado em um aparato próprio, desenvolvido no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV), pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), campus São Carlos. Basicamente, o aparato consiste em um arranjo controlado via interface de software (*LabVIEW™*) composto por um laser (*Firestar*, FST100STD - Pot. Máx. 400 W e comprimento de onda de 10600 nm) direcionado por espelhos até uma câmara. Dentro desta câmara, a temperatura e pressão ambiente, o corpo cilíndrico do material (pedestal) é fundindo e uma semente do material cristalograficamente orientada é mergulhada na região fundida. Então, o puxamento da fibra pode ser iniciado com o auxílio de motores sincronizados, baseando-se nos princípios da técnica apresentados na seção 2.2.

As fibras cristalinas de aluminato de lantânio foram obtidas através do método LHPG de acordo com os passos seguintes:

1. Preparação da mistura de óxidos de La_2O_3 (*Sigma-Aldrich*, lote MKBX5906V - 99,99%) e Al_2O_3 (*Alfa-Aesar*, lote B23U006 - pureza 99,98%) homogeneizados em almofariz de ágata com solução aquosa de álcool polivinílico (1 g de PVAL / 10 ml de H_2O deionizada) até a obtenção de uma mistura viscosa e maleável.
2. Extrusão a frio da mistura na forma de pedestais de aproximadamente 2 mm de diâmetro e 5 cm de comprimento.
3. Secagem dos pedestais em temperatura e atmosfera ambiente
4. Posicionamento do pedestal no aparato no sistema LHPG, alinhando-se a fibra a uma semente cortada de um substrato monocristalino de LaAlO_3 .
5. Fusão a laser do pedestal, acoplando a semente à zona fundida
6. Início do puxamento da fibra mantendo uma razão constante entre a velocidade de puxamento e a velocidade do pedestal, de modo que o volume da zona fundida permanecesse constante até o término do processo.

O resultado final foi a obtenção de fibras monocristalinas, transparentes, de comprimento da ordem de 10 cm e diâmetro da ordem de 500 μm . Para que pudessem ser compactados juntamente com o pó precursor de LLTO para a obtenção dos compósitos, conforme será apresentado na seção a seguir, as fibras foram cortadas em pedaços da ordem de aproximadamente 1 mm de comprimento (Figura 3.2).

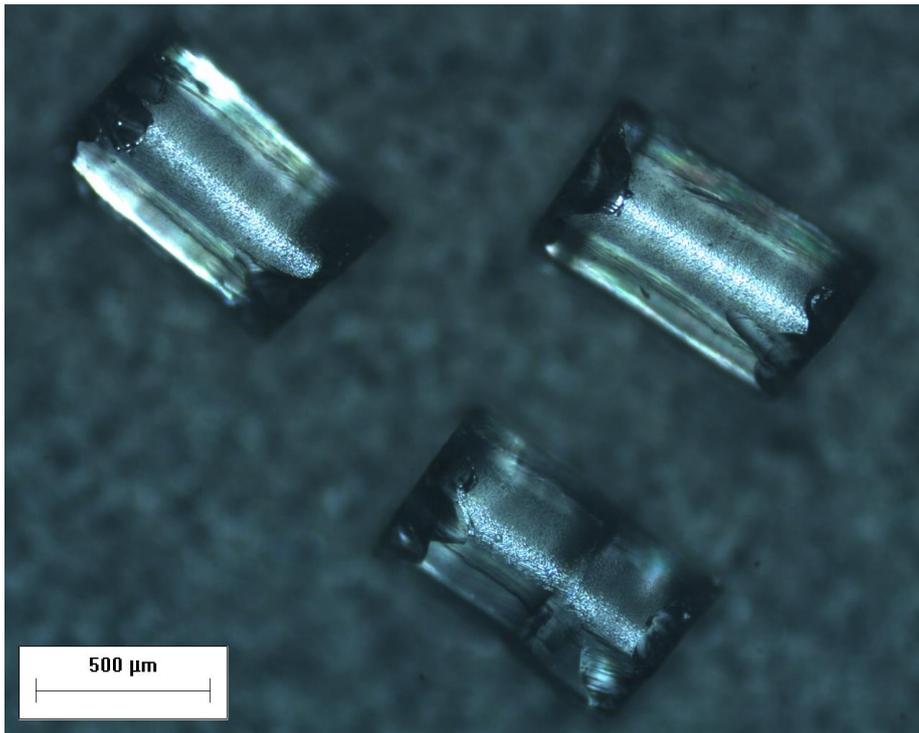


Figura 3.2 - Cristais de aluminato de lantânio monocristalino preparados para a preparação dos compósitos LAO/LLTO.

3.1.3 Obtenção dos corpos de prova compósitos cristal/cerâmicos (LAO/LLTO)

A preparação dos corpos de prova compósitos consistiu basicamente em inserir 5 monocristais de comprimento da ordem de 1 mm (mostrados na Figura 3.2.) Esse procedimento foi realizado com o auxílio de um passante feito a partir de uma pastilha de grafite de dimensão 4,95 mm usinado especialmente para esse fim. Com pó precursor de LLTO preenchendo parcialmente o volume do molde, o passante foi posicionado, conforme mostrado na Figura 3.3.

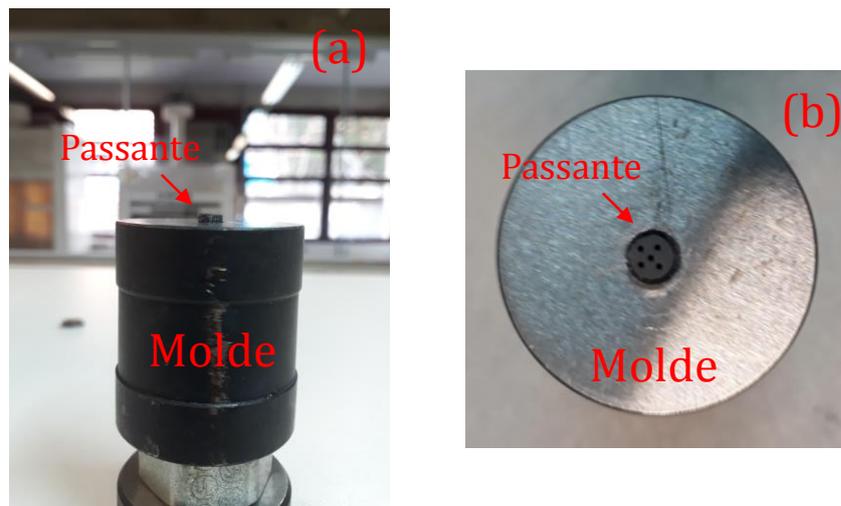


Figura 3.3 - Aparato utilizado para compactação dos compósitos: (a) vista de frente e (b) vista de cima destacando o passante de grafite por onde foram inseridos os monocristais de LAO.

Com o arranjo da Figura 3.3 montado, os cristais foram inseridos de forma a permanecerem alinhados dentro do molde, sendo a seguir cobertos por mais pó precursor de LLTO com $x \approx 0,11$ (LLTO_{0,11}). Por fim os compósitos foram compactados uniaxialmente (≥ 1 tnf, pressão ≤ 125 MPa) e prensado isostaticamente a 200 MPa. A disposição ideal dos cristais perfeitamente alinhados após inseridos na matriz cerâmica a verde é apresentada na Figura 3.4. Após o processo de compactação e prensagem, os compósitos foram sinterizados a 1200, 1300 e 1350 °C por 6h com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, da mesma forma que os corpos cerâmicos da seção 3.1.1.

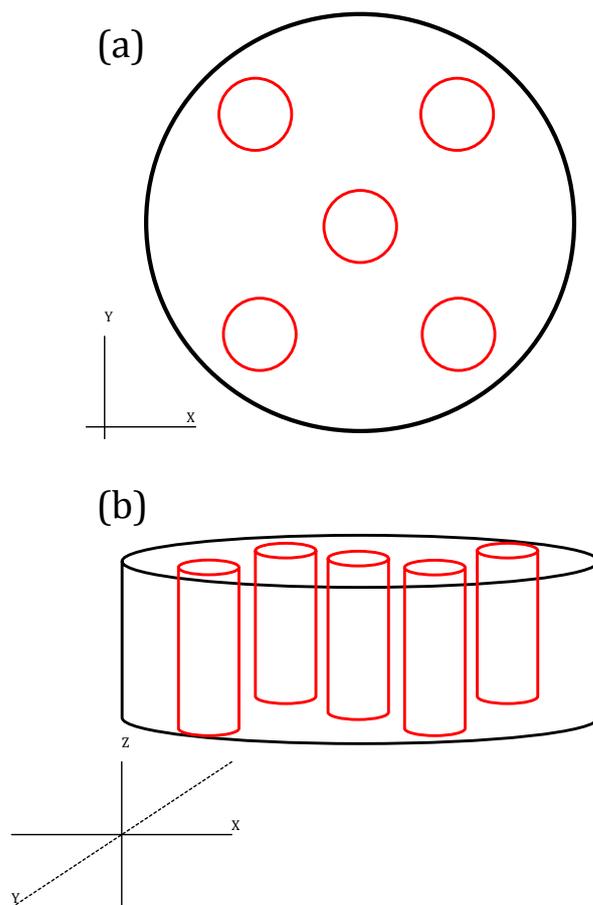


Figura 3.4 - Ilustração esquemática do compósito cerâmico de LLTO_{0,11} com cristais de LAO(vermelho) inseridos e compactados na matriz cerâmica. (a) vista do plano transversal e (b) vista do plano longitudinal.

3.2 Caracterização estrutural, microestrutural e composicional

3.2.1 Obtenção de fases e cálculo de parâmetros de rede via difração de raios (DRX)

A caracterização estrutural do LLTO foi realizada via difração de raios X. Foi utilizado o difratômetro *Rigaku - Ultima IV* com configuração Bragg-Brentano e tubo de radiação K_{α} do Cu (1,54 Å). O ângulo 2θ foi varrido de 20 a 80°, com passo de 0,02 ° com tempo de aquisição de 3 segundos (modo “*step-scan*”) para todas as composições de pós precursores e cerâmicas sinterizadas. As amostras cerâmicas foram previamente preparadas para a

caracterização sendo trituradas em almofariz de ágata utilizando álcool isopropílico como meio de moagem. Os parâmetros de rede cristalinos foram calculados utilizando o software *TOPAS - Academic*, versão 4 [89; 90; 91].

3.2.2 Microscopias óptica e eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica das microestruturas dos corpos cerâmicos dos compósitos foi realizada utilizando uma combinação de microscópios óticos e eletrônicos. Primeiramente, a inspeção das amostras em luz visível foi realizada com o emprego de uma lupa (*OLYMPUS Mic-D*) e um microscópio metalográfico com luz polarizada (*OLYMPUS BX41M-LED*).

Os microscópios eletrônicos de varredura utilizados foram: *Philips XL-30 FEG*, *FEI Inspect S 50* e *FEI Magellan 400 L*. Todas as micrografias foram efetuadas em alto vácuo. As amostras foram coladas em porta amostras utilizando-se fita carbono e aterradas com tinta prata secas em estufa a 60 °C. Nenhuma amostra foi recoberta metalicamente com ouro.

Para a aquisição das micrografias, as amostras de pós foram dispersas por ultrassom (*Sonics & Materials INC - VC 505*) em álcool isopropílico. As respectivas soluções foram depositadas em substratos de alumínio, secas em estufa a 60 °C e coladas nos porta amostras com fita adesiva de carbono.

As amostras cerâmicas foram cortadas ao meio para a análise da do seu interior das amostras. Em seguida foram embutidas em resina de poliéster, lixadas em papéis abrasivos de carbeto de silício com granulometrias 240, 320, 400, 600 e 1200, utilizando água corrente como meio lubrificante. O polimento foi iniciado utilizando solução aquosa de Al_2O_3 de granulometrias 1,5 e 0,5 μm , respectivamente, e finalizado em sílica coloidal. Após retiradas da resina, a limpeza das amostras foi feita em ultrassom com álcool isopropílico. Após diversos testes, os ataques térmicos para todas as amostras cerâmicas foram definidos em temperaturas 200 °C abaixo da temperatura de sinterização por 30 minutos.

No caso dos compósitos, os mesmos procedimentos para lixamento, polimento e ataque térmico, utilizados nas cerâmicas foram efetuados. Porém nesse caso, tanto as superfícies transversais quanto as longitudinais ao plano dos cristais (Figura 3.4) foram preparadas para a investigação da morfologia microestrutural.

Os tamanhos médios de grão de cada amostra foram medidos através da contagem do diâmetro de Feret de um grupo amostral de no mínimo 100 grãos por amostra [92]. Para tal tarefa, foi utilizado o software *Image-Pro*[®] *Express* versão 4.1.0.0. Assim foram obtidos histogramas com a distribuição de tamanho de grãos para cada amostra de corpo cerâmico estudada, de onde puderam ser inferidos os tamanhos médios de grãos e seus respectivos desvios padrão da média foram calculados.

3.2.3 Mapeamento químico por Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

A análise composicional dos corpos cerâmicos e compósitos foi realizada através da espectroscopia de raios X por dispersão de energia em modo de mapeamento (EDS/Map) [93]. Essa caracterização foi efetuada no microscópio eletrônico de varredura *Philips XL-30 FEG*, utilizando um detector *BRUKER XFlash*[®] com resfriamento de estado sólido via efeito Peltier. A tensão e o diâmetro do feixe de elétrons (*spot*) foram variados de acordo com as melhores condições de medida apontadas pelo software de microanálise *BRUKER ESPRIT* versão 2.0. O tempo de aquisição por amostra foi de 10 minutos.

3.2.4 Espectroscopia Raman em micro área

A caracterização de fases químicas das microrregiões dos compósitos foi realizada por micro - espectroscopia Raman. Para tal foi empregado um espectrômetro HR800 Evolution micro Raman (*Horiba Jobin-Yvon*), com detector CCD com resfriamento de estado sólido via efeito Peltier. Grade holográfica de 600 ou 1800 ranhuras/mm no espectrômetro e resolução entre 3 e 1 cm^{-1} , respectivamente. O laser utilizado foi o de He-Ne com potência variando entre 1 mW e 3 mW e comprimento de onda da ordem 632,8 nm (vermelho).

3.2.5 Mapeamento estrutural via Difração de elétrons retro espalhados (EBSD)

A caracterização cristalográfica das microrregiões dos compósitos foi realizada através do mapeamento estrutural via difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura *FEI Inspect S 50* com detector de elétrons retroespalhados *EDAX*[®] em conjunto com o software de análises de microestrutura *OIM Analysis*[™] versão 6.0, através do qual foram construídos mapas de orientação cristalográfica e as respectivas figuras de polo [94]. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera de baixo vácuo com atmosfera hidratada. A tensão de feixe utilizada foi de no mínimo 30 kV com tamanho de feixe (spot) maior que 4 nm.

3.2.6 Espectroscopia de massa por íons secundários (SIMS)

A avaliação qualitativa dos elementos componentes para cada microrregião do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200 °C por 6h foi realizada via espectroscopia de massa por íons secundários (SIMS) com

resolução de escala nanométrica. Essa caracterização foi realizada no laboratório da empresa CAMECA[®] (Gennevilliers - França). O equipamento utilizado foi o espectrômetro IMS-7f Auto. A amostra foi recoberta com um filme de platina, com espessura estimada entre 20 nm, depositado a plasma. E em seguida colocada em uma câmara de alto vácuo acoplada ao espectrômetro. Cada microrregião do compósito foi então, separadamente, bombardeada por um feixe de plasma de íons de oxigênio com diâmetro de ordem nanométrica, ejetando os íons da superfície do compósito na direção do espectrômetro de massa. Diversos ensaios foram realizados em cada ponto analisado do compósito de modo que o perfil de distribuição dos íons pudesse ser avaliado em função da penetração do feixe. A profundidade máxima de penetração do feixe foi de cerca de 150 nm. Dessa forma, foram construídos gráficos de distribuição dos elementos (Li, Ti e Al) em função da profundidade de penetração do feixe. O motivo para medição do alumínio consistiu em verificar prováveis ocorrências de reações de interdifusão entre o monocristal de LAO e a cerâmica de LLTO, bem como possíveis resíduos de Al_2O_3 remanescentes do polimento. O elemento lantânio não foi mapeado. Também foram construídos mapas da distribuição de concentração relativa dos elementos medidos [95; 96].

3.3 Caracterização Elétrica

3.3.1 Caracterização AC: Espectroscopia de impedância em evolução de temperatura

Com o intuito de avaliar as variações de condutividade em função da temperatura, a caracterização elétrica dos corpos de prova cerâmicos de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) e dos compósitos cristal/cerâmicos de LAO/LLTO_{0,11} foi realizada através da espectroscopia de impedância. Foi utilizado o impedancímetro *Solartron*, modelo FRA 1260 em conjunto com um miniforno elétrico, desenvolvido no laboratório de preparação e caracterização elétrica de cerâmicas (LaPCEC) do DEMa, UFSCar - campus São Carlos. O miniforno foi

equipado com um porta amostras e ligado a um controlador de temperatura *INCON* modelo CNT-110 com um termopar tipo-k.

Os corpos cerâmicos de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) sinterizados em patamares de 2 e 6h, possuem diâmetro médio da ordem de 9 mm espessuras variando entre 0,30 e 0,75 mm após a retração a queima. Com o auxílio de máscaras adesivas, foram pintados eletrodos de platina (tinta *Heraeus* CL11-5349 lote 063512211) com diâmetro médio de 5 mm. A tinta foi previamente seca em estufa a 100 °C e em seguida tratada termicamente a 900 °C por 30 min.

Os compósitos, por sua vez, após a sinterização possuíam diâmetros médios da ordem 4 mm. Devido a necessidade ao processo de desbaste e lixamento para evidenciar claramente a superfície dos cristais, a espessura média dos compósitos é da ordem de 0,5 mm. Nesse caso, os eletrodos e Pt foram depositados a plasma (método *Sputtering*) com o uso de máscaras apenas nas laterais para evitar curto circuitos entre os eletrodos. A espessura dos eletrodos depositados por esse método não ultrapassou 1 μm .

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas no intervalo de frequência de 10^6 a 1 Hz com tensão AC aplicada de 100 mV. Todos os espectros de impedância foram ajustados e deconvoluídos desprezando-se as contribuições indutivas em altas frequências e as contribuições relativas aos eletrodos em baixas frequências [61; 97; 98]. O circuito equivalente construído para a deconvolução dos espectros foi baseado no modelo *Brick-Layer*. A contribuição dos grãos (ou *bulk da amostra*) e dos contornos de grão (C.G.), como circuitos RC associados em série, respectivamente [61]. Os desvios de capacitância foram ajustados de acordo com modelo do elemento de circuito CPE (*constant phase element*) definido pela seguinte expressão:

$$Z_{(CPE)} = \frac{1}{E(j\omega)^\phi} \quad (3.2)$$

onde, $Z_{(CPE)}$ é a impedância do elemento de circuito CPE, E , o módulo da capacitância real envolvida no processo para uma dada frequência angular, $\omega = 2\pi f$, multiplicada pelo número imaginário, $j = \sqrt{-1}$. O expoente, ϕ , é relativo à descentralização dos arcos de semicírculo em relação ao eixo real do espectro de impedância, sendo que possíveis interpretações ao seu significado físico permanecem em discussão na literatura [61; 98; 99; 100].

Uma vez com os espectros de impedância deconvoluídos, as resistividades, real e complexa, foram calculadas de modo a compor um espectro de resistividade (real vs. complexa), de acordo com a seguinte equação:

$$\rho^* = Z^* \frac{A}{d} = (Z' - jZ'') \frac{A}{d} = \rho' - j\rho'' \quad (3.3)$$

onde ρ^* é a resistividade expressa em sua forma complexa, Z^* , impedância complexa, A , a área do eletrodo e d , a espessura da amostra. Z' e Z'' são, respectivamente, as impedâncias real e imaginária, ρ' a resistividade real e ρ'' , a resistividade na forma imaginária [61].

A condutividade, σ , dos corpos cerâmicos por sua vez é definida por

$$\sigma = \frac{1}{Z'} \frac{d}{A} \quad (3.4)$$

e a condutividade dos compósitos foi calculada por [61],

$$\sigma = \frac{1}{Z'} \frac{d}{(A_{eletrodo} - \sum A_{fibras})} \quad (3.5)$$

ou seja, a área das fibras cristalinas, A_{fibras} , é subtraída da área dos eletrodos, $A_{eletrodo}$, uma vez que o LaAlO_3 é isolante e não contribui na condutividade total do compósito.

A evolução da condutividade iônica, dos corpos cerâmicos e compósitos, em função da temperatura foi avaliada através da equação logarítmica baseada no modelo de Arrhenius [61].

$$\log \sigma T = \log \sigma_0 - \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{E_a}{k} \log(e) \right) \quad (3.6)$$

onde σ_0 , E_a , k e T , respectivamente, são, o fator pré-exponencial da condutividade, a energia de ativação do processo de condução, a constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$) e a temperatura absoluta (em escala Kelvin). Os gráficos são apresentados $\log \sigma T$ vs. $1000/T$, o coeficiente angular obtido a partir do ajuste linear do gráfico fornece os valores das energias de ativação de forma indireta. A deconvolução dos espectros de impedância foi realizada utilizando-se software *Scribner Associates, Inc. ZView[®]* versão 3.5d.

3.3.2 Caracterização DC: Montagem e caracterização dos sensores de estado sólido tipo membrana

A caracterização dos corpos cerâmicos de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) e dos compósitos cristal/cerâmicos (LAO/LLTO), como sensores de pH foi realizada seguindo a montagem ilustrada na Figura 3.5.

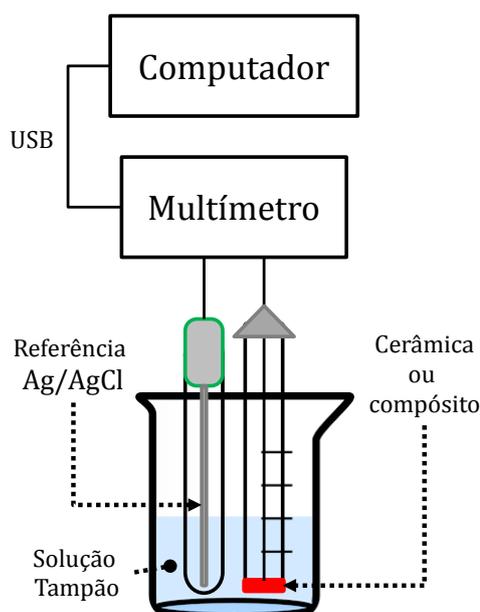


Figura 3.5 - Arranjo esquemático do aparato utilizado para medição dos sensores de pH

O eletrodo de trabalho (sensor) foi montado colando-se o material sensor (cerâmica ou compósito) com cola epóxi (*Araldite*[®]) em um tubo de vidro, um fio condutor de cobre foi ligado ao material sensor, pintado por dentro do tubo com tinta prata (*JOINT METAL* Ltda, PC-9090). O contato entre o fio condutor e o material sensor foi mantido colando-se massa plástica de epóxi (*Loctite - Durepóxi*[®]) na extremidade oposta do tubo de vidro. Foi utilizado um eletrodo de referência Ag/AgCl (*HANNA* HI-5311). Ambos os eletrodos foram conectados a um multímetro (*FLUKE* 8808A) com interface computadorizada ao software *FLUKE View Forms*[®] versão 3.8.304B. As medidas foram realizadas utilizando-se soluções tampão de pH 2, 4, 7 e 10 (*HANNA* HI-5002, HI-5004, HI-5007 e HI-5010, respectivamente). Para cada medição os eletrodos, previamente lavados em água deionizada, eram deixados por até 5 minutos na solução tampão para que a resposta potenciométrica, V_{DC} (voltagem em DC) medida via software pudesse se estabilizar. Para garantir a precisão das medidas, o pH das soluções tampão foi constantemente monitorado por um pHmetro comercial (*GEHAKA*, modelo PG1800).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cerâmicas $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ (LLTO)

A primeira etapa da pesquisa foi dedicada à obtenção de corpos cerâmicos de LLTO. As técnicas e os respectivos métodos de caracterizações empregados nos lotes de amostras obtidos visaram principalmente comparar as propriedades dos respectivos corpos de prova processados, com os dados da literatura existente [1]. Dessa forma, verificando a compatibilidade dos resultados com os de rotas de processamento análogas à que foi adotada no desenvolvimento desse trabalho [1; 4; 24; 25; 27; 30; 56; 57; 58; 59; 60; 62; 101; 102].

O uso de amostras que apresentam perfis de densificação, estrutura cristalina, morfologia microestrutural e propriedades elétricas (como eletrólito e sensor de pH) semelhantes aos estudos mais relevantes disponíveis, é de suma importância. Esse procedimento é desejável, pois assim é possível comparar o desempenho das amostras de compósito versus cerâmicas de LLTO com as melhores características conhecidas, principalmente no que concerne às propriedades elétricas. Atenção especial foi dada ao processamento cerâmico visto que a literatura é rica em métodos de preparação desta cerâmica, os quais em muitos casos apresentam resultados contraditórios [1]. Conseqüentemente, muitos resultados obtidos nesta tese não estão em pleno acordo com muitos resultados da literatura consultada (seção 2).

Uma vez estabelecido o procedimento de obtenção dessas cerâmicas com características satisfatórias, passou-se então ao desenvolvimento e caracterização dos compósitos cerâmicos LLTO-fibra monocristalina LAO (Aluminato de Lantânio), proposta totalmente original desta tese.

4.1.1 Obtenção dos pós precursores de LLTO

Nesta seção são apresentadas as caracterizações de amostras dos pós precursores de LLTO em função das concentrações de lítio estudadas nesta tese. O processo de síntese e processamento dos pós é descrito em detalhes na seção 3.1.1.

A Figura 4.1 ilustra os difratogramas de raios X das amostras de pós precursores em função das concentrações de Li^+ após o tratamento térmico de final de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas para a formação da fase LLTO. Os difratogramas da Figura 4.1 possuem picos de difração compatíveis com o padrão de difração 82671 fornecido pelo ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Trata-se da estrutura cristalina analisada por Fourquet et al. [30], o $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,576}\text{TiO}_3$, uma das formulações também estudadas nesse trabalho e por convenção abreviada para LLTO_0,11 (vide item 3.1). A estrutura cristalina fornecida por esse padrão é a tetragonal com grupo espacial $P4 / mmm$, conforme discutido no capítulo 2 (item 2.1.1), com $a = b = (3,8741 \pm 10^{-4})\text{ \AA}$ e $c = (7,7459 \pm 5 \times 10^{-4})\text{ \AA}$ e volume de célula unitária de $116,256\text{ \AA}^3$. É possível perceber, portanto, que houve êxito na obtenção de pós monofásicos de LLTO, cuja estrutura cristalina pouco difere entre as composições preparadas.

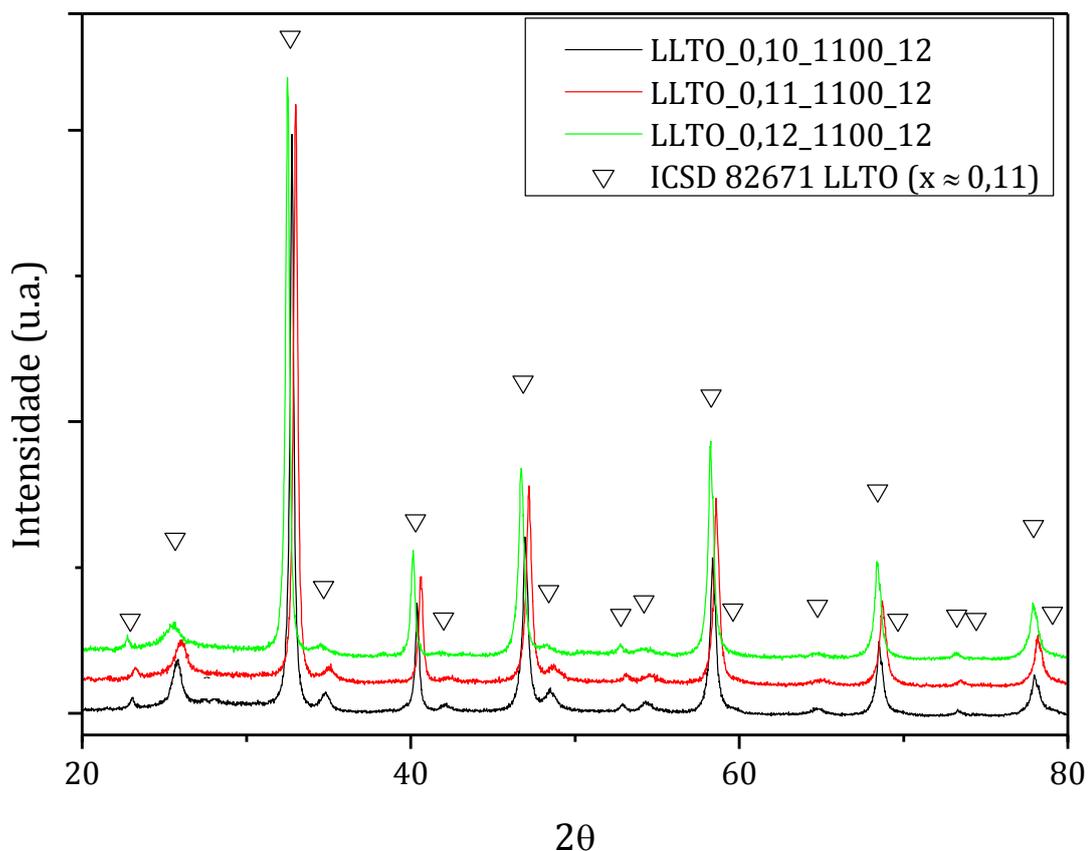


Figura 4.1 - Difratogramas de raios X dos pós precursores de LLTO com $x \approx 0,10$, $0,11$ e $0,12$ obtidos após calcinação a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12h respectivamente.

A Figura 4.2 apresenta as micrografias obtidas por MEV dos pós dispersos em substrato de alumínio. A contagem dos tamanhos das partículas foi realizada através do método do diâmetro de Feret [92]. Os respectivos histogramas de contagem dos tamanhos de partículas, juntamente com os tamanhos médios, estão na Figura 4.3. A Figura 4.2 ilustra partículas com um certo nível de aglomeração e a Figura 4.3 mostra distribuições de tamanhos de partícula unimodais. Em aspectos qualitativos a distribuição dos tamanhos de pó de LLTO $x \approx 0,10$ (Figura 4.3 (a)) apresenta certo nível de assimetria para a direita, ou seja, apresenta um número considerável de contagens para valores muito maiores que a média. Por outro lado, o pó de LLTO $x \approx 0,11$ (Figura 4.3 (b)) não apresenta tal característica. O histograma do LLTO $x \approx 0,12$ (Figura

4.3 (c)) aparenta tendência à distribuição bimodal e com assimetria também para a direita.

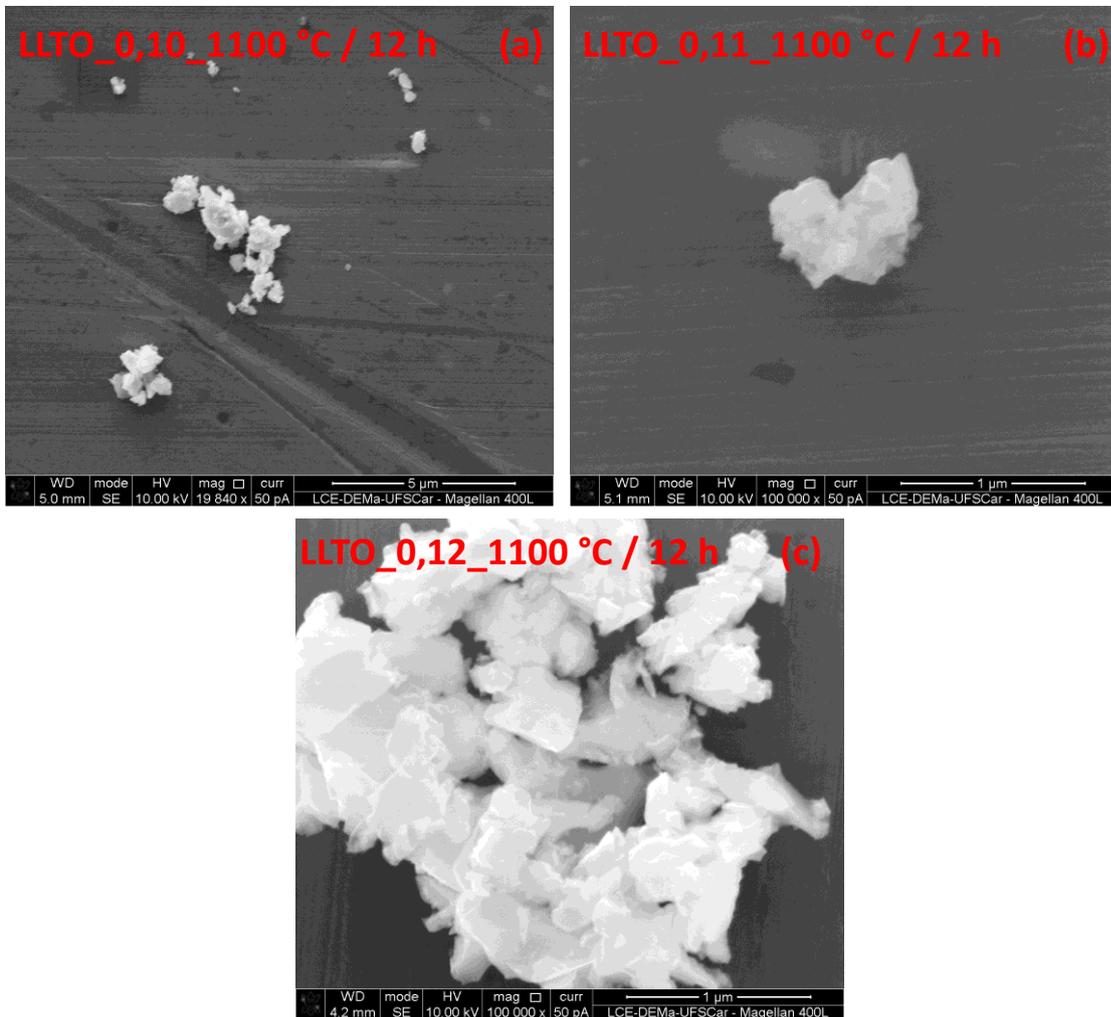


Figura 4.2 - Micrografias de amostras dos pós de LLTO obtidas por MEV: (a) $x \approx 0,10$, (b) $x \approx 0,11$ e (c) $x \approx 0,12$ tratadas termicamente à 1100 °C por 12h.

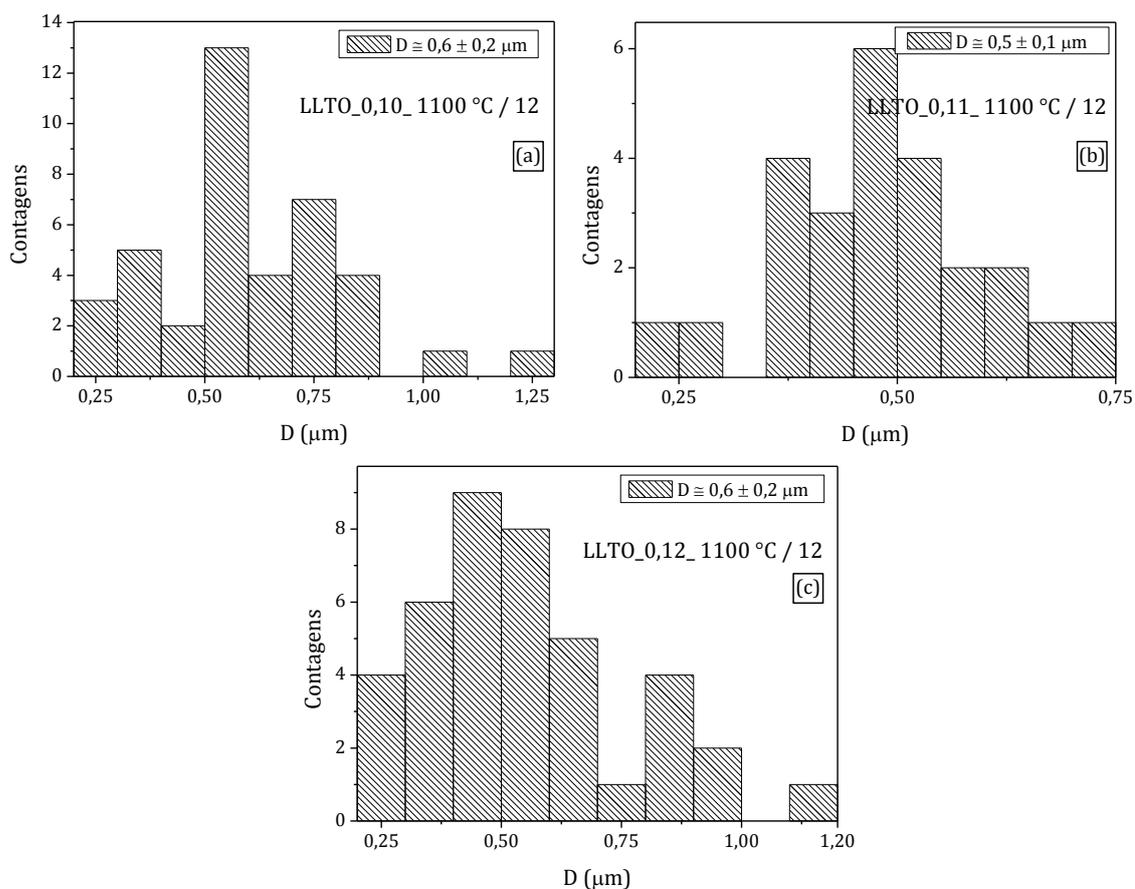


Figura 4.3 - Histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula dos pós precursores de LLTO com (a) $x \approx 0,10$, (b) $x \approx 0,11$ e (c) $x \approx 0,12$ tratados termicamente à 1100 °C por 12h.

Os valores dos tamanhos médios das partículas não sofreram modificação em função do teor de Li como mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Valores médios do tamanho de partícula para os pós de LLTO, $x \approx 0,10$, $x \approx 0,11$ e $x \approx 0,12$ tratados termicamente à 1100 °C por 12h.

$x (\text{Li}^+)$	$D (\mu\text{m})$
0,10	$0,6 \pm 0,2$
0,11	$0,5 \pm 0,1$
0,12	$0,6 \pm 0,2$

4.1.2 Obtenção de corpos de prova cerâmicos de LLTO

A Figura 4.4 ilustra a comparação entre as curvas de densificação em função da temperatura de sinterização para diferentes tempos de patamar (2 e 6 horas) e concentrações nominais de lítio ($x \approx 0,10$, $0,11$ e $0,12$).

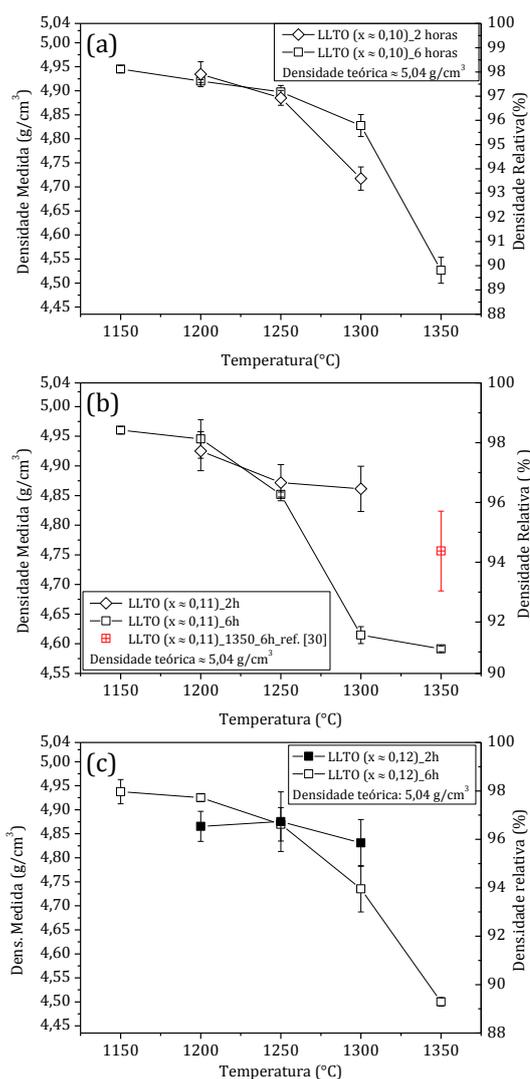


Figura 4.4 - Curvas de densificação de amostras LLTO com (a) $x \approx 0,10$; (b) $x \approx 0,11$ e (c) $x \approx 0,12$, sinterizadas a 2 e 6h de 1200 a 1300 $^{\circ}\text{C}$ e de 1150 a 1350 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Em destaque (em vermelho) na Figura 4.1 (b) a densidade da ref. [30].

O resultado da literatura ilustrado na Figura 4.4 (b) [30] foi obtido para amostra com $x \approx 0,11$ preparada por reação no estado sólido com 4 calcinações sucessivas, realizadas na seguinte ordem: 850 °C/ 4 h, 1050 °C/ 12 h, 1100 °C / 12 h e 1150 °C / 12 h. A sinterização foi realizada a 1350 °C por 6 h e a densidade obtida foi de 4,74 g/cm³. Importante destacar que tanto a mistura inicial dos reagentes como a desaglomeração realizada após cada calcinação foram realizadas em almofariz de ágata.

Em vários artigos publicados pelo grupo de Bohnke, estudando vários teores de Li a partir do estudo pioneiro [4; 10; 25; 30; 59] as densidades após sinterização dos corpos de prova sinterizados a 1350 °C por 6h atingiram valores entre 4,04 e 4,79 g/cm³.

Fourquet et al. [30] propuseram de forma detalhada a estrutura cristalina do LLTO como sendo tetragonal (com $c \approx 2a$) e grupo espacial P4/mmm para concentrações de Li⁺ pertencentes a faixa de $0,06 < x < 0,14$ e calcularam a densidade teórica para $x \approx 0,10$ e $0,11$ obtendo 5,01 e 5,04 g/cm³ respectivamente. Considerando esses valores de densidade teórica pode ser observado que a densificação das amostras dos trabalhos relatados acima é relativamente baixa, isto é, estão na faixa de 80 a 95% da densidade teórica. Contudo as micrografias apresentadas pelos autores não refletem tão baixa densificação o que sugere que a densidade teórica utilizada pode não ser a da estequiometria final da amostra [4; 10; 25; 30; 59].

Outro estudo muito citado e contemporâneo aos citados acima, foi apresentado por Ban et al. [20], os quais seguiram uma rota de síntese em estado sólido, análoga a adotada nesta tese (*vide* 3.1.1). Este grupo de autores realizou a moagem em etanol com meios de moagem de ZrO₂ e a calcinação foi realizada a 800 °C / 2 h e os corpos de prova com $x \approx 0,10$ e $0,12$ foram sinterizados entre 1100 e 1350 °C por 2 horas. Os autores deixaram claro que os corpos de prova foram sinterizados envoltos em pó de sacrifício para minimizar perdas do teor de Li⁺ durante o processo. Os autores também mencionaram a possível não estequiometria em relação aos íons La⁺³ devido ao caráter higroscópico do La₂O₃ em atmosfera ambiente, o qual pode se transformar em La(OH)₃. Sendo necessário que este reagente seja tratado

termicamente antes de sua utilização, o que não foi feito e é deixado claro pelos autores [20]. Este cuidado também não foi mencionado nas outras publicações já citadas [4; 10; 25; 30; 59]. As densidades obtidas por Ban et al. [20] atingiram densificação entre 99 e 100 % das densidades teóricas. Para o cálculo destas porcentagens foram utilizadas densidades teóricas calculadas pelos autores em função do teor real de Li^+ , medido por espectroscopia de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), em amostra de cada composição após a sinterização. Contudo, os autores não apresentaram os valores das densidades teóricas [20]. Assim sendo, as porcentagens da densidade teórica apresentadas por Ban et al. não podem ser comparadas com os valores calculados utilizando os valores de densidade real das estequiometrias nominais na síntese, $x \approx 0,10$ e $0,12$ como utilizado por Bohnke et al. [4; 10; 25; 30; 59].

A Figura 4.5 ilustra a curva de densificação para as amostras de LLTO com concentrações nominais de Li^+ variando entre $x \approx 0,10$ e $0,12$ para patamares de 2h e a Figura 4.6 apresenta os resultados para patamares de 6h.

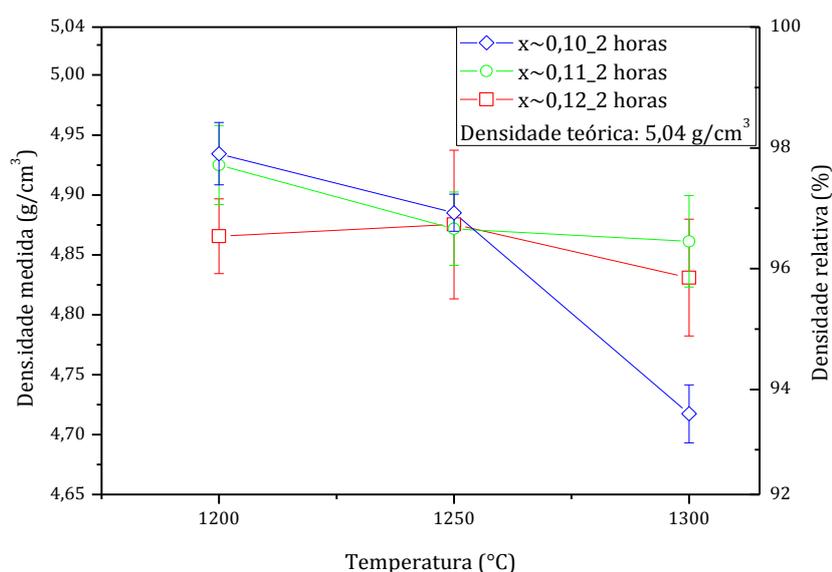


Figura 4.5 - Curva de densificação para as amostras de LLTO ($x \approx 0,10$, $0,11$ e $0,12$) sinterizadas a 1200, 1250 e 1300 °C por 2h.

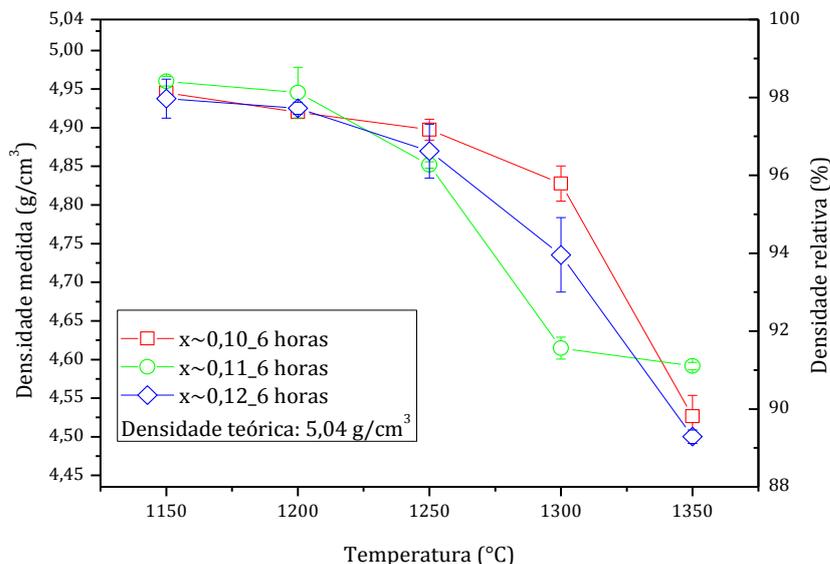


Figura 4.6 - Curva de densificação para as amostras de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) sinterizadas entre 1150 e 1350 °C por 6h.

A acentuada diminuição da densidade para temperaturas de sinterização maiores que 1150 °C mostrada da Figura 4.4 à Figura 4.6 pode ocorrer em três situações:

- 1) Ocorrência de super queima, situação onde o excesso de fase líquida com baixa viscosidade favorece a coalescência de pequenas bolhas formando bolhas maiores resultando num corpo expandido e de baixa densidade.
- 2) Formação de fases secundárias com menor densidade do que a matriz.
- 3) Perda de elementos voláteis, no caso o Li, alterando a estequiometria da matriz e, por consequência, diminuindo a densidade real.

Para verificar a possibilidade 1 foi medida a retração diametral das amostras sinterizadas nas diferentes temperaturas com patamar de 6h

mostrada na Figura 4.7. Para $x \approx 0,10$ e $0,12$ a retração se manteve constante entre 1150 e 1250°C mostrando que a máxima densificação ocorreu em temperatura tão baixa quanto 1150°C . A amostra sinterizada a 1350°C apresentou menor retração, isto é, sofreu expansão caracterizando a situação (1) descrita acima. A amostra com $x \approx 0,11$ apresentou diminuição da retração diametral após sinterização a 1250°C . Contudo, para $x \approx 0,10$ e $0,11$ as amostras sinterizadas a 1350°C sofreram menor expansão, isto é, super queima menos acentuada, do que a amostra com $x \approx 0,12$. Tanto o diferente comportamento da amostra com $x \approx 0,11$ como as diferentes retrações das amostras sinterizadas a 1350°C sugerem que a composição e/ou quantidade da fase líquida formada são dependentes do teor de Li.

Como para $x \approx 0,10$ e $0,12$ a retração diametral se manteve constante até 1300°C , a queda da densidade a partir de 1200°C mostrada na Figura 4.6 pode ser atribuída às possibilidades (2) e (3) mencionadas anteriormente. E confirmadas com base nas microestruturas, exemplificadas na Figura 4.8, para amostras de LLTO $x \approx 0,10$, $0,11$ e $0,12$ sinterizadas a 1250°C por 6h.

A caracterização da evolução da morfologia microestrutural e composicional dos corpos cerâmicos de LLTO estudados nessa tese são apresentadas em detalhes na seção 4.1.3. É importante chamar a atenção que a composição $x \approx 0,11$ apresenta comportamento um pouco diferente tanto na Figura 4.6 como na Figura 4.7. Como já mencionado acima, a composição e/ou quantidade da fase líquida para este teor de Li são distintas daquela formada pelos outros dois teores de Li.

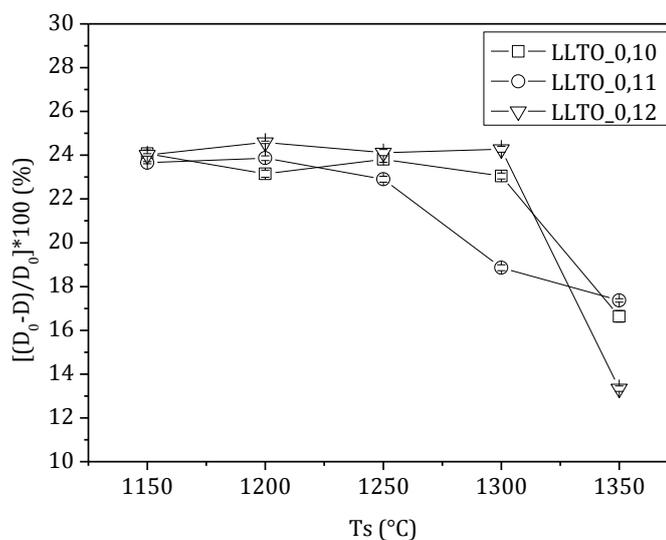


Figura 4.7 - Curva de retração diametral das amostras cerâmicas LLTO com $x \approx 0,10, 0,11, 0,12$ em função das temperaturas de sinterização em patamares de 6h. O diâmetro inicial de todos os corpos cerâmicos a verde era de 10 mm.

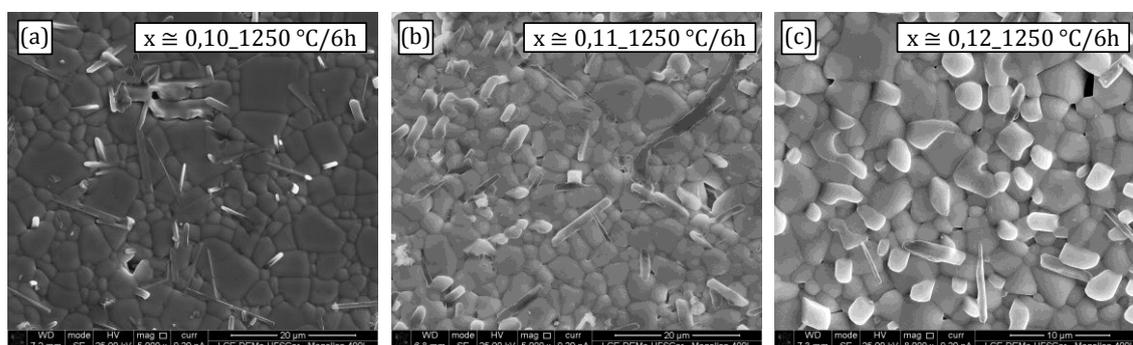


Figura 4.8 - Morfologia microestrutural de amostras LLTO $x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$ sinterizadas a 1250 °C por 6h.

Como conclusão, os resultados apresentados nesta seção mostram fortes indícios que o aumento de temperatura e/ou tempo de patamar de sinterização são altamente favoráveis para a formação de fase líquida em excesso e/ou com características distintas. Os resultados permitem supor que a obtenção de fase única para temperatura superior a 1150 °C não ocorre, limitando a temperatura de sinterização. Na seção 4.1.3, o desenvolvimento

microestrutural dessas cerâmicas será discutido e esta suposição será confirmada.

4.1.3 Evolução de fases e estrutura cristalina em função dos patamares de sinterização

Nesta seção são apresentados os difratogramas e as respectivas correlações dos parâmetros de rede das cerâmicas de LLTO, obtidas em função da concentração de Lítio, das temperaturas sinterização e de seus respectivos tempos de patamar. Os parâmetros de rede foram obtidos baseados no método de refinamento de estrutura do tipo Rietveld (seção 3.2.1). Foi possível observar a presença de fases secundárias nos difratogramas para algumas condições de sinterização. A Figura 4.9 e a Figura 4.10 apresentam os difratogramas de raios X das amostras cerâmicas sinterizados em função da concentração de Li, do tempo e da temperatura de patamar de sinterização, 2 e 6 horas, respectivamente.

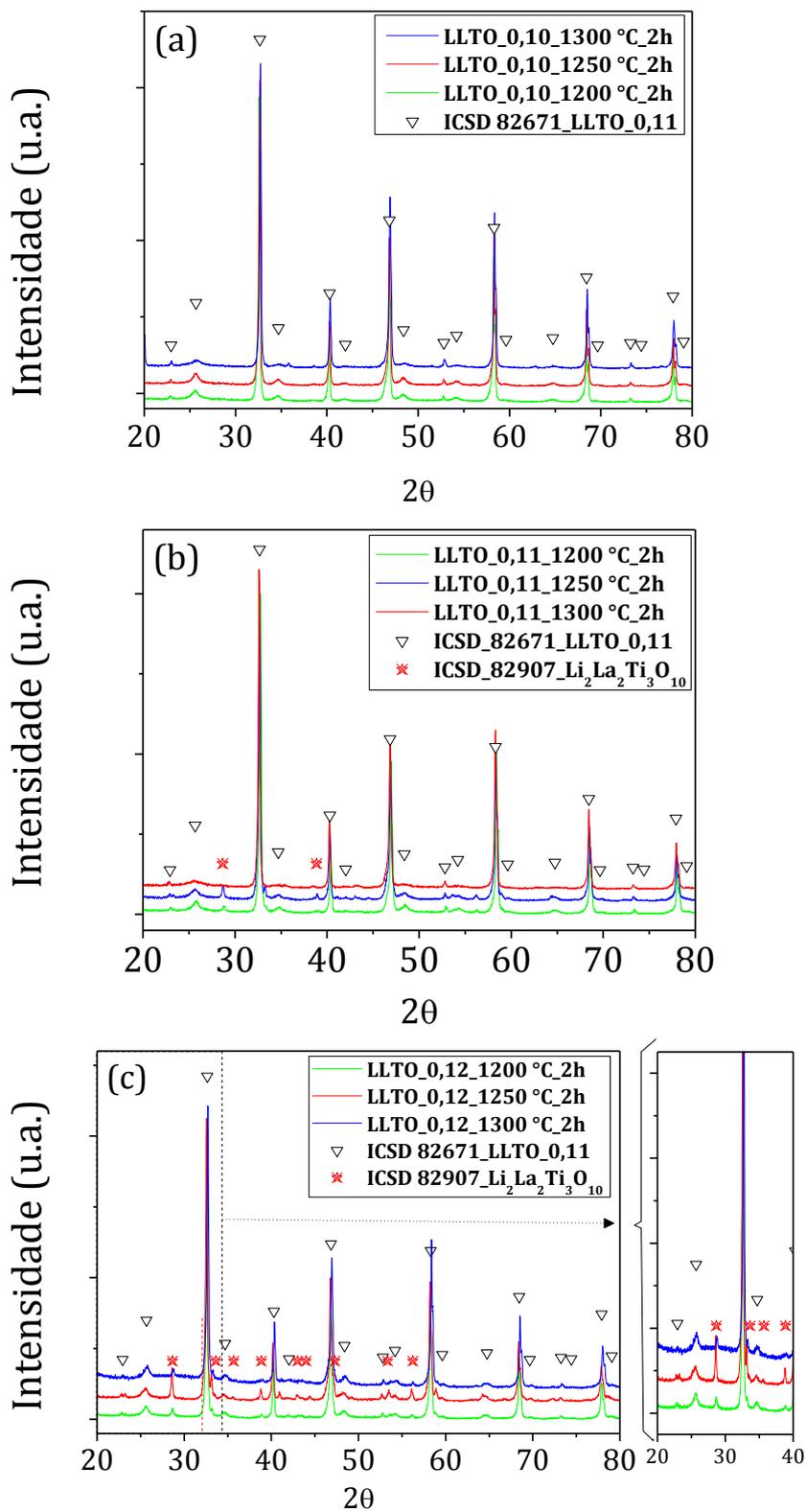


Figura 4.9 - Difratoogramas de raios X de amostras cerâmicas de LLTO sinterizadas em 1200, 1250 e 1300 °C por 2h com (a) $x \approx 0,10$, (b) $x \approx 0,11$, (c) $x \approx 0,12$.

Na Figura 4.9 é observado a ausência de fase secundária apenas na composição LLTO_0,10, Figura 4.9 (a), independente da temperatura de sinterização. Na Figura 4.9 (b) e (c), LLTO_0,11 e 0,12, respectivamente, ambas amostras também sinterizados a 1200, 1250 e 1300 °C por 2h, é possível observar a presença de picos de uma fase secundária a qual foi identificada como sendo a fase $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (ICSD – 82907). Trata-se de uma fase tetragonal e grupo espacial $I4/mmm$, classificada como sendo do tipo “perovskita disposta em camadas”, conforme apresentada por Toda et al. [103]. Esta fase possui maiores dimensões de célula unitária $a = b = (3,84116 \pm 10^{-5})$ Å e $c = (26,560 \pm 10^{-3})$ Å, ou seja, uma estrutura extremamente aberta, que também favorece a difusão de íons Li^+ , porém de difícil obtenção via reação de estado sólido devido à alta volatilidade do Li_2CO_3 .

A Figura 4.10 ilustra os difratogramas de amostras com os vários teores de Li e sinterizadas entre 1150 e 1350°C por 6h. Para temperaturas de sinterização maiores que 1250°C para todos os teores de Li, além da fase principal, é possível verificar a presença de TiO_2 em sua fase Rutilo, indexado pelo padrão ICSD 39166, com estrutura cristalina tetragonal ($a = b = 4,5934$ Å e $c = 2,9575$ Å) e grupo espacial $P4_2/mnm$. Este resultado concorda com Lineva et al [104] quando investigou composições com excesso de Li, que não é o caso das composições usadas nesta tese. Observe que nesta tese, nas amostras sinterizadas com 2h de patamar foi identificada a fase $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ para $x = 0,11$ e $0,12$. Esta fase foi obtida pela primeira vez por reação no estado sólido a 1200°C por Toda et al [103]. Os autores mencionaram que ela é instável em alta temperatura, mas não especificaram o que é "alta". Portanto, é razoável supor que nas amostras sinterizadas com 6h de patamar esta fase possa ter se formado nas horas iniciais de sinterização e para tempos maiores ela tenha se decomposto, por exemplo: $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} = 3\text{TiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O}$. Esta suposição explica a presença de TiO_2 nos difratogramas e também a presença de La_2O_3 na amostra LLTO_0,12 sinterizada a 1300 e 1350°C, Figura 4.10 (c). Além do mais, Kirk et al. também relatam a identificação de $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ para amostras obtidas a partir de tratamentos térmicos realizados em aproximadamente 1100 °C [23].

Na literatura consultada, as principais fases secundárias encontradas na estrutura do LLTO, são principalmente o $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, e fases derivadas do sistema $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, por exemplo o $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, associando-se a ocorrência dessas fases secundárias ao tempo excessivo de patamar de sinterização [1; 17; 23; 105]. Pouco foi encontrado de substancial acerca da segregação de TiO_2 na forma de rutilo, a exceção de sua formação juntamente com $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, porém com o auxílio de aditivos de sinterização [17; 104]. Pode-se afirmar, no entanto que a presença de TiO_2 , estabilizado na matriz cerâmica juntamente com a fase principal de LLTO, não necessariamente implica em um efeito bloqueante a condutividade total de Li^+ do corpo cerâmico, uma vez que o TiO_2 também pode ser condutor de íons Li^+ [106; 107].

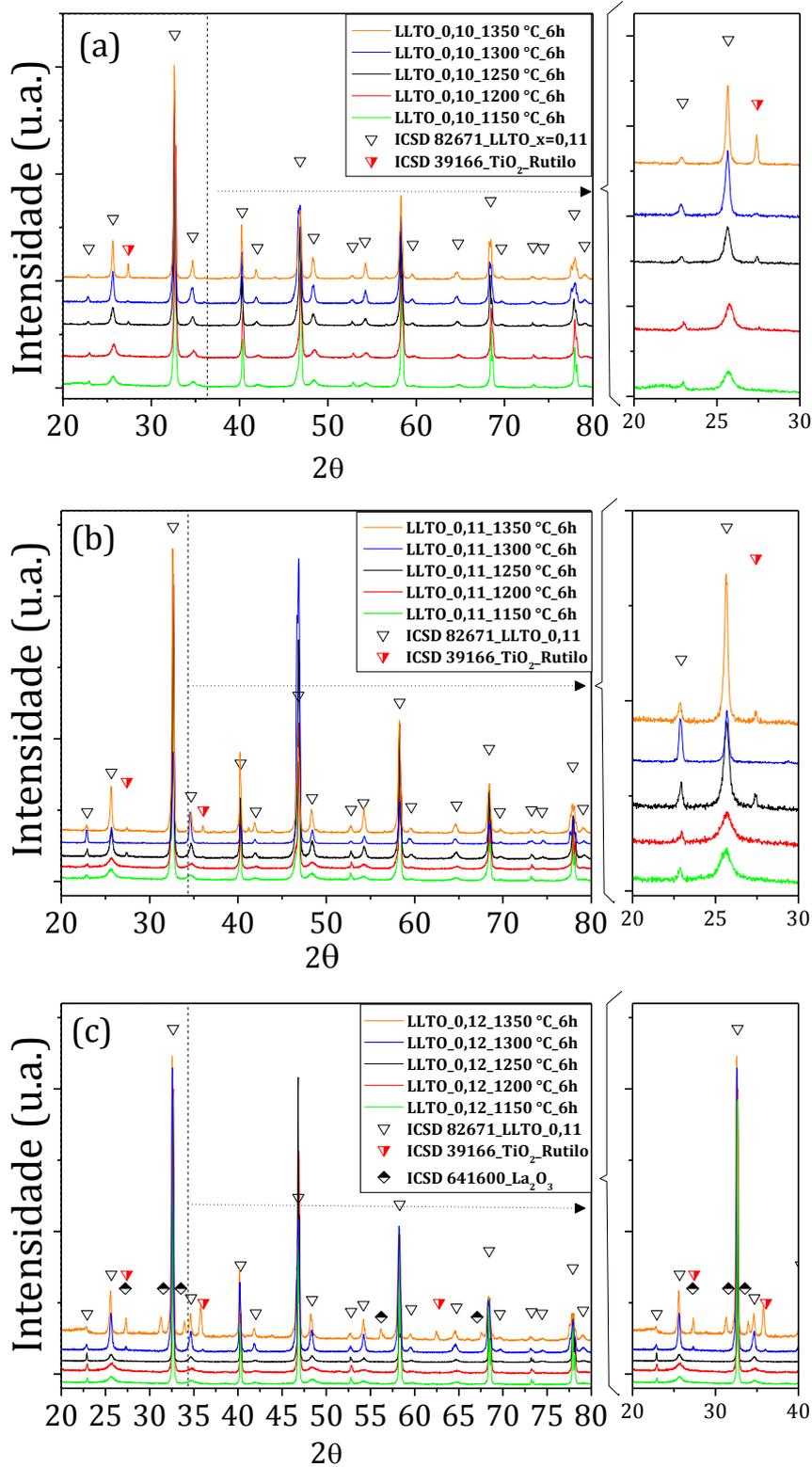


Figura 4.10 - Difratoigramas de raios X de amostras de LLTO sinterizadas de 1150 à 1350 °C por 6h com (a) $x \approx 0,10$, (b) $x \approx 0,11$ e (c) $x \approx 0,12$.

Os parâmetros de rede obtidos a partir do software *TOPAS - Academic* [89] estão apresentados, respectivamente, em função do tempo de duração dos patamares e das concentrações de lítio ($x \text{ Li}^+$), na Tabela 4.2, Tabela 4.3 e na Tabela 4.4.

Tabela 4.2 - Parâmetros de rede das amostras cerâmicas de LLTO_{0,10} sinterizadas por 2 e 6 h.

0,10 /2h			
T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
1200	$3,8704 \pm 4 \times 10^{-4}$	$3,8704 \pm 4 \times 10^{-4}$	$7,7684 \pm 1 \times 10^{-4}$
1250	$3,8713 \pm 1 \times 10^{-4}$	$3,8713 \pm 1 \times 10^{-4}$	$7,7496 \pm 6 \times 10^{-4}$
1300	$3,8732 \pm 1 \times 10^{-4}$	$3,8732 \pm 1 \times 10^{-4}$	$7,7557 \pm 5 \times 10^{-4}$
0,10 /6h			
1150	$3,8747 \pm 2 \times 10^{-4}$	$3,8747 \pm 2 \times 10^{-4}$	$7,75201 \pm 6 \times 10^{-4}$
1200	$3,8768 \pm 1 \times 10^{-4}$	$3,8768 \pm 2 \times 10^{-4}$	$7,75194 \pm 5,2 \times 10^{-4}$
1250	$3,8759 \pm 2 \times 10^{-4}$	$3,8759 \pm 2 \times 10^{-4}$	$7,75977 \pm 6 \times 10^{-4}$
1300	$3,8752 \pm 2 \times 10^{-4}$	$3,8752 \pm 2 \times 10^{-4}$	$7,76965 \pm 6 \times 10^{-4}$
1350	$3,8761 \pm 2 \times 10^{-4}$	$3,8761 \pm 2 \times 10^{-4}$	$7,76643 \pm 6 \times 10^{-4}$

Tabela 4.3 - Parâmetros de rede das amostras cerâmicas de LLTO_{0,11} sinterizadas por 2 e 6 h.

0,11 /2h			
T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
1200	3,8717±2 x 10 ⁻⁴	3,8717±2 x 10 ⁻⁴	7,7498± 8 x 10 ⁻⁴
1250	3,8723±2 x 10 ⁻⁴	3,8723±2 x 10 ⁻⁴	7,7471 ±9 x 10 ⁻⁴
1300	3,8721±1 x 10 ⁻⁴	3,8721±1 x 10 ⁻⁴	7,7578 ±6 x 10 ⁻⁴
0,11 /6h			
1150	3,8775±1 x 10 ⁻⁴	3,8775±1 x 10 ⁻⁴	7,7443±4 x 10 ⁻⁴
1200	3,8756±1 x 10 ⁻⁴	3,8756±1 x 10 ⁻⁴	7,7484±5 x 10 ⁻⁴
1250	3,8774±2 x 10 ⁻⁴	3,8774±2 x 10 ⁻⁴	7,7423±7 x 10 ⁻⁴
1300	3,8733±3 x 10 ⁻⁴	3,8733±3 x 10 ⁻⁴	7,777±1 x 10 ⁻³
1350	3,8763±2 x 10 ⁻⁴	3,8763±2 x 10 ⁻⁴	7,7533±9 x 10 ⁻⁴

Tabela 4.4 - Parâmetros de rede das amostras cerâmicas de LLTO_{0,12} sinterizadas por 2 e 6 h.

0,12 /2h			
T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
1200	3,8742 ± 2 x 10 ⁻⁴	3,8742 ± 2 x 10 ⁻⁴	7,7533 ± 8 x 10 ⁻⁴
1250	3,8744 ± 3 x 10 ⁻⁴	3,8744 ± 3 x 10 ⁻⁴	7,753± 1 x 10 ⁻³
1300	3,8707 ± 2 x 10 ⁻⁴	3,8707 ± 2 x 10 ⁻⁴	7,7475 ± 8 x 10 ⁻⁴
0,12 /6h			
1150	3,8748±1 x 10 ⁻⁴	3,8748±1 x 10 ⁻⁴	7,7527±4 x 10 ⁻⁴
1200	3,8783±3 x 10 ⁻⁴	3,8783±3 x 10 ⁻⁴	7,736±1 x 10 ⁻⁴
1250	3,875±1 x 10 ⁻³	3,875±1 x 10 ⁻³	7,754±3 x 10 ⁻³
1300	3,8703±2 x 10 ⁻⁴	3,8703±2 x 10 ⁻⁴	7,7795±6 x 10 ⁻⁴
1350	3,8750±2 x 10 ⁻⁴	3,8750±2 x 10 ⁻⁴	7,7618±6 x 10 ⁻⁴

A Figura 4.11 e a Figura 4.12 apresentam os gráficos da razão c/a , em função da temperatura de sinterização e em função do teor de Li para amostras sinterizadas por 2 horas.

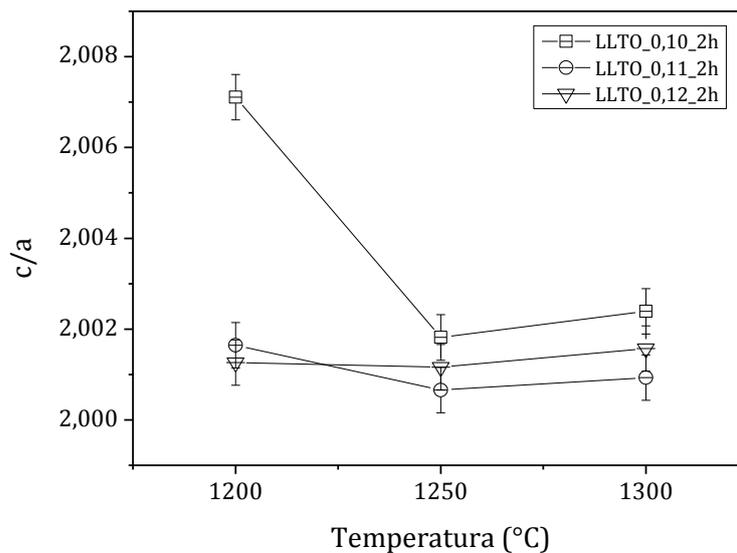


Figura 4.11 - Razão de parâmetros de rede c/a em função das temperaturas de sinterização das amostras cerâmicas sinterizadas por 2h.

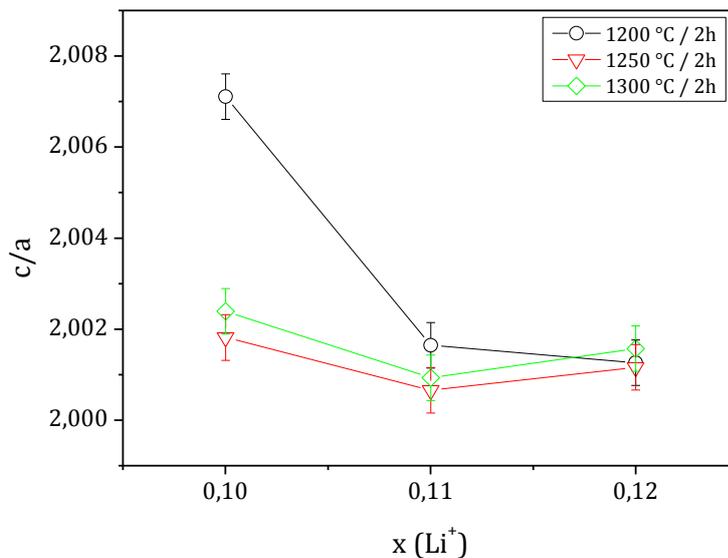


Figura 4.12 - Razão de parâmetros de rede c/a em função do teor de Li^+ das amostras das amostras cerâmicas sinterizadas por 2h à 1200, 1250 e 1300 °C.

A Figura 4.11 evidencia que há uma diminuição abrupta da razão c/a apenas entre as amostras com $x \approx 0,10$ sinterizadas entre 1200 e 1250 °C pouco se alterando entre 1250 e 1300 °C, havendo pouca alteração para as amostras com $x \approx 0,11$ e 0,12. Em seguida, a Figura 4.12, ilustra curvas com perfis muito semelhantes aos da Figura 4.11, ou seja, também uma diminuição de c/a entre as amostras com $x \approx 0,11$ e 0,10 sinterizadas à 1200 °C por 2 horas. Tais comportamentos indicam que os parâmetros de rede da fase principal de LLTO, alcançam valores estáveis para cerâmicas sinterizadas entre 1200 e 1250 °C para $x \approx 0,11$ e 0,12. Portanto, combinando-se esses resultados com os apresentados na Figura 4.4, pode-se supor que o melhor corpo de prova cerâmico de LLTO obtido em patamares de 2 horas, foi o com $x \approx 0,11$ e temperatura de 1200 °C. Tais resultados combinam uma rede cristalina mais estável com o mais elevado nível de densificação alcançado nesse trabalho.

A Figura 4.13 mostra razão c/a , em função da temperatura de sinterização para as amostras sinterizadas por 6 horas.

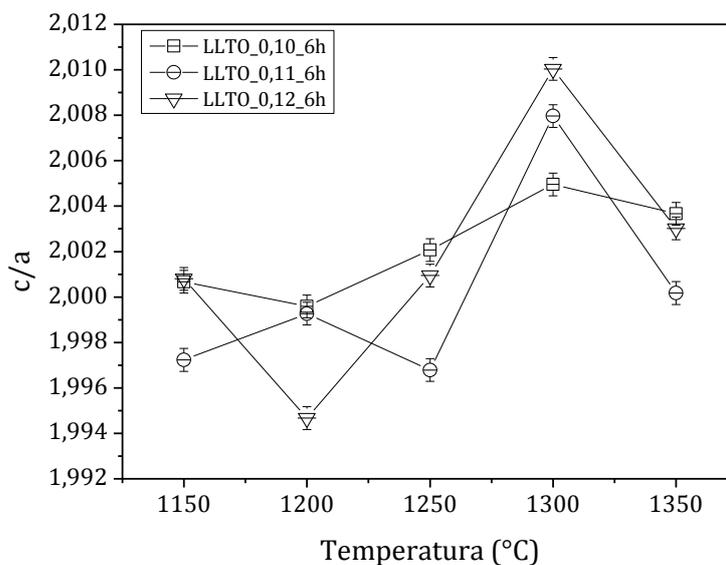


Figura 4.13 - Razão de parâmetros de rede c/a em função das temperaturas de sinterização das amostras cerâmicas sinterizadas por 6h.

Claramente se observa que a evolução dos parâmetros de rede em função da temperatura de sinterização das amostras com patamares de 6 horas não apresenta um perfil parecido com os das amostras de patamares de 2 horas. Entretanto, através dos difratogramas exibidos nas Figura 4.10 (a), (b) e (c) há a constatação de que a formação das fases de LLTO ($x \approx 0,10$, $0,11$ e $0,12$) está consolidada, decorrendo em aumento de frações de fases secundárias de TiO_2 e La_2O_3 (no caso de $x \approx 0,12$ à $1350\text{ °C} / 6h$). Avaliando-se os difratogramas da Figura 4.9 e da Figura 4.10 com as informações da Figura 4.13 é possível inferir que as reações de síntese do LLTO ocorrem de forma completa, em patamares de sinterização da ordem de 6 horas. Uma vez que, na Figura 4.9, é possível verificar a presença de uma fase secundária intermediária ($Li_2La_2Ti_3O_{10}$) enquanto que na Figura 4.10, há o aumento do pico de TiO_2 para temperaturas acima de 1200 °C . A dinâmica dos valores de c/a em função da temperatura de sinterização precisa, portanto, ser melhor investigada para tempos de patamares superiores a 2 horas. Tal estudo, até o presente momento, não foi encontrado na literatura, principalmente no que

concerne à associação dos parâmetros processamento e microestruturais com as propriedades elétricas do LLTO, o que será apresentado na seção 4.1.5.

4.1.4 Aspectos morfológicos e composicionais das microestruturas cerâmicas de LLTO

Nessa seção são apresentadas análises das micrografias obtidas por MEV das microestruturas dos corpos sinterizados. A ordem de apresentação das micrografias segue de acordo com a concentração de lítio ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) e o tempo de sinterização (2 e 6 horas). A contagem dos tamanhos de grão foi realizada através do método do diâmetro de Feret [92] e, juntamente com os tamanhos médios, dispostas nos respectivos histogramas de tamanhos de grãos.

4.1.4.1 Microestruturas de amostras sinterizadas com 2 horas de patamar

A seguir são apresentados os resultados da caracterização microestrutural realizada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise estatística de distribuição e tamanho médio de grãos das cerâmicas sinterizadas em patamares de 2 horas a 1200, 1250 e 1300°C. A Figura 4.14, a Figura 4.15 e a Figura 4.16 apresentam as micrografias obtidas em superfícies polidas e atacadas termicamente das composições LLTO_0,10, LLTO_0,11 e LLTO_0,12, respectivamente.

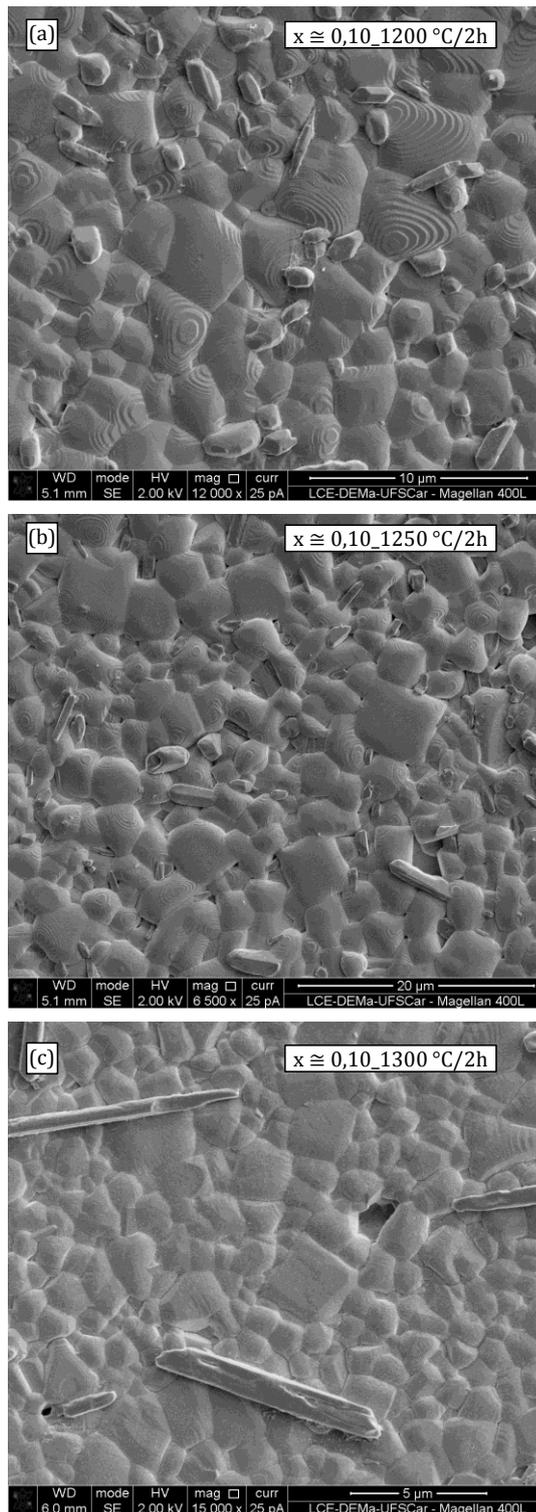


Figura 4.14 - Morfologia das microestruturas de amostras **LLTO_0,10** sinterizadas em diferentes temperaturas por **2 horas**, polidas e atacadas termicamente: (a) 1200°C / 2h; (b) 1250°C / 2h e (c) 1300°C / 2h.

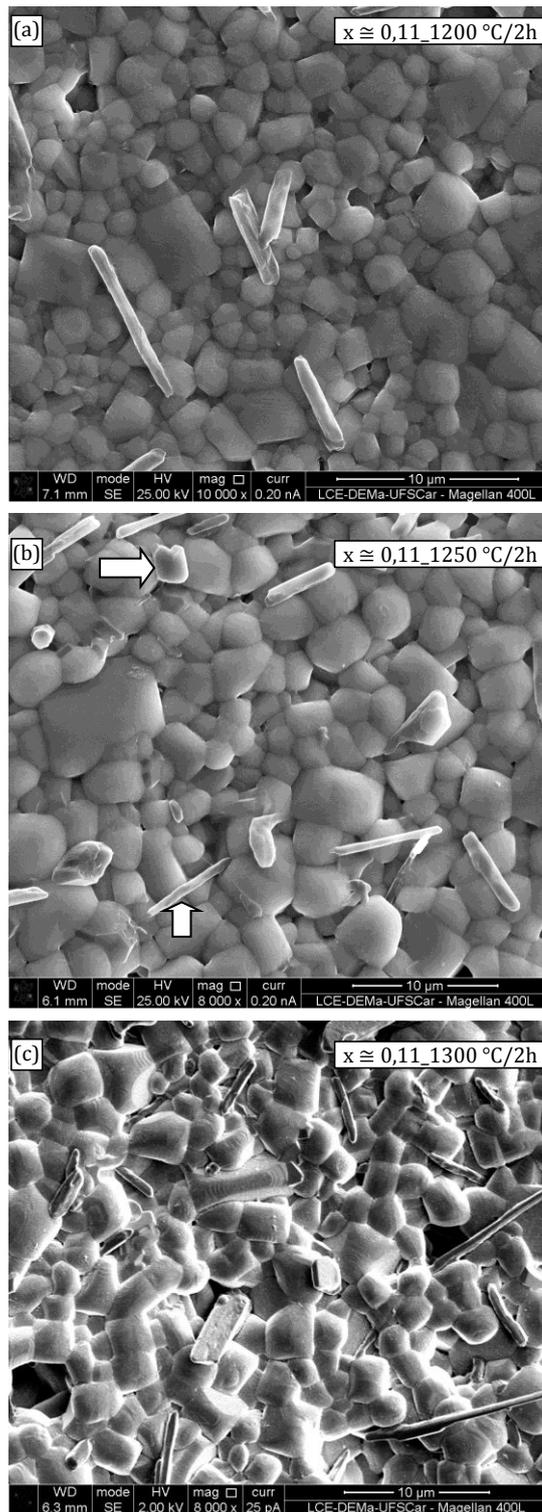


Figura 4.15 - Morfologia das microestruturas de amostras LLTO_{0,11} sinterizadas em diferentes temperaturas por 2 horas, polidas e atacadas termicamente: (a) 1200°C / 2h ; (b) 1250°C / 2h e (c) 1300°C / 2h.

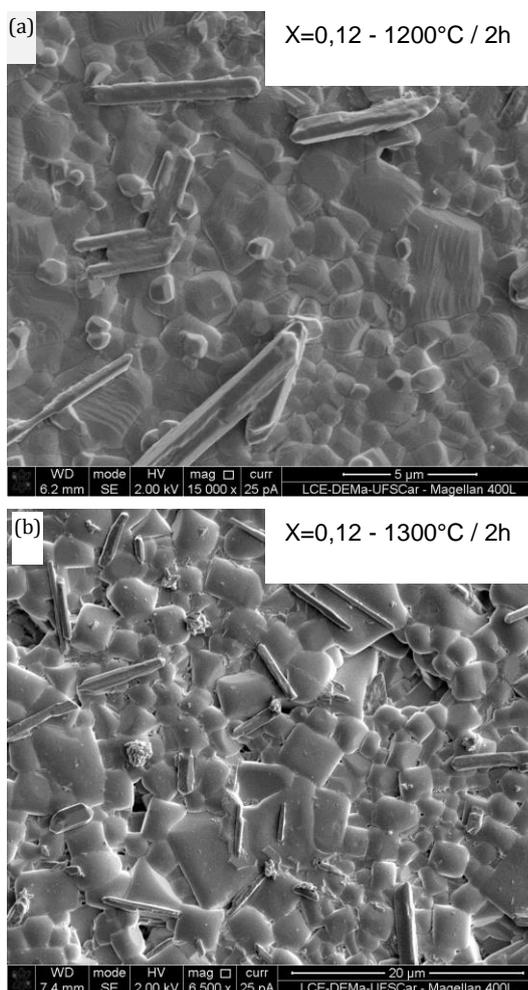


Figura 4.16 - Morfologia das microestruturas de amostras LLTO_0,12 sinterizadas em diferentes temperaturas por 2 horas, polidas e atacadas termicamente: (a) 1200°C / 2h ; (b) 1300°C / 2h.

A cerâmica LLTO_0,10, Figura 4.14 (a), sinterizada a 1200°C apresenta microestrutura rigorosamente densa e já apresenta fase secundária na sua maioria arredondada, indicativo de ter sido proveniente de fase líquida apesar da literatura mencionar que para x variando entre 0,10 e 0,12 a fase líquida começa a ocorrer a partir de temperaturas superiores 1250°C [17]. Após sinterização a 1250°C e 1300°C não são observadas modificações significativas em relação à amostra sinterizada a 1200°C. Importante destacar

que na difração de raios X as fases secundárias não foram detectadas provavelmente devido à baixa quantidade.

A microestrutura da cerâmica LLTO_0,11, Figura 4.15 (a), sinterizada a 1200°C apresenta segunda fase na forma acicular. A difração de raios X detectou nesta amostra a presença da fase $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, Figura 4.9. Após sinterização a 1250°C foram detectadas duas fases secundárias por MEV com morfologias distintas, acicular e arredondada, indicadas por seta na Figura 4.15 (b). A amostra sinterizada a 1300°C apresenta as fases secundárias e também aparenta conter fase líquida congelada, o que torna os contornos de grão não tão nítidos como nas duas temperaturas inferiores de sinterização.

A microestrutura da cerâmica LLTO_0,12, Figura 4.16, sinterizada a 1200°C é razoavelmente densa e apresenta as fases secundárias. A matriz tem aparência de conter fase líquida congelada que torna os contornos de grão não tão nítidos como observado na LLTO_0,11 sinterizada a 1300°C. Este efeito se torna mais intenso na amostra LLTO_0,12 sinterizada a 1300°C indicando que a quantidade de fase líquida depende do teor de Li^+ .

Importante destacar que a avaliação do teor de fase líquida formada e quais são todas as fases secundárias que se formam em altas temperaturas ainda é motivo de controvérsia na literatura, conforme discutido na seção anterior [1; 17; 23; 24].

A Figura 4.17, Figura 4.18 e Figura 4.19 mostram os histogramas de distribuição dos tamanhos médios de grão da matriz dessas cerâmicas, isto é, da fase LLTO.

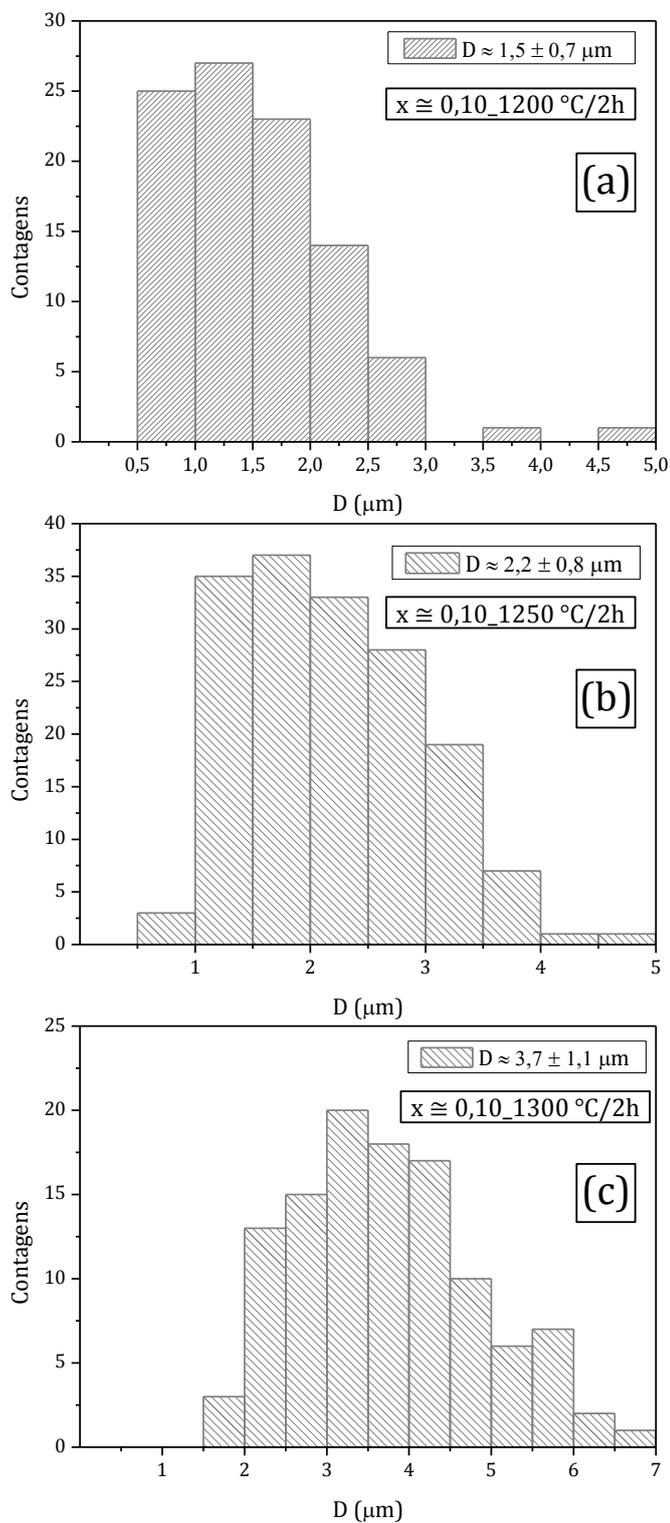


Figura 4.17 - Histogramas da distribuição de tamanhos de grãos para as amostras de LLTO_{0,10} sinterizadas nos patamares de (a) 1200 °C / 2h, (b) 1250 °C / 2 h, (c) 1300 °C / 2 h.

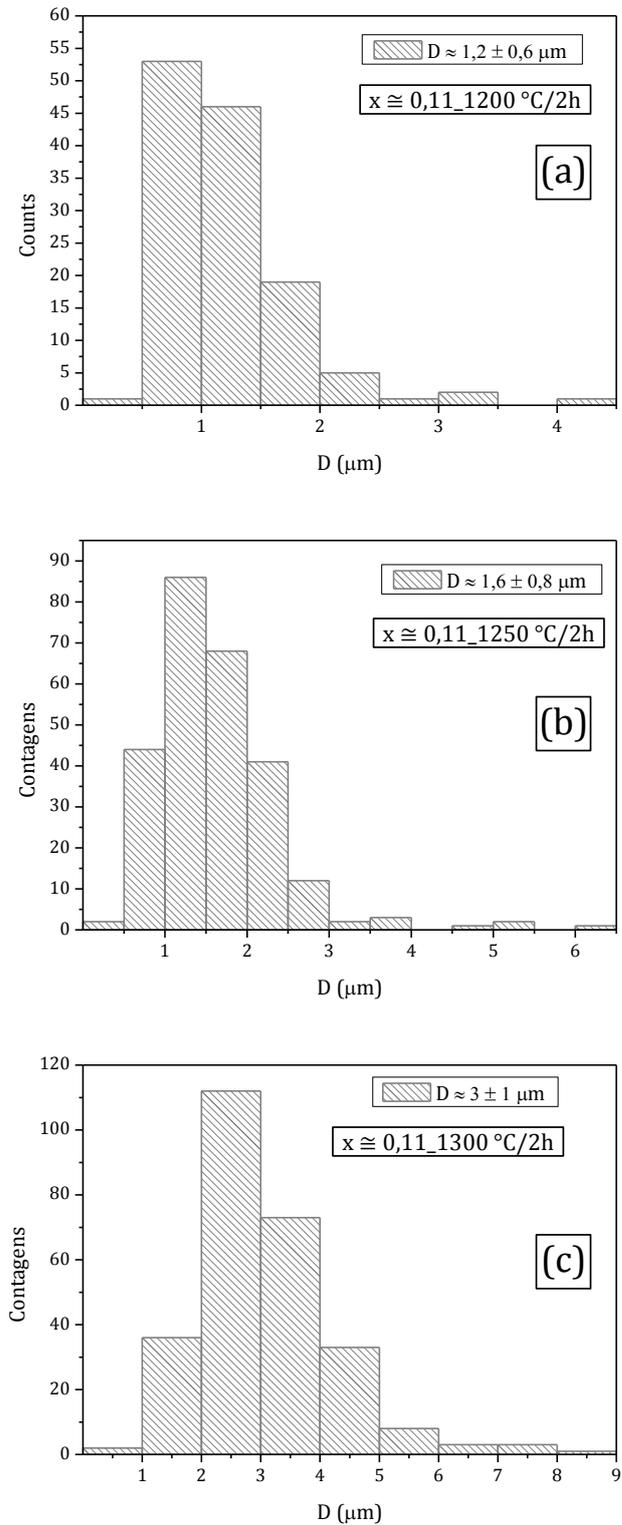


Figura 4.18 - Histogramas da distribuição de tamanhos de grãos para as amostras de LLTO_{0,11} sinterizadas nos patamares de (a) 1200 °C / 2h, (b) 1250 °C / 2 h, (c) 1300 °C / 2 h.

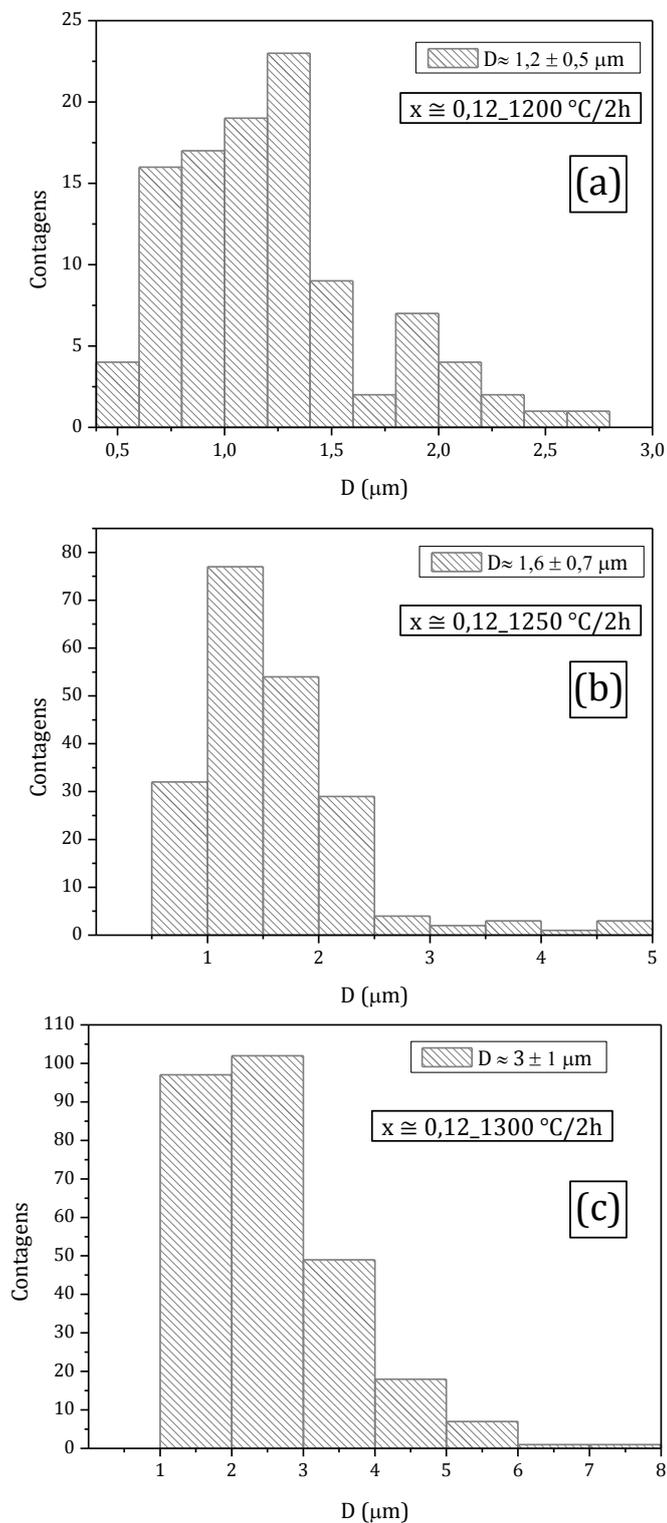


Figura 4.19 - Histogramas da distribuição de tamanhos de grãos para as amostras de LLTO_{0,12} sinterizadas nos patamares de (a) 1200 °C / 2h, (b) 1250 °C / 2 h, (c) 1300 °C / 2h.

A distribuição dos tamanhos médios de grãos para as cerâmicas sinterizadas em patamares de 2 horas apresentam distribuições aproximadamente homogêneas e mostram um aumento do valor médio do tamanho de grão, em função do aumento da temperatura.

4.1.4.2 Microestruturas e análise composicional de amostras sinterizadas com 6 horas de patamar

Nesta seção são apresentados os resultados da caracterização microestrutural realizada via microscopia eletrônica de varredura (MEV), composicional qualitativa, com o emprego de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia no modo mapeamento (EDS/Map) e a análise de tamanho médio de grãos. É importante salientar, que as imagens obtidas por EDS/Map não foram obtidas nas mesmas microrregiões das amostras em que foram adquiridas as micrografias. No entanto, em todos os casos tomou-se o cuidado de se salientar as peculiaridades microestruturais identificadas em cada cerâmica.

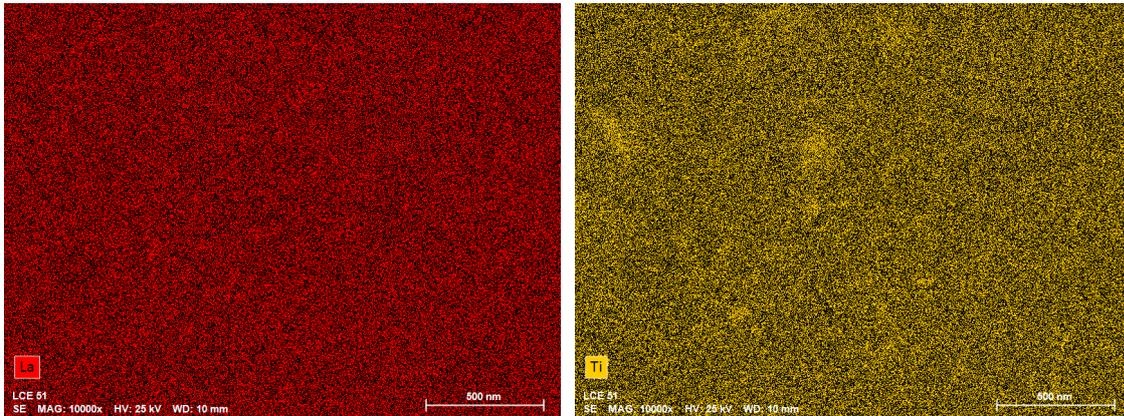
Na Figura 4.20 são mostradas as micrografias dos corpos de prova sinterizados em patamares de 6 horas, a 1150, 1200, 1250 °C com $x \approx 0,10$. A amostra sinterizada a 1150°C apresenta microestrutura rigorosamente densa e alguns grãos com crescimento anômalo tendendo à morfologia quadrada/retangular o que se manteve na amostra sinterizada a 1200°C. Por outro lado, a amostra sinterizada a 1250°C apresentou grande quantidade de fases secundárias sendo uma com morfologia acicular, outra arredondada e mais branca que a matriz, e uma outra destacada por círculo que aparenta ser proveniente de fase líquida.

Na Figura 4.21 são mostrados os mapeamentos em EDS dos elementos La e Ti relativos às amostras apresentadas na Figura 4.19. É observada uma distribuição heterogênea para os mapas de Ti^{4+} concordando assim com a evidência fornecida pela difração de raios X (Figura 4.10) que detectou a presença de rutilo.

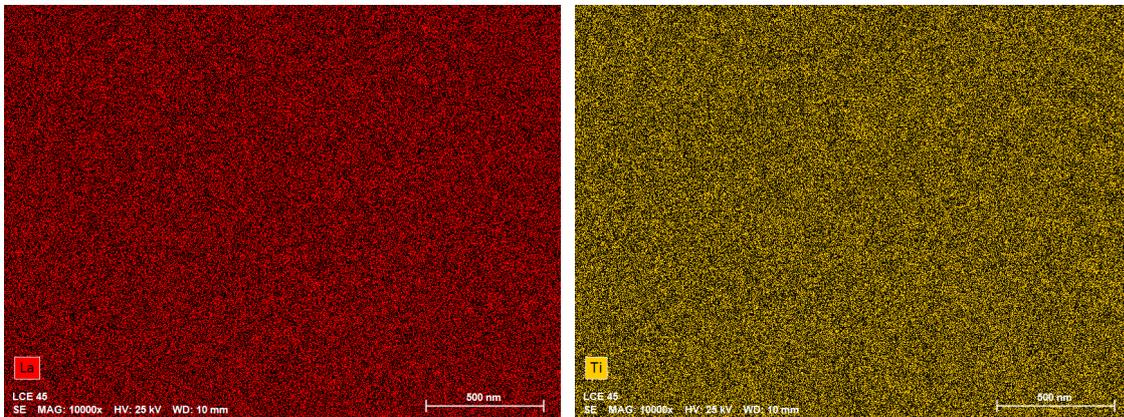


Figura 4.20 - Morfologia das microestruturas obtidas em superfícies polidas e atacadas termicamente de amostras LLTO_{0,10} sinterizadas em diferentes temperaturas por 6h, sendo: (a) 1150°C / 6h (b) 1200°C / 6h e (c) 1250°C / 6h.

(a) $x \cong 0,10_{1150} \text{ } ^\circ\text{C}/6\text{h}$



(b) $x \cong 0,10_{1200} \text{ } ^\circ\text{C}/6\text{h}$



(c) $x \cong 0,10_{1250} \text{ } ^\circ\text{C}/6\text{h}$

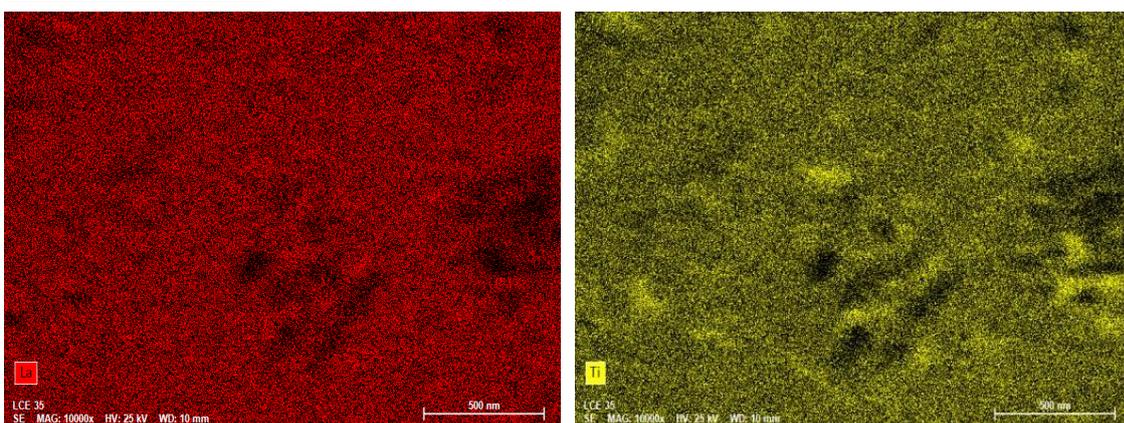


Figura 4.21 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho), Ti (Dourado) para as amostras de LLTO_0,10, sinterizadas em (a) 1150, (b) 1200 e (c) 1250 °C por 6h.

Os histogramas de distribuição do tamanho médio de grãos da matriz para essas amostras são apresentados na Figura 4.22. Observa-se que os corpos de prova sinterizados em 1150, 1200 e 1250 °C por 6 horas apresentam uma distribuição unimodal. Porém, nota-se a ocorrência de contagens de valores de tamanhos de grão com dimensões muito maiores que os respectivos valores médios que correspondem aos grãos que crescem anormalmente atingindo a forma quadrada/retangular [108].

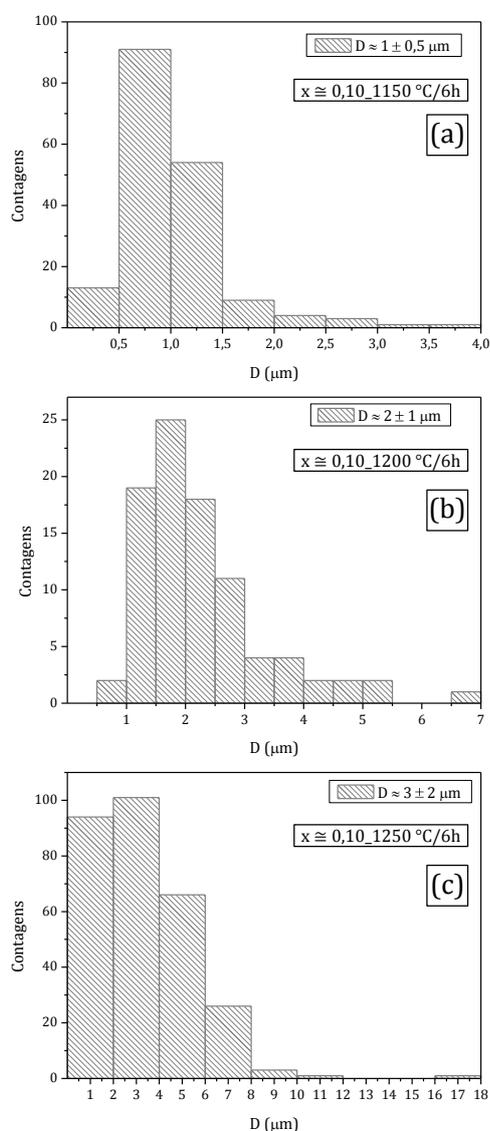


Figura 4.22 - Histogramas da distribuição de tamanhos de grãos da matriz para as amostras de LLTO_{0,10} sinterizadas nos patamares de (a) 1150 °C / 6h, (b) 1200 °C / 6 h, (c) 1250 °C / 6 h.

A Figura 4.23 ilustra as micrografias do LLTO_{0,10} sinterizado à 1300 °C por 6 horas e a Figura 4.24 mostra o EDS / Map para La e Ti. A microestrutura apresenta sinais de super queima, o que é compatível com a queda acentuada de densidade mostra da Figura 4.6, e a presença de pelo o menos duas fases secundárias bastante intensas. A análise EDS revela que uma das fases é rica em Ti em relação à matriz.

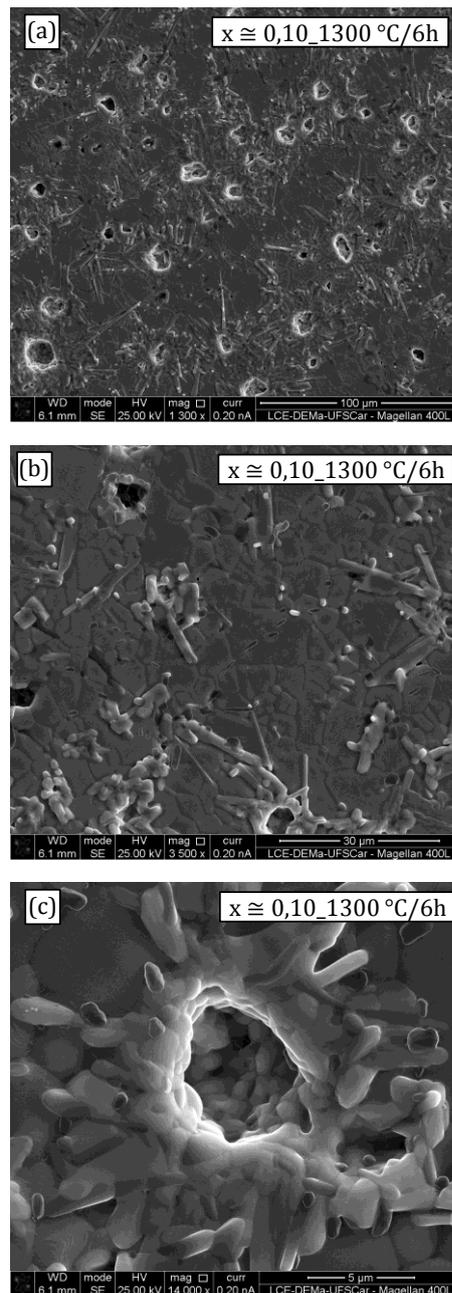


Figura 4.23 - Morfologia das microestruturas da superfície polida e atacada termicamente, de amostra LLTO_{0,10} sinterizada a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6h.

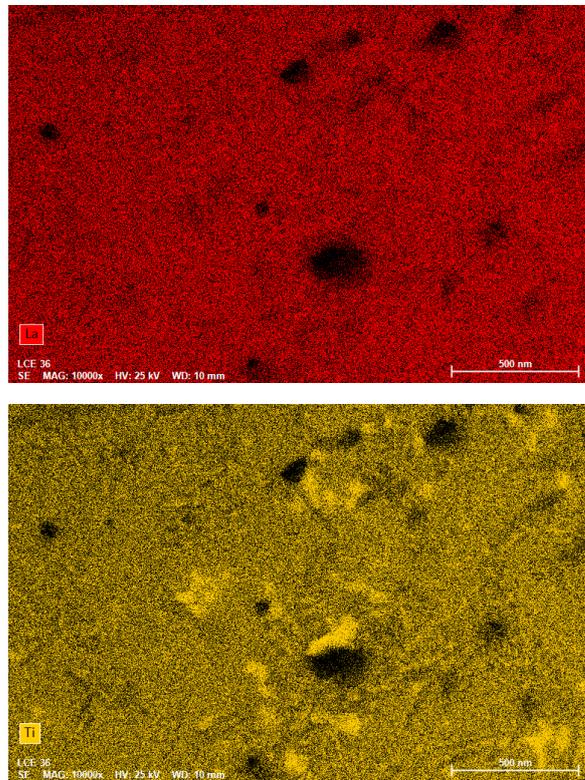
$x \cong 0,10_{1300} \text{ } ^\circ\text{C}/6\text{h}$ 

Figura 4.24 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) , Ti (Dourado) para as amostras de LLTO_0,10, sinterizada a 1300°C por 6h.

A

Figura 4.25 ilustra o histograma de distribuição de tamanho de grão sendo esta unimodal. Assim como no caso da cerâmica de LLTO_0,10 sinterizada a 1250 °C/ 6h, Figura 4.20 (c), a cerâmica sinterizada a 1300 °C /6h também apresenta crescimento anômalo de grão, com contagens de tamanhos de 12 até 28 μm . São valores no mínimo 2 vezes maiores que o tamanho médio de grão que é de aproximadamente $(6 \pm 3) \mu\text{m}$.

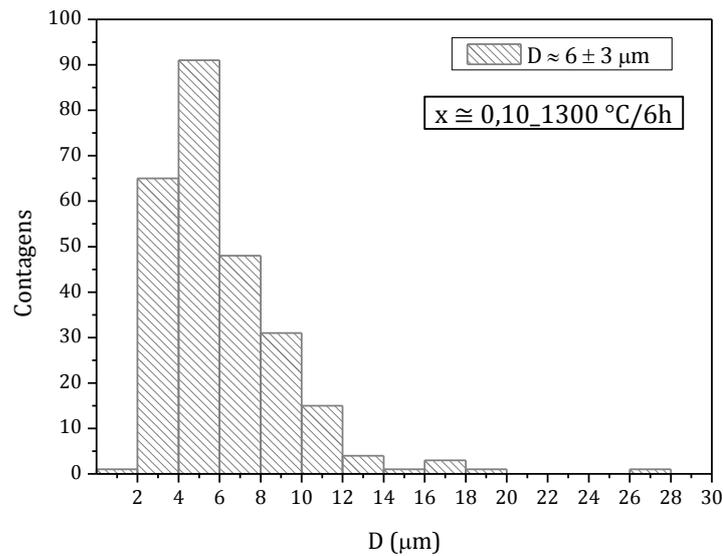


Figura 4.25 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_0,10 sinterizadas nos patamar de 1300 °C / 6h.

A Figura 4.26 ilustra a microestrutura e a Figura 4.27 mostra o EDS / Map da cerâmica LLTO_0,10 sinterizado a 1350 °C por 6 horas. A microestrutura, bastante heterogênea, mostra aspecto de super queima e grande quantidade de fase secundária rica em TiO_2 mostrada pelo EDS. As imagens (c) e (d) da Figura 4.26 mostram uma ampliação das regiões com fase secundária e da matriz, respectivamente. Interessante observar que esta amostra mostrou acentuada queda de densidade e expansão volumétrica devido à super queima.

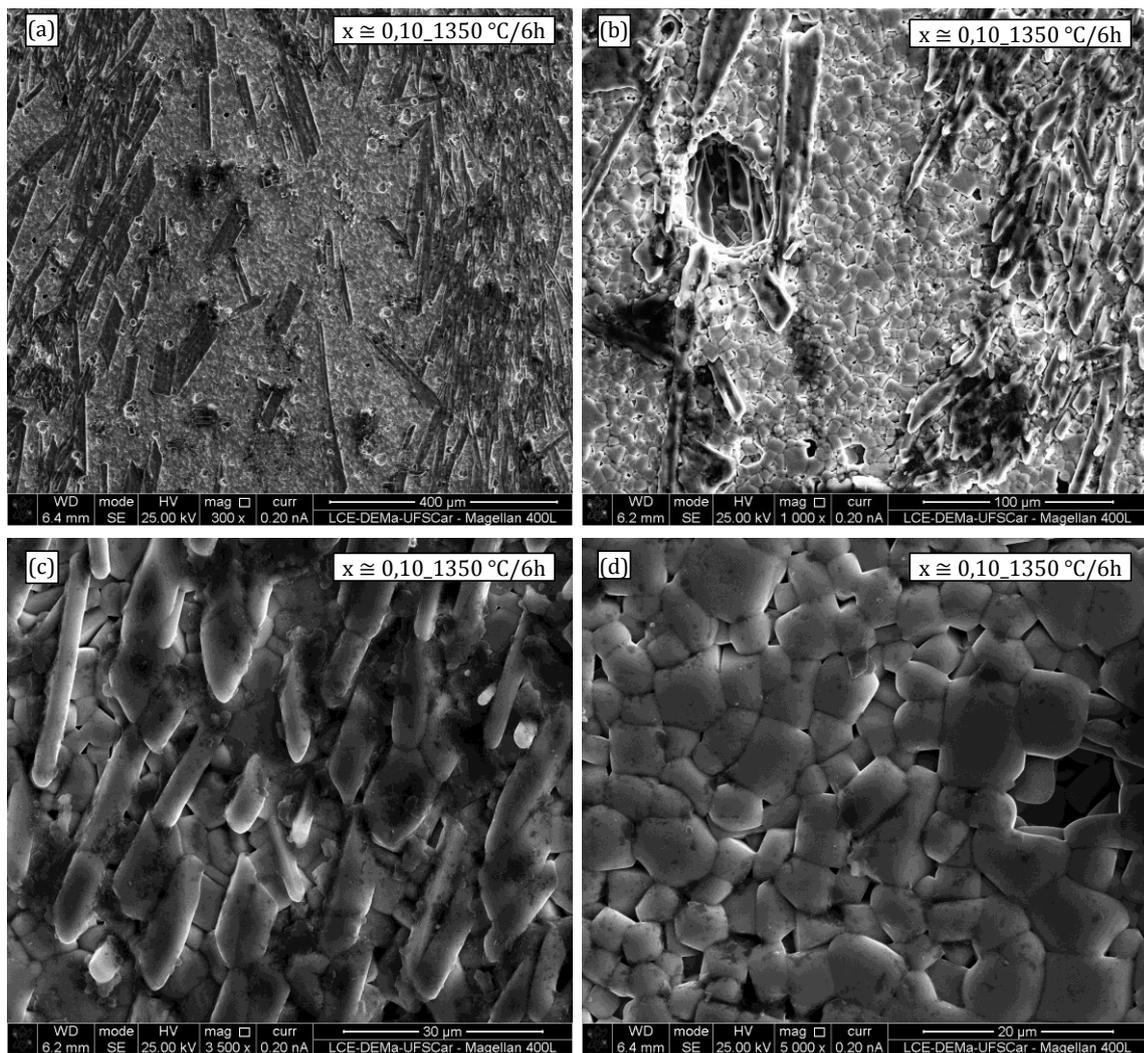


Figura 4.26 - Morfologia das microestruturas da superfície polida e atacada termicamente, de amostra LLTO_0,10 sinterizada a 1350°C por 6h.

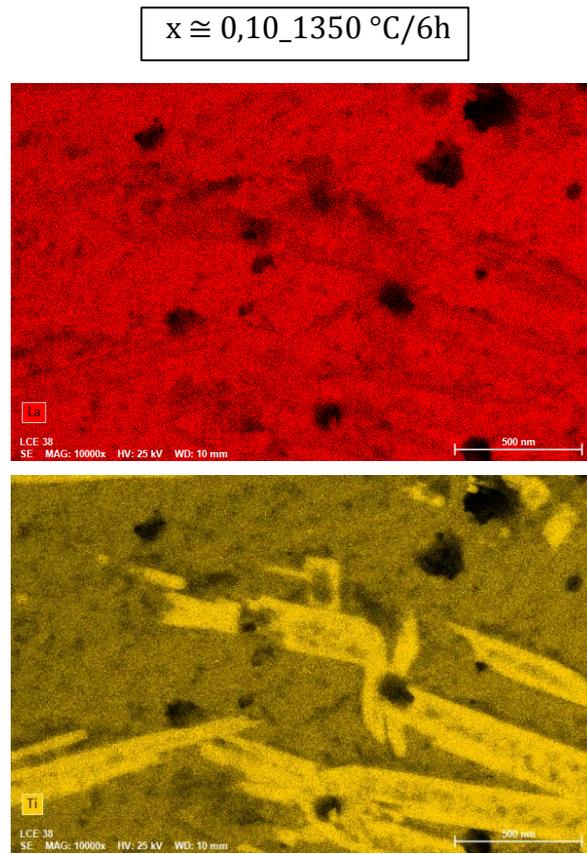


Figura 4.27 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) , Ti (Dourado) para as amostras de LLTO_{0,10}, sinterizada a 1350 °C por 6 h.

A Figura 4.28 mostra o histograma de distribuição de tamanho de grão do LLTO_{0,10} sinterizado a 1350 °C por 6 horas.

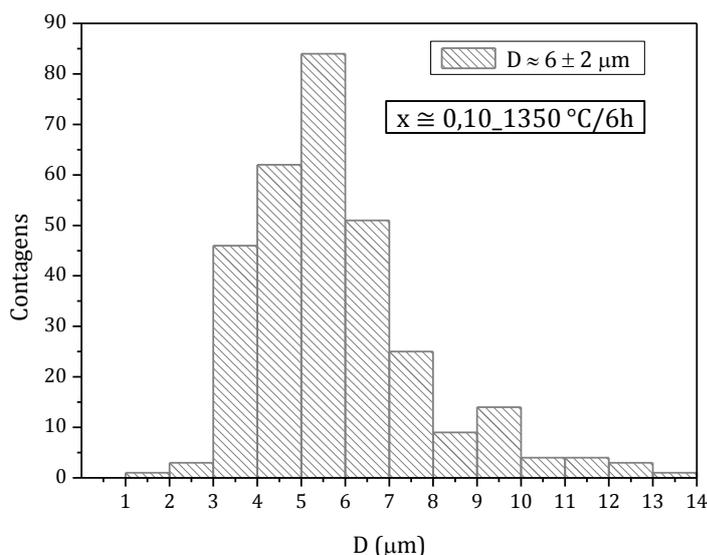


Figura 4.28 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_0,10 sinterizadas nos patamar de 1350 °C / 6h.

As composições LLTO_0,11 e LLTO_0,12 foram analisadas de maneira idêntica à LLTO_0,10 já mostrada acima. A Figura 4.29 mostra as microestruturas obtidas por MEV de amostras de LLTO_0,11 sinterizadas em 1150 e 1200 °C por 6 horas e a Figura 4.30 mostra o EDS / Map dos elementos La e Ti. Os histogramas de distribuição de tamanho de grão dessas amostras são mostrados na Figura 4.31. A distribuição de tamanhos de grãos é unimodal e com baixa contagem de grãos de tamanho muito acima do valor médio.

A amostra sinterizada à 1150°C apresenta fases secundárias com morfologia distintas em quantidades relativamente pequenas, Figura 4.29 (a). A microestrutura é densa e formada por grãos que, no limite de crescimento, isto é, lados retos, apresentam morfologia quadrada/retangular, Figura 4.29 (b). A amostra sinterizada à 1200°C já apresenta sinais de super queima, Figura 4.29 (c) e fases secundárias que podem ser visualizadas na Figura 4.29 (d). Interessante notar que na composição LLTO_0,10 a super queima foi observada apenas após sinterização a 1300°C indicando a influência do Li na fase líquida. Uma das fases secundárias da Figura 4.29 (d), marcada por círculos, aparenta originar de uma fase líquida devido a sua morfologia. A análise de EDS da amostra sinterizada a 1200°C mostra com clareza que uma

das fases secundárias é rica em Ti e deficiente em La, compare os círculos brancos na Figura 4.30 (b).

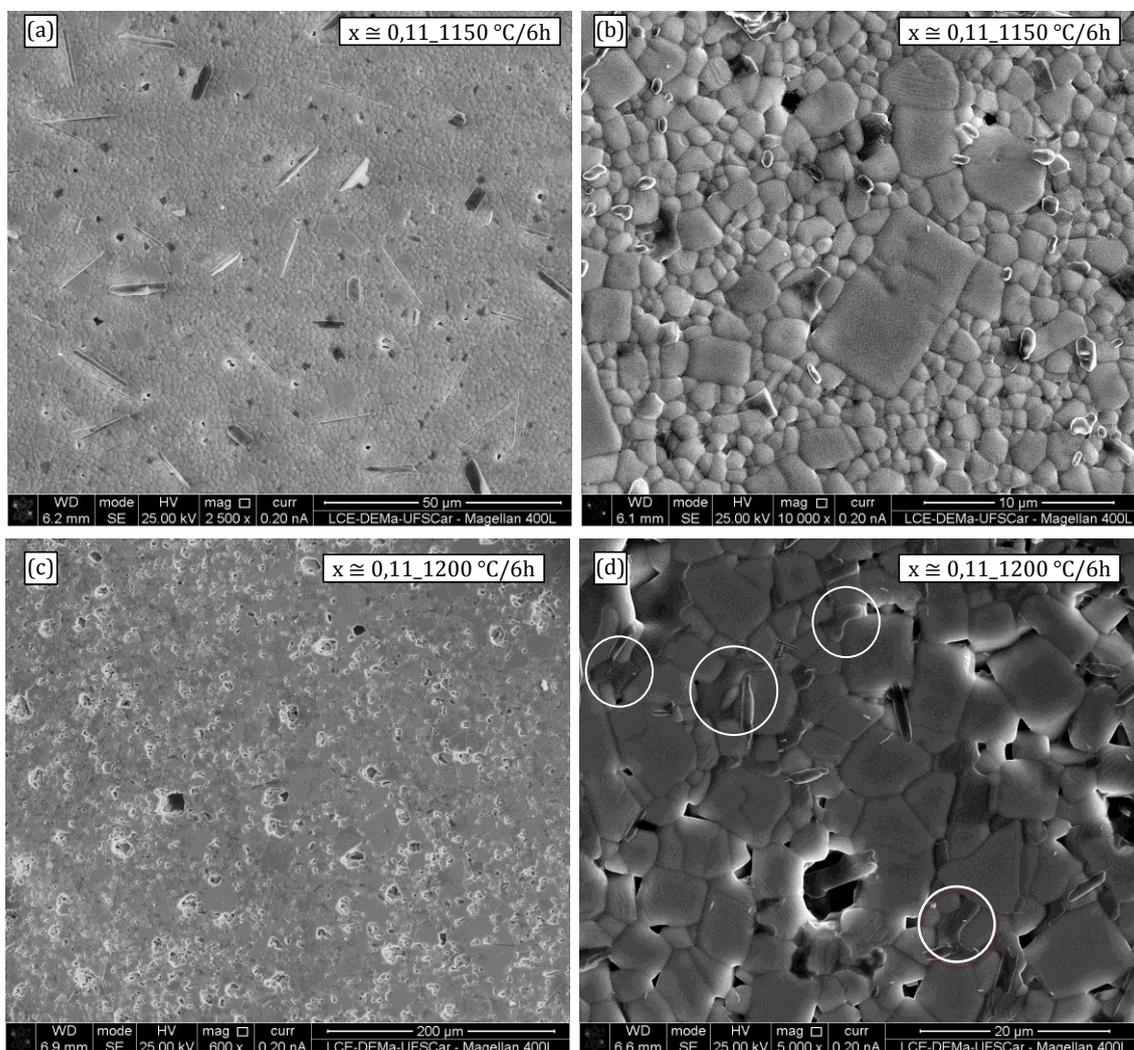


Figura 4.29 - Microestruturas, obtidas por MEV, de amostras LLTO_{0,11} sinterizadas, respectivamente, à 1150 e 1200°C por 6h, superfícies polidas e atacadas termicamente.

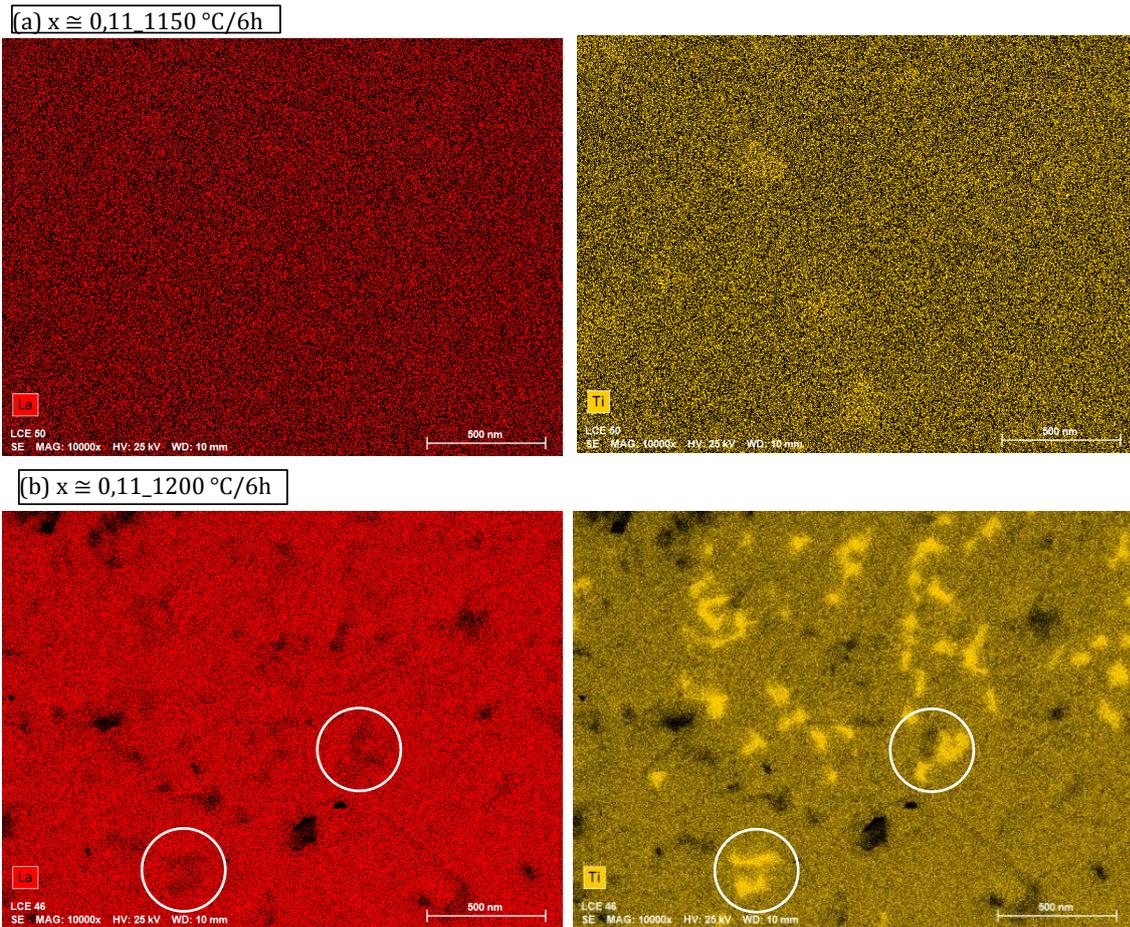


Figura 4.30 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) de amostras de LLTO_{0,11}, sinterizadas em (a) 1150°C e (b) 1200°C por 6 h.

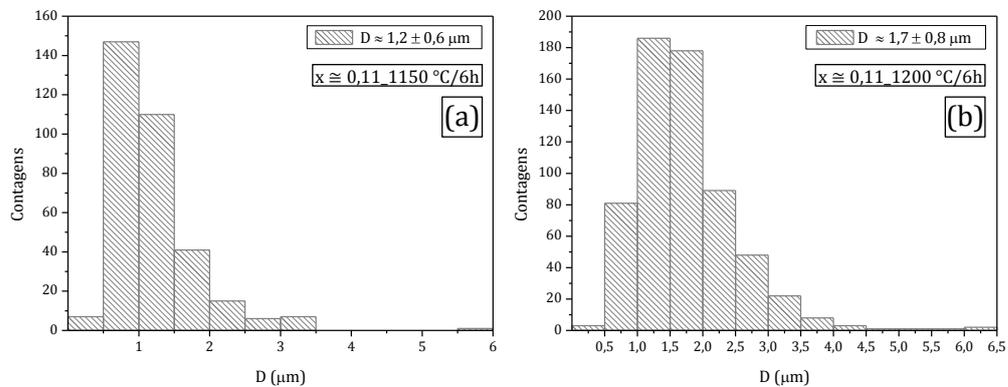


Figura 4.31 - Histogramas da distribuição de tamanhos de grãos para as amostras de LLTO_{0,11} sinterizadas nos patamares de (a) 1150 °C / 6h e (b) 1200 °C / 6 h.

A Figura 4.32 mostra a microestrutura da amostra LLTO_0,11 sinterizado a 1250 °C por 6h, a Figura 4.33 mostra o EDS / Map dos elementos Ti e La e a Figura 4.34 mostra o histograma de distribuição de tamanho de grão da matriz, que mostra que a distribuição de tamanho de grãos é unimodal e o crescimento anômalo de grãos não é acentuado. A microestrutura apresenta sinais de super queima e grande quantidade de fases secundárias de morfologia distintas. A análise de EDS mostra que uma fase secundária é rica em Ti. Nesta temperatura já ocorreu queda de densidade e a amostra apresenta pequena expansão como mostrado na Figura 4.6 e na Figura 4.7.

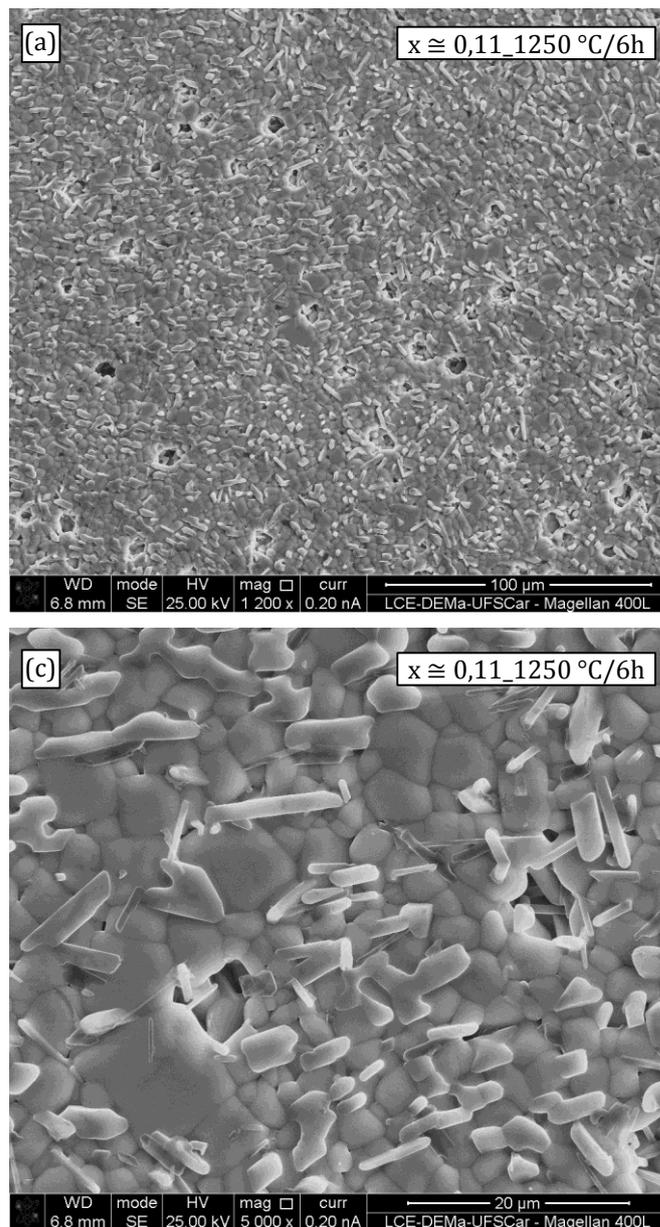


Figura 4.32 - Morfologia das microestruturas, da superfície de uma amostra de LLTO_0,11 sinterizada em 1250°C / 6h, polida e atacada termicamente.

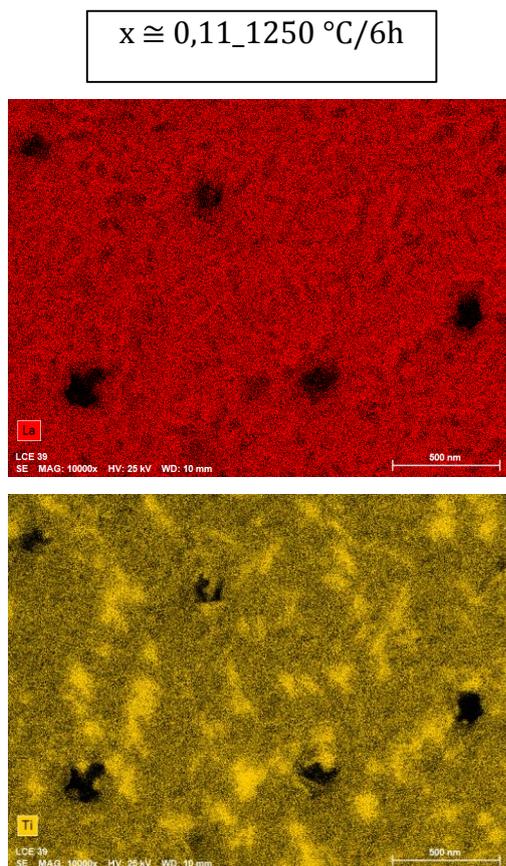


Figura 4.33 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) para amostra de LLTO_{0,11}, sinterizada a 1250°C / 6h.

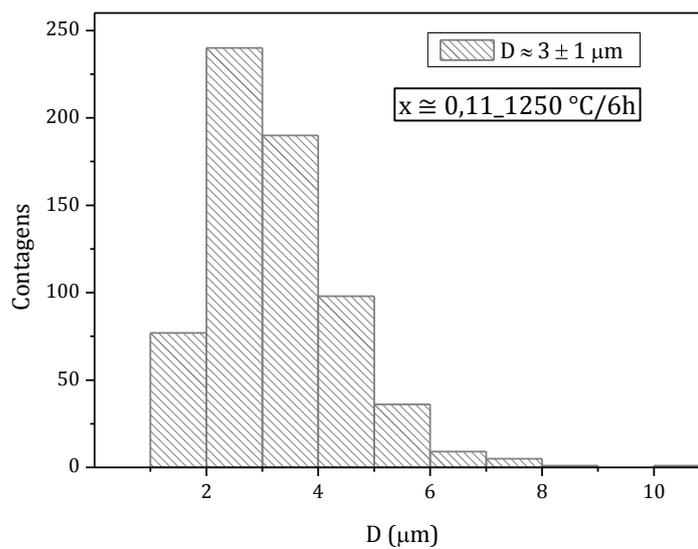


Figura 4.34 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_{0,11} sinterizadas nos patamar de 1250 °C / 6h.

A microestrutura da amostra LLTO_0,11 sinterizado a 1300°C por 6h Figura 4.35, é semelhante à da amostra sinterizada a 1250°C assim como a análise de o EDS / Map, Figura 4.36 e do histograma de distribuição de tamanho de grão, Figura 4.37. Contudo a quantidade das fases secundárias aparentemente é maior o que pode ser correlacionado com a queda de densidade, Figura 4.6 e de expansão Figura 4.7 após a sinterização a 1300°C. Observe que na Figura 4.35 (c) é possível visualizar que a fase secundária acicular possui perfil quadrado, região marcada com círculo.

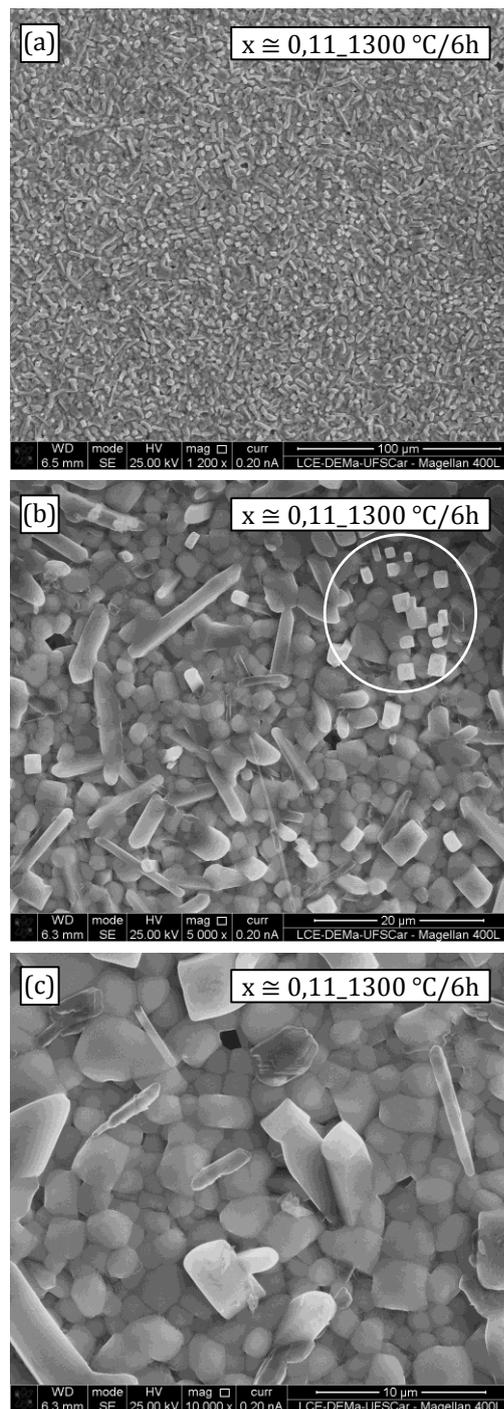


Figura 4.35 - Morfologia das microestruturas, da superfície de amostra LLTO_{0,11} sinterizada em 1300 °C por 6h, polida e atacada termicamente. Em destaque (circulo branco) o perfil quadrado da fase acicular visto no plano transversal.

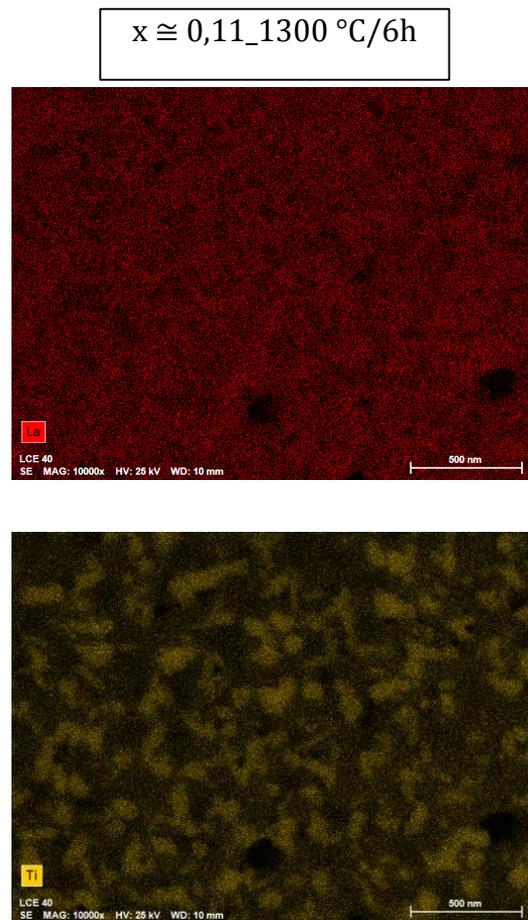


Figura 4.36 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) de amostra LLTO_{0,11}, sinterizada a 1300 °C por 6h.

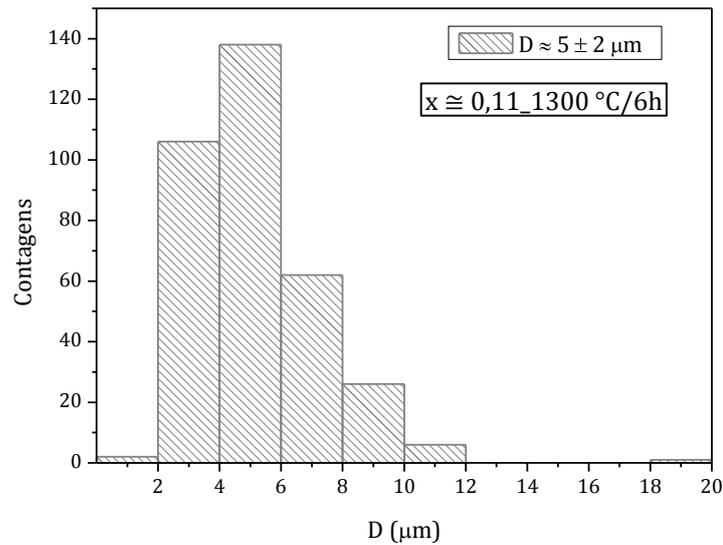


Figura 4.37 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_0,11 sinterizadas nos patamar de 1300 °C / 6h.

A amostra LLTO_0,11 sinterizada a 1350°C por 6h apresentou microestrutura significativamente diferente das sinterizadas em temperaturas inferiores sendo as principais diferenças a grande porosidade devido à super queima e a diminuição significativa de fases secundárias e também a presença de grãos pretos indicados por círculos como mostra a Figura 4.38. Uma análise comparativa cuidadosa dessas microestruturas permite afirmar que os grãos pretos são provenientes da fase líquida destacada na Figura 4.20 e Figura 4.29. A pequena presença da fase acicular e a de coloração branca nas microestruturas da Figura 4.38 será discutida juntamente com a composição LLTO_0,12 onde este fenômeno também ocorreu.

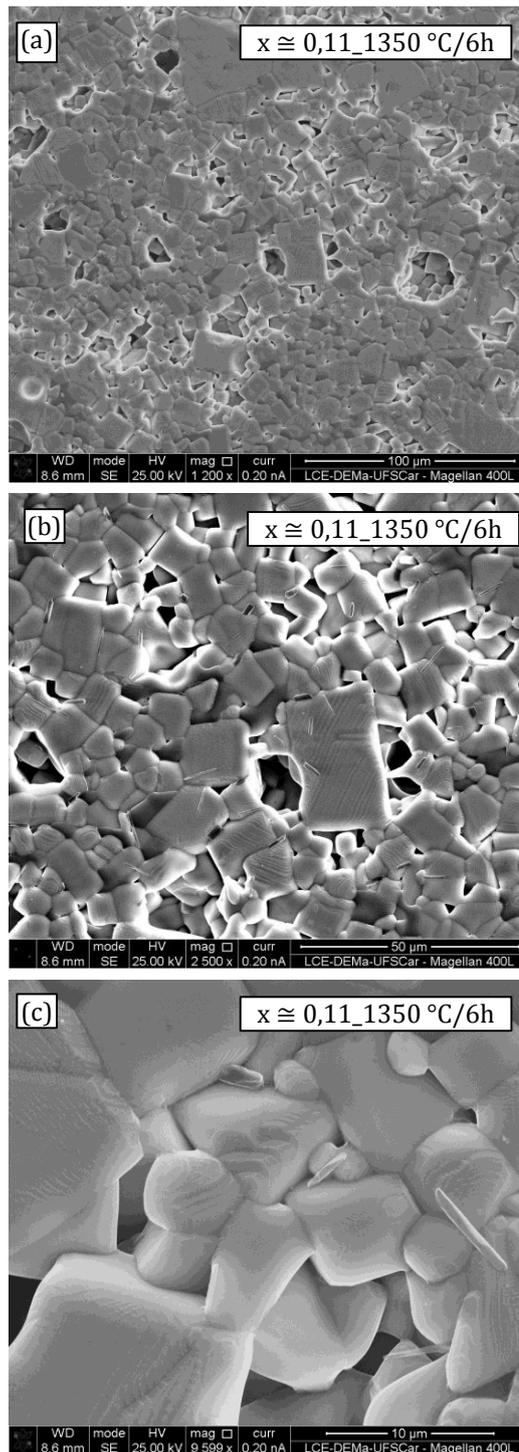


Figura 4.38 - Morfologia das microestruturas, da superfície de amostra LLTO_{0,11} sinterizada em 1350°C por 6h, polida e atacada termicamente.

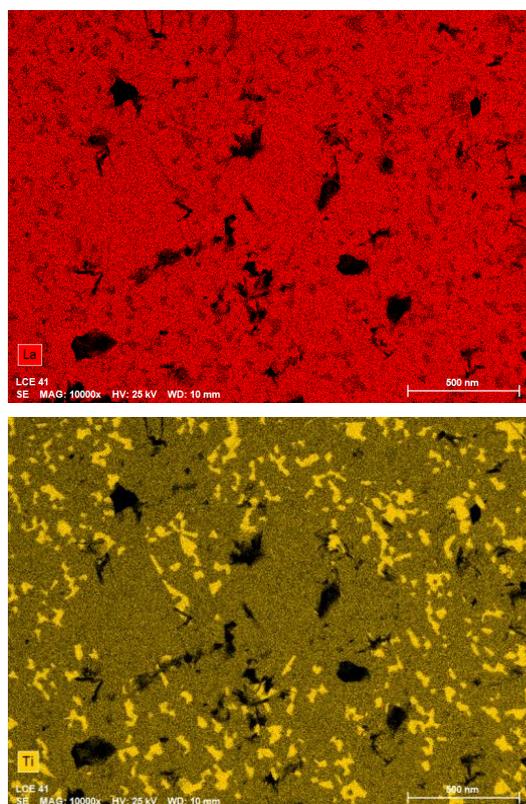
$x \cong 0,11_{1350\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{h}}$ 

Figura 4.39 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) amostra de LLTO_{0,11}, sinterizada a 1350°C por 6h.

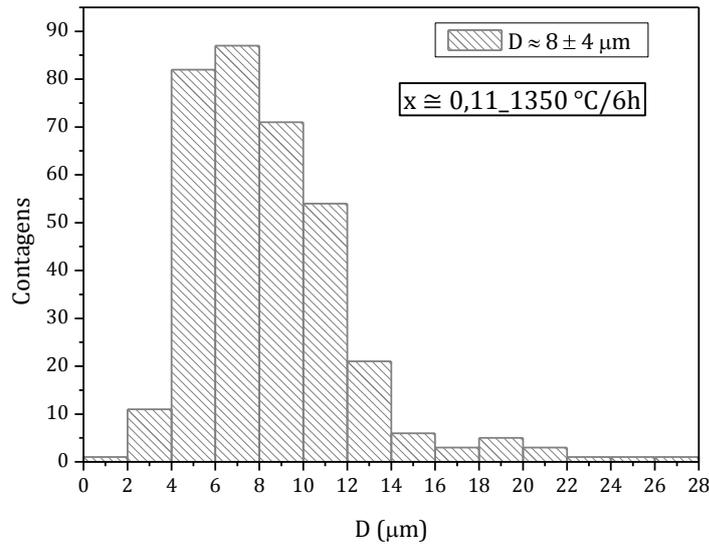


Figura 4.40 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_0,11 sinterizadas nos patamar de 1350 °C / 6h.

A seguir são apresentadas as micrografias dos corpos de prova, Figura 4.41, o EDS / Map, Figura 4.42 e os histogramas de distribuição de tamanho de grão, Figura 4.43 das amostras de LLTO_0,12 sinterizadas em 1150 e 1200 °C por 6 horas, respectivamente. A amostra sinterizada a 1150 °C é densa e, apesar de monofásica na difração de raios X apresenta fases secundárias de diferentes morfologias sendo uma delas rica em Ti. A amostra sinterizada a 1200 °C já apresenta sinais de super queima e a fase rica em Ti é nitidamente deficiente em La. A ocorrência de crescimento anômalo de grãos também é visível nos histogramas de distribuição de tamanhos de grão.

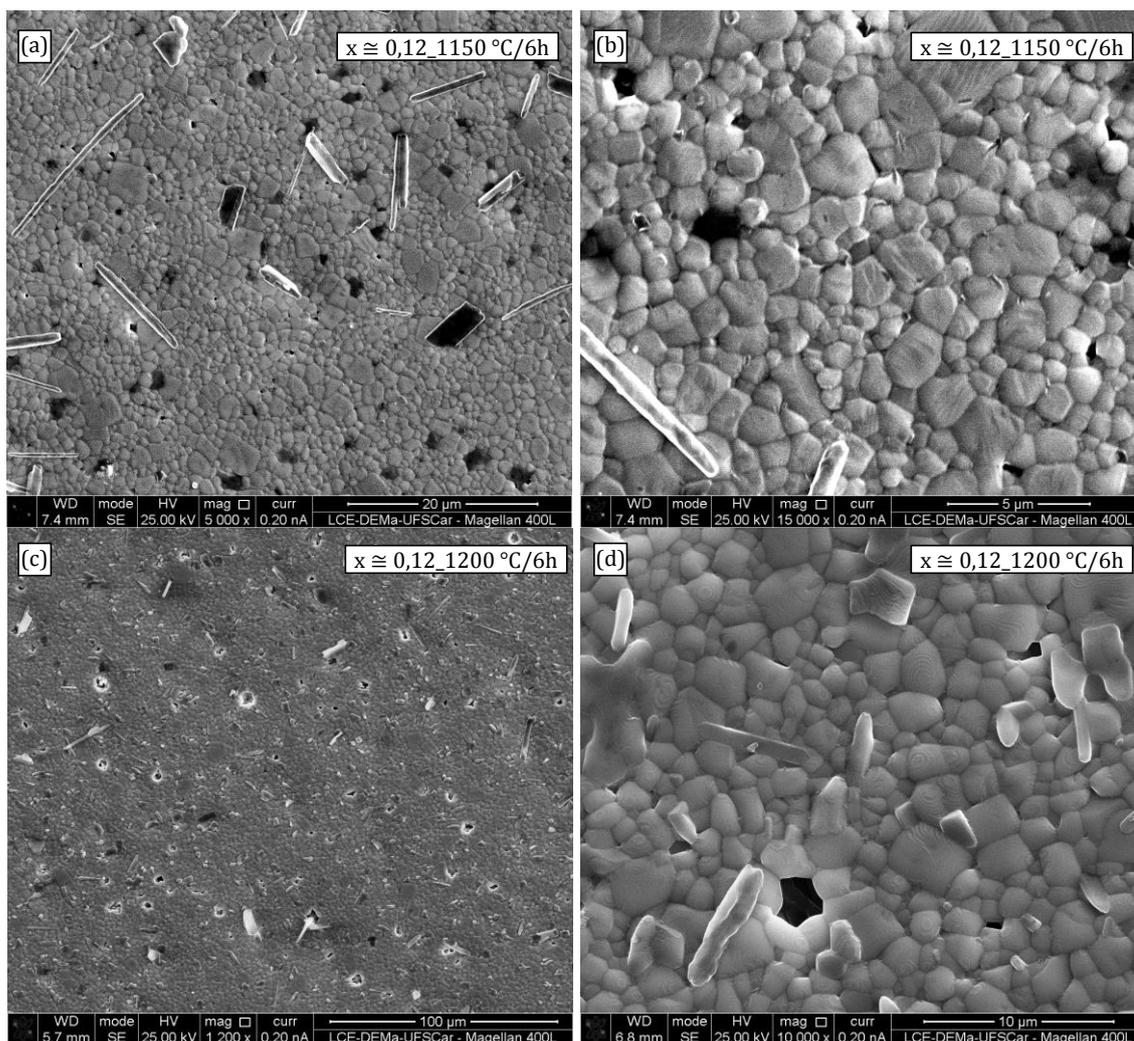


Figura 4.41 - Morfologia das microestruturas superficiais polidas e atacadas termicamente, de amostras LLTO_{0,12} sinterizadas: (a) e (b) 1150°C / 6h; (c) e (d) 1200 °C / 6h.

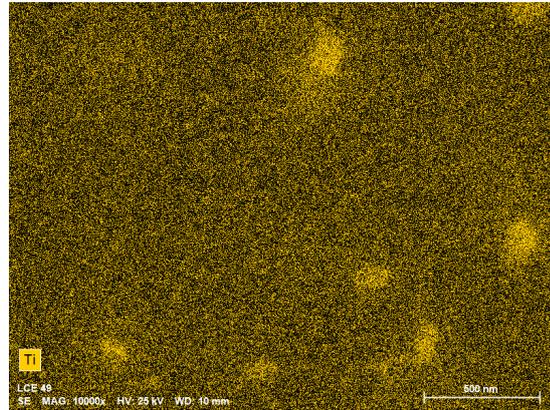
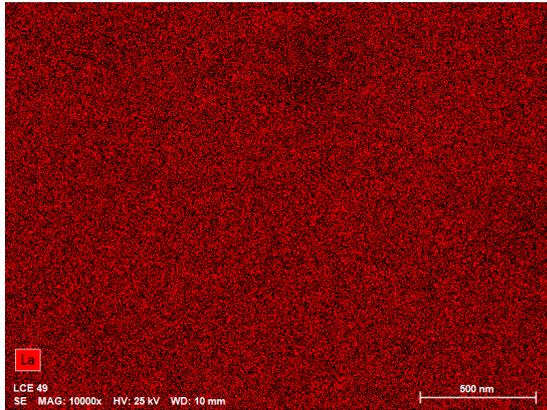
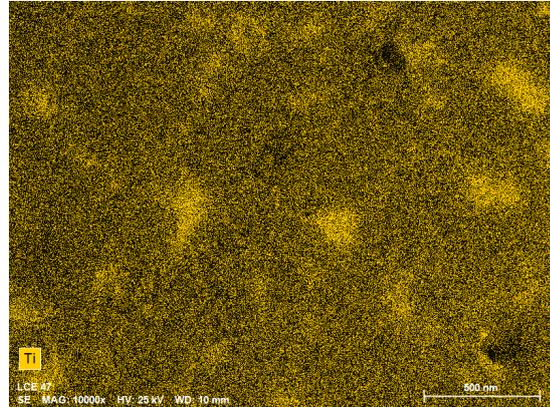
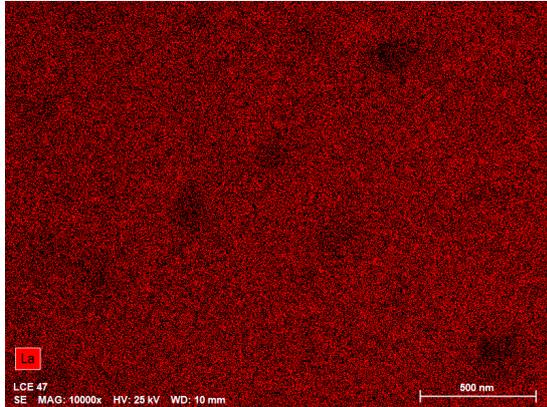
(a) $x \cong 0,12_{1150\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{h}}$ (b) $x \cong 0,12_{1200\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{h}}$ 

Figura 4.42 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) de amostras LLTO_0,12, sinterizadas em (a) 1150°C e (b) 1200°C por 6h.

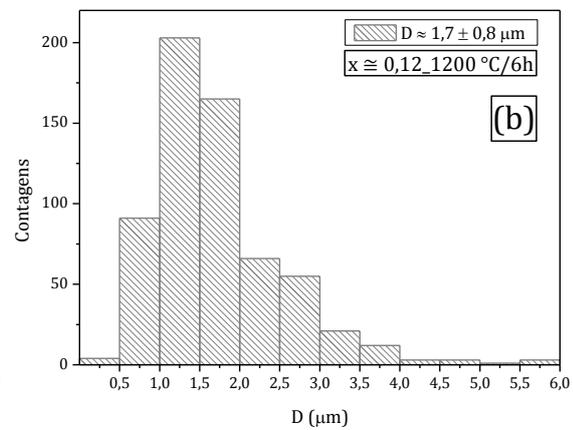
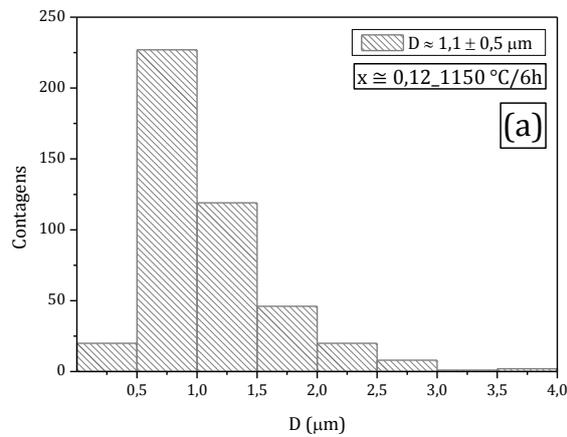


Figura 4.43 - Histogramas da distribuição de tamanhos de grãos para as amostras de LLTO_0,12 sinterizadas nos patamares de (a) 1150 °C / 6h e (b) 1200 °C / 6 h.

A amostra LLTO_0,12 sinterizada a 1250°C por 6h apresenta acentuada característica de super queima e grande quantidade da fase secundária acicular, Figura 4.44. Apesar de se apresentar monofásica na difração de raios X, Figura 4.10, apresenta também a fase secundária rica em Ti, Figura 4.45, em quantidade maior do que a amostra sinterizada a 1200°C.

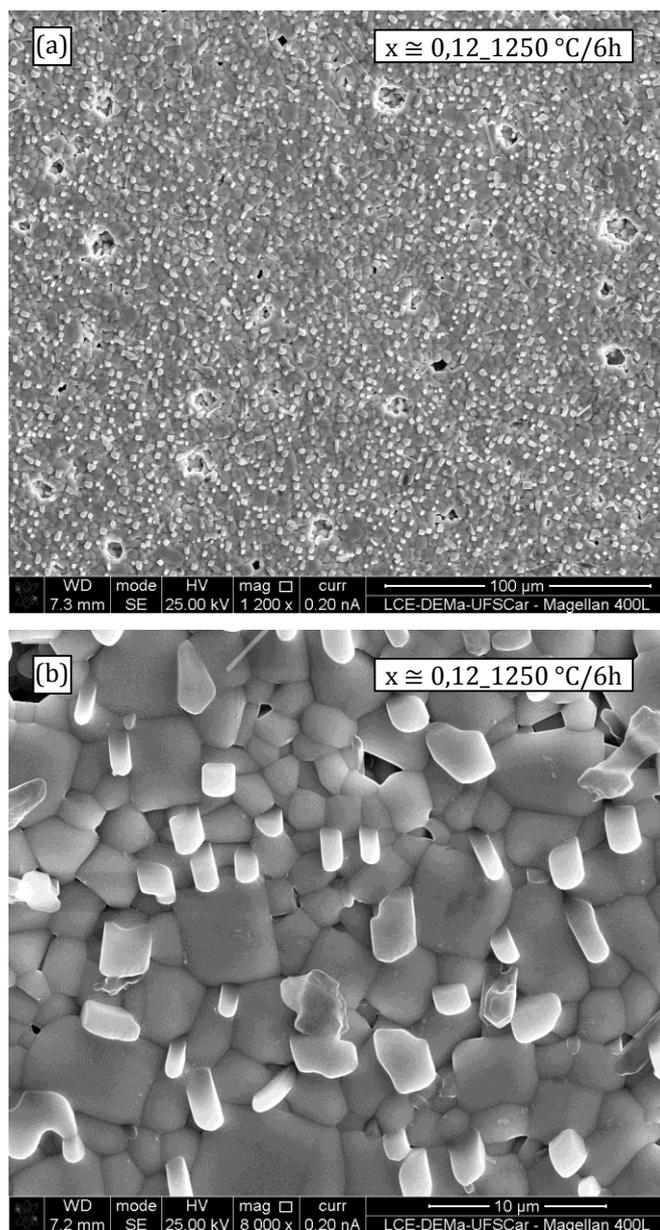


Figura 4.44 - Morfologia das microestruturas de superfícies polidas e atacadas termicamente de amostra **LLTO_0,12** sinterizada em **1250°C** por **6h**.

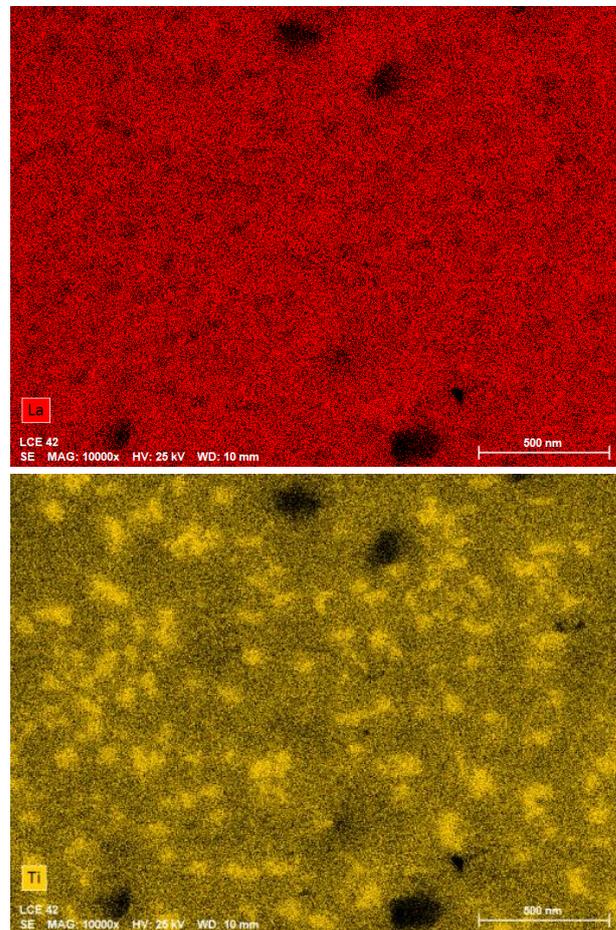
$x \cong 0,12_{1250\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}}$ 

Figura 4.45 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) de amostra LLTO_0,12, sinterizada a 1250°C por 6h.

A Figura 4.46 mostra que o histograma de distribuição de tamanhos de grão é unimodal e apresenta uma assimetria de contagens para valores mais altos de tamanho de grão, o que confirma a ocorrência de intenso crescimento anômalo de grãos.

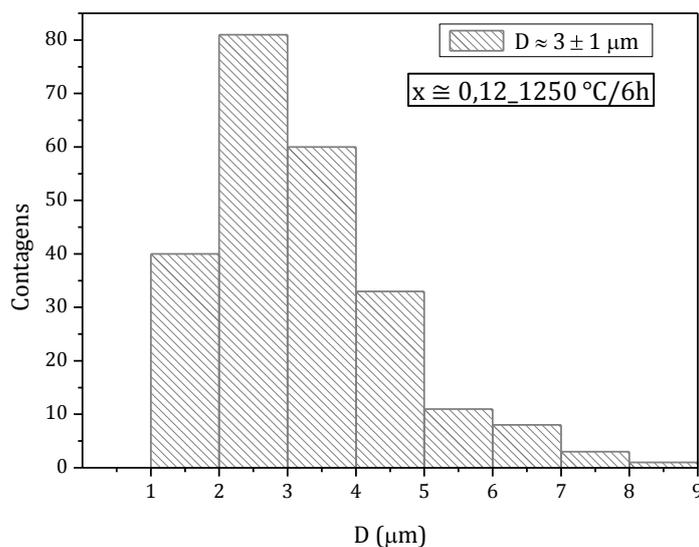


Figura 4.46 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_0,12 sinterizadas nos patamar de 1250 °C / 6h.

A microestrutura da amostra LLTO_0,12 sinterizado a 1350°C por 6 horas, Figura 4.47, apresenta elevada porosidade, o que é compatível com a queda de densidade, Figura 4.6, baixa quantidade da fase secundária acicular e uma fase secundária mais escura que a matriz (destacada por elipses) com aspecto de ser originada de fase líquida. Esta fase é rica em Ti e deficiente em La como mostra a Figura 4.48. Comparando a morfologia desta fase com a fase rica em Ti pode ser feita associação entre elas e a fase TiO₂ detectada por DRX, Figura 4.10 (c). É visível, principalmente na Figura 4.47 (c), a presença de crescimento de grão em espiral [72; 109] (destacado por setas brancas). Trata-se de um tipo de crescimento de grão associado à presença de discordâncias na rede cristalina e a processos de evaporação e condensação da fase líquida durante sinterização [109]. A Figura 4.47 (d) destaca (seta amarela) a presença de uma fase líquida congelada entre os grãos cerâmicos.

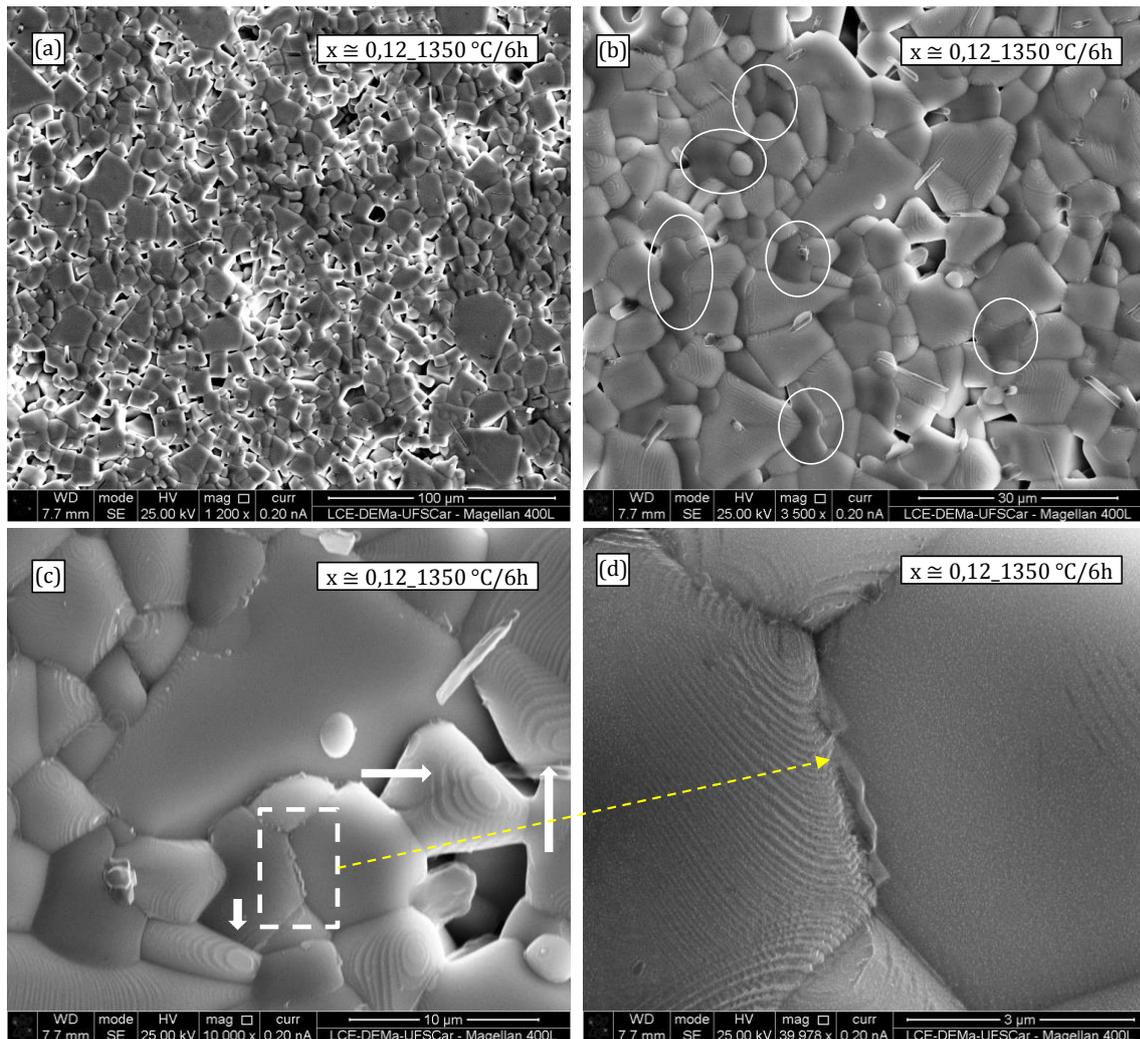


Figura 4.47 - Morfologia da microestrutura de superfície polida e atacada termicamente, de amostra LLTO_{0,12} sinterizada em 1350°C por 6h. Em destaque: (b), os círculos brancos mostram uma fase secundária de provável origem a partir de uma fase líquida; (c), as setas brancas evidenciam a ocorrência do crescimento de grão em espiral; (d), a seta amarela aponta para a presença de fase líquida congelada e retida entre os grãos cerâmicos.

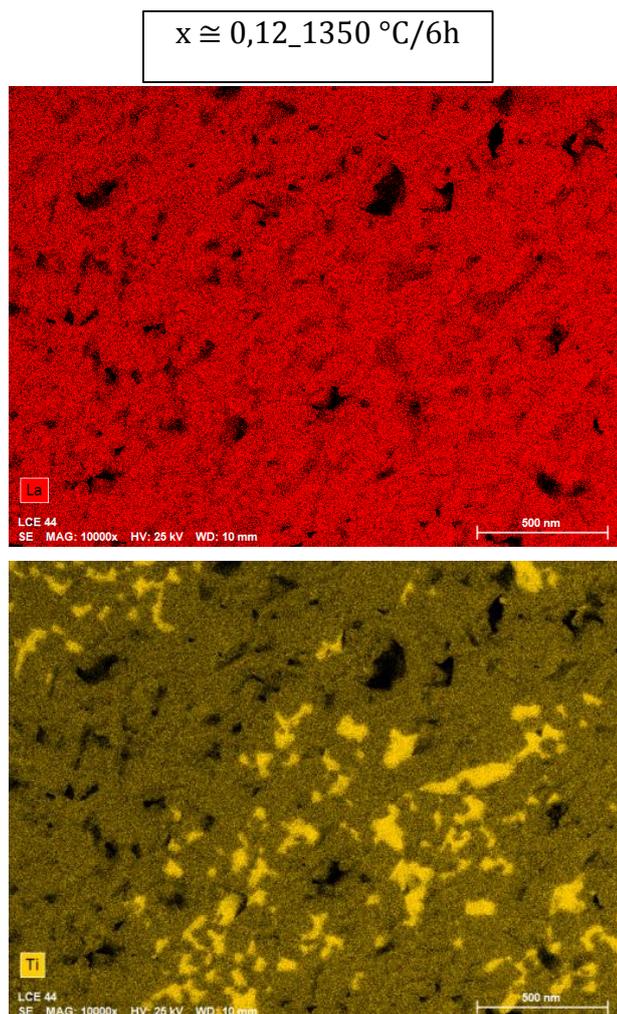


Figura 4.48 - EDS / Map dos elementos La (Vermelho) e Ti (Dourado) de amostra LLTO_{0,12}, sinterizada a 1350°C por 6h.

A difração de raios X da amostra LLTO_{0,12}, Figura 4.10, sinterizada em 1350°C por 6h detectou a presença de La₂O₃. A Figura 4.49 mostra que a distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_{0,12} sinterizadas nos patamar de 1350°C / 6h é unimodal e assimétrica com elevado crescimento anômalo de grão.

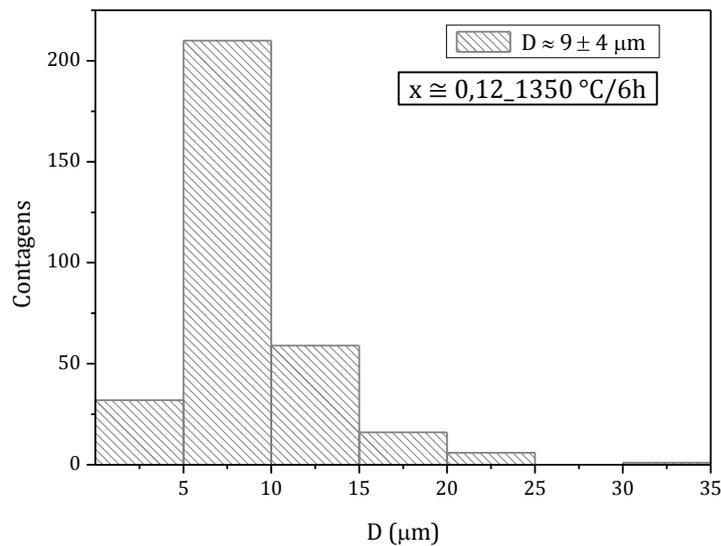


Figura 4.49 - Histograma da distribuição de tamanhos de grãos para a amostra de LLTO_0,12 sinterizadas nos patamar de 1350 °C / 6h.

Uma observação que ainda não foi comentada é a elevada porosidade e ausência da fase secundária acicular nas amostras LLTO_0,11 e LLTO_0,12 sinterizadas a 1350 °C / 6h, Figura 4.38 e Figura 4.47, respectivamente. A discussão da evolução da microestrutura em função do teor de Li e da temperatura e tempo de sinterização mostra que:

- A máxima densificação ocorre a 1150 °C tanto para 2h e 6h de patamar para todos os teores de Li e é nítida a presença de uma fase líquida sobre a matriz com patamar de 2h.
- Com 2h de patamar a fase $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ é formada para $x \approx 0,10$ e $x \approx 0,12$ para temperatura de sinterização entre 1200 e 1300°C. Além de $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ detectada por XRD, outras fases secundárias são observadas por MEV provavelmente advindas da fase líquida. Por outro lado, quando amostras dessas composições são sinterizadas a 1350 °C por 6h a fase $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ não é mais observada e uma nova fase rica em Ti é observada por EDS e TiO_2 observado por XRD.

Considerando essas observações pode-se propor uma sequência de etapas que controlam o desenvolvimento da microestrutura para tempo de sinterização de 6h:

- 1) A fase líquida é formada antes da fase $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Em temperatura maior que $1300\text{ }^\circ\text{C}$ e longo tempo de patamar ocorre a decomposição desta fase gerando fase secundária rica em Ti que deve interagir com a fase líquida devido sua morfologia.
- 2) Para sinterização maior que $1300\text{ }^\circ\text{C}$ e teor de Li maior que 0,10 a fase líquida possui baixa viscosidade e é sugada da amostra por capilaridade imposta pelo pó que recobre a amostra durante a sinterização resultando em microestrutura de elevada porosidade e baixa quantidade de fases secundárias restando basicamente a matriz LLTO e os grãos ricos em Ti mais escuros que a matriz, Figura 4.47. Observe que a porosidade residual não tem aspecto de super queima e sim da fase líquida expelida, Figura 4.47 (a). Importante destacar que o pó de recobrimento após a sinterização a 1350°C por 6h permaneceram colados na superfície da amostra o que confirma a suposição da migração da fase líquida para a superfície da amostra por capilaridade.

Portanto, existem duas possibilidades de microestrutura:

- Elevada densidade com grande quantidade de fases secundárias com sinterização entre 1150 e 1300°C .
- Densidade reduzida devido elevada porosidade residual e com baixa quantidade de fases secundárias com sinterização a 1350°C .

A melhor situação deve ser escolhida em função das propriedades de interesse que serão analisadas mais adiante nesta tese.

Os resultados desta tese sobre o desenvolvimento microestrutural do LLTO esclarecem muitas contradições da literatura sobre a densificação destas composições. Como na literatura as amostras são geralmente sinterizadas em alta temperatura com patamar de 6h, as microestruturas obtidas por vários autores podem ser diferentes dependendo do teor exato de Li, da temperatura exata de sinterização (pequenas diferenças de temperatura podem resultar em

grandes variações nas características da fase líquida) e do modo como as amostras são recobertas com pó de sacrifício (pó de base).

4.1.5 Caracterização elétrica dos corpos cerâmicos

A seção 4.1.5 tem como objetivo apresentar as principais propriedades elétricas das cerâmicas LLTO estudadas nesta tese, relacionadas ao seu desempenho enquanto eletrólito. Os resultados obtidos na caracterização dos eletrólitos são apresentados em função das variáveis de processamento na seção 4.1.5.1. As condutividades dos corpos cerâmicos, sinterizados em patamares de 2 e 6 horas, foram medidas entre 25 e 300 °C e as energias de ativação foram obtidas através da equação de Arrhenius (vide seção 3.3.1). Por fim, a condutividade dos grãos a temperatura ambiente são analisadas em função das temperaturas de sinterização (microrregiões de maior contribuição para a condutividade total das cerâmicas de LLTO).

A Figura 4.50 e a Figura 4.51 apresentam os espectros de impedância convertidos em resistividade, obtidos em 25 e 300 °C, dos corpos de prova sinterizados em patamares de 2 e 6 horas, respectivamente. Em 25 °C tanto os espectros de resistividade dos corpos de prova sinterizados por 2 horas (Figura 4.50 (a)) quanto os sinterizados por 6 horas (Figura 4.51 (a)) mostram que a resistividade dos grãos do LLTO é aproximadamente 100 vezes menor que a do contorno de grão.

Em 300 °C (Figura 4.50 (b) e Figura 4.51 (b)) são observadas as contribuições dos contornos de grão, a resposta bloqueante dos eletrodos e a componente indutiva em altas frequências [61; 98]. A resistividade dos contornos de grãos é dezenas de vezes maior que a dos grãos dos corpos cerâmicos. Dessa forma os valores de condutividade relativos aos grãos dos corpos de prova em altas temperaturas foram inferidos indiretamente, sendo aproximadamente o valor em que o *fitting* relativo aos contornos de grãos cruza o eixo das ordenadas à esquerda do respectivo espectro de impedância convertida em resistividade [61; 98]. A 300 °C a resistividade dos contornos de grãos é aproximadamente 4 vezes maior que a dos grãos.

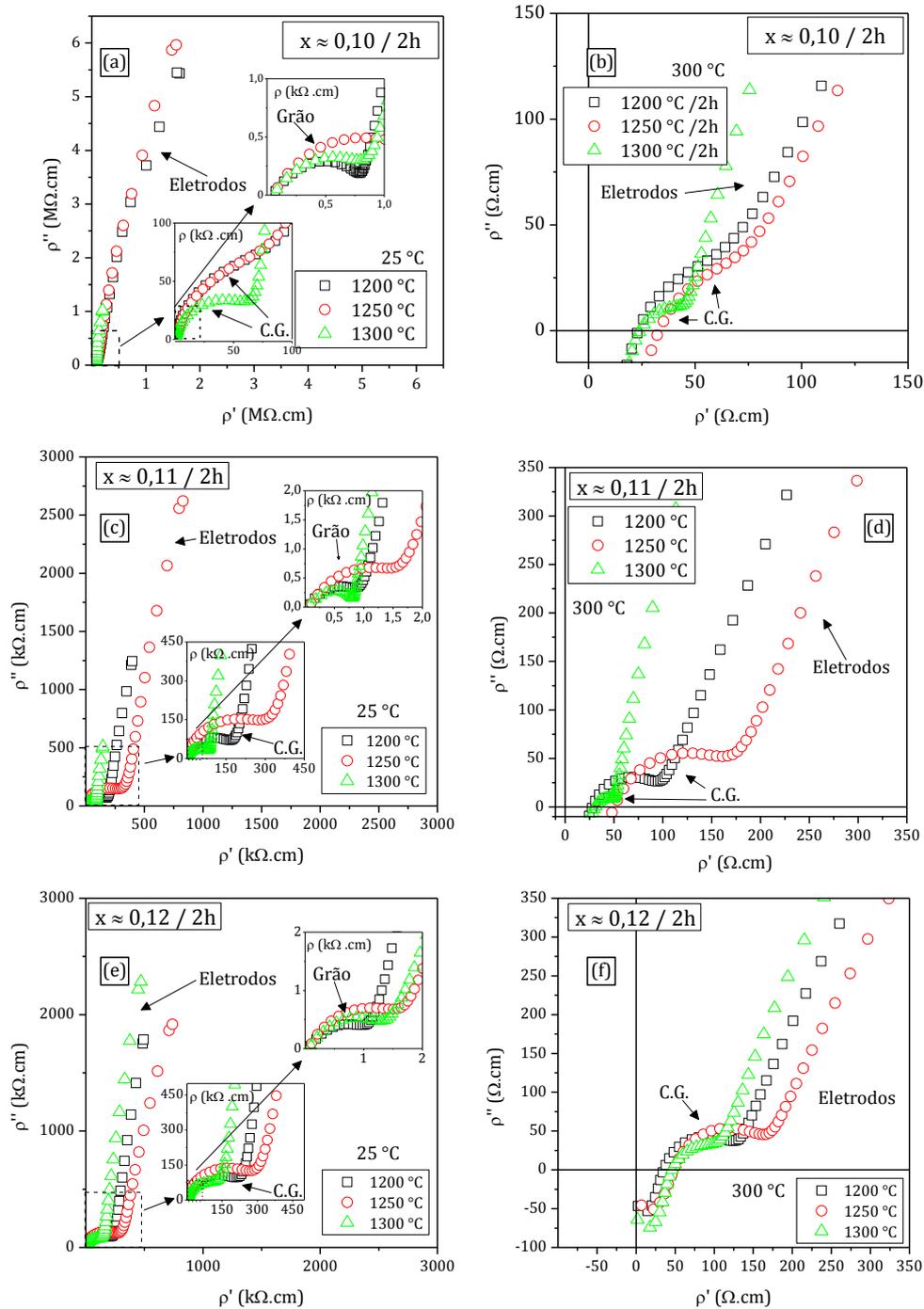


Figura 4.50 - Espectros de impedância (convertida em resistividade) dos corpos de prova sinterizados por 2 horas e medidos entre 25 e 300 °C. (a) e (b) $x \approx 0,10$; (c) e (d) $x \approx 0,11$; (e) e (f) $x \approx 0,12$. As contribuições relativas aos grãos da amostra (Grão), aos contornos de grão (C.G.) e aos eletrodos são destacadas com o auxílio de setas indicadoras.

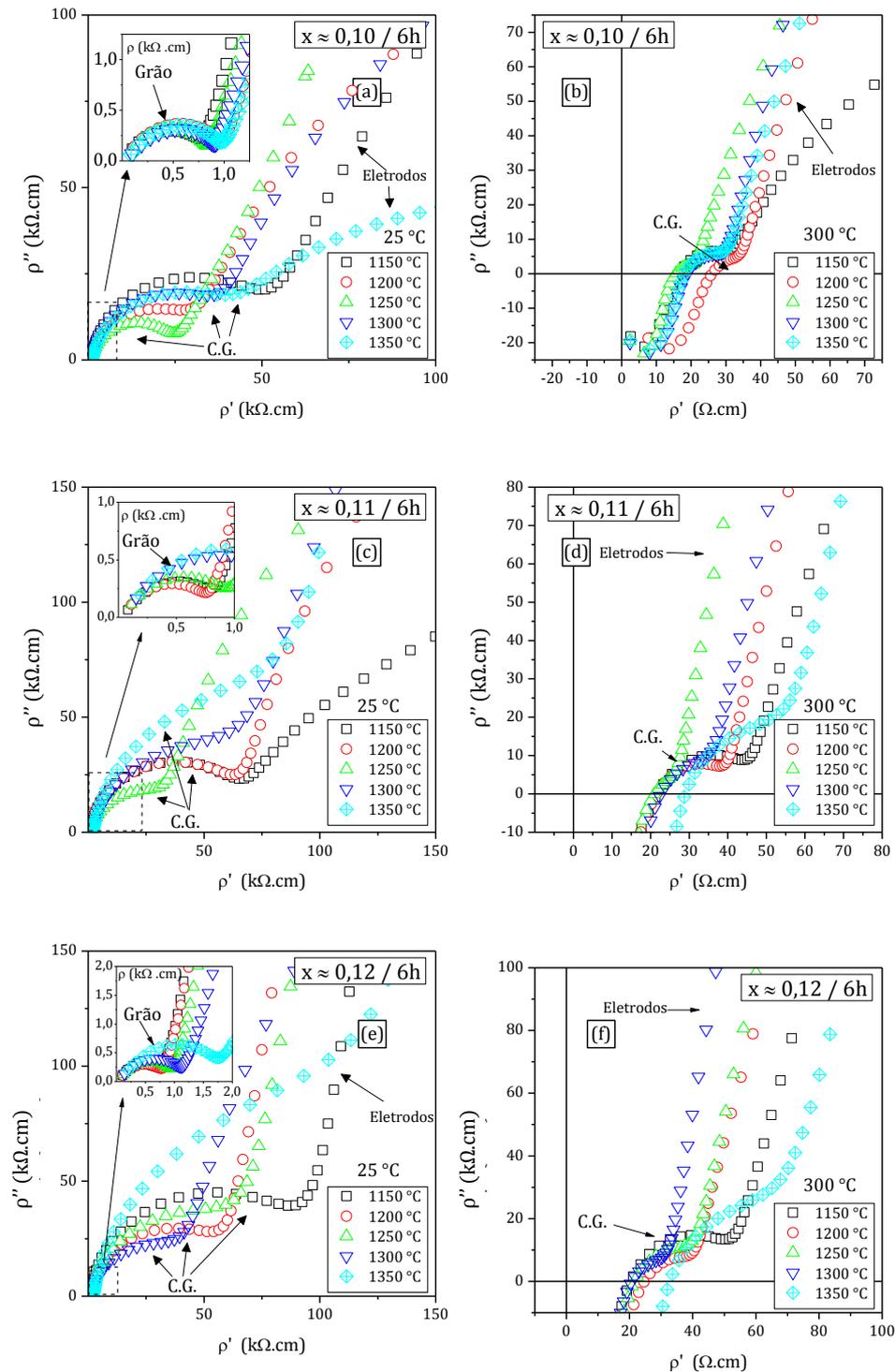


Figura 4.51 - Espectros de impedância (convertidos em resistividade) para os corpos de prova sinterizados por 6 horas, medidos em 25 e 300 °C: (a) e (b) $x \approx 0,10$; (c) e (d) $x \approx 0,11$; (e) e (f) $x \approx 0,12$. As contribuições relativas aos grãos da amostra (*Grão*), dos contornos de grão (*C.G.*) e aos eletrodos são destacadas com o auxílio de setas indicadoras.

4.1.5.1 Propriedades elétricas dos corpos cerâmicos em função das variáveis de processamento

A Figura 4.52, a Figura 4.53 e a Figura 4.54 apresentam os gráficos de Arrhenius de amostras das três composições sinterizadas com patamar de 2h. Os valores calculados das energias de ativação, através dos ajustes lineares realizados, também estão apresentados nas figuras.

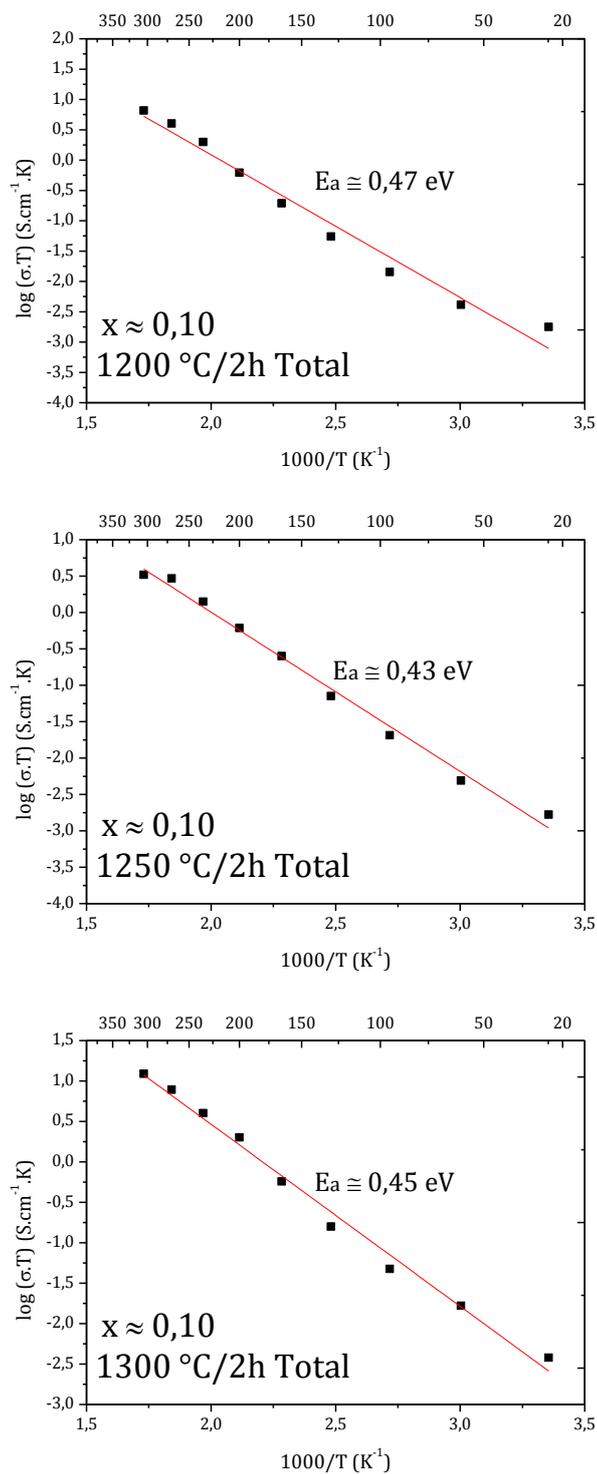


Figura 4.52 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total de amostra LLTO_0,10 sinterizadas a 1200, 1250 e 1300 °C por 2 horas.

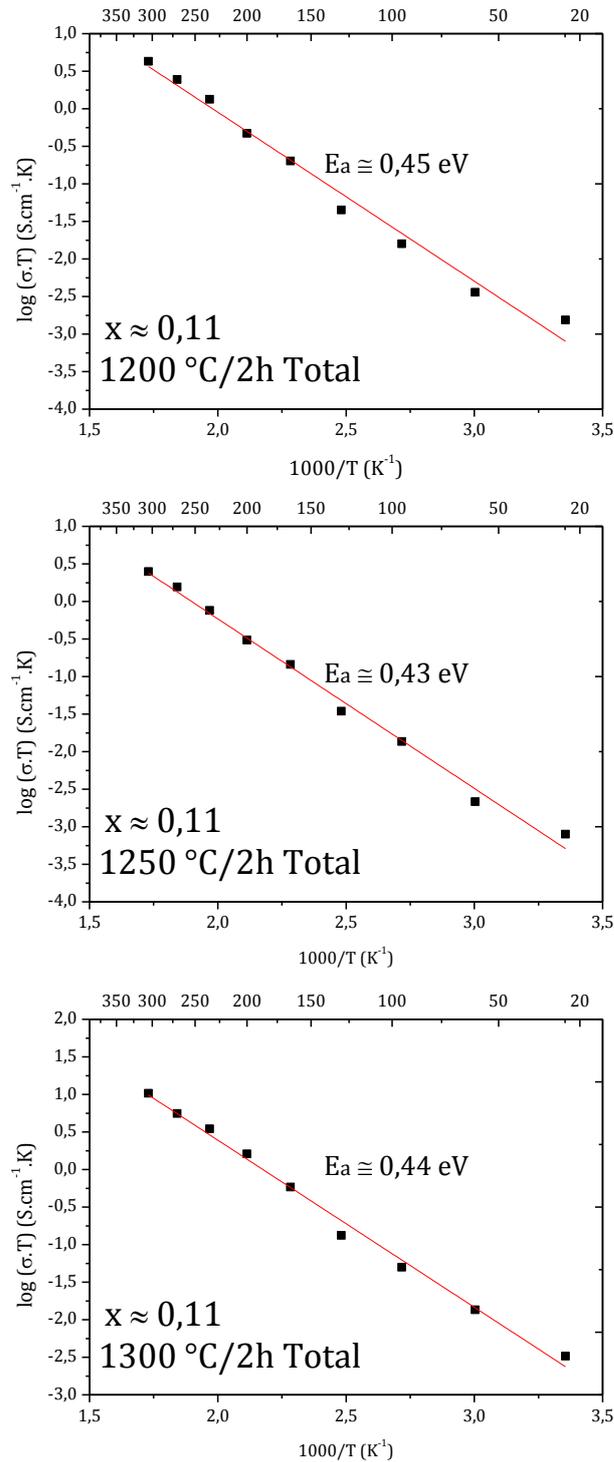


Figura 4.53 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total de amostra LLTO_0,11 sinterizadas a 1200, 1250 e 1300 °C por 2 horas.

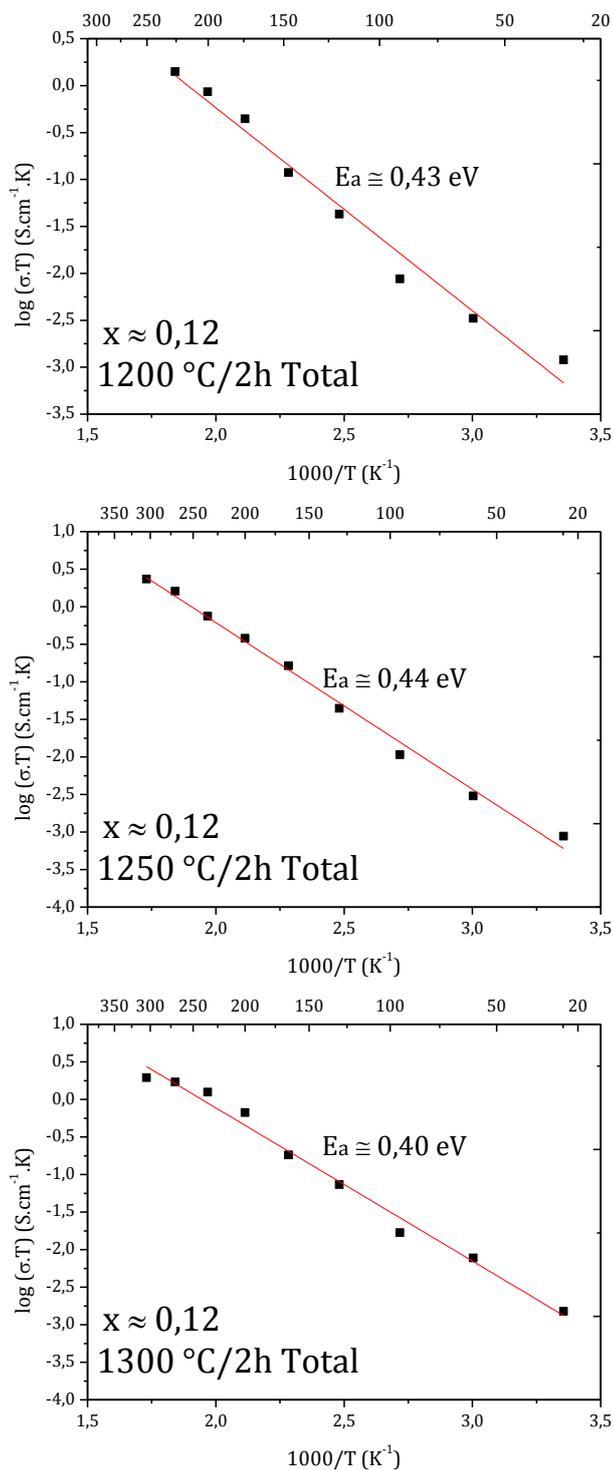


Figura 4.54 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total de amostra LLTO_{0,12} sinterizadas a 1200, 1250 e 1300 °C por 2 horas.

A Figura 4.55, a Figura 4.56 e a Figura 4.57, apresentam os gráficos de Arrhenius e os respectivos valores de energia de ativação de amostras das três composições sinterizadas com patamar de 6h.

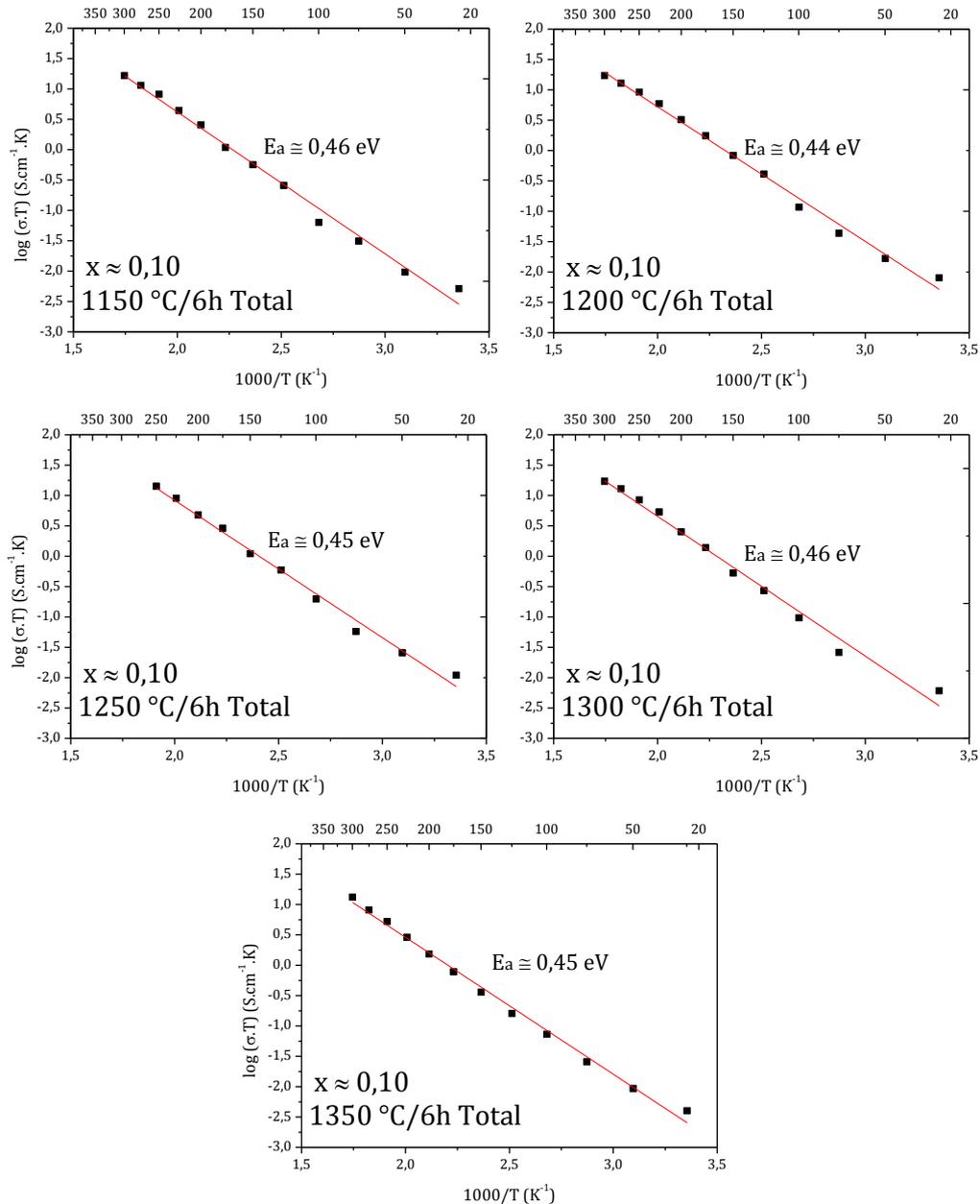


Figura 4.55 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total de amostra LLTO_0,10 sinterizadas a 1150, 1200, 1250, 1300 e 1350 °C por 6 horas.

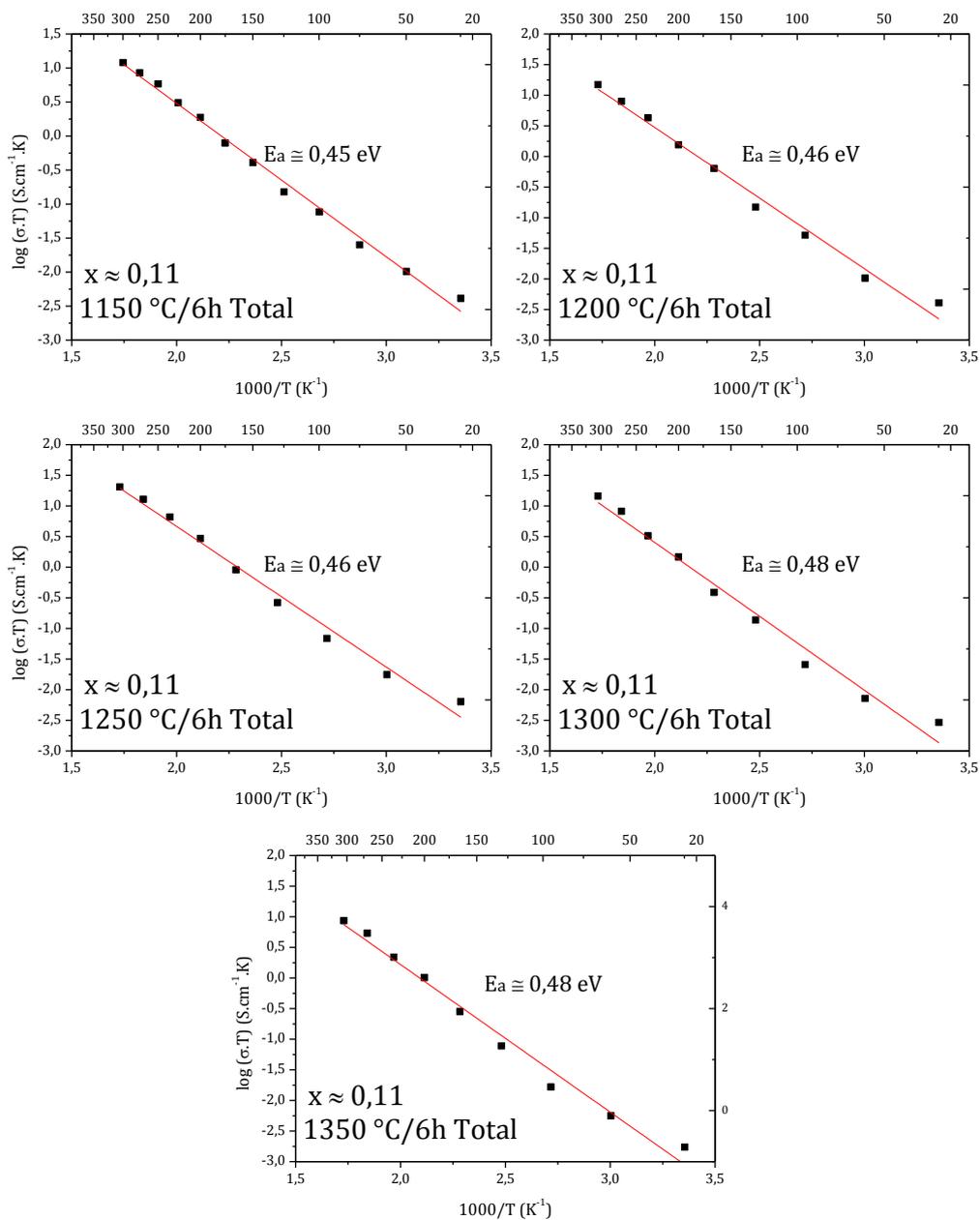


Figura 4.56 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total de amostra LLTO_{0,11} sinterizadas a 1150, 1200, 1250, 1300 e 1350 °C por 6 horas.

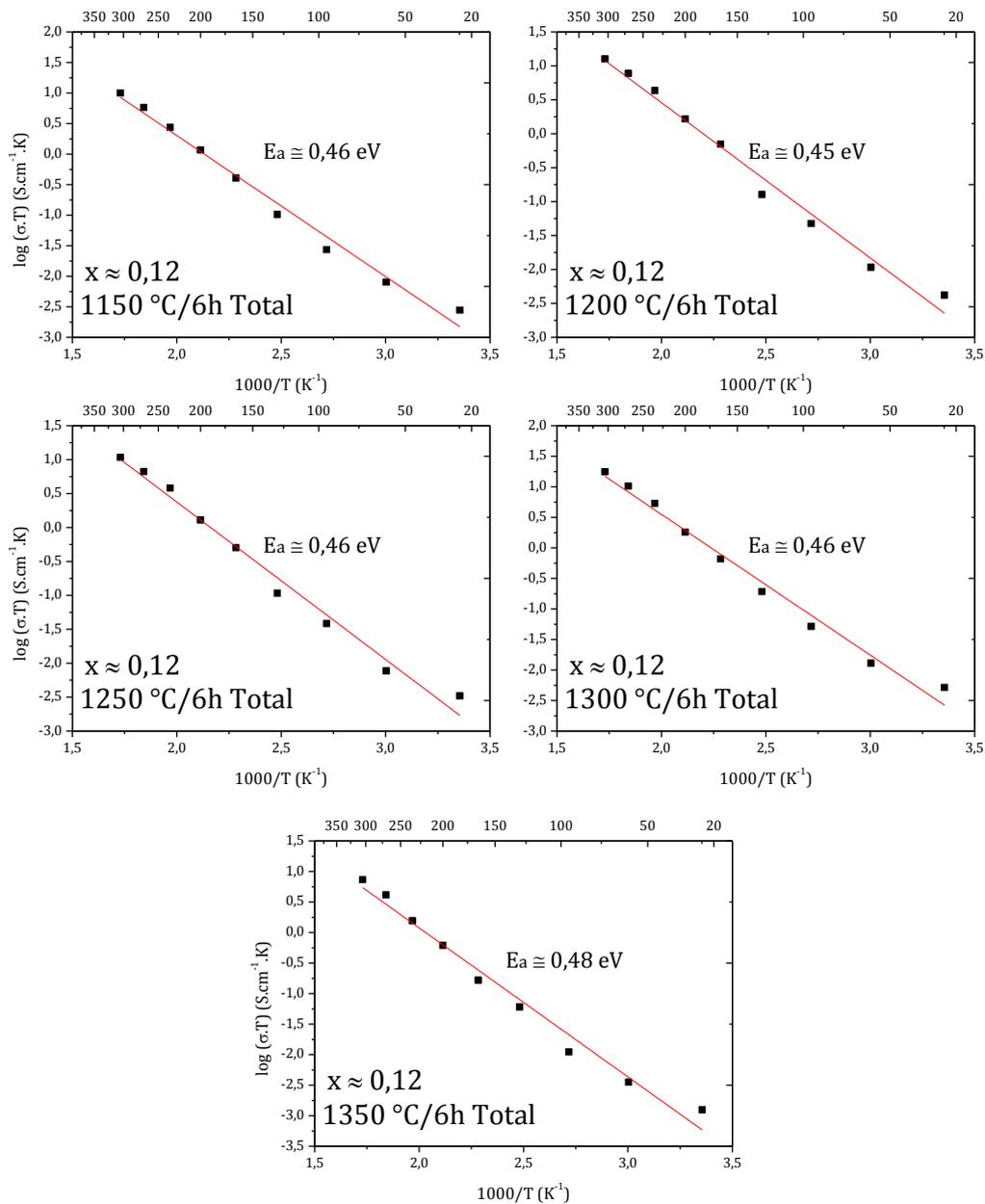


Figura 4.57 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total de amostra LLTO_{0,11} sinterizadas a 1150, 1200, 1250, 1300 e 1350 °C por 6 horas.

Os valores das energias de ativação são bastante similares indicando que os mecanismos de condução são os mesmos independentemente do teor de lítio (variável de síntese) e do processamento (temperatura de sinterização e tempo de patamar) adotados nesse trabalho [1; 61].

Alguns dos principais estudos acerca da variação da energia de ativação em função da temperatura foram realizados em intervalos de temperatura abaixo de 200 °C, ou então, levaram em consideração outros modelos, que não o de Arrhenius, focando apenas na resposta elétrica do Grão do LLTO [1; 25; 110; 111; 112]. Isso porque, de fato, a discussão sobre quais são os mecanismos de condução termicamente ativados presentes no LLTO ainda permanecem em aberto, principalmente no que concerne a condução intergranular. Conforme foi discutido na seção 2.1.1, um dos grandes desafios em aumentar a condutividade do LLTO reside em reduzir o efeito bloqueante à passagem dos íons de Li^+ pelos contornos de grão [1; 3]. Dentre a literatura mais recente, encontrada sobre os mecanismos de condução dos contornos de grão, destaca-se nos trabalhos de Ma *et al.* [113]. Através da utilização de microscopia de transmissão de alta resolução, esse grupo de autores realizou um estudo detalhado da estrutura cristalina dos contornos de grão do LLTO_{0,11}, obtido via rota de síntese do tipo sol-gel. Dependendo da orientação cristalográfica dos contornos, eles classificaram os contornos de grão em dois tipos: O contorno do tipo I, com uma espessura da ordem de 2 células unitárias e deficientes em íons de Li^+ e La^{3+} , podendo ser descritos como uma fase binária do tipo Ti-O, bloqueante a passagem dos íons de Li^+ por entre ela. E contorno do tipo II, mais espesso e de composição compatível com estequiometria do material, porém encontrado em muito menor densidade que os contornos do tipo I [113; 114].

Alexander *et al.* [114], através de métodos de simulação computacionais, baseadas na teoria do funcional da densidade, simularam a influência dos contornos de grão na condutividade iônica total. Alexander *et al.* [114], basearam-se nos resultados do trabalho de Ma *et al.* [113]. Por outro lado, consideraram os parâmetros de estrutura obtidos por Cheng *et al.* [115], os quais aplicando uma rota de tratamentos térmicos muito diferentes do restante da

literatura, obtiveram amostras de LLTO com grau de tetragonalidade $c/a \approx 1$ para o LLTO_{0,11}. Alexander *et al.* [114] concluem que os contornos de grão tipo I são mais estáveis devido a ausência de portadores de carga, o que implica na depleção da camada de carga espacial e portanto em uma minimização da energia potencial local entre esses tipos de contornos. E para os contornos do tipo II, o transporte iônico ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grão ao invés de através deles. Em um novo trabalho, contemporâneo a Alexander, Ma *et al.* [116] corroboram esses resultados, levando em consideração a existência dos nanodomínios descritos no seção 2.1.1, internamente compostos por planos com de maior e menor teor de La^{3+} alternados, de acordo com estrutura descrita por Fourquet *et al.* [30]. Além disso, sugerem que quanto maior a quantidade de nanodomínios por unidade de volume, maior será a condutividade [116].

Não foi encontrado, até o presente momento, nenhum estudo na literatura que apresente uma série de resultados para a evolução da condutividade elétrica em função da temperatura e patamar de sinterização em diferentes composições, de maneira sistemática, como o que é apresentado nesse trabalho (Figura 4.52 à Figura 4.57). Em geral a maior parte da literatura, concentrada no estudo o LLTO_{0,11}, apresenta resultados para corpos de prova sinterizados a 1200 °C ou 1350 °C, em patamares de 2 e 6 horas. Até o presente, são essas as condições de sinterização compreendidas como as melhores, seja para evitar a perda excessiva de Li^+ (em 1200 °C) ou para obter uma microestrutura melhor definida (1350 °C) [1]. Porém os resultados obtidos nesta tese sobre o desenvolvimento microestrutural mostram que após a sinterização a 1350 °C a porosidade residual é maior que em temperaturas inferiores de sinterização.

Sabe-se que, acima de aproximadamente 127 °C, o regime de condutividade intragranular (correspondente aos grãos) do LLTO muda de tal maneira, que o modelo de Arrhenius pode não ser considerado como o mais adequado, conforme será discutido abaixo [24; 25]. A Figura 4.58 e a Figura 4.59, apresentam os gráficos de Arrhenius da condutividade dos grãos dos corpos cerâmicos sinterizados em patamares de 2 horas e 6 horas.

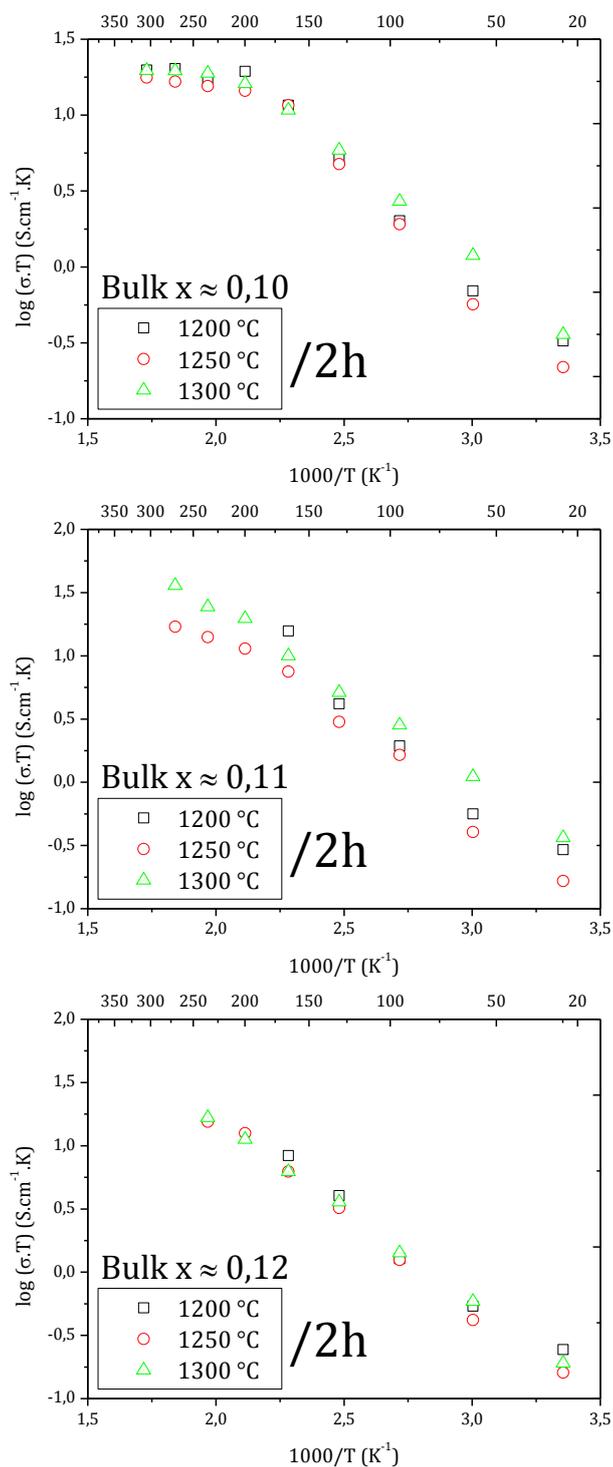


Figura 4.58 - Gráficos de Arrhenius da condutividade dos grãos de todas as amostras de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) sinterizadas a 1200, 1250 e 1300 °C por 2 horas em função do inverso da temperatura.

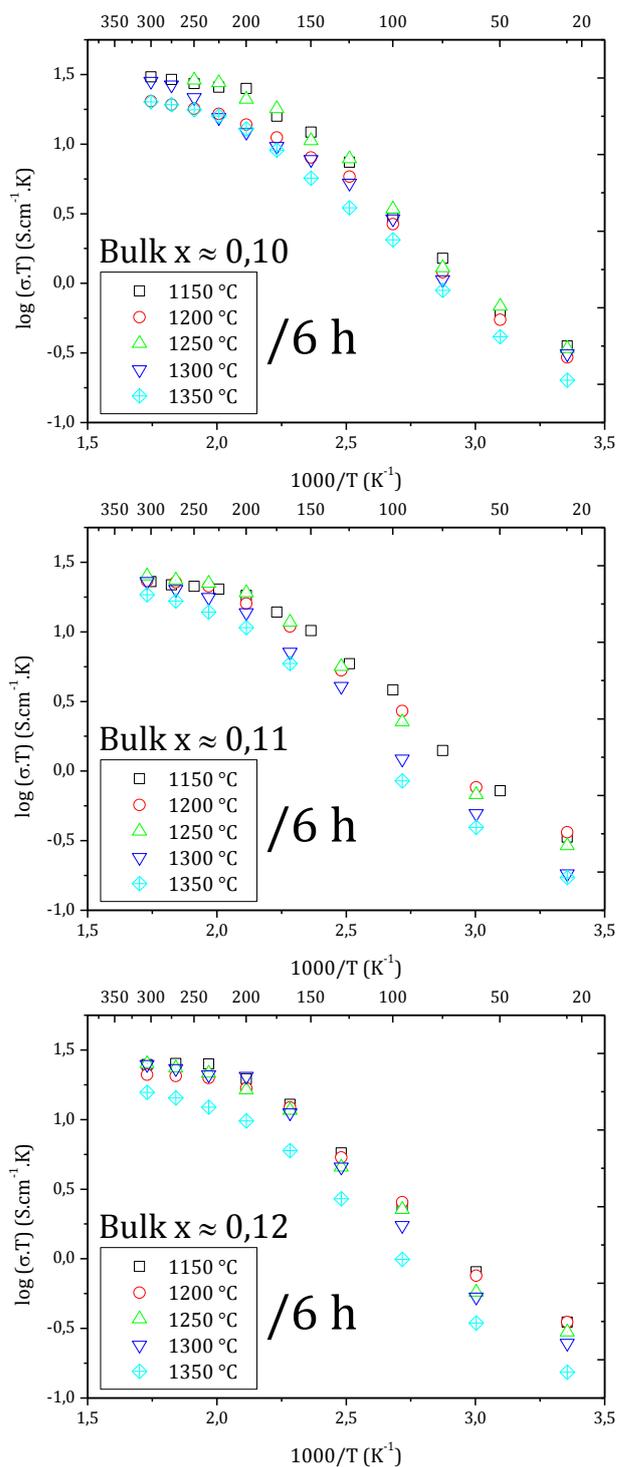


Figura 4.59 – Gráficos de Arrhenius da condutividade dos grãos de todas as amostras de LLTO ($x \approx 0,10$, $0,11$ e $0,12$) sinterizadas nos patamares a 1150, 1200, 1250, 1300 e 1350 °C por 6 horas em função do inverso da temperatura.

A Figura 4.58 e a Figura 4.59, mostram claramente que para todas as temperaturas de sinterização e teores de Li^+ há uma mudança de inclinação para temperaturas em torno de 150 °C. Bohnke *et al.* [25] propuseram pela primeira vez que para o LLTO tetragonal, essa mudança de curvatura implica em uma alteração nos processos de condução termicamente ativados. O modelo de condução passa de um comportamento descrito pela lei de Arrhenius para um comportamento que pode ser ajustado de acordo com uma relação do tipo Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), desenvolvida originalmente para o estudo dos mecanismos de relaxação de líquidos super-resfriados e no transporte de cargas em materiais amorfos como vidros e polímeros [1; 24; 25]. Bohnke *et al.* [25] prepararam amostras de LLTO com $x \approx 0,07, 0,09, 0,11$ e $0,13$, sinterizadas a 1350 °C por 6 horas, visando minimizar a resistividade dos contornos de grão. Os espectros de impedância por eles apresentados por outro lado, indicam que a resposta dielétrica dos contornos de grãos não pode ser distinguida adequadamente da contribuição correspondente à interface com os eletrodos [61; 98]. A condutividade total apresentada por eles, portanto, é efetivamente a condutividade apenas dos grãos das amostras. Para todas as amostras verificaram uma mudança no comportamento da condutividade para valores acima de aproximadamente 127 °C. Sendo necessário então o emprego do modelo tipo VTF para o ajuste gráfico dos resultados obtidos. Posteriormente, Leon *et al.* em uma sequência de trabalhos publicados [110; 111; 112] corrobora o emprego do modelo tipo VTF. Em seu trabalho seminal, Inaguma *et al.* [8] já haviam verificado essa peculiaridade na mudança do regime de condução para o LLTO_{0,11}. Porém, em todos os trabalhos consultados, não se verifica tal mudança de regime de condução para os contornos grão [1; 24; 25; 61; 98; 110; 111; 112]. Investigando os mecanismos de reação químicas envolvidas na formação do LLTO com $x \approx 0,5$, bem como a influência da rota de síntese adotada (mistura de óxidos sólidos ou *sol-gel*.) nas respectivas propriedades elétricas, Belous *et al.* [24], verificaram que nem a rota de síntese e nem as temperaturas de tratamentos térmicos escolhidos influenciam efetivamente na mudança do comportamento elétrico de condução intragranular do LLTO em função da temperatura.

As conclusões mais relevantes obtidas da literatura até o presente momento indicam que da temperatura ambiente até a temperatura de transição (entre 125 e 150 °C) a mobilidade do portador de carga (Li^+) nos grãos do LLTO tetragonal é praticamente constante e a energia de ativação é da ordem de 0,40 eV. Acima da temperatura crítica, acredita-se que o mecanismo de condução para o Grão do LLTO começa a sofrer influência de distorções dos octaedros de TiO_6 presentes na estrutura, alterando os caminho disponível por entre seus interstícios e conseqüentemente entre as vacâncias de La^{3+} . Belous *et al.* [24], fazem uma analogia entre o LLTO e os materiais poliméricos que podem ser compreendidos pelo modelo VTF quando em regime de aquecimento. A movimentação que ocorre nas cadeias poliméricas em função do tempo muda a distribuição das barreiras físicas entre os sítios disponíveis para os portadores de carga. Dessa maneira sugerem, como postulado, que o que ocorre no LLTO, acima da faixa de temperatura entre 125 e 150 °C pode ser um fenômeno de características análogas aos polímeros. Porém, relativas a distorções entre os octaedros de TiO_2 da estrutura perovskita, mas compatível com o modelo VTF.

Entretanto, é importante reforçar que os contornos de grão, por sua vez, são muito sensíveis as variáveis de processamento aplicadas, de modo a poder modificar sensivelmente a condutividade final dos materiais cerâmicos [71; 108; 117]. A evolução da condutividade em função da temperatura para os contornos de grãos dos corpos cerâmicos sinterizados em patamares de 2 e 6h são apresentadas na Figura 4.60 e na Figura 4.61, respectivamente, também plotadas de acordo com a equação de Arrhenius.

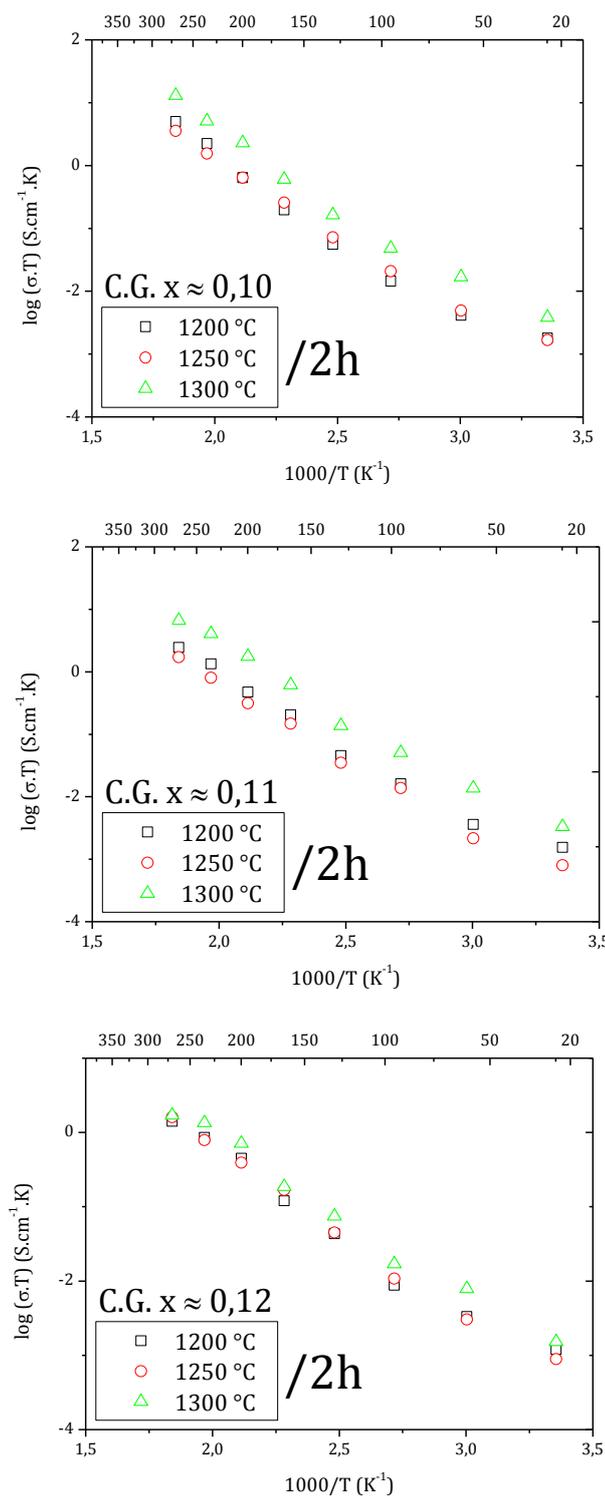


Figura 4.60 – Gráfico de Arrhenius da condutividade dos contornos de grão de todas as amostras de LLTO ($x \approx 0,10$, $0,11$ e $0,12$) sinterizadas a 1200, 1250 e 1300 °C por 2 horas em função do inverso da temperatura.

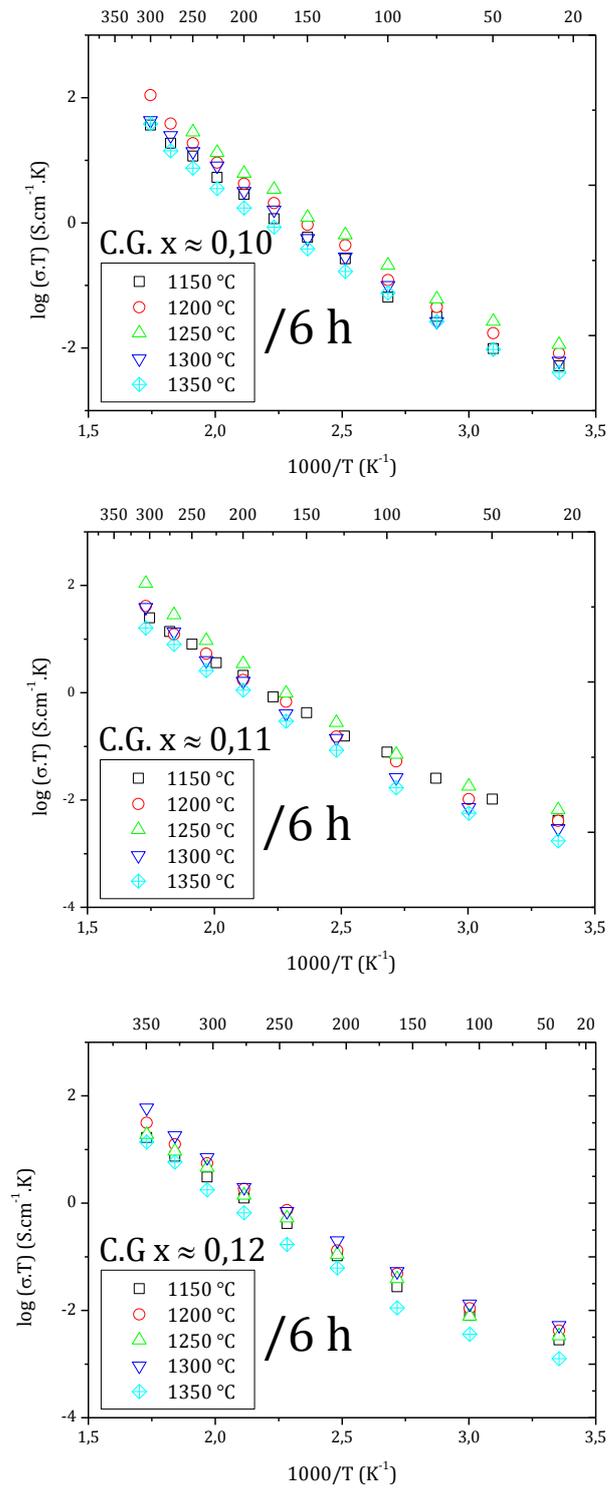


Figura 4.61 – Gráficos de Arrhenius da condutividade dos contornos de grãos de todas as amostras de LLTO ($x \approx 0,10$, $0,11$ e $0,12$) sinterizadas a 1150, 1200, 1250, 1300 e 1350 °C por 6 horas em função do inverso da temperatura.

A evolução da condutividade dos contornos de grão das amostras LLTO sinterizadas por 2h (Figura 4.60) e a 6h (Figura 4.61) apresentam um comportamento linear mais próximo do modelo de Arrhenius [61]. Portanto, a condutividade dos contornos de grão continua a aumentar em função da temperatura, mesmo para valores de temperatura acima de aproximadamente 125 °C, a partir da qual o comportamento de condução dos grãos cerâmicos muda, conforme discutido anteriormente. Quando apenas a condutividade total é analisada, Figura 4.52 a Figura 4.57, o comportamento Arrheniano é satisfatório, pois, por serem os grãos muito pouco resistivos em relação aos seus contornos, a resistividade total da amostra é praticamente igual a dos contornos de grão.

A Figura 4.62 compara a condutividade do grão em função da temperatura de sinterização com 2h de patamar medida na temperatura ambiente. A evolução dos valores de condutividade à temperatura ambiente no patamar de 2 horas apresenta uma variação muito pequena entre os seus valores, sendo que o mínimo encontrado para os corpos cerâmicos sinterizados a 1250 °C são um forte indicativo de uma mudança estrutural em função do processo de sinterização. Tal fato pode ser melhor compreendido com o auxílio da Figura 4.12 que apresentam os valores dos parâmetros de rede c/a obtidos via refinamento estrutural dos corpos de prova sinterizados respectivamente por 2 e 6 horas . A formação da fase LLTO em 2 horas ainda não está completa, embora atinja maior estabilidade a partir da sinterização em 1250 °C por 2 horas.

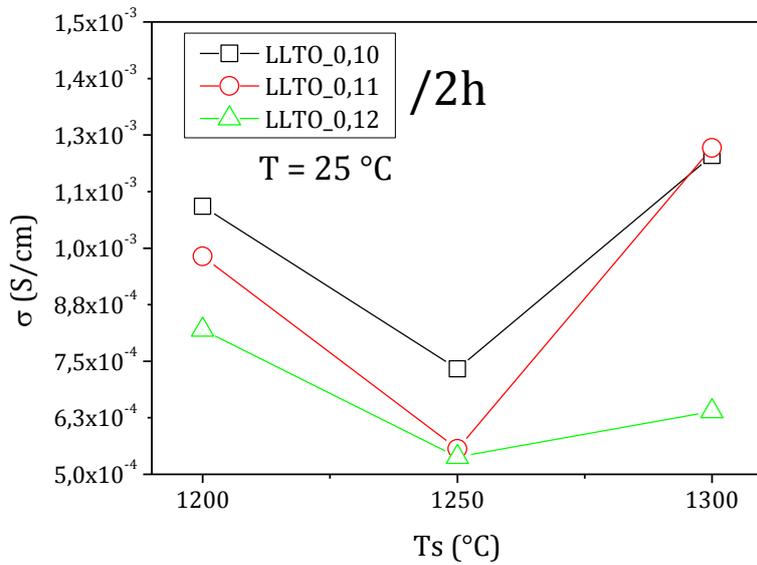


Figura 4.62 - Condutividade do Grão a temperatura ambiente dos corpos cerâmicos de LLTO com $x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$, sinterizados por 2 horas.

A Figura 4.63 compara a condutividade do grão em função da temperatura de sinterização com 6h de patamar medida na temperatura ambiente e a 200°C . Em ambas as temperaturas de medida a condutividade do grão diminui com a temperatura de sinterização. Com 6 horas de patamar a formação da fase principal, com os menores teores possíveis de fase secundária a base de TiO_2 é alcançada para temperaturas de sinterização menores que $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, acima disso a volatilização dos íons de Li^+ torna-se mais intensa, prejudicando as propriedades elétricas finais, o que está de acordo com a revisão da literatura realizada até o momento [1; 2; 3; 24; 118; 119].

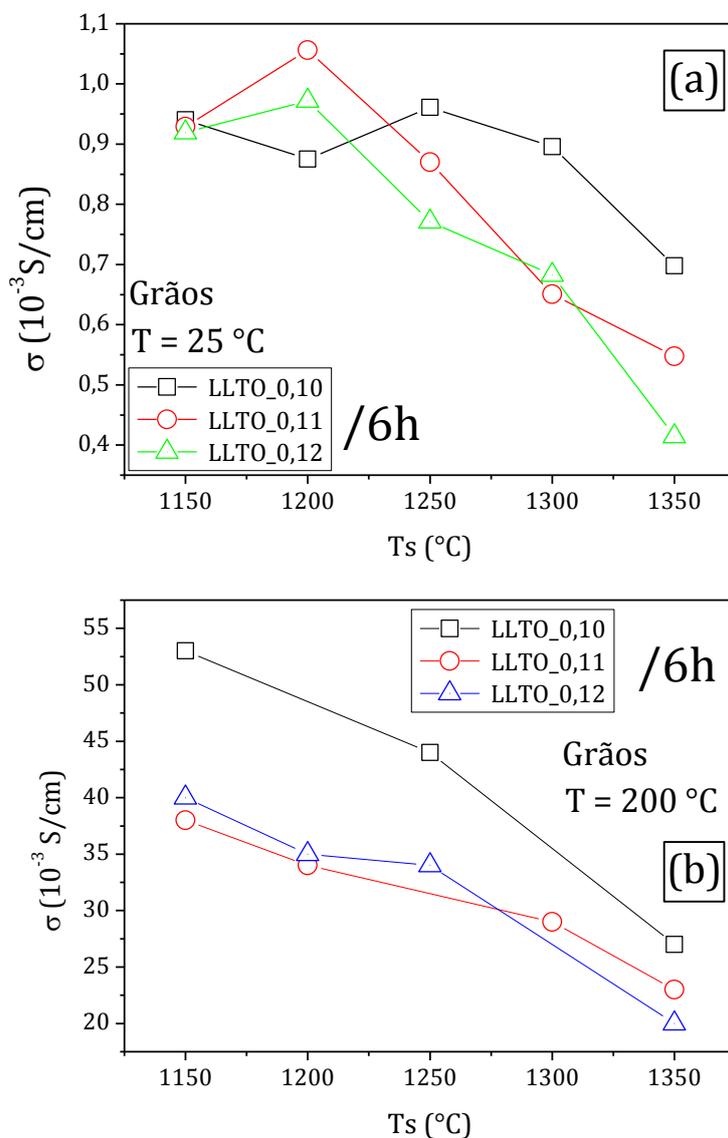


Figura 4.63 - Condutividade do Grão a temperatura ambiente (a) e a 200 °C (b) dos corpos cerâmicos de LLTO com $x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$, sinterizados por 6 horas.

A Figura 4.64 compara a condutividade do contorno de grão em função da temperatura de sinterização com 6h de patamar medida a 200°C. A amostra LLTO_0,10 apresenta maior condutividade comparada com as outras duas composições. Este comportamento pode ser atribuído à menor quantidade de fase líquida durante a sinterização como já discutido na seção

4.1.4.2. As composições LLTO_0,11 e LLTO_0,12 sinterizadas a 1200°C já apresentaram sinais de super queima.

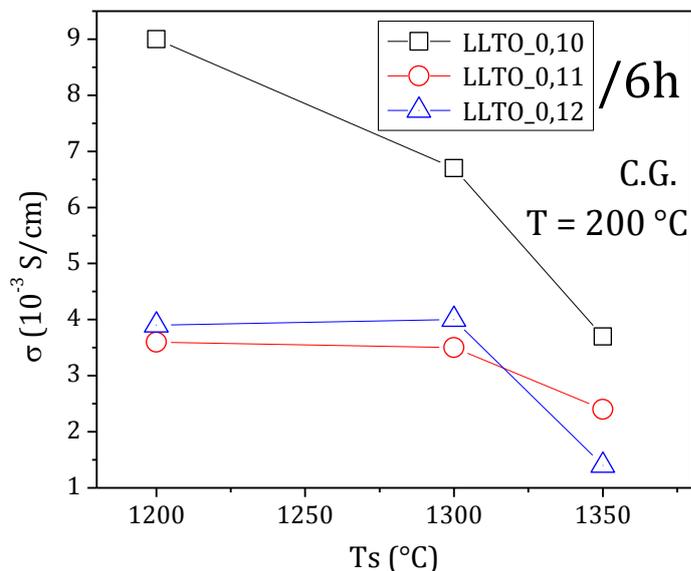


Figura 4.64 - Condutividade dos contornos de grão a temperatura a 200 °C dos corpos cerâmicos de LLTO com $x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$, sinterizados por 6 horas.

A diminuição da condutividade do contorno com aumento da temperatura de sinterização pode parecer inconsistente considerando que com o aumento da temperatura de sinterização ocorre o crescimento de grão com conseqüente redução da área de contorno de grão o que deveria resultar numa maior condutividade total de contorno de grão. Contudo as amostras sinterizadas em maior temperatura possuem maior quantidade de fase secundária possivelmente bloqueante como visto também na seção 4.1.4.2.

Outro fator que contribui para o decréscimo tanto da condutividade do grão como do contorno de grão com o aumento da temperatura de sinterização é a diminuição da área da secção reta das amostras em função do aumento da porosidade. No cálculo do valor da condutividade a área de eletrodo foi a mesma para todas as amostras, mas ela não corresponde à verdadeira área da secção reta.

4.2 Compósitos cristal/cerâmicos

Nessa seção são apresentados os resultados obtidos para os compósitos formado por fibras cristalinas de Aluminato de Lantânio (LAO) disperso em uma matriz cerâmica de Titanato de Lantânio dopado com Lítio ($\text{Li}_{3x}\text{Ti}_{(2/3-x)}\text{O}_3$) denominado LAO/LLTO_0,11. Os métodos de síntese e processamento dos corpos cerâmicos de LLTO estão descritos na seção 3.1.1 e suas propriedades estão apresentadas na seção 4.1. As fibras cristalinas de LAO, obtidas através do método LHPG, bem o seu processamento estão descritos na seção 3.1.2.

A seguir na seção 4.2.1, os aspectos estruturais (seção 4.2.1.1), químicos a nível composicional (seção 4.2.1.2) e morfológicos (seção 4.2.1.3) dos compósitos sinterizados em patamares de 2, 6 e 12 horas são apresentados.

4.2.1 Aspectos estruturais, químicos e morfológicos dos compósitos LAO/LLTO

Baseando-se nos resultados das caracterizações realizada e a luz da literatura consultada, foi escolhido para a formação da matriz do compósito, a cerâmica $\text{Li}_{0,33}\text{Ti}_{0,567}\text{TiO}_3$ (LLTO_0,11) por ter sido a estequiometria que, na média, apresentou os melhores resultados de condutividade (vide seção 4.1). Baseando-se nisso as caracterizações dos compósitos foram realizadas tomando-se por base os resultados obtidos para corpos cerâmicos de LLTO_0,11 cujo o processamento aplicado foi semelhante aos compósitos (vide seção 3.1.3).

Afim de introduzir algumas das peculiaridades morfológicas dos compósitos estudados, a seguir, a Figura 4.65 apresenta as micrografias óticas dos compósitos LAO/LLTO_0,11 sinterizados a 1200 °C por 2, 6 e 12 horas,

respectivamente. A Figura 4.66 apresenta as micrografias óticas dos compósitos sinterizados a 1300 por 6 horas. Por último, a Figura 4.67 apresenta as micrografias óticas dos compósitos cristal/cerâmicos (LAO/LLTO) sinterizados a 1350 por 6 horas. Todas as micrografias apresentadas nessa seção foram obtidas com auxílio de uma lupa e um microscópio metalográfico. Todos os corpos de prova compósitos foram devidamente polidos e atacados termicamente seguindo o mesmo método aplicado para os corpos de prova cerâmicos (vide seção 3.2.2)

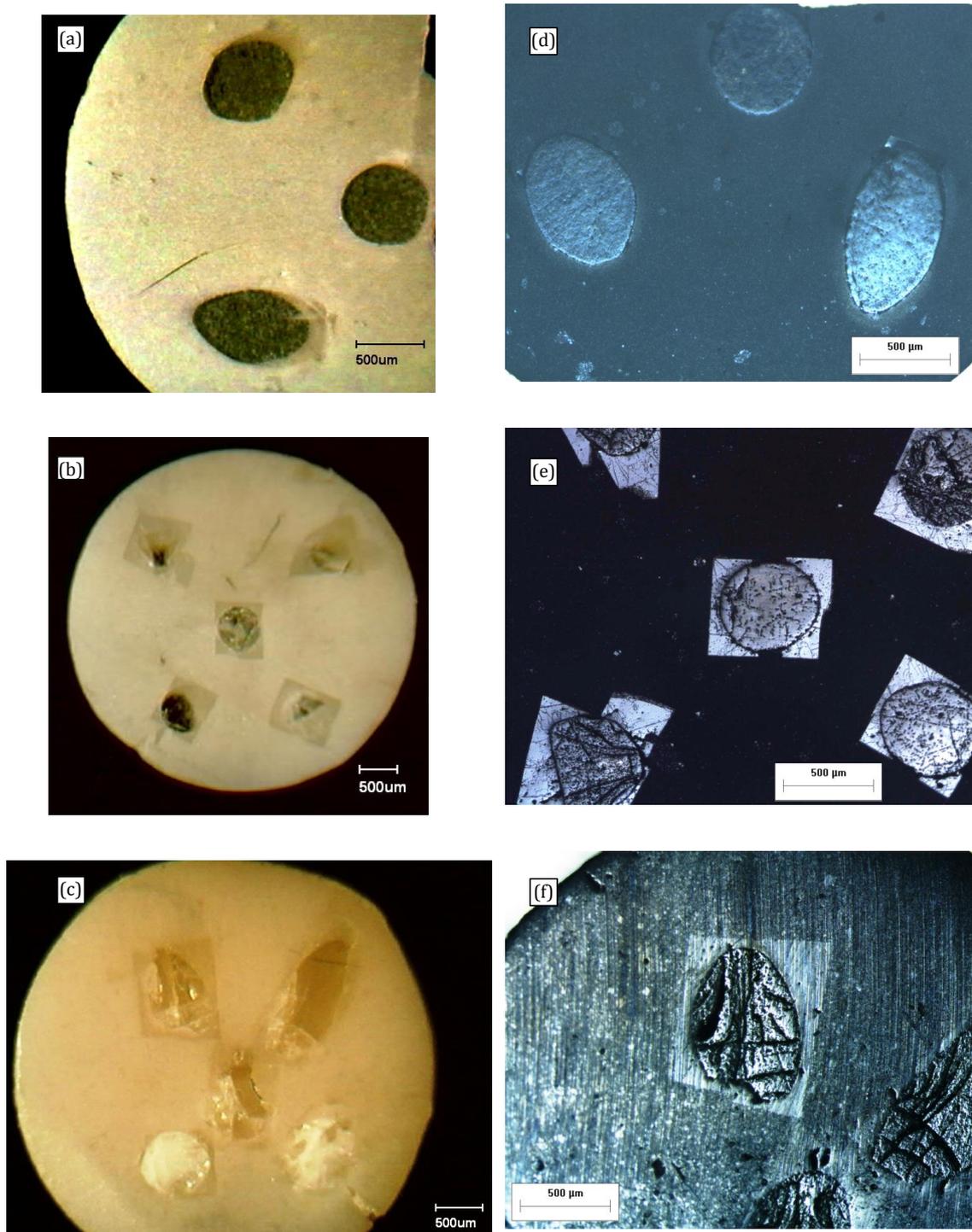


Figura 4.65 - Micrografias óticas dos compósitos LAO/LLTO_{0,11} sinterizados em: (a) e (d) 1200°C por 2h, (b) e (e) 1200 °C por 6h e (c) e (f) 1200 °C por 12h sendo as da coluna esquerda obtidas em lupa e as da coluna direita em microscópio metalográfico.

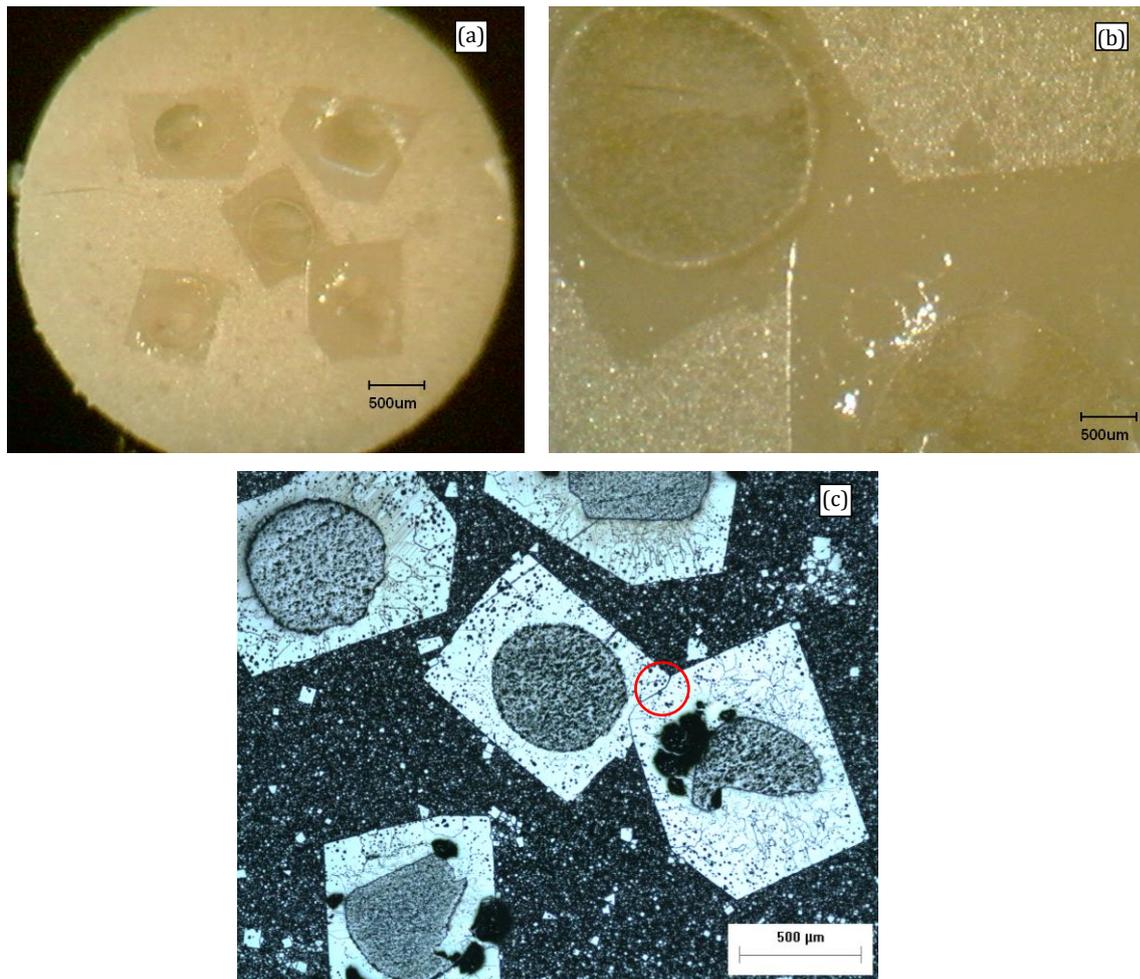


Figura 4.66 - Micrografias óticas dos compostos de LAO/LLTO_0,11: (a) e (b) sinterização a 1300°C por 6h e imagens obtidas em lupa; (c) sinterização a 1300°C por 6h e imagem obtida em microscópio metalográfico.

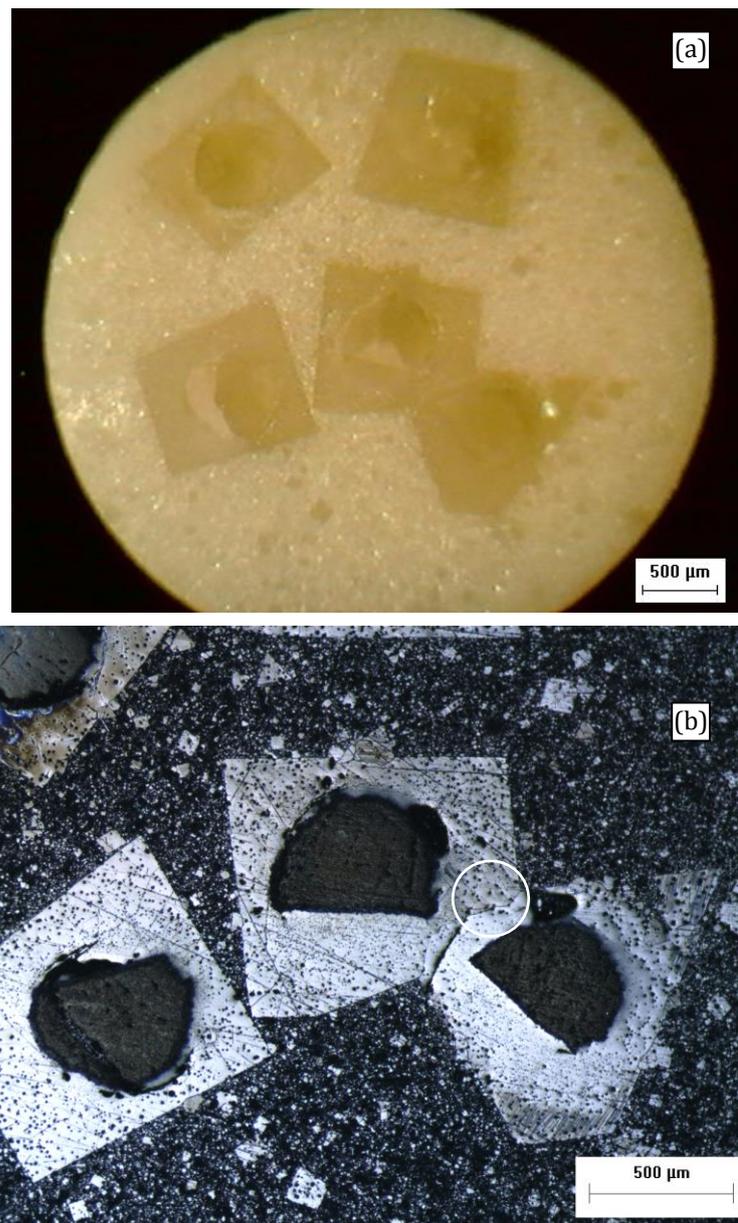


Figura 4.67 - Micrografias óticas dos compósitos de LAO/LLTO_{0,11} sinterizados a 1350°C por 6h: (a) imagem obtida em lupa; (b) imagem obtida em microscópio metalográfico.

É possível perceber da Figura 4.65 à Figura 4.67 que algumas fibras apresentam um aspecto elipsoidal, isto é, não estão totalmente reveladas à superfície. Isso é atribuído à ocorrência de má acomodação das fibras perfeitamente alinhadas e paralelas entre si, bem como mantendo a perpendicularidade em relação as faces da matriz cerâmica. Dessa forma, ao efetuar o processo de polimento paralelamente às faces do corpo de prova compósito, ou esse aspecto elipsoidal é realçado ou a não completa revelação das faces de algumas fibras ocorre. Entretanto, tal fato não contribui negativamente na revelação das microestruturas de aspecto diferenciado entre as cerâmicas e as fibras cristalinas. Essas microestruturas nesta tese são denominadas RTMC (Região de Transição Monocristal - Cerâmica) conforme já apresentado na seção 2.4.

Na Figura 4.65 é possível verificar visualmente a evolução do crescimento das RTMC em função do tempo de patamar para os corpos de prova compósitos sinterizados em 1200°C. Nota-se que o processo de formação das RTMC é significativamente visível a partir de 6 horas de patamar (Figura 4.65 (c) e (e)), porém não englobando toda a circunferência da fibra, o que ocorre para o compósito sinterizado por 12 horas, porém, não visível ao redor de todos os cristais (Figura 4.65 (c) e (f)). Já os compósitos sinterizados em 1300 e 1350°C por 6 horas (Figura 4.66 e Figura 4.67, respectivamente) mostram as RTMC desenvolvidas e distribuídas ao redor de todas as fibras, inclusive com a indicação de início de união entre elas, destacadas por círculos. Todas as RTMC apresentam uma textura aparentemente homogênea, com a presença de pequenas ranhuras cuja aparência não permite que sua natureza seja claramente distinguida. Isso é, saber se essas são riscos relativos a falha de polimento, rachaduras, ou até mesmo contornos de grão. É importante ressaltar que a morfologia das RTMC é muito semelhante ao hábito cristalino dos grãos que compõem a matriz cerâmica de LLTO_{0,11}, que é de simetria cúbica.

4.2.1.1 Aspectos estruturais em micro escala

Nesta seção são apresentados os resultados das caracterizações estruturais, efetuadas em microescala, resultantes do emprego das técnicas de espectroscopia Raman em micro área e de mapeamento estrutural via Difração de elétrons retroespalhados (EBSD). As metodologias de realização de ambas as técnicas de caracterização são descritas por sua ordem, nas seções 3.2.4 e 3.2.5. A seguir, Figura 4.68, apresenta os espectros Raman obtidos das 3 microrregiões (matriz, RTMC e fibras cristalinas) dos corpos de prova compósitos sinterizados a 1200 °C por 6 e 12 horas, 1300 e 1350 °C por 6h.

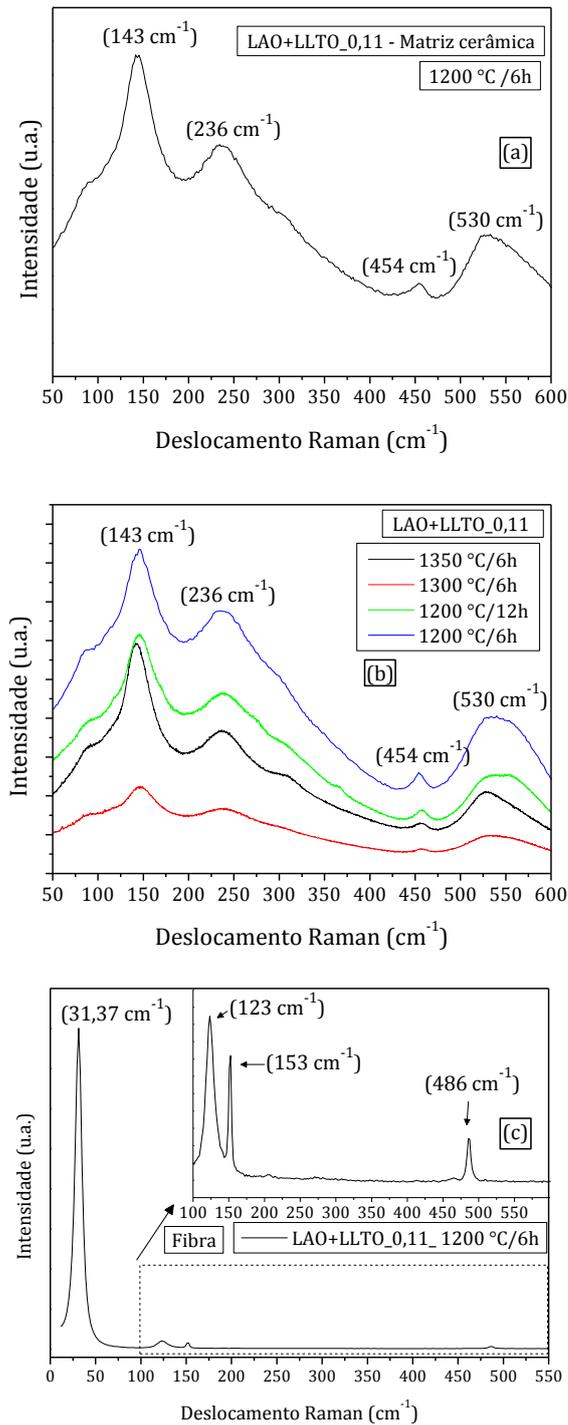


Figura 4.68 - Deslocamentos Raman dos corpos de prova compósitos: (a) Matriz cerâmica do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200 °C por 6 horas, (b) Microrregiões correspondentes às RTMC dos compósitos, respectivamente sinterizados a 1200 °C por 6 e 12 horas, 1300 e 1350 °C por 6 horas e (c) Fibra cristalina de LaAlO₃ inserida no compósito sinterizado a 1200 °C por 6h.

Os espectros Raman da matriz cerâmica Figura 4.68(a) e das RTMC sinterizadas em diferentes temperatura e tempos de patamar Figura 4.68 (b) mostram compatibilidade entre as linhas mais intensas com números de onda em torno de 143, 236, 454 e 530 cm^{-1} . Tratam-se de espectros compatíveis com os resultados apresentados em uma série de trabalhos publicados por Sanjuán *et al.* e Laguna *et al.*[120; 121; 122] obtidos a partir do LLTO ($0,03 \leq x \leq 0,167$). É importante mencionar que esses autores usaram a fórmula genérica $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$, diferente da apresentada nesta tese. Além disso, a discussão acerca da natureza dos modos vibracionais correspondentes aos picos detectados no espectro Raman fogem do escopo desta tese. Portanto, por hora, o estudo dos aspectos dos vibracionais, relativos a estrutura cristalina das RTMC permanecem em aberto.

Por último, o espectro da fibra cristalina de LaAlO_3 Figura 4.68 (c), possui um deslocamento raman também compatível com a literatura consultada, não apresentando nenhum tipo de modificação que sugira qualquer tipo de reação de troca iônica entre a fibra e a matriz cerâmica [73; 123].

A Figura 4.69 e a Figura 4.70, mostram as micrografias de difração de elétrons retroespalhados EBSD's das amostras sinterizadas a 1300 e 1350 °C por 6 horas, as quais apresentaram a melhor resolução de acordo com as possibilidades do aparato. Essas micrografias identificam orientação preferencial da região intermediária ao redor da fibra, que por sua vez são destacadas nas respectivas figuras de polo Figura 4.69 (b) e Figura 4.70 (b).

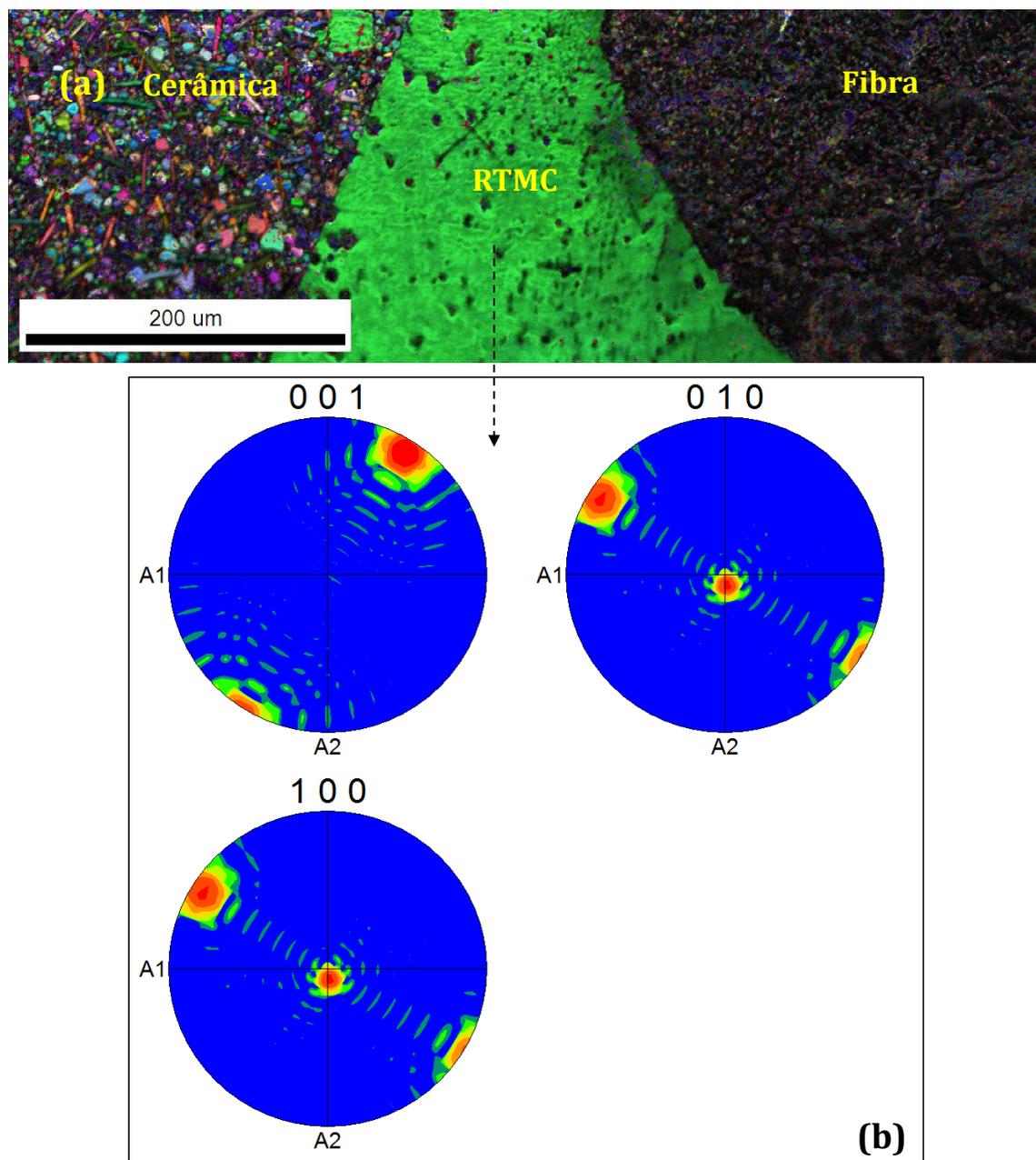


Figura 4.69 - Imagens obtidas via difração de elétrons retroespalhados do compósito LAO/LLTO_{0,11} sinterizado a 1300 °C por 6 horas: (a) Micrografias em EBSD destacando a orientação preferencial microrregião correspondente à RTMC e (b) Figura de polo destacando os planos {001}, {010} e {100} normais à RTMC.

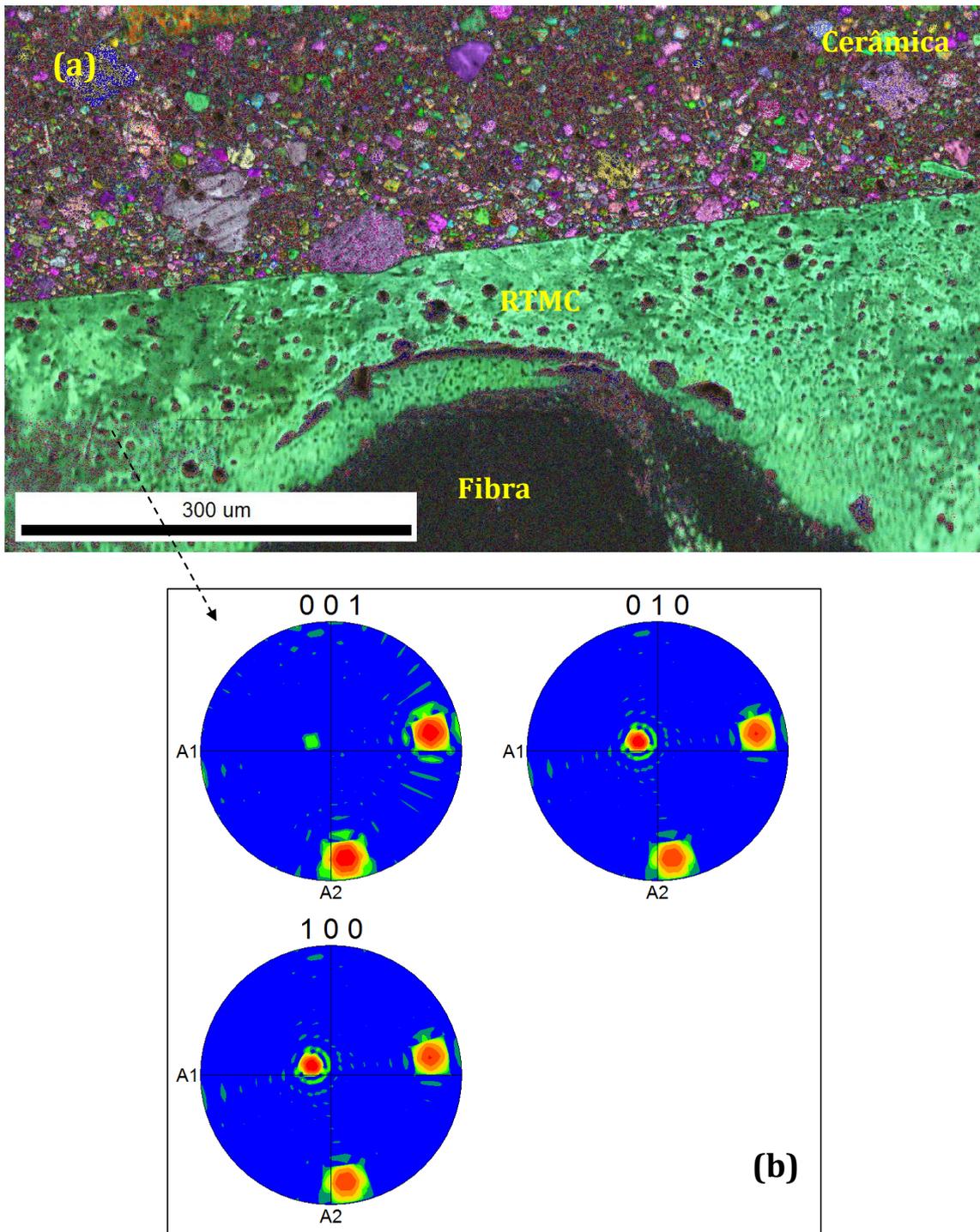


Figura 4.70 -Imagens obtidas via difração de elétrons retroespalhados do compósito LAO/LLTO_{0,11} sinterizado a 1350 °C por 6 horas: (a) Micrografias em EBSD destacando a orientação preferencial da microrregião correspondente à RTMC e (b) Figura de polo destacando os planos {001}, {010} e {100} normais à RTMC.

Conforme pode ser inferido da Figura 4.69 (a) e da Figura 4.70 (a), as RTMC dos compósitos sinterizados a 1300 e 1350 °C, respectivamente, apresentam uma clara orientação preferencial, destacadas pela cor verde. Esta orientação é evidenciada por suas respectivas figuras de polo, Figura 4.69 (b) e Figura 4.70 (b), as quais destacam através das regiões em vermelho que os planos paralelos à fibra cristalina são planos das famílias {010} e {100}. A natureza composicional e os aspectos morfológicos das RTMC serão apresentadas nas seções 4.2.1.2 e 4.2.1.3, respectivamente a seguir.

4.2.1.2 Aspectos químicos em micro escala

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para os aspectos composicionais dos compósitos sinterizados a 1200 °C por 6 e 12 horas, e os compósitos sinterizados a 1300 e 1350 °C por 6 horas. Através do emprego da técnica de mapeamento por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS/Map), foi possível verificar a distribuição, dos íons presentes tanto na matriz cerâmica quanto na fibra cristalina e na RTMC, a exceção do Lítio. Da Figura 4.71 a Figura 4.74 são apresentadas as imagens obtidas em EDS/Map dos compósitos sinterizados em 1200 °C por 6 e 12 horas, 1300 e 1350 °C por 6 horas, respectivamente.

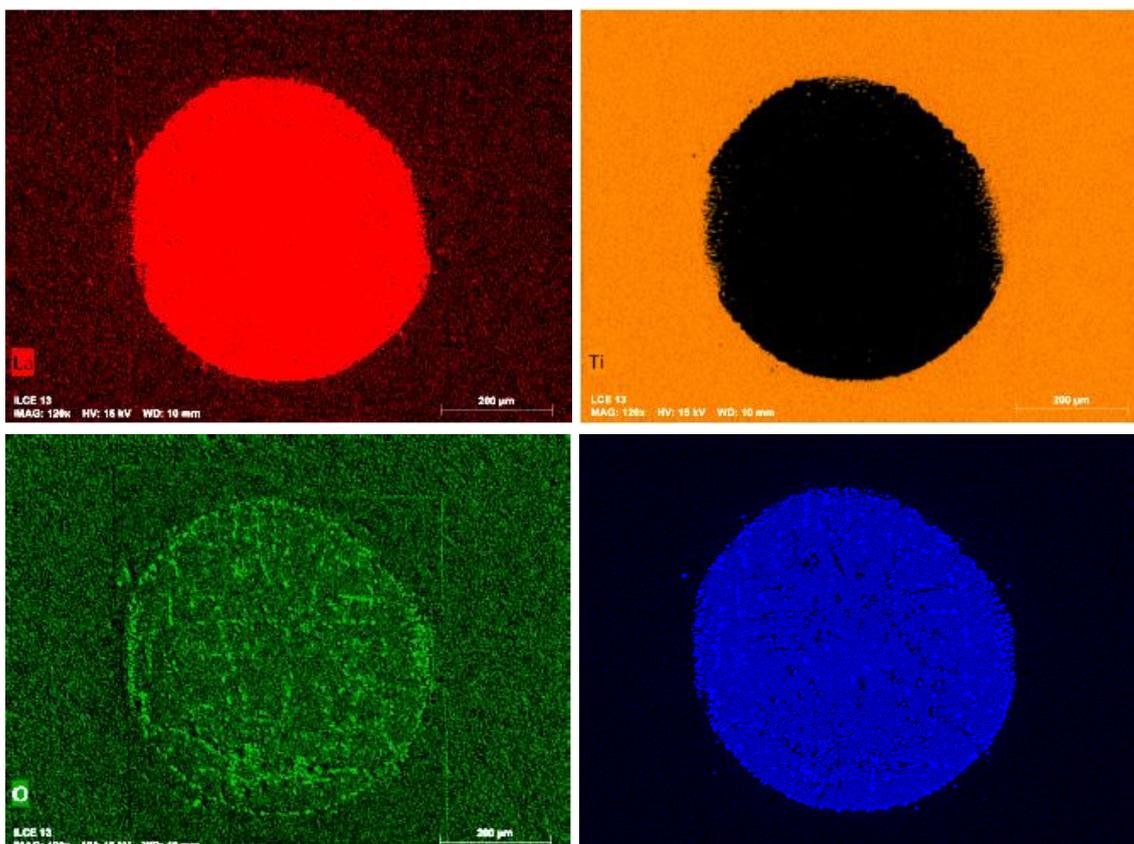


Figura 4.71 - EDS/Map em microárea do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200°C por 6 horas, identificando La (vermelho), Ti (dourado), O (verde) e Al (azul).

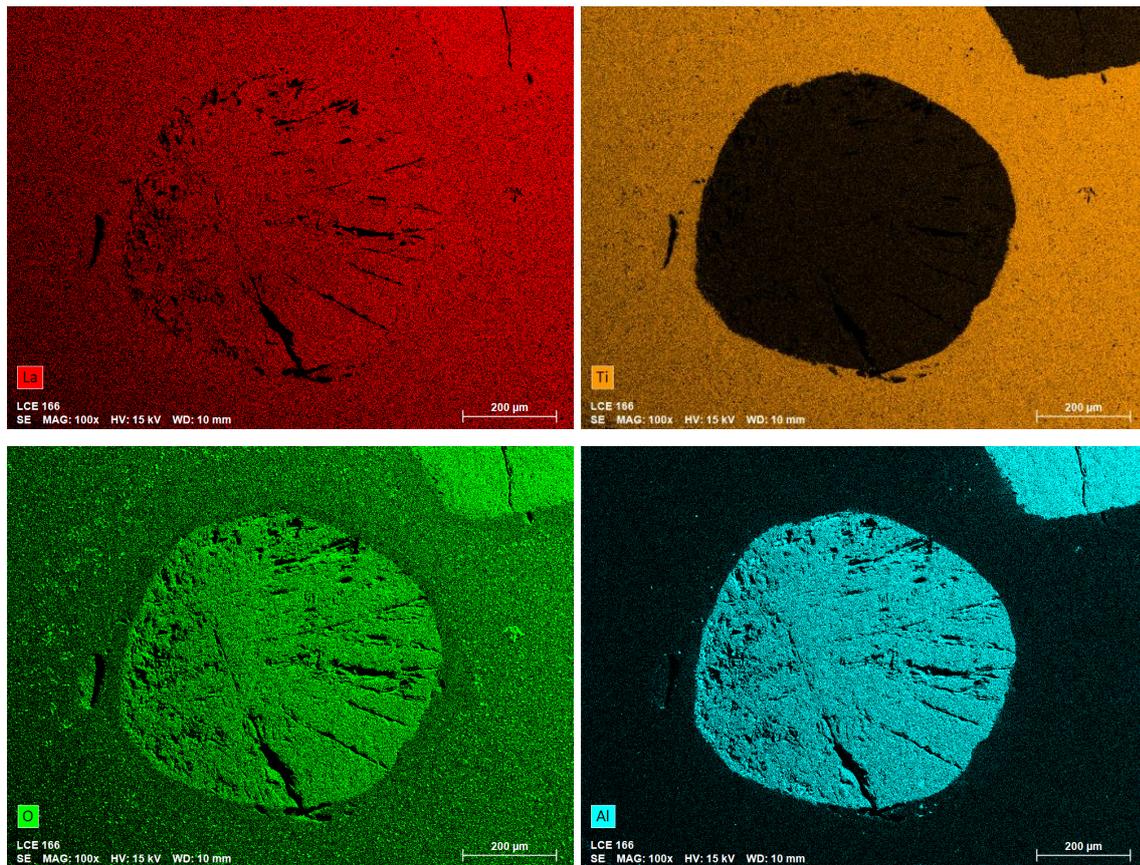


Figura 4.72 - EDS/Map em microárea do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200°C por 12 horas, identificando La (vermelho), Ti (dourado), O (verde) e Al (azul).

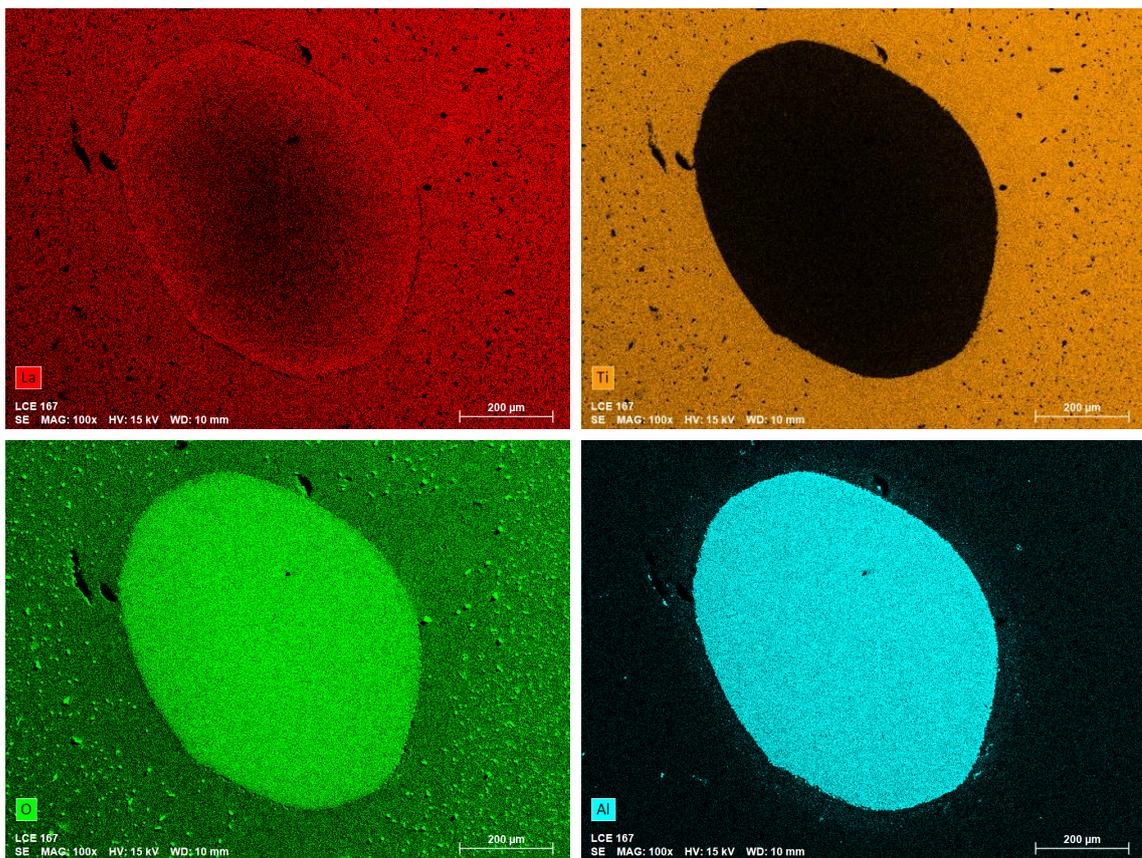


Figura 4.73 - EDS/Map em microárea do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1300°C por 6 horas, identificando La (vermelho), Ti (dourado), O (verde) e Al (azul).

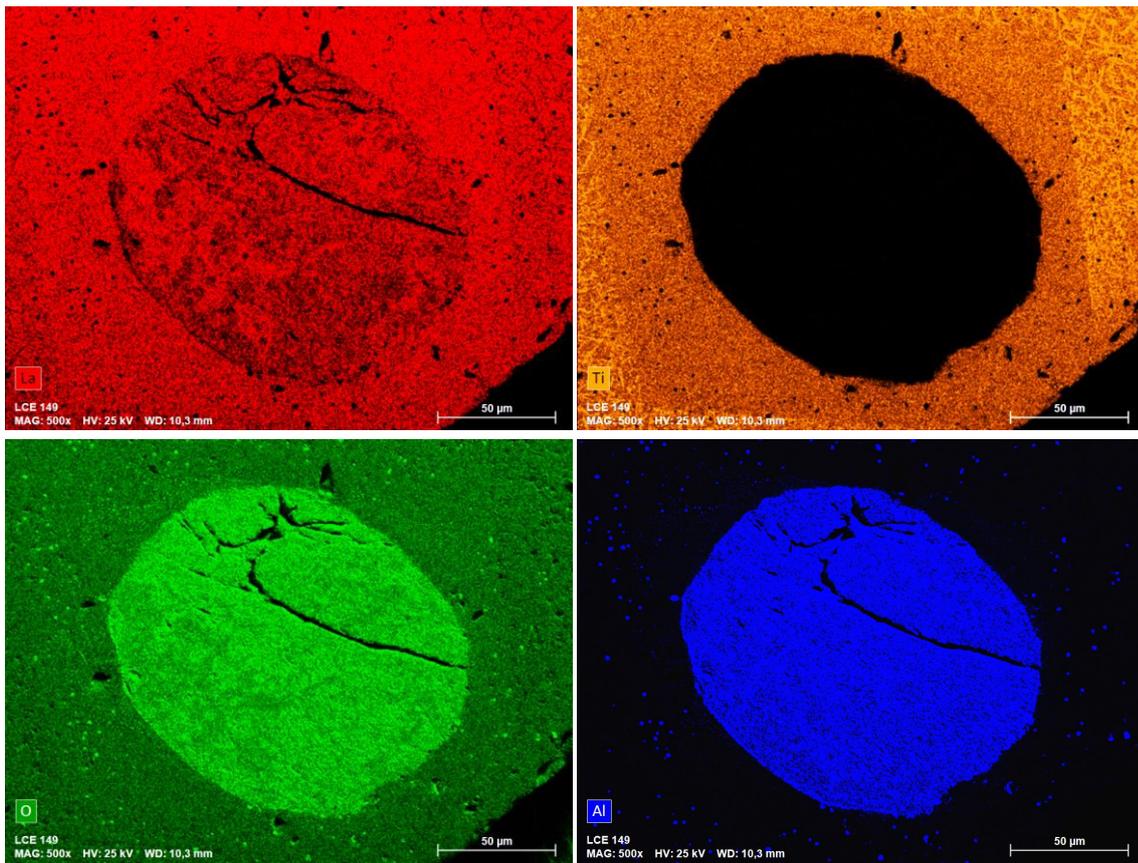


Figura 4.74 - EDS/Map em microárea do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1350 °C por 6 horas, identificando La (vermelho), Ti (dourado), O (verde) e Al (azul).

Em todas as imagens de EDS/Map apresentadas da Figura 4.71 a Figura 4.74, fica evidenciada a não ocorrência de interdifusão entre os íons das fibras cristalinas com os íons da matriz cerâmica para a formação da RTMC. Tal fato é reforçado notando que a concentração de íons de Al^{3+} permanece concentrada na microrregião correspondente a fibra cristalina de LaAlO_3 , conforme apresentado na Figura 4.72, Figura 4.73 e Figura 4.74 onde o mapeamento para o Al^{3+} também foi realizado. Além disso, as distribuições dos íons de La^{3+} , Ti^{4+} e O^{2-} permanecem homogêneas nas microrregiões correspondentes a matriz cerâmica e a RTMC, de tal forma que é praticamente impossível distinguir uma microrregião da outra. Por outro lado, o EDS/Map correspondente ao Ti^{4+} do compósito sinterizado a 1350 °C por 6h evidencia

uma distribuição heterogênea, devido a presença acentuada das microestruturas aciculares, relativas a fase secundária a base de TiO_2 já apresentada e discutida na seção 4.1.4.2. Uma evidência de que apesar do efeito da sinterização em temperaturas mais elevadas favoreça a formação de microestruturas das RTMC consolidadas, os processos de segregação de fases secundárias continuam ocorrendo de maneira análoga ao que ocorreu para os corpos de prova cerâmicos sem a inserção de fibras cristalinas.

A natureza química das RTMC foi investigada pelo emprego de espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS) em resolução de micro-área. A utilização dessa técnica se deu apenas no compósito LAO/LLTO_0,11, sinterizado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 6h, conforme detalhado na seção 3.2.6. Na Figura 4.75 é apresentada a microimagem ótica da região analisada. Em seguida, da Figura 4.76 a Figura 4.78 são apresentados os mapeamentos composicionais realizadas para os íons de Li^+ , Ti^{4+} e Al^{3+} . As medidas foram em diferentes profundidades de alcance do feixe de íons (1 a 200 nm). E a apresentação dos mapas resultantes é feita em escala de cores, do azul (menos intensidade) para o vermelho (maior intensidade). Não foi possível quantificar as concentrações relativas a esses íons devido a falta de amostras padrões disponíveis ao operador do equipamento.

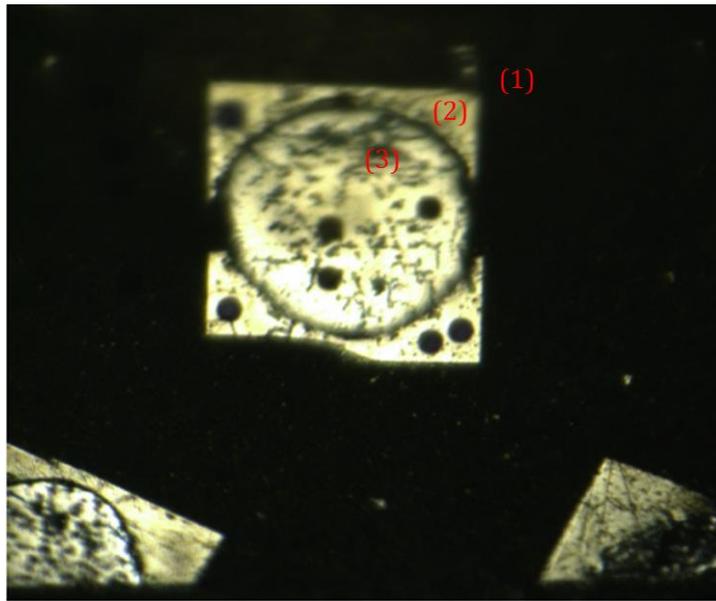


Figura 4.75 – Microimagem ótica da área do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200 °C por 6h analisado pelo emprego da espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS). Em destaque as microrregiões: (1) matriz cerâmica de LLTO, (2) RTMC e (3) fibra cristalina de LaAlO_3 .

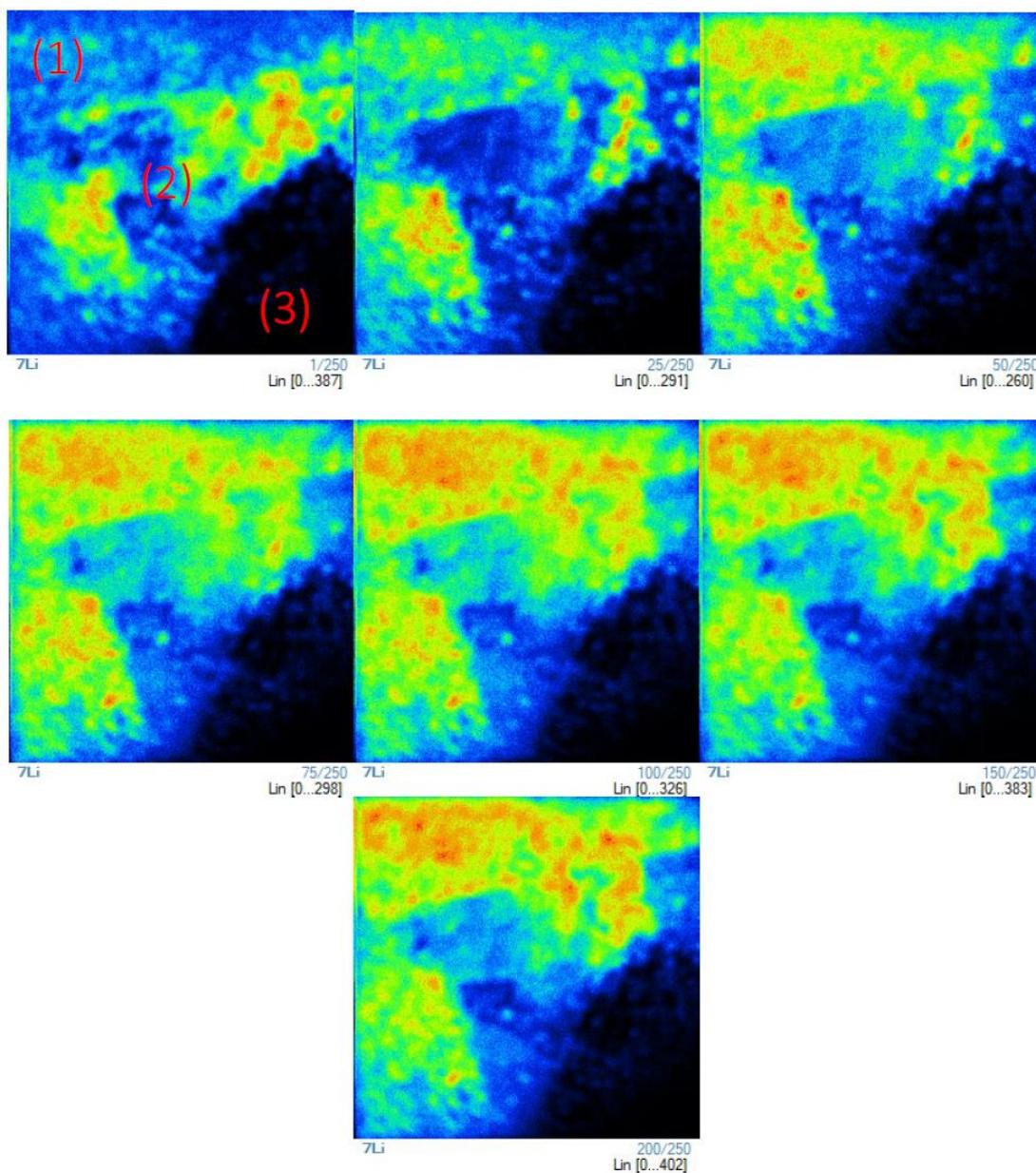


Figura 4.76 - Mapeamento de íons de Li^+ para as 3 microrregiões do composto LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200 °C por 6h: (1) matriz cerâmica, (2) RTMC e (3) cristal, obtidas para vários ensaios realizados em função da profundidade de alcance do feixe de íons em relação à superfície da amostra (1 a 200 nm). A escala de cores segue dos tons mais escuros (menos intensos) para os tons mais claros (mais intensos).

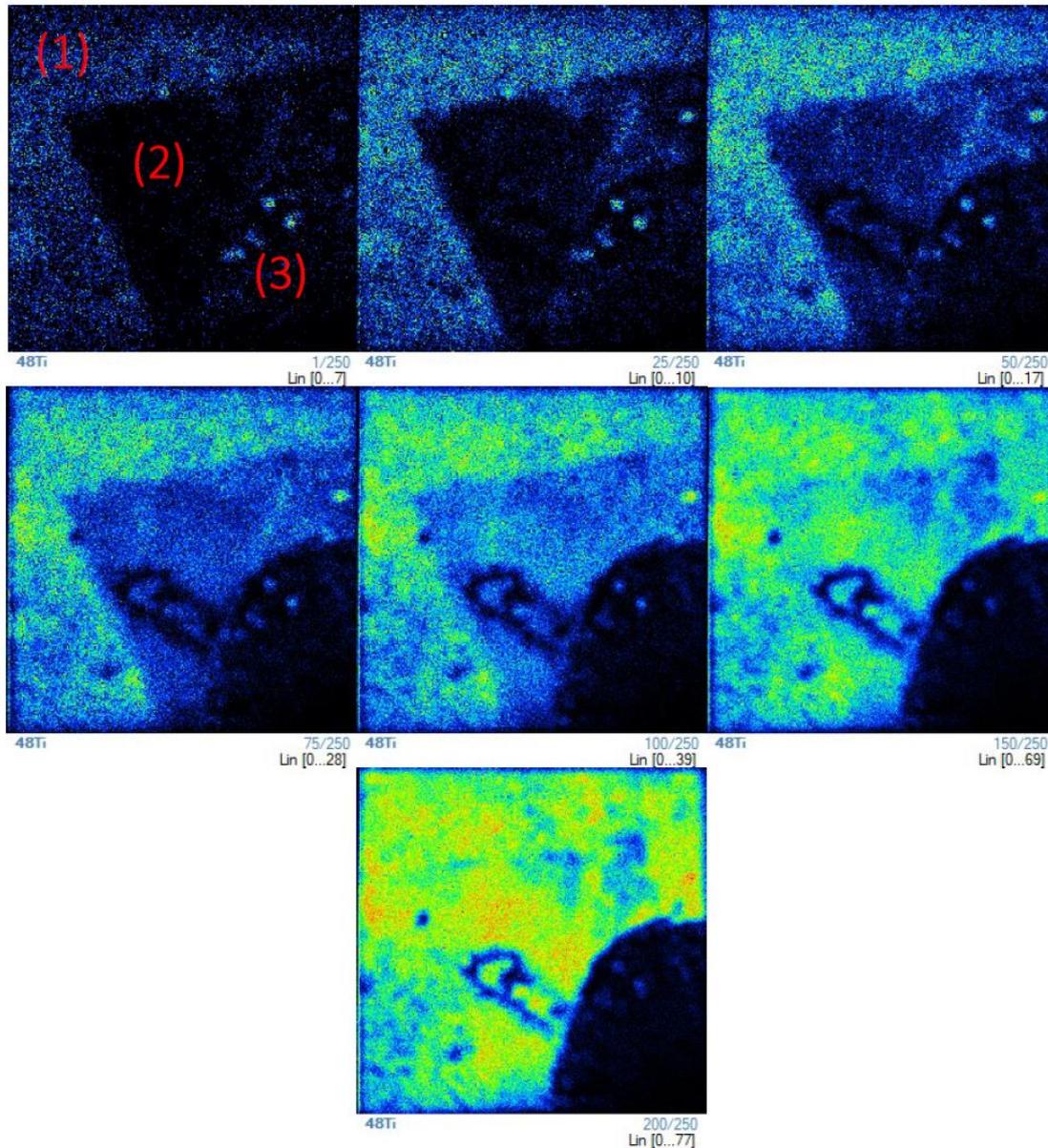


Figura 4.77 - Mapeamento de íons de Ti^{4+} para as 3 microrregiões do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado a 1200 °C por 6h: (1) matriz cerâmica, (2) RTMC e (3) cristal, obtidas para vários ensaios realizados em função da profundidade de alcance do feixe de íons em relação à superfície da amostra (1 a 200 nm). A escala de cores segue dos tons mais escuros (menos intensos) para os tons mais claros (mais intensos).

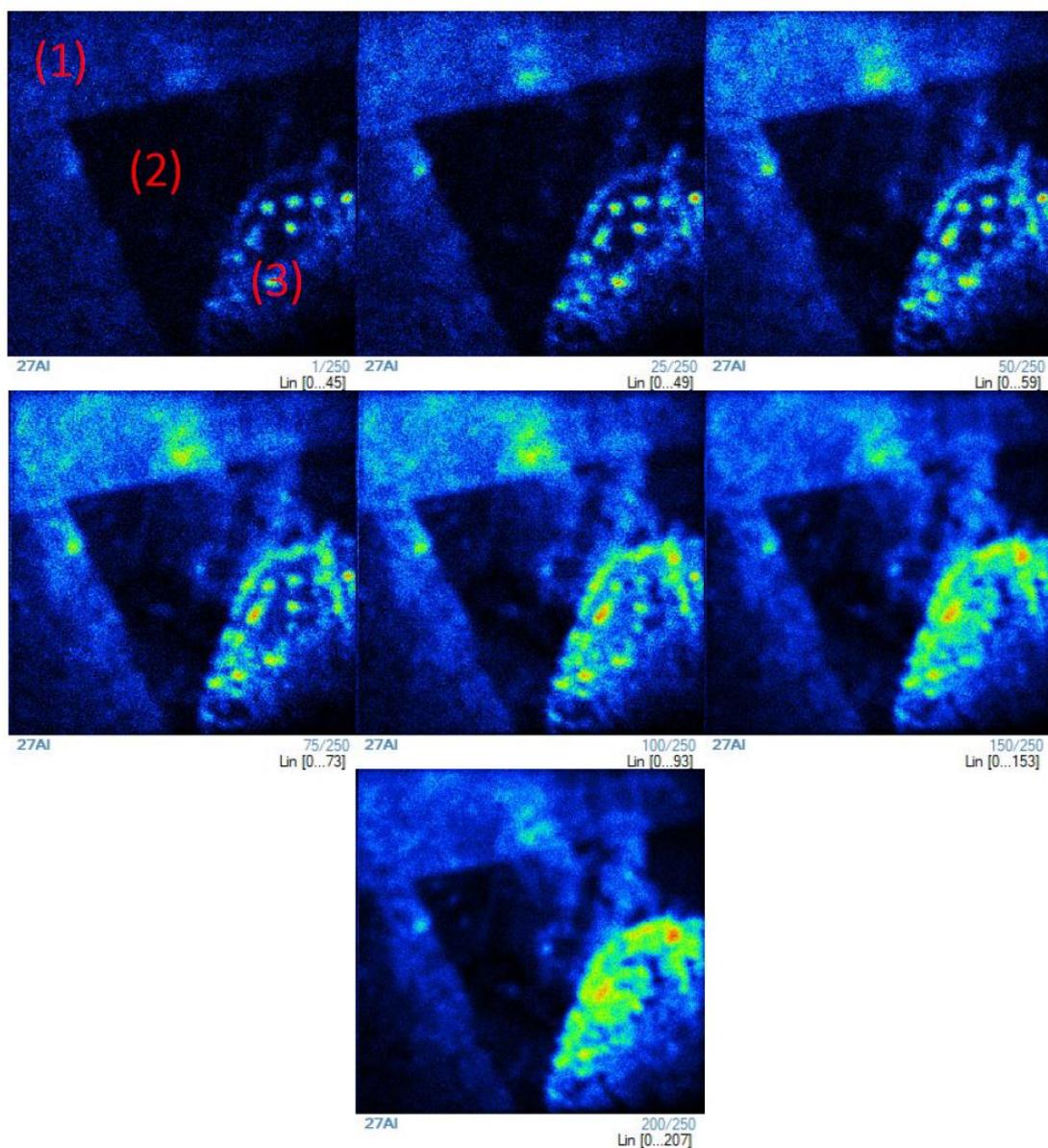


Figura 4.78 - Mapeamento de íons de Al^{3+} para as 3 microrregiões do composto LAO/LLTO_{0,11} sinterizado a 1200 °C por 6h: (1) matriz cerâmica, (2) RTMC e (3) cristal, obtidas para vários ensaios realizados em função da profundidade de alcance do feixe de íons em relação à superfície da amostra (1 a 200 nm). A escala de cores segue dos tons mais escuros (menos intensos) para os tons mais claros (mais intensos).

A Figura 4.76, evidencia que a região (1) correspondente a matriz cerâmica é mais rica em íons de Li^+ que a região (2) relativa à RTMC, não havendo nenhum sinal da presença de Li^+ na região (3) correspondente à fibra cristalina. A Figura 4.77, confirma que os íons de Ti^{4+} estão exclusivamente concentrados nas regiões (1) e (2) e a Figura 4.78 indica a presença de pequenas concentrações de Al^{3+} provavelmente relativos às partículas de Al_2O_3 utilizadas para o polimento ótico antes do ataque térmico (vide item 3.2.2). De tudo se conclui que a natureza química da RTMC, embora de mesma composição da matriz cerâmica, possui concentrações de íons Li^+ um pouco diferentes. Tal fato que, para além da volatilização do lítio durante o processo de sinterização, deve-se a dinâmica do processo de formação e crescimento da intermediária ao redor da fibra. Para analisar melhor esse processo, a morfologia das RTMC precisam ser melhor resolvidas através do emprego de microscopia eletrônica de varredura, conforme será apresentado na seção seguinte.

4.2.1.3 Morfologia dos compósitos e sua evolução em função das variáveis de processamento

Nessa seção são apresentadas as morfologias dos compósitos de LAO+LLTO_0,11 em função das temperaturas e do tempo e de sinterização. Serão mostradas as micrografias dos planos transversais às fibras cristalinas para os compósitos sinterizados à 1200 °C por 2, 6 e 12 horas, e os compósitos sinterizados a 1300 e 1350 °C por 6 horas. Por último, são apresentadas micrografias dos planos longitudinais ao comprimento das fibras cristalinas das amostras sinterizadas por 6 horas. O intuito é fornecer um panorama claro da evolução de crescimento das RTMC do compósito em função das variáveis de processamento e assim descrever qualitativamente, quais são os mecanismos de nucleação e crescimento envolvidos. Em todos os casos serão apresentadas micrografias obtidas tanto a partir de elétrons secundários (modo SE) quanto para os elétrons retroespalhados (modo BSE),

as quais serão devidamente identificadas na respectiva imagem. A seguir, na Figura 4.79 são apresentadas as micrografias do compósito LAO+LLTO_0,11 sinterizado à 1200 °C por 2 horas.

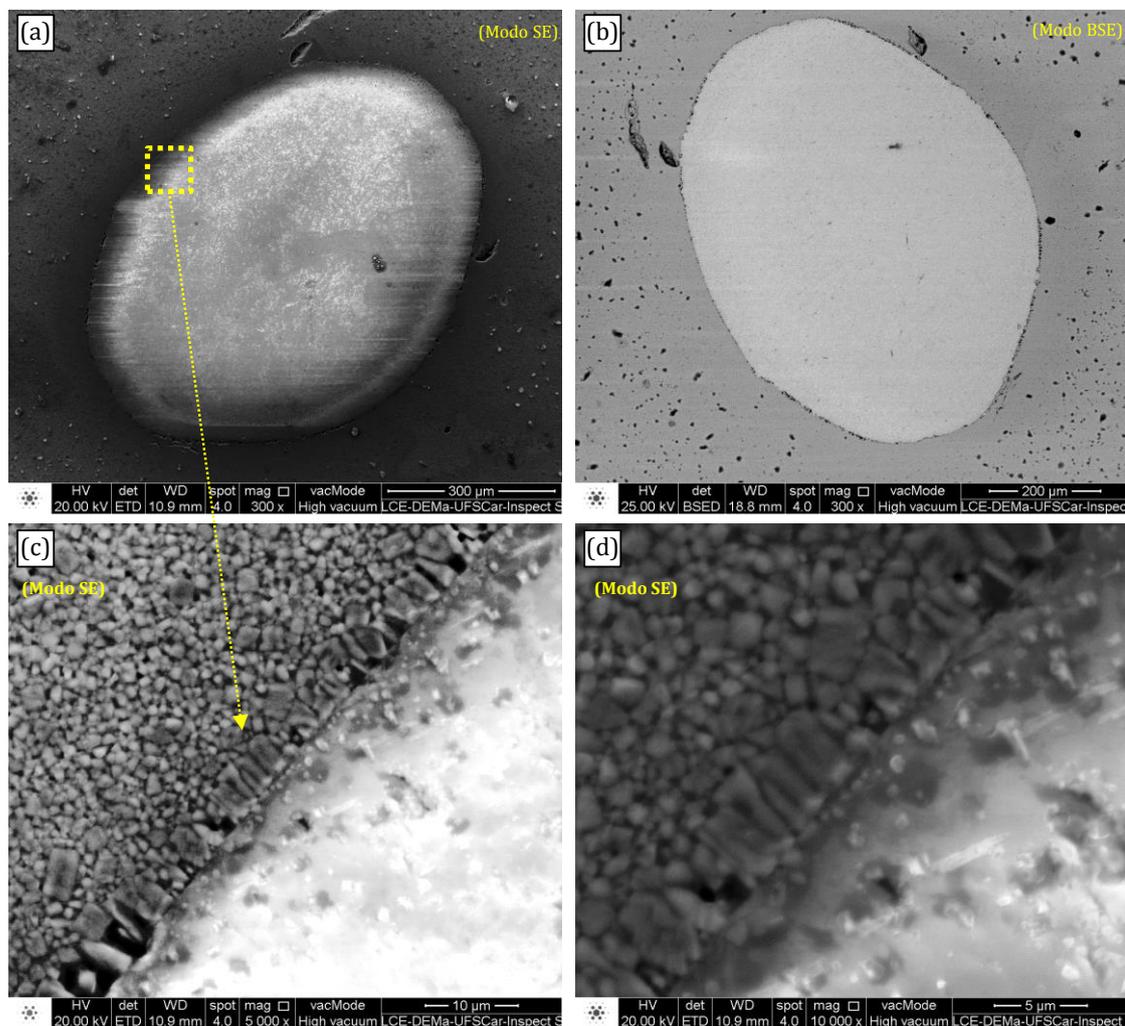


Figura 4.79 - Micrografias do plano transversal do compósito LAO-LLTO_0,11, sinterizado a 1200 °C por 2 horas: (a), (c) e (d) no modo SE, (b) no modo BSE.

Na Figura 4.79, verifica-se que houve o crescimento de grãos de morfologia colunar, dispostos paralelamente em relação ao plano transversal da fibra cristalina e cujas dimensões são relativamente maiores que os grãos mais distantes da superfície da fibra. Tal fato indica que a presença da fibra cristalina na matriz cerâmica induz ao crescimento anômalo dos grãos. Propõe-se que a simetria cristalina da fibra, que está orientada radialmente na família de direções <100> ou <010> (vide item 3.1.2) favorece o crescimento de grão de forma cristalograficamente alinhada ao plano cristalino lateral da fibra.

O processo de crescimento anômalo de grãos ocorre quando uma pequena fração volumétrica dos grãos da matriz cerâmica cresce exageradamente consumindo os grãos circunvizinhos, se a distribuição de tamanho médio de grãos da matriz for uniforme [71; 72; 108; 117]. Além disso, a taxa de crescimento dos grãos é diretamente proporcional à temperatura de queima a que está sujeito o corpo cerâmico. A energia livre disponível para esse crescimento está associada aos respectivos raios de curvatura e à energia livre de interface. Para o caso de uma interface entre 2 grãos cerâmicos, a variação de energia livre (de interface) entre os grãos é descrita pela equação:

$$\Delta G = \gamma \bar{V} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4.1)$$

onde, ΔG é a variação de energia livre da interface entre os grãos, γ é a energia livre de superfície, \bar{V} é o volume molar e r_1 e r_2 são os raios de curvatura de dois grãos tangentes, de acordo com o modelo físico-químico associado a essa fórmula [71]. O raio de curvatura é proporcional ao número de lados que um grão cerâmico possui. Isso significa que grãos com um menor número de lados tendem a crescer a uma taxa menor que grãos com mais lados. Uma vez que, durante o processo de crescimento, os contornos de grão tendem a migrar de forma a se distribuírem simetricamente em relação ao centro de curvatura do grão, implicando em um menor aumento de diâmetro médio. Ao contrário, grãos com maior número de lados crescem mais

rapidamente que seus circunvizinhos, pois a sua curvatura tende a se alinhar mais rapidamente ao centro de curvatura do grão [71; 72; 108; 117].

O crescimento anômalo de grãos tem sua probabilidade de ocorrência aumentada quando o crescimento uniforme de grãos é inibido devido à presença de impurezas e/ou fases secundárias, por exemplo, poros ou grãos de outras fases imiscíveis ou segredadas em relação à matriz cerâmica. Nessas condições, apenas os grãos com raios de curvatura muito acima da média irão apresentar uma taxa de crescimento acentuada, enquanto os grãos menores distribuídos na matriz manterão seus diâmetros dentro de dimensões da mesma ordem [71; 72; 108; 117].

Portanto, propõe-se que, uma vez aderidas à superfície da fibra cristalina, as partículas da matriz cerâmica são tensionadas pela superfície do cristal e iniciam-se os fenômenos de densificação e sinterização [71; 72; 84; 108; 117]. As partículas se unem densificando-se e crescendo anormalmente na forma de grãos colunares, paralelamente alinhados em relação ao raio de curvatura da fibra, que por sua vez também pode ser considerada, analogamente, como uma impureza na matriz cerâmica. A Figura 4.80 e a Figura 4.81 mostram a evolução desse processo de crescimento anômalo ao redor das fibras cristalinas em função do tempo de patamar de sinterização, para as amostras de compósitos sinterizados a 1200 °C por 6 e 12 horas, respectivamente.

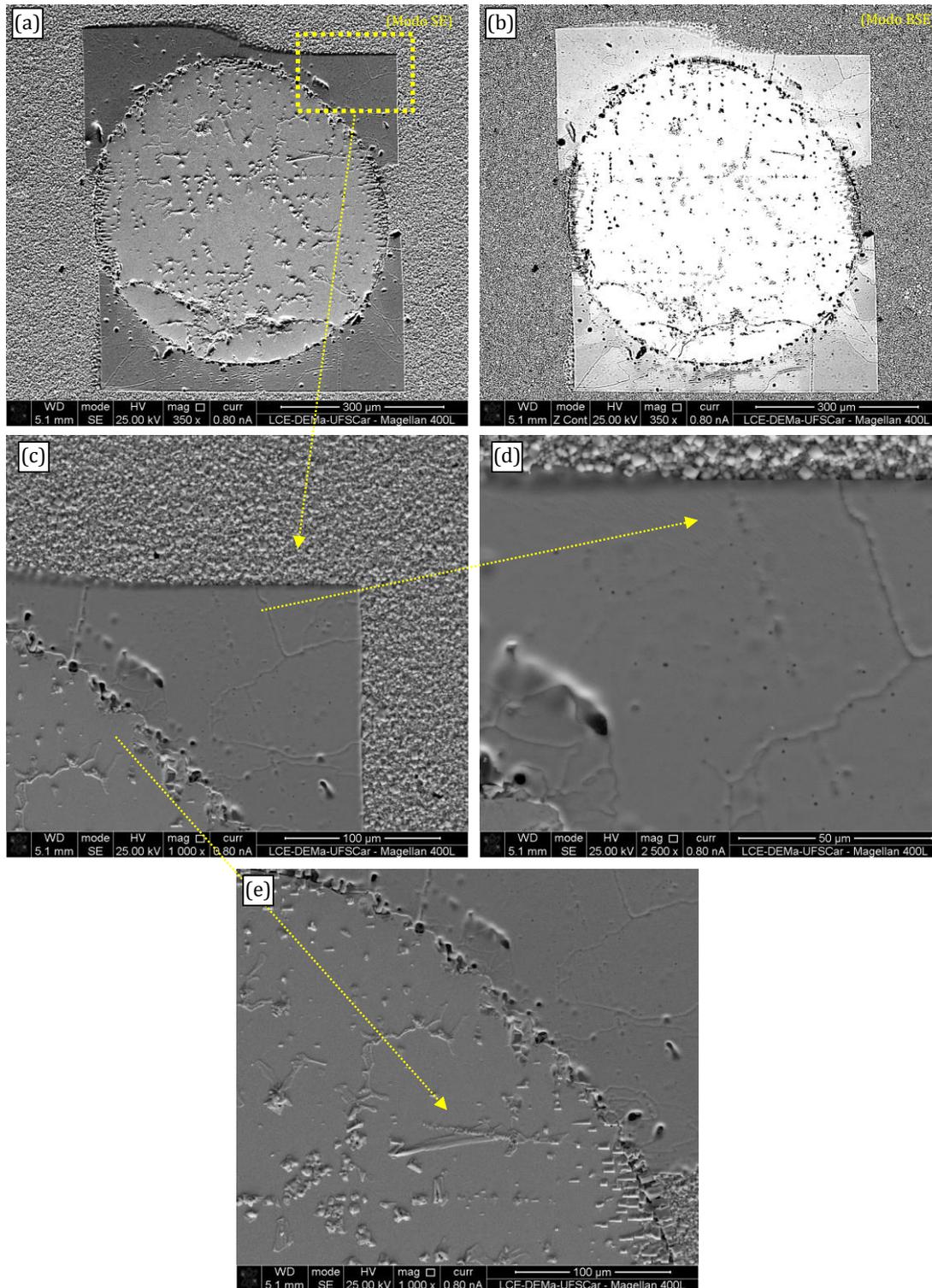


Figura 4.80 - Micrografias do plano transversal do compósito LAO/LLTO_{0,11}, sinterizado a 1200°C por 6 horas: (a), (c) e (d) no modo SE e (b) no modo BSE destacando a morfologia da RTMC; (e) no modo SE destaca a morfologia da microrregião limítrofe entre a fibra cristalina e a RTMC.

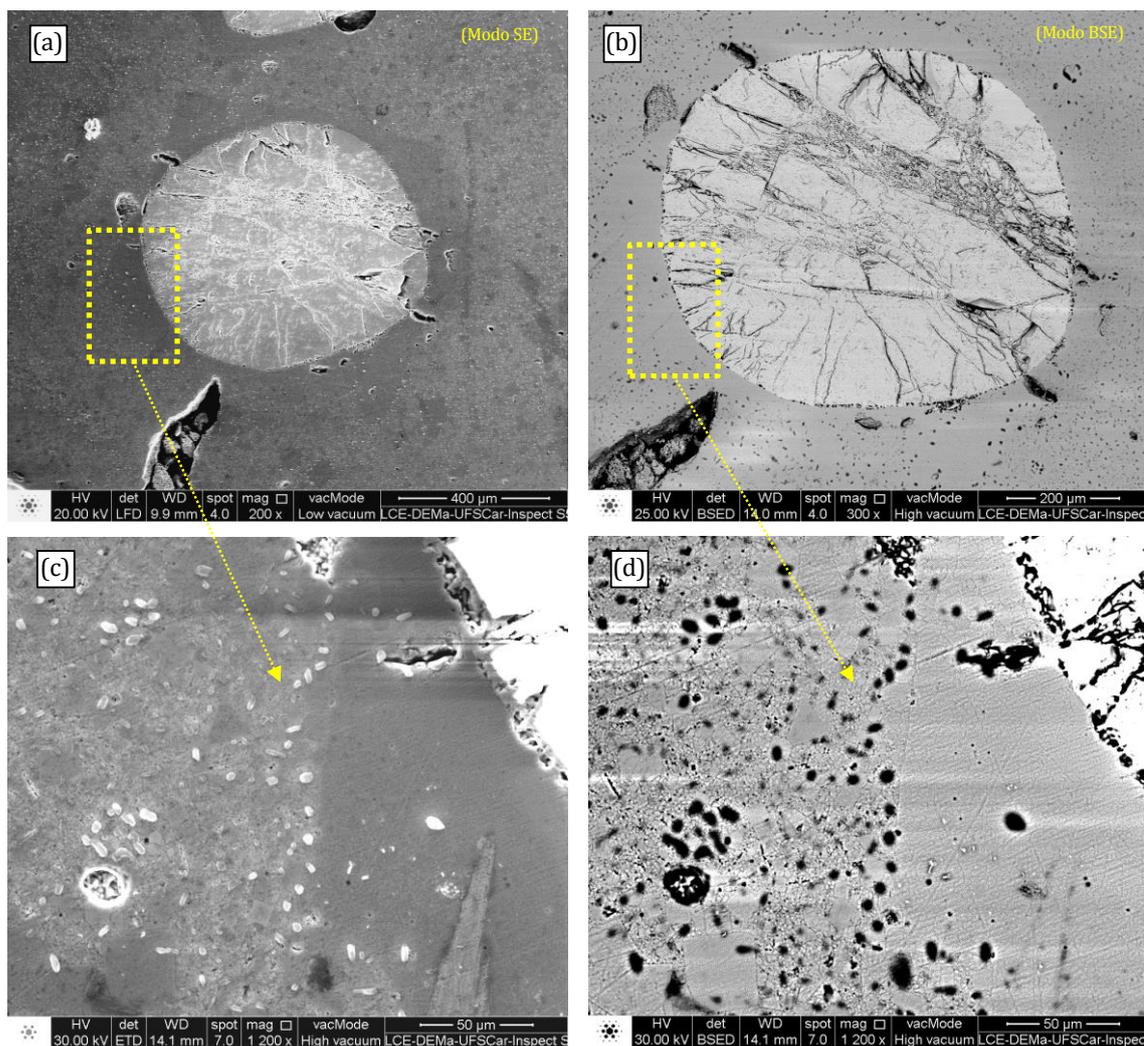


Figura 4.81 - Micrografias do plano transversal do compósito LAO/LLTO_{0,11}, sinterizado a 1200°C por 12 horas: (a) no modo SE, (b) no modo BSE, (c) no modo SE destacando a morfologia da RTMC e (d) no modo BSE, destacando o contraste entre a RTMC e a matriz cerâmica.

A Figura 4.80 e a Figura 4.81 mostram que para tempos de sinterização mais longos, os fenômenos de densificação e sinterização dos grãos anômalos tomam proporções muito superiores ao que é visto para o compósito sinterizado a 1200 °C por 2 horas (Figura 4.79), atingindo dimensões visivelmente muito superiores ao tamanho médio de grãos da matriz cerâmica. No compósito LAO/LLTO_{0,11} sinterizado por 6 horas (Figura 4.80) é possível verificar principalmente através da micrografia em modo BSE (Figura 4.80 (b))

que a microestrutura da RTMC é composta por grãos de dimensões altamente desenvolvidas unidos de forma a criar a microestrutura interfacial à fibra, cuja morfologia e contraste são semelhantes à dos grãos da matriz cerâmica. Essa microestrutura, conforme visto na Figura 4.81, continua seu crescimento e densificação de forma a envolver completamente a superfície do cristal de LaAlO_3 .

Diversos fenômenos concomitantes à densificação e sinterização podem compor o processo de crescimento anômalo de grão. Conforme mencionado anteriormente, a taxa de crescimento dos grãos anômalos é proporcional ao número de lados que o grão em processo de crescimento anômalo possui. Entretanto, somente essa variável não é suficiente para que o grão anômalo alcance dimensões dezenas de ordens de grandeza superiores ao tamanho médio de grão do restante da matriz cerâmica. Se a mobilidade dos contornos de grão em geral for a mesma então outras causas, por exemplo, a presença de fases líquidas e/ou secundárias precisam ser consideradas. Além disso, variações no grau de compactação no corpo cerâmico (no caso o compósito LAO/LLTO_0,11) podem implicar em desvios localizados da taxa de densificação, com microrregiões mais densas apresentando crescimento de grão mais acentuado [72; 117]. Pode-se concluir que o empacotamento do pó precursor, de LLTO_0,11, isostaticamente compactado ao redor fibra cristalina de LAO, deve ser mais elevado que no restante da matriz cerâmica. Isso porque durante a retração diametral na sinterização, o cristal exerce uma pressão contrária à pressão exercida pelo restante da matriz, logo na camada de pó adjacente a fibra cristalina. Consequentemente a densificação na microrregião ao redor das fibras cristalinas deve ser maior, fato que pode ser verificado na Figura 4.80, onde a densificação do compósito sinterizado a 1200 °C por 6 horas é muito mais coesa do que o restante da matriz. Embora também seja possível observar muitos poros aprisionados na microestrutura da RTMC, os quais por sua vez, aparecem em uma menor quantidade aparente no compósito sinterizado a 1200 °C por 12 horas (Figura 4.81) indicativo de uma densificação maior.

A anisotropia de mobilidade e da distribuição de energia superficial dos contornos grãos também são fatores importantes. Grãos cerâmicos com alta taxa de crescimento anômalo apresentam morfologias com contornos facetados preferencialmente em planos cristalinos de baixos índices de Miller [71; 72]. A orientação preferencial das RTMC, verificadas através de imagens de EBSD (Figura 4.69 e Figura 4.70) está entre os planos {100} e {010}. Reforça-se, portanto, que de fato as fibras cristalinas de LAO ao facilitar a orientação preferencial dos grãos da matriz de LLTO_{0,11}, favoreçam a densificação ao seu redor na direção de um plano cristalino de baixa energia. O crescimento anômalo das RTMC, portanto, não é provocado somente pela densificação, decorrente do tensionamento das partículas de pó precursor ao redor da fibra cristalina durante a retração diametral, quando na sinterização do compósito.

A influência da fase líquida, presente durante a sinterização da cerâmica LLTO é apresentada a seguir, analisando-se as microestruturas dos compósitos sinterizados a 1300 e 1350 °C (Figura 4.82 a Figura 4.84).

A influência da presença fase líquida no crescimento anômalo das RTMC pode ser constatada devido à presença da fase secundária acicular (vide seção 4.1.3.2). Pode se afirmar que a taxa de crescimento da RTMC é muito mais elevada para os compósitos sinterizados em 1300 (Figura 4.82) e 1350°C (Figura 4.84) por 6 horas, devido a elevada presença de poros aprisionados em sua microestrutura [71; 72].

No compósito sinterizado em 1300°C por 6 horas, verifica-se a presença da fase secundária acicular ao longo de toda a matriz (Figura 4.82 (e) e (f)), sendo visível, inclusive, aderida região limítrofe entre a RTMC e a matriz cerâmica (Figura 4.82 (c) e (d)). A RTMC do compósito sinterizado em 1300°C por 6 horas, por sua vez, exibe uma microestrutura com contornos de grão muito mais definidos quando comparados à RTMC do compósito sinterizado em 1200°C por 6 horas (Figura 4.80 (c) e (d)). Entretanto, apresenta uma textura muito mais irregular, evidenciando uma porosidade muito maior (Figura 4.83 (a)). A borda entre a fibra cristalina e a RTMC do compósito sinterizado em 1300°C por 6 horas, também apresenta fase secundária com morfologia

semelhante à acicular (Figura 4.83 (b)) contendo poros muito maiores, análogos a um vão, entre a RTMC e a fibra o que não é visto na microrregião fibra/RTMC no compósito sinterizado em 1200°C por 6 e 12 horas (Figura 4.80 e Figura 4.81). Trata-se de uma forte evidência do coalescimento dos poros limítrofes entre a fibra e a RTMC. Considerando a presença de fase secundária é possível inferir que a presença da fase líquida, durante o processo de formação e crescimento das RTMC dos compósitos, é preponderante no papel de elevar a velocidade de crescimento das RTMC ao redor da fibra cristalina. Também é possível concluir que se trata de uma fase líquida de baixa viscosidade que, na medida em que sua proporção aumenta em função da temperatura, molha a superfície da fibra cristalina, a qual possui menor energia livre. Isso favorece a segregação dos poros no entorno da fibra, melhorando a densificação da RTMC ao redor da fibra, mas diminuindo a aderência entre essas microrregiões [71].

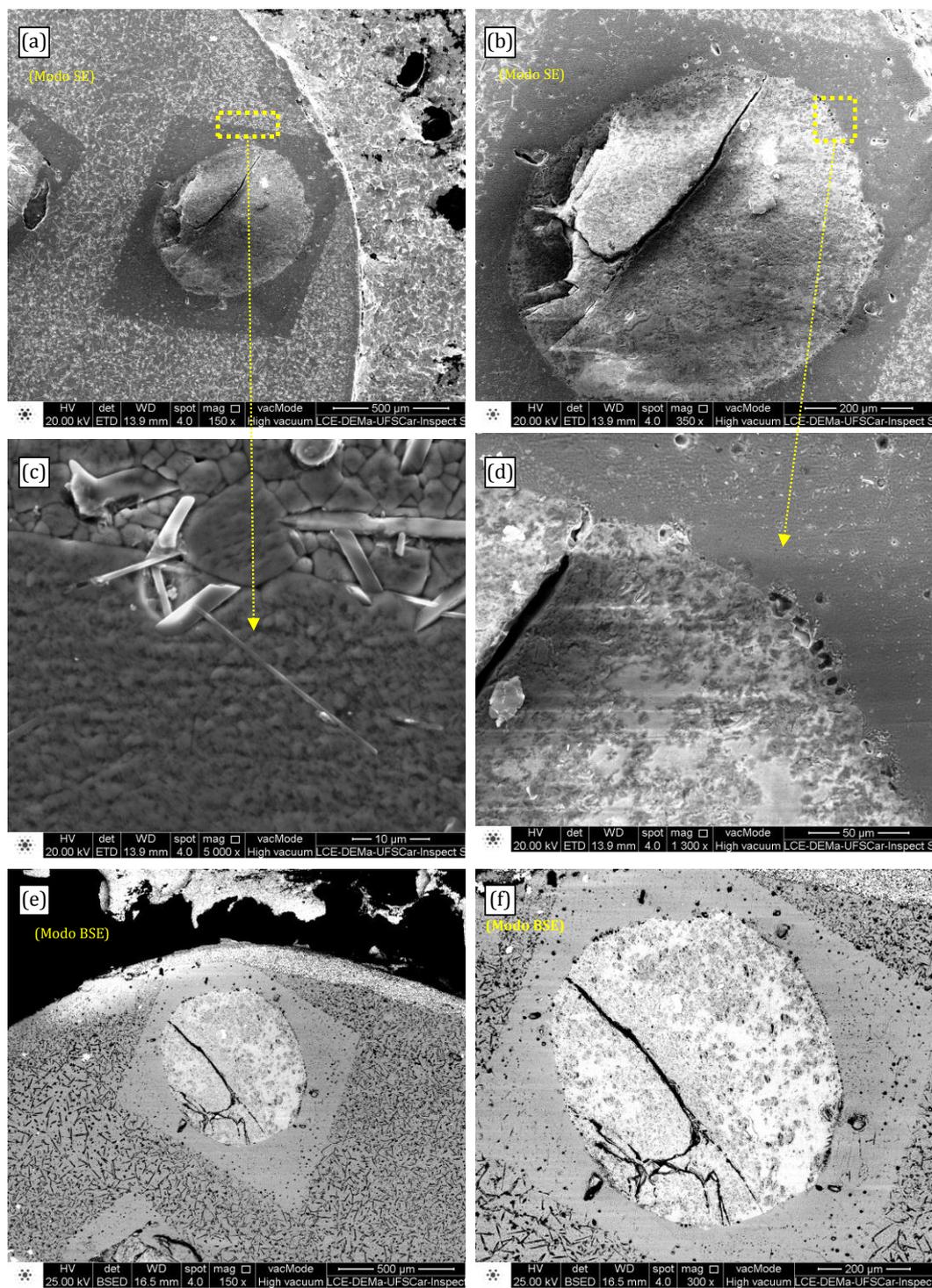


Figura 4.82 - Micrografias do plano transversal do compósito LAO/LLTO_{0,11}, sinterizado a 1300°C por 6 horas: (a), (b) e (c) no modo SE destacando a morfologia da RTMC, (d) no modo SE destacando morfologia limítrofe entre a RTMC e a fibra cristalina, (e) e (f) micrografias no modo BSE destacando o contraste entre as microrregiões do compósito.

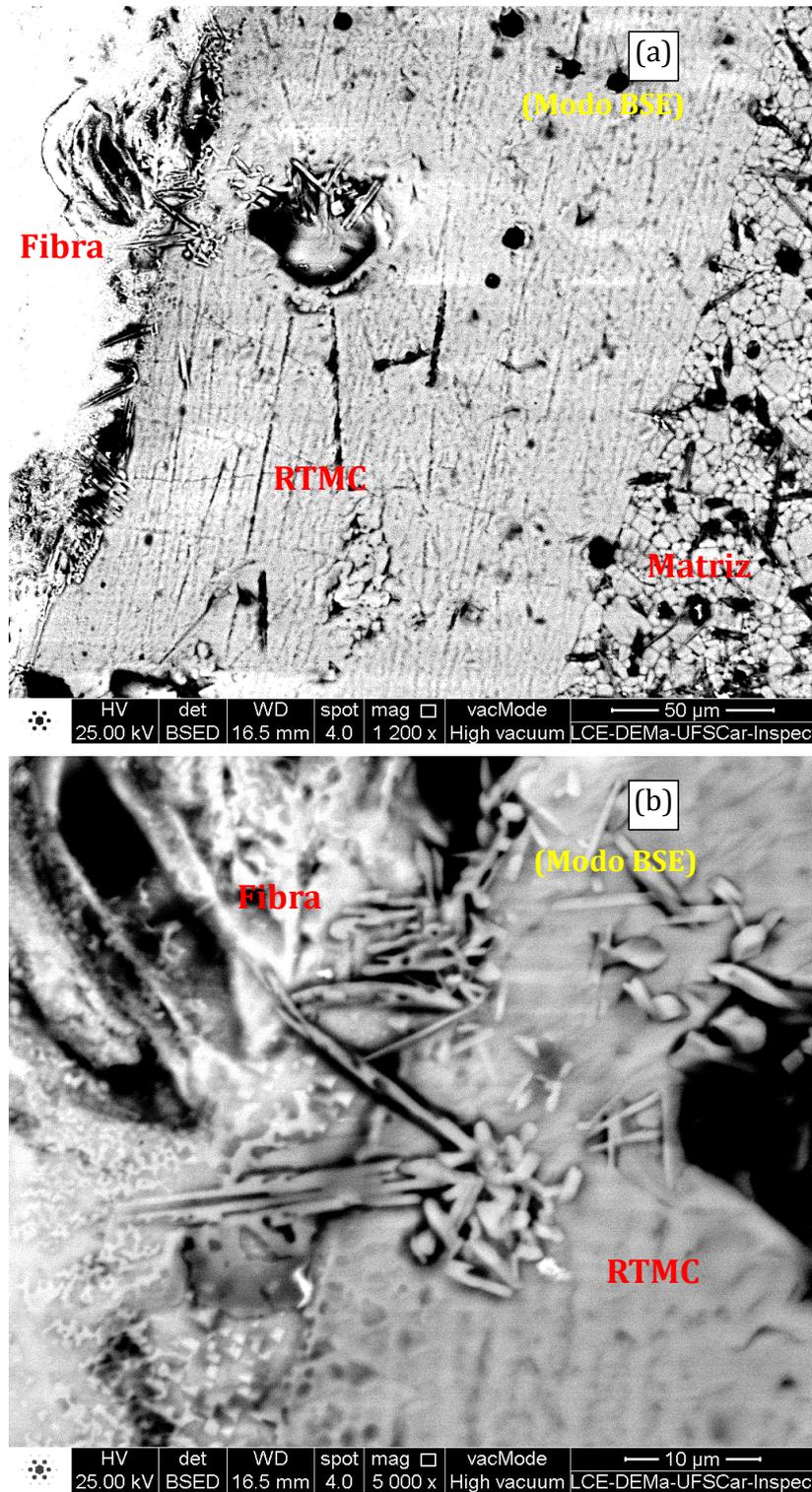


Figura 4.83 - Micrografias em modo BSE do compósito LAO/LLTO_0,11 sinterizado em 1300°C por 6 horas destacando em maior magnificação o contraste entre: (a) Fibra, RTMC e matriz cerâmica e (b) Fibra e RTMC.

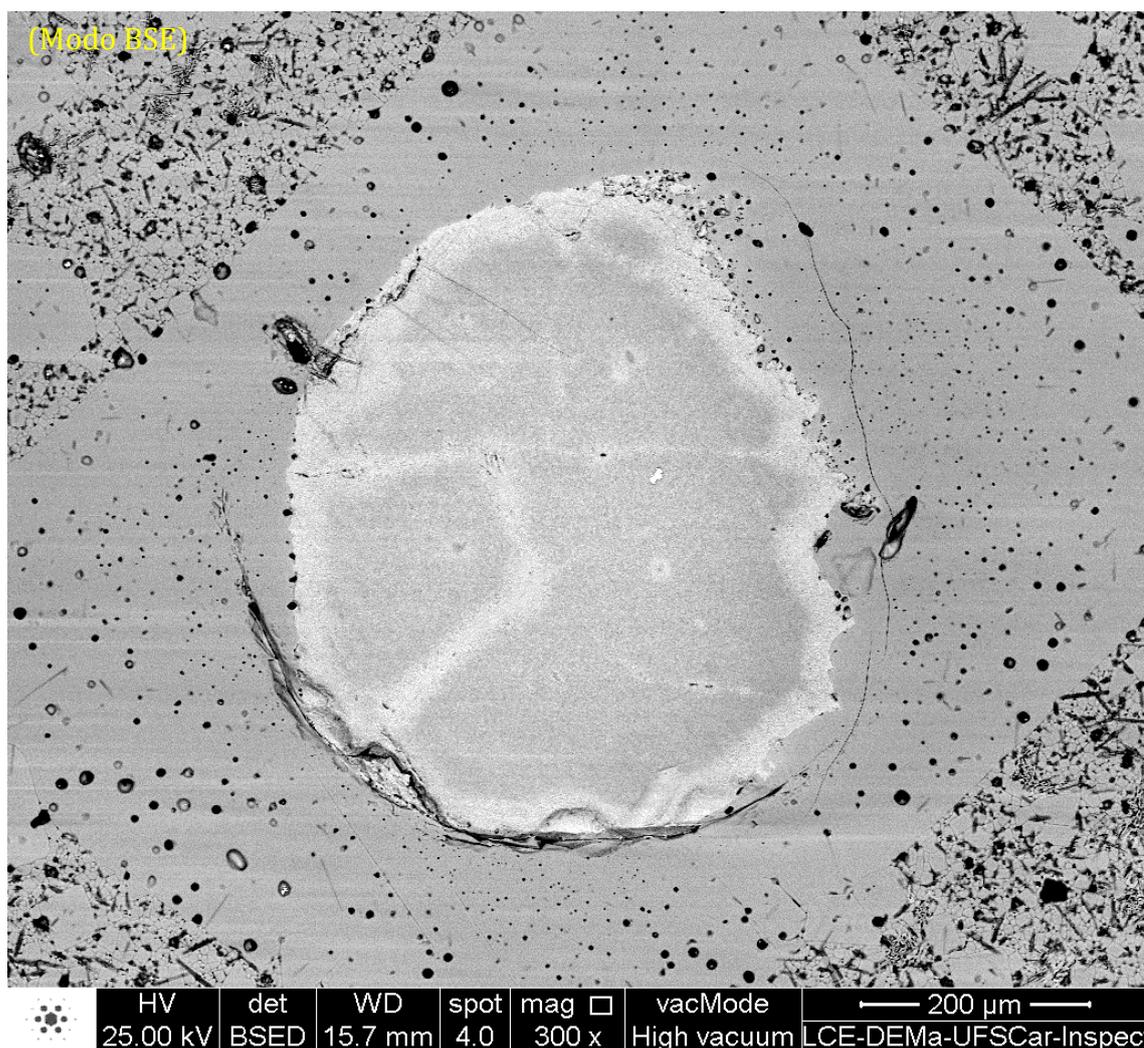


Figura 4.84 - Micrografia no modo BSE do compósito LAO/LLTO_{0,11} sinterizado em 1350°C por 6 horas destacando o contraste entre as microrregiões de fibra, RTMC e matriz cerâmica.

A microestrutura da RTMC do compósito sinterizado em 1350°C por 6 horas (Figura 4.85 (c)), por sua vez, apresenta contornos internos mais definidos. A sua microrregião limitrofe com a fibra cristalina apresenta uma morfologia muito mais irregular e menos porosa em relação ao compósito sinterizado em 1300°C por 6 horas (Figura 4.83 (b)). Portanto, na temperatura de sinterização de 1350°C, é possível concluir que os poros são completamente expulsos da circunvizinhança da fibra cristalina pela fase líquida. Por sua vez um maior volume de fase líquida, em função da maior

temperatura de sinterização, molha completamente o entorno da fibra congelando no resfriamento, dada a morfologia irregular, durante o resfriamento do compósito. A densificação da RTMC do compósito sinterizado em 1350°C por 6 horas, não aparenta qualitativamente ser melhor que a do compósito sinterizado em 1300°C por 6 horas, uma vez que a presença de poros aprisionados também é elevada.

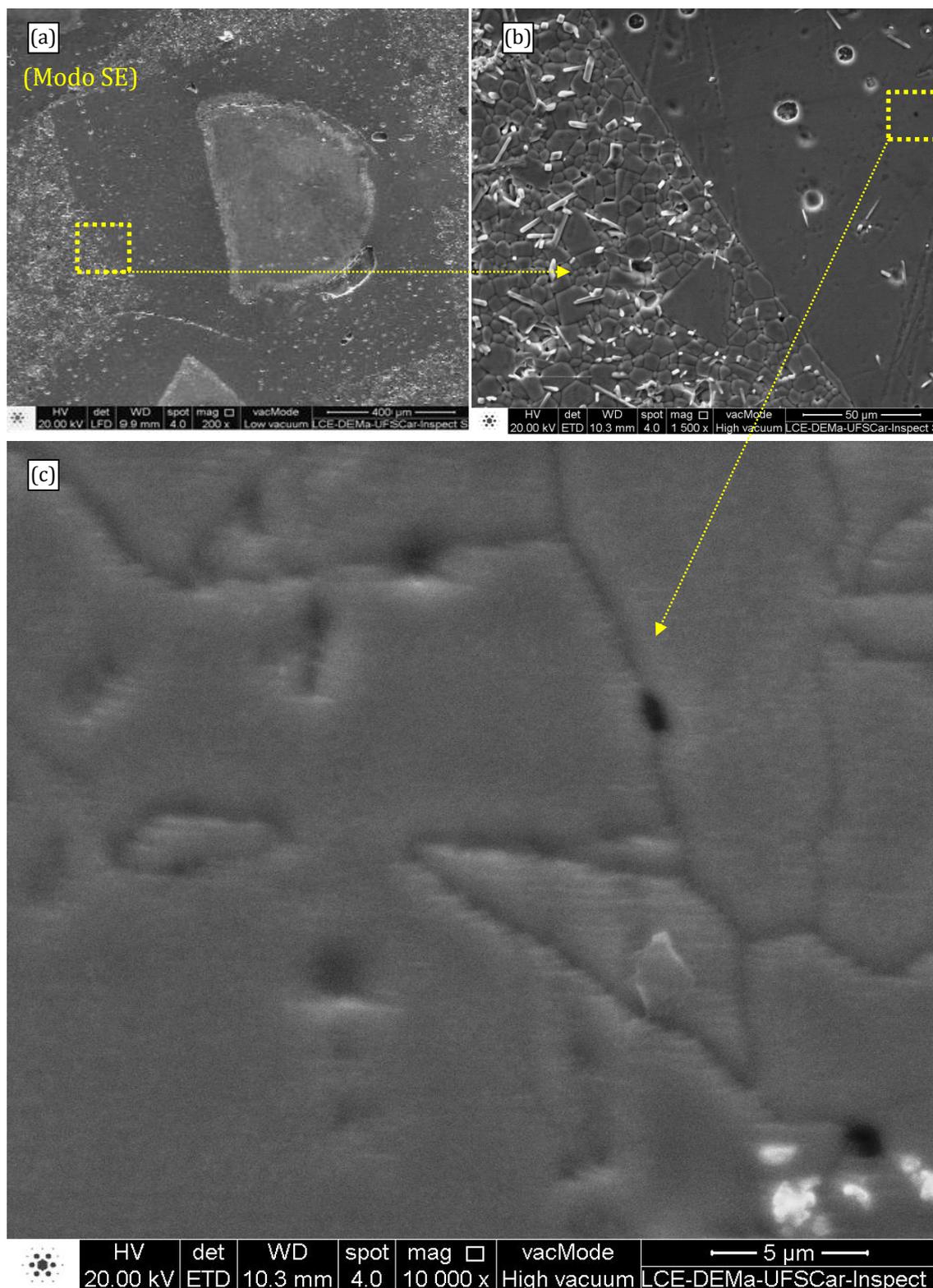


Figura 4.85 - Micrografias no modo SE do plano transversal do compósito LAO/LLTO_0,11, sinterizado a 1350°C por 6 horas com diferentes magnificações destacando a morfologia da RTMC.

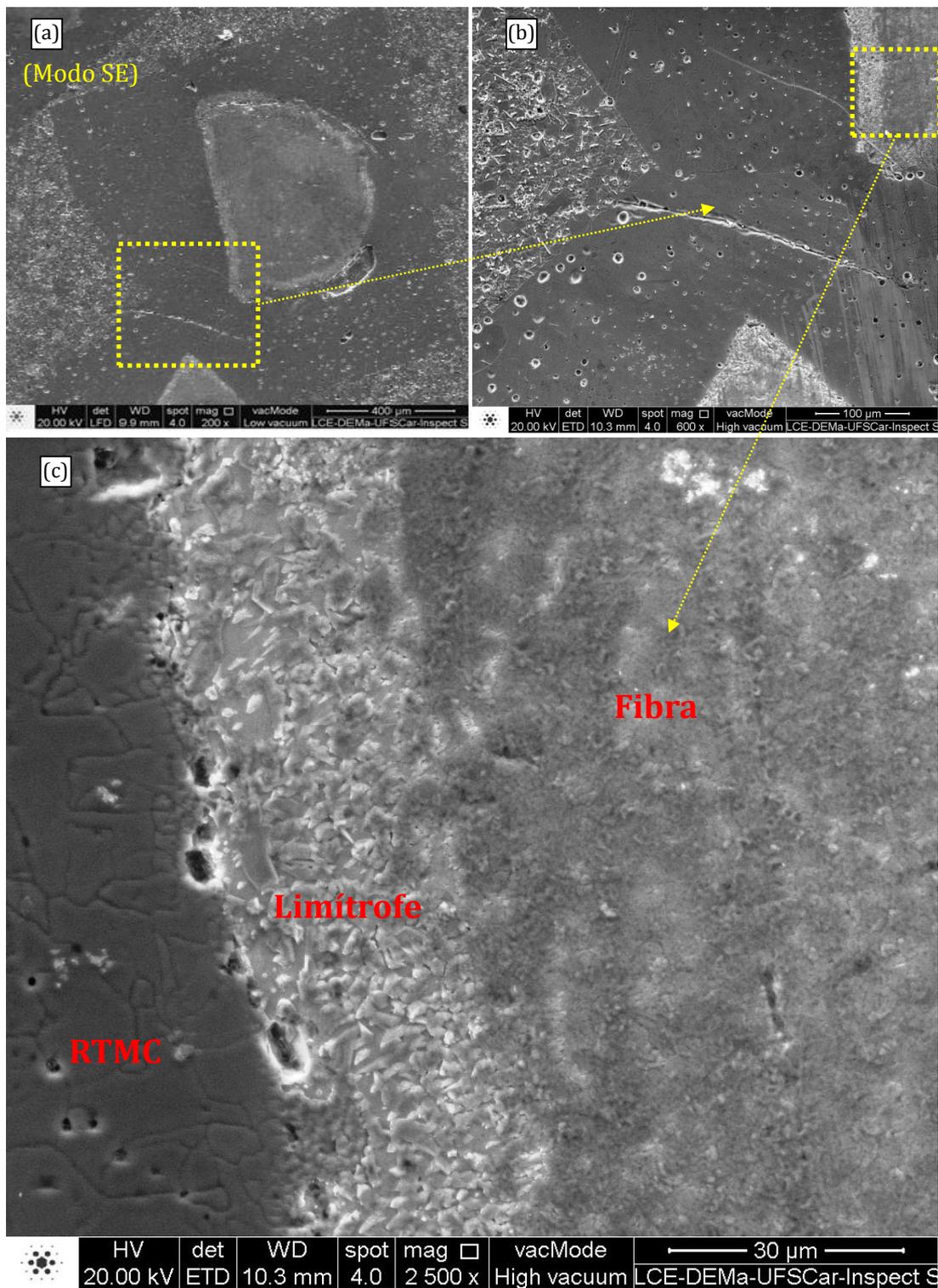


Figura 4.86 - Micrografias do plano transversal do compósito LAO/LLTO_{0,11}, sinterizado a 1350°C por 6 horas: (a) e (b) no modo SE destacando o encontro entre duas RTMC e (c) no modo SE destacando a morfologia da região limítrofe entre a RTMC e fibra cristalina.

Em termos quantitativos a influência da temperatura e do tempo de patamar de sinterização no desenvolvimento das RTMC também são avaliadas. A Figura 4.87 apresenta graficamente as áreas das RTMC dos compósitos sinterizados em 1200°C por 2, 6 e 12 horas em comparação as áreas dos compósitos sinterizados em 1200, 1300 e 1350°C por 6 horas. As áreas das fibras cristalinas não foram subtraídas das áreas das RTMC, pois algumas delas, conforme já mencionado na seção 4.2, possuem seções transversais assimétricas tendendo ao formato elipsoidal. Até o presente momento não foi possível estabelecer uma relação sistemática entre a área da fibra e a área de sua respectiva RTMC. Porém, isso não prejudica a análise, pois os raios elípticos são aproximadamente iguais, e as áreas das RTMC em relação umas às outras também têm suas formas geométricas aproximadas, seja por quadrados ou paralelepípedos. As barras de erros foram estimadas calculando-se as áreas a partir de pares de arestas diferentes para a mesma RTMC.

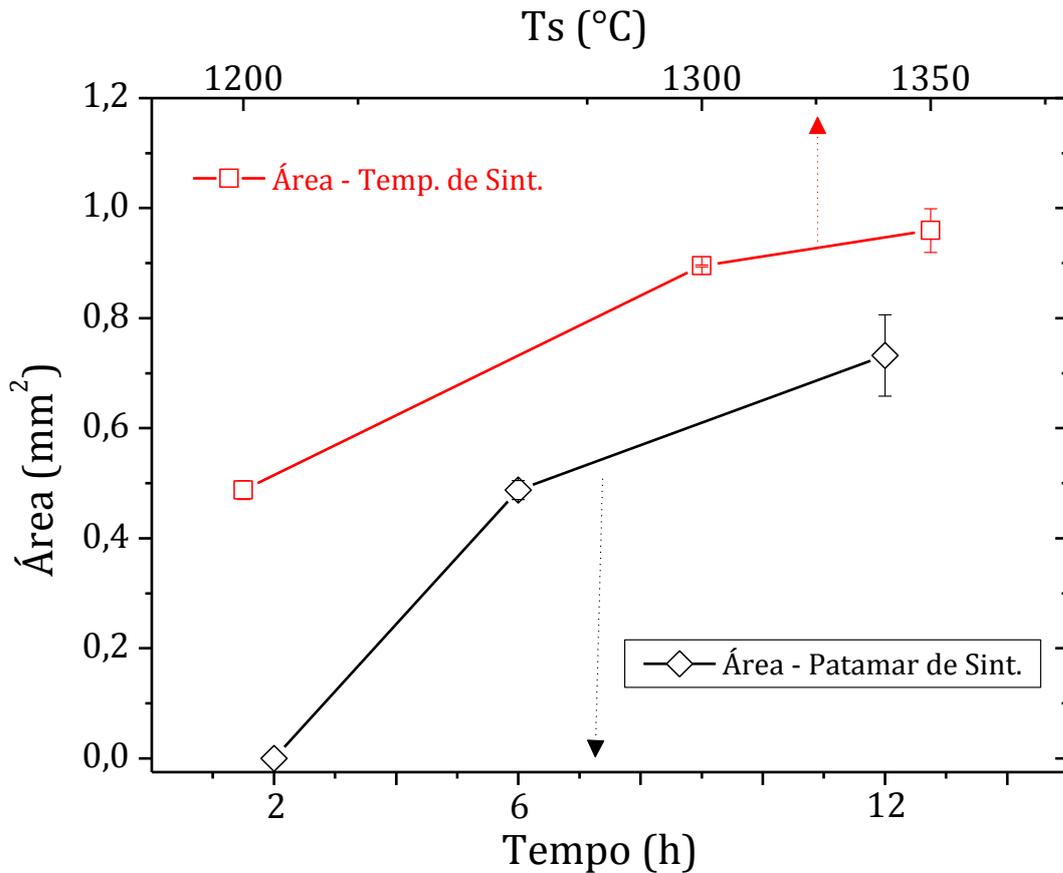


Figura 4.87 - Evolução das áreas das RTMC em função da temperatura de sinterização (em vermelho) nos compósitos sinterizados em 1200, 1300 e 1350 °C por 6 horas. E em função do tempo de patamar (preto) para as amostras sinterizadas em 1200 °C por 2, 6 e 12 horas.

É possível concluir que a temperatura exerce um efeito muito mais efetivo no crescimento das RTMC do que o tempo de patamar. A taxa de crescimento das RTMC, por sua vez, é avaliada a partir da curva derivada da Figura 4.87, mostrada na Figura 4.88.

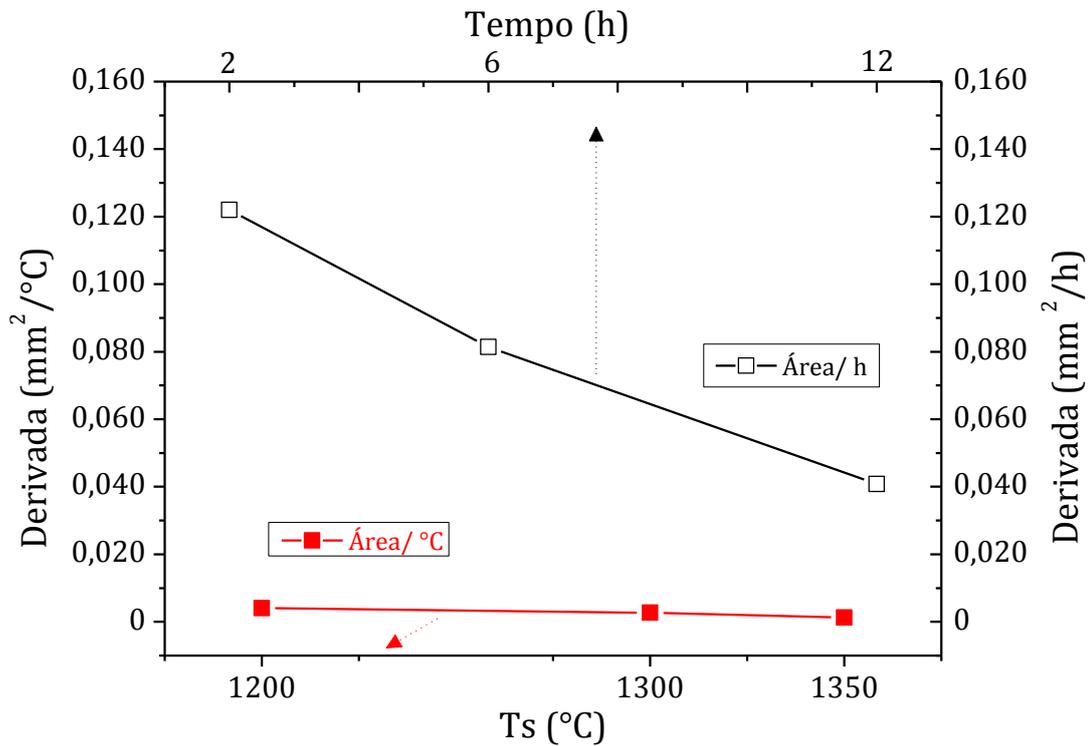


Figura 4.88 - Evolução das taxas de crescimento das áreas das RTMC em função da temperatura de sinterização (em vermelho) nos compósitos sinterizados em 1200, 1300 e 1350 °C por 6 horas. E em função do tempo de patamar (preto) para as amostras sinterizadas em 1200 °C por 2, 6 e 12 horas.

Como pode ser observado na Figura 4.88, a taxa de crescimento das RTMC em função do tempo tende a zero, mas aproxima-se de valores praticamente estacionários em função da temperatura de sinterização. Hipoteticamente, o efeito do aumento da temperatura de sinterização em combinação com maiores tempos de patamar, pode implicar em uma taxa de crescimento constante, teoricamente zerando, apenas após a RTMC atingir uma dimensão que consuma toda a matriz cerâmica.

Da Figura 4.89 até a Figura 4.93, são apresentadas as micrografias dos compósitos sinterizados a 1200, 1300 e 1350 °C por 6 horas, nos planos longitudinais às fibras cristalinas. O objetivo dessas micrografias é mostrar que

o desenvolvimento das microrregiões RTMC ocorre de maneira distribuída ao longo de todo o comprimento da fibra cristalina.

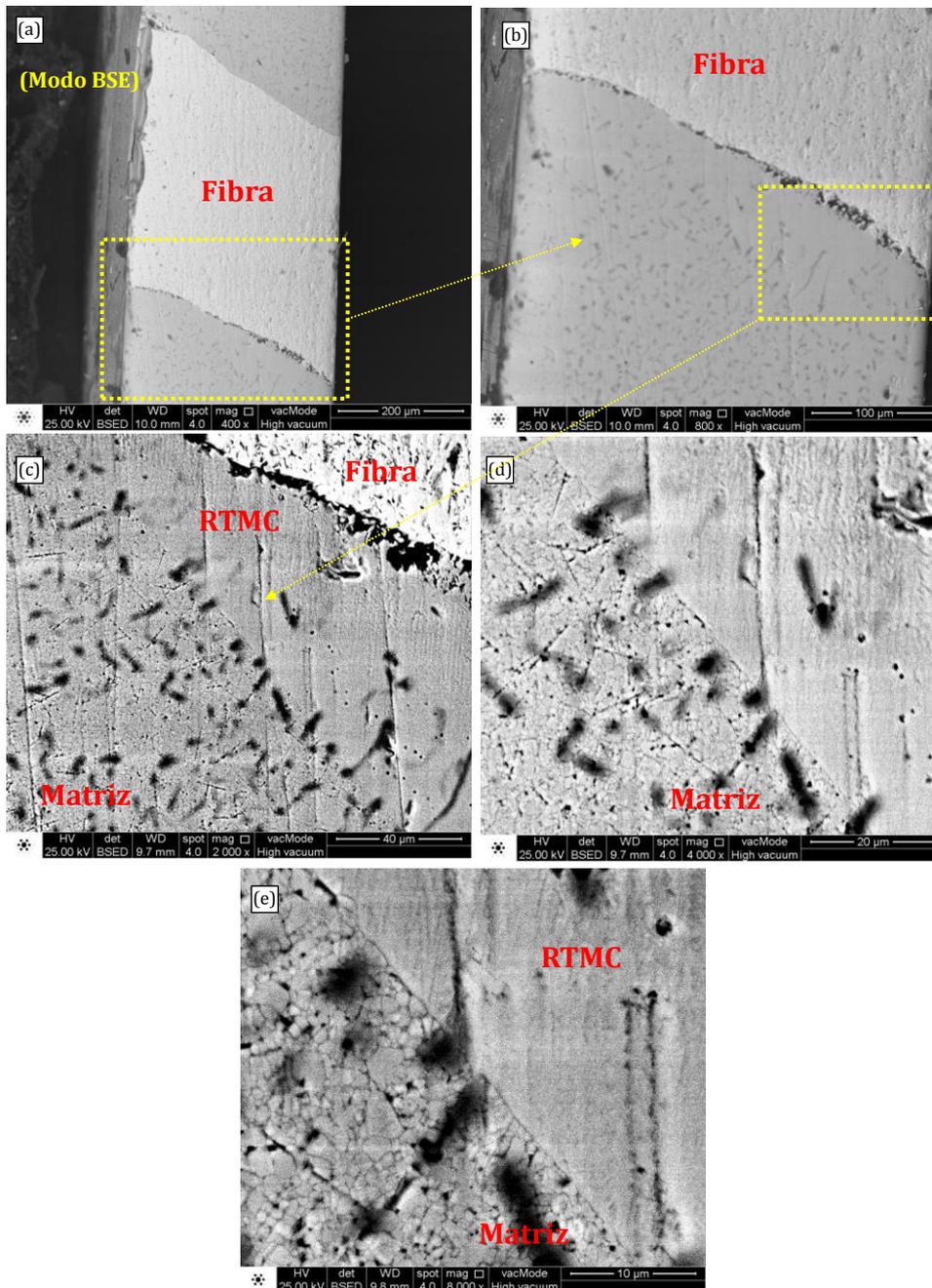


Figura 4.89 - Micrografias no modo BSE do plano longitudinal do compósito LAO-LLTO_{0,11}, sinterizado a 1200°C por 6 horas: (a), (b), (c) e (d) destacando, em diferentes magnificações, a morfologia e contraste da RTMC, (e) destacando a morfologia da microrregião limítrofe entre a RTMC e a matriz cerâmica.

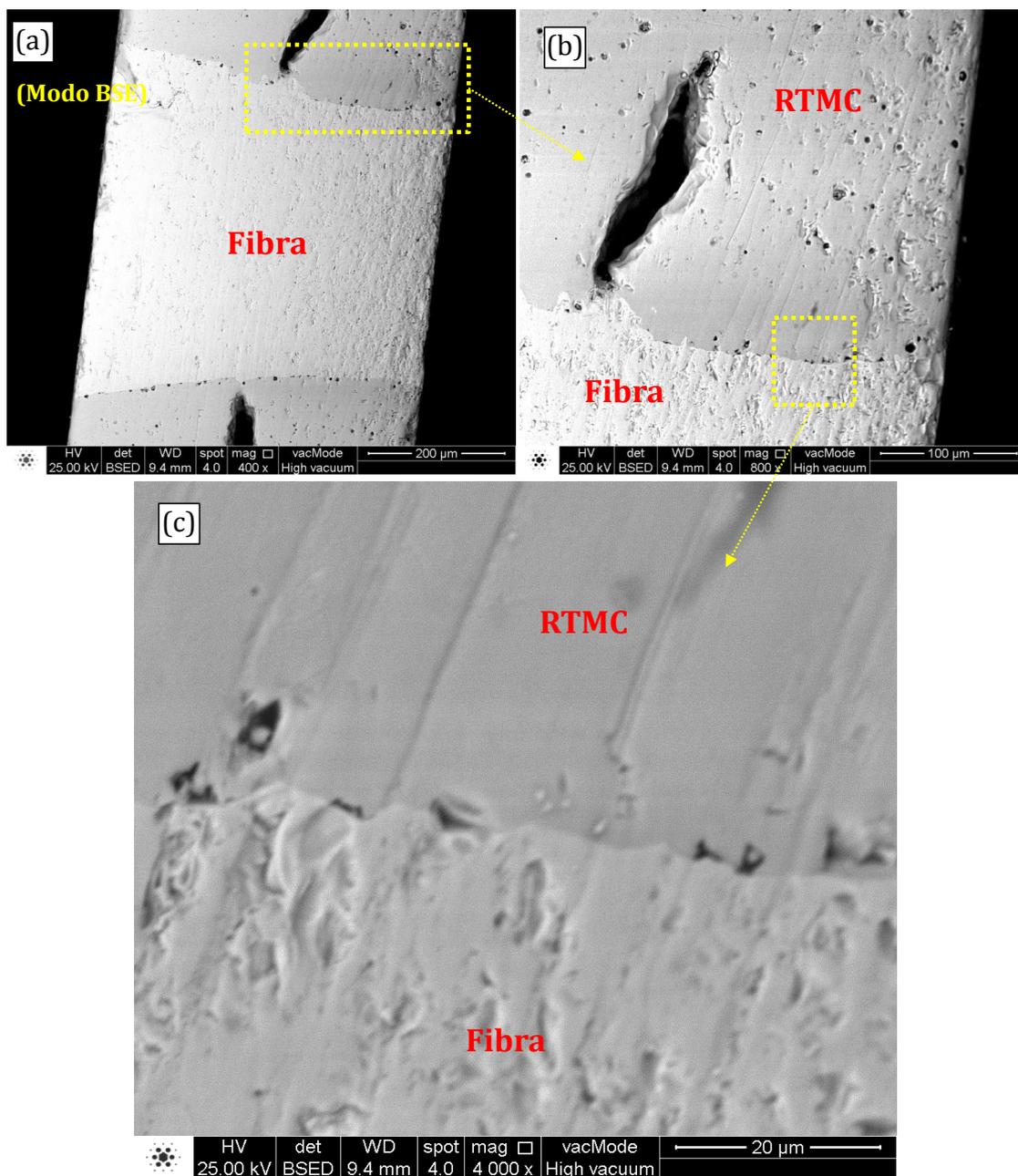


Figura 4.90 - Micrografias, em diferentes magnificações, no modo BSE do plano longitudinal do compósito LAO-LLTO_{0,11}, sinterizado a 1300°C por 6 horas destacando a morfologia e o contraste entre a fibra cristalina e a RTMC.

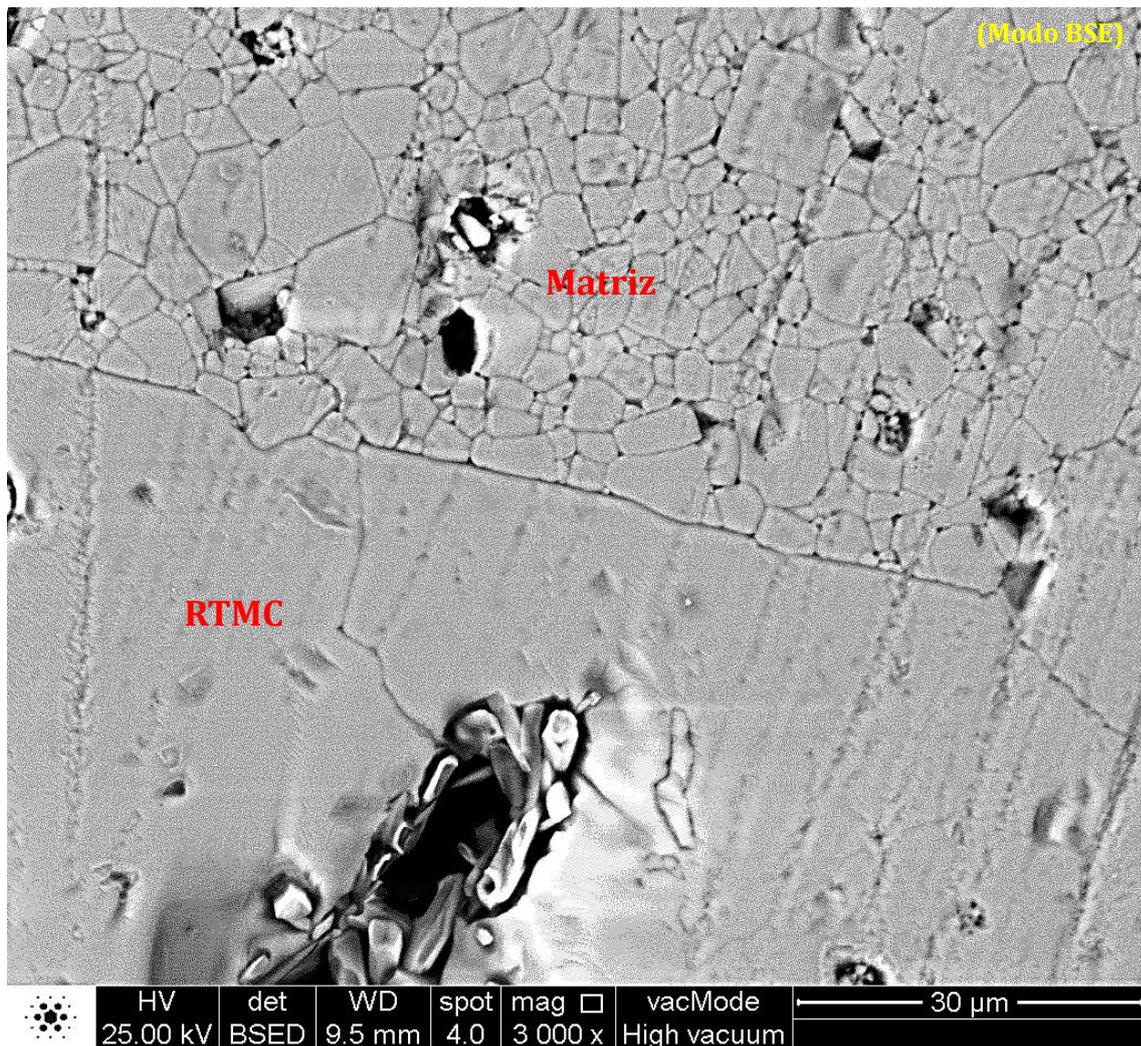


Figura 4.91 - Micrografia no modo BSE do plano longitudinal do compósito LAO-LLTO_{0,11}, sinterizado a 1300°C por 6 horas destacando a morfologia e o contraste entre a RTMC e a matriz cerâmica.

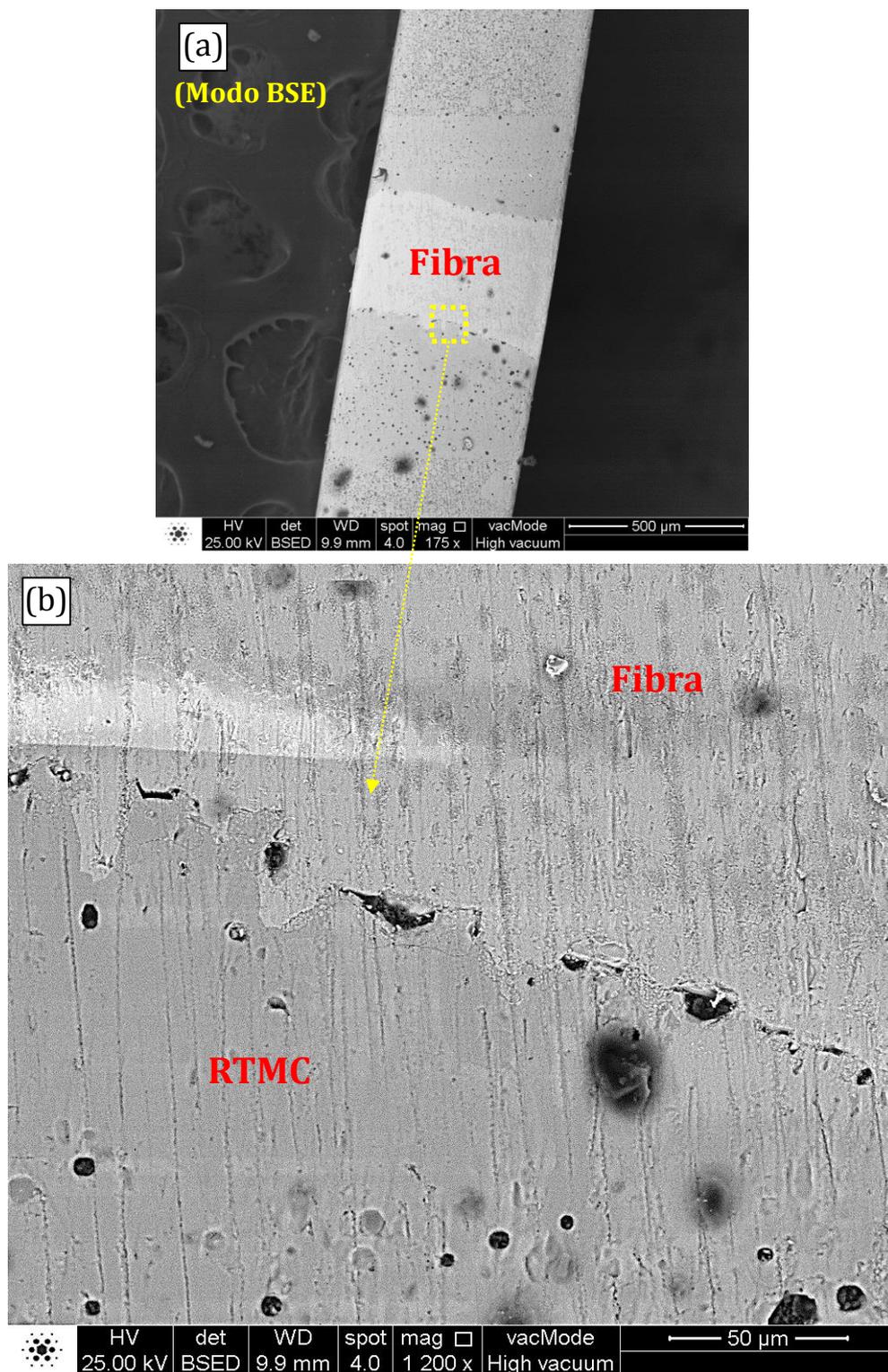


Figura 4.92 - Micrografias no modo BSE do plano longitudinal do compósito LAO-LLTO_{0,11}, sinterizado a 1350 °C por 6 horas destacando a morfologia e o contraste entre a fibra cristalina e a RTMC.

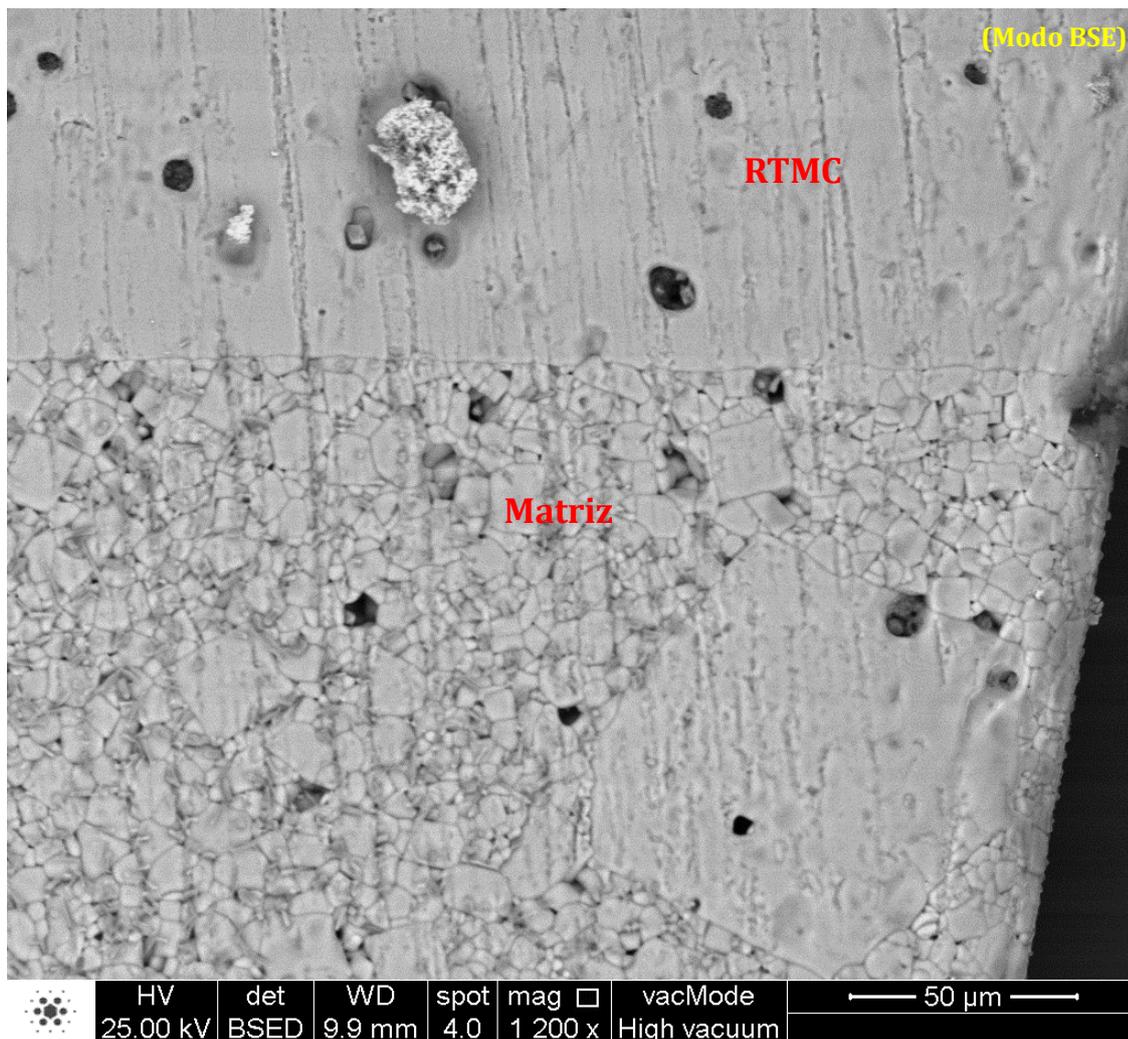


Figura 4.93 - Micrografia no modo BSE do plano longitudinal do compósito LAO-LLTO_0,11, sinterizado a 1350°C por 6 horas destacando a morfologia e o contraste entre a RTMC e a matriz cerâmica.

Os compósitos sinterizados em 1200 (Figura 4.89), 1300 (Figura 4.90) e 1350 °C (Figura 4.92) por 6 horas apresentam RTMC contiguamente dispostas ao longo do comprimento da fibra. Entretanto a morfologia do compósito sinterizado em 1200 °C por 6 horas aparenta ser muito mais irregular e pouco desenvolvida (Figura 4.89 (b), (c), (d) e (e)), indicando uma formação em estágio inicial. Já os compósitos sinterizados em 1300 (Figura 4.91) e 1350 °C (Figura 4.92 (b)) por 6 horas apresentam RTMC muito mais regulares e densificadas em todo o comprimento da fibra cristalina. Sendo que a RTMC do

compósito sinterizado em 1350 °C por 6 horas apresenta uma textura praticamente sem contornos internos visíveis para no modo BSE em sua microestrutura. Tal fato sugere fortemente que a RTMC do compósito sinterizada em 1350 °C possui características morfológicas muito próximas de um monocristal em um estágio final de formação.

4.2.2 Caracterização elétrica dos compósitos cristal/cerâmicos

Essa seção tem como objetivo apresentar a condutividade elétrica dos compósitos de LAO/LLTO_{0,11} estudados nesse trabalho quanto ao desempenho de sua condutividade iônica. Os resultados obtidos na caracterização dos eletrólitos são apresentados em função das variáveis de processamento. As condutividades dos compósitos LAO/LLTO_{0,11}, sinterizados com patamar de 6 horas, foram medidas em função da temperatura (de 20 a 200 °C) e comparadas com resultados obtidos para corpos cerâmicos de LLTO_{0,11}, sinterizados sob as mesmas condições e com fatores geométricos da mesma ordem (vide seção 3.1.3). A área dos eletrodos dos compósitos foi calculada de acordo com a metodologia descrita na seção 3.3.1, subtraindo-se as áreas das fibras cristalinas, isolantes, da área total dos eletrodos. A seguir Figura 4.94 apresenta os espectros de resistividade complexa vs. real dos compósitos LAO/LLTO_{0,11} e dos corpos cerâmicos de LLTO_{0,11} sinterizados por 6 horas com dimensões da mesma ordem que as os dos compósitos.

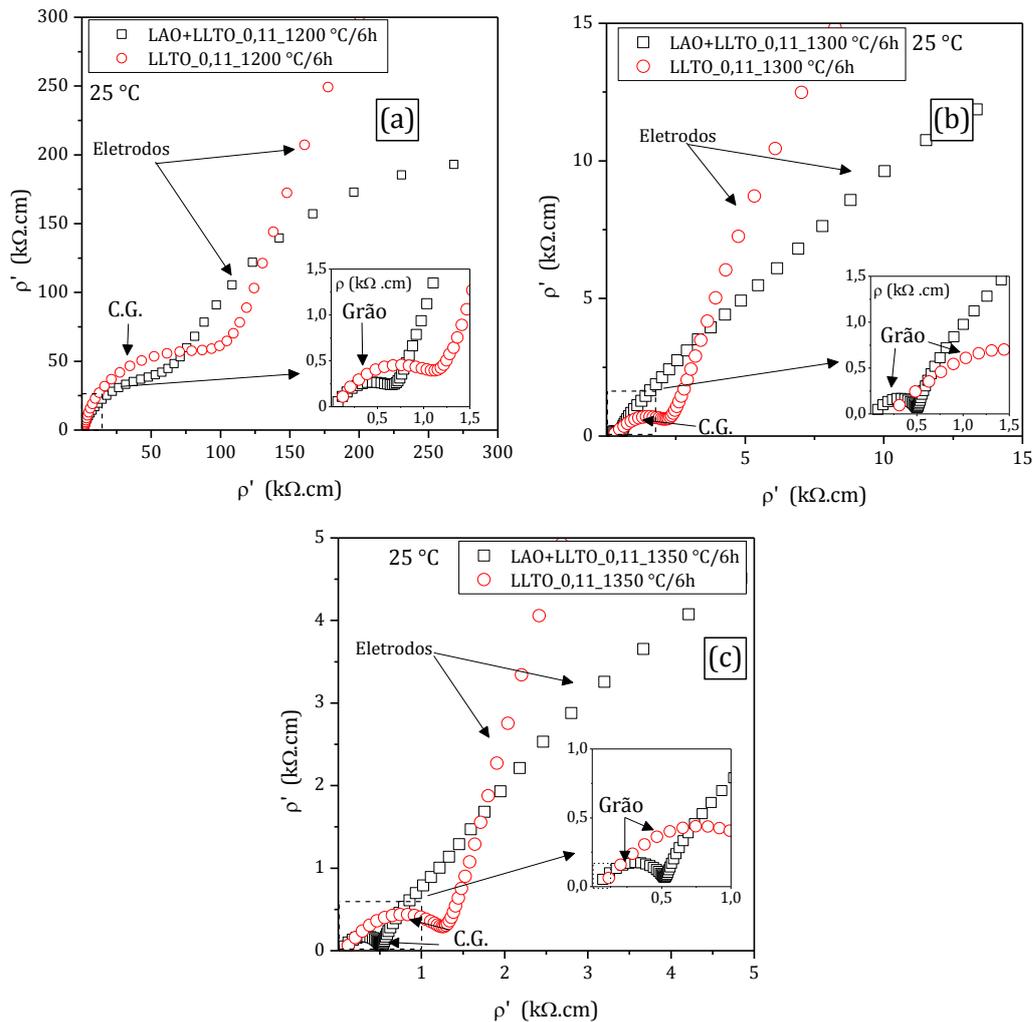


Figura 4.94 - Espectros de resistividade do Compósito LAO+LLTO_0,11 e cerâmica LLTO_0,11 sinterizados por 6h: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1350 °C.

Comparando os espectros de resistividade dos compostos com os das cerâmicas, é possível verificar que os contornos de grão (C.G.) são visivelmente mais resistivos que os grãos. É importante salientar que os espectros de resistividade dos contornos de grão dos corpos de prova cerâmicos não podem ser avaliados isoladamente em relação aos compostos. Isso só seria possível tomando-se por base os valores de tamanho médio de grão das matrizes e dos compostos, cujas dimensões das RTMC não podem ser desprezadas em relação à distribuição dos tamanhos de médios de grão [20; 61]. Por outro lado, as respostas dielétricas das microrregiões de

Intermediária não são visíveis de forma separada dos contornos de grão da matriz cerâmica dos compósitos. Isso reforça que a natureza composicional das RTMC são semelhantes às das matrizes cerâmicas (apresentadas na seção 4.1.3). As condutividades dos compósitos e dos corpos cerâmicos sinterizados por 6 horas, portanto, serão apresentados para as repostas relativas aos grãos cerâmicos mais a RTMC e os valores de condutividades totais à temperatura ambiente. Essa é a temperatura de maior interesse para a aplicação do LLTO enquanto eletrólito de estado sólido (vide seções 2.1 e 2.1.1).

4.2.2.1 Propriedades elétricas dos compósitos em função das variáveis de processamento

A seguir são apresentados, na Figura 4.95, os gráficos da evolução da condutividade elétrica em função da temperatura dos compósitos LAO/LLTO_{0,11} e dos corpos cerâmicos de LLTO_{0,11}, de mesmas dimensões dos compósitos, sinterizados por 6 horas. Todos os gráficos foram ajustados de acordo com o modelo de Arrhenius (seção 3.3.1).

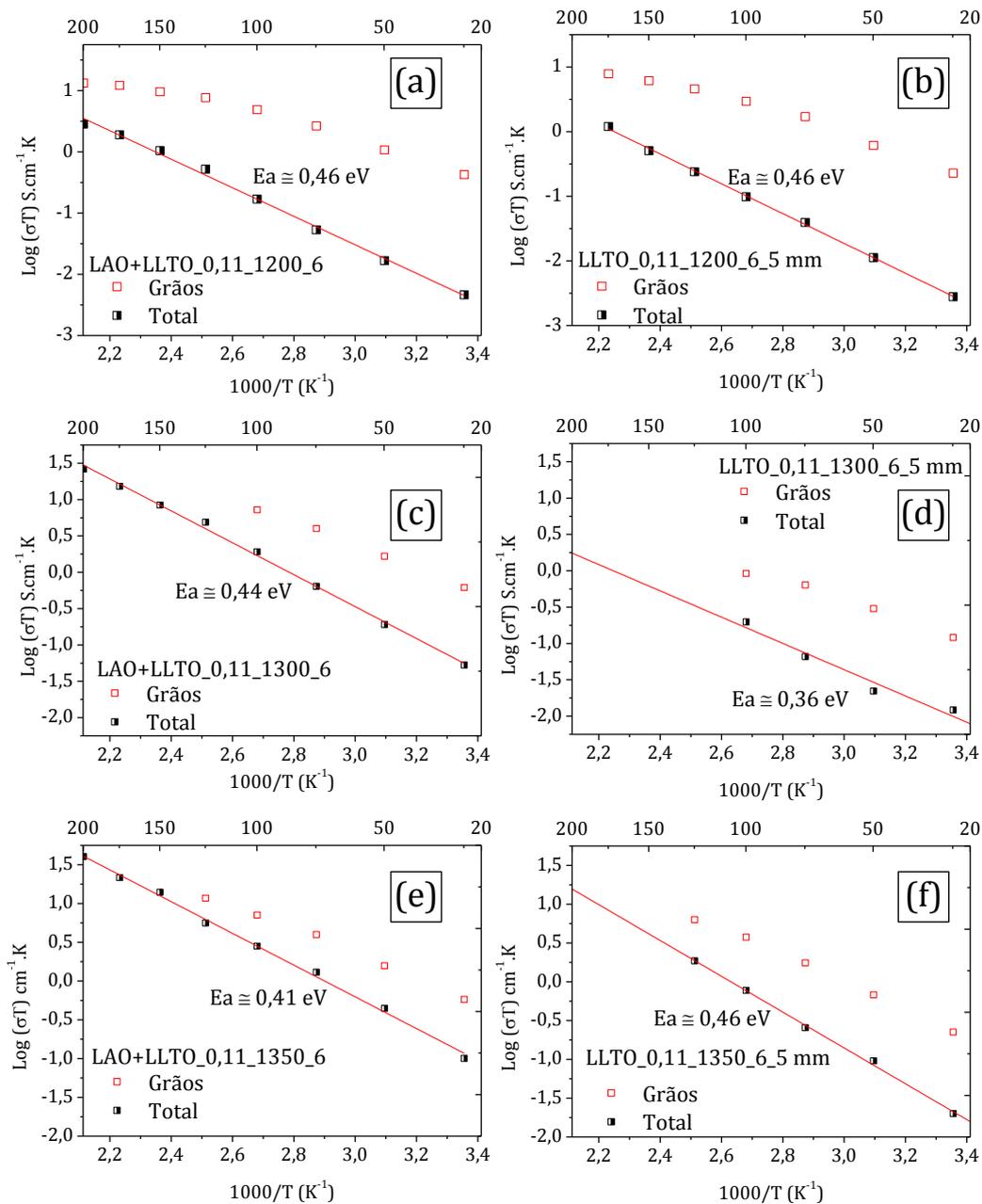


Figura 4.95 - Gráfico de Arrhenius da condutividade total e do grão do compósito e corpo cerâmico sinterizados com patamar de 6h: (a) e (b) 1200 °C; (c) e (d) 1300 °C; (e) e (f) 1350 °C.

Nota-se que o comportamento elétrico dos compósitos é semelhante aos corpos cerâmicos na seção 4.1.5.1. Para ambos os tipos de amostra, a resposta elétrica dos grãos não pôde ser resolvida adequadamente acima de

aproximadamente 125 °C, devido ao deslocamento dos espectros de resistividade para altas frequências. Possivelmente, tais resultados se devem às menores dimensões dessas amostras, o que implica em maiores valores de condutância, acima do limite de detecção do impedancímetro. Apesar disso, é visível que os compósitos apresentam maiores condutividades que os corpos cerâmicos. As condutividades dos compósitos convergem para os valores de condutividade dos grãos na Figura 4.95 em temperaturas mais baixas que no caso das amostras cerâmicas. A Figura 4.96 apresenta os valores de condutividade, totais e dos grãos, em temperatura ambiente (25 °C) dos compósitos e corpos cerâmicos em função das temperaturas de sinterização. A Figura 4.97, apresenta a razão, η , das respectivas condutividades dos compósitos pelas condutividades das cerâmicas, de forma a evidenciar mais nitidamente o quão mais condutivos são os compósitos.

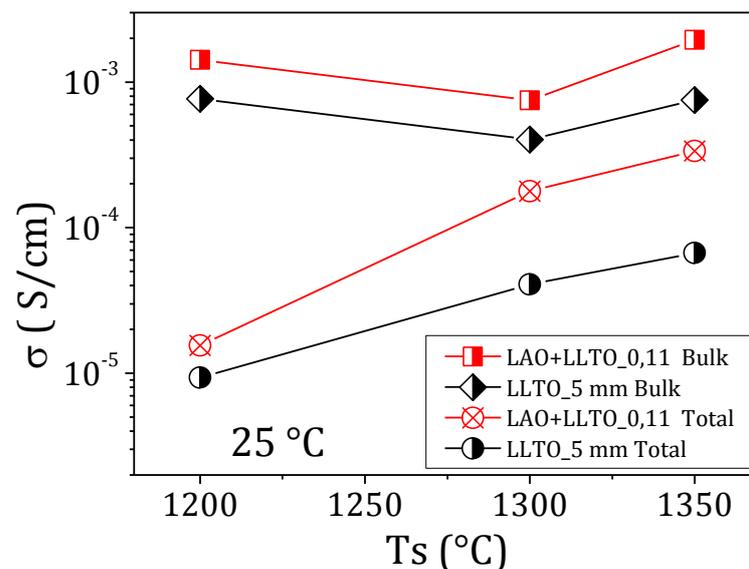


Figura 4.96 - Condutividades totais e dos grãos à 25 °C dos compósitos LAO/LLTO_0,11 e corpos cerâmicos de LLTO_0,11.

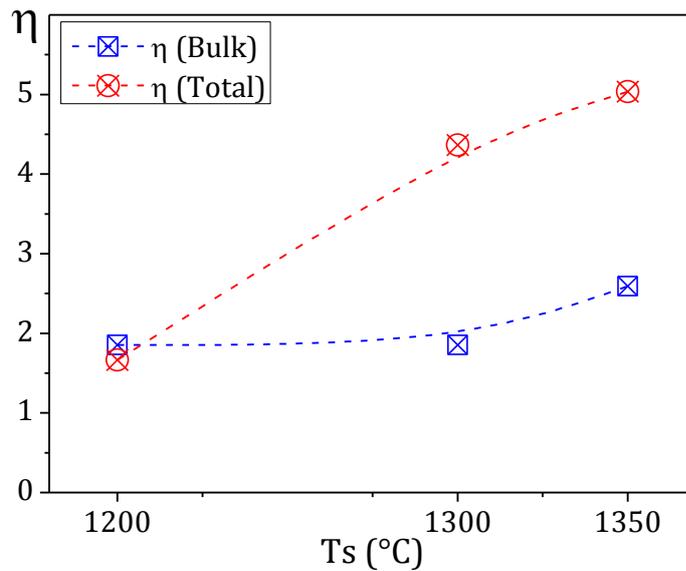


Figura 4.97 - Razão entre as condutividades dos compósitos LAO/LLTO_0,11 e dos corpos cerâmicos de LLTO_0,11 à temperatura ambiente.

Conclui-se, de acordo com a Figura 4.97, que a maior condutividade dos compósitos deve-se principalmente a contribuições não totalmente intrínsecas aos grãos dessas amostras. Pois, apesar da condutividade dos grãos dos compósitos serem o dobro dos grãos nos corpos cerâmicos, a condutividade total dos compósitos chega a ser até 5 vezes maior que das cerâmicas. O efeito no aumento da condutividade total nos compósitos deve-se, portanto a contribuições relativas aos contornos de grão, implicitamente os contornos de grão das RTMC, cuja área superficial específica é certamente menor. Além do mais, a alta orientação cristalográfica das RTMC deve contribuir para o efeito no aumento total da condutividade, apesar de estarem orientadas entre as famílias de planos $\{100\}$ e $\{010\}$, conforme mostram os resultados de EBSD (seção 4.2.1.1). Sabe-se a partir da literatura, que a maior condutividade para o LLTO se dá na direção da família de planos $\{001\}$ [1].

4.3 Teste de viabilidade das cerâmicas e compósitos como sensores de pH

A caracterização dos corpos de prova, cerâmicos e compósitos, empregados como sensores de pH no estado sólido são apresentados nessa seção (vide seção 3.3.2). O foco da análise empregada está na avaliação dos valores de tensão DC em função do pH de soluções tampão, quanto a intensidade e precisão dos resultados, e em função das variáveis de processamento (temperatura e tempo de sinterização). Os valores médios de voltagem em DC obtidos para cada valor pH das soluções tampão são apresentados comparativamente, a fim de verificar o grau de precisão e sensibilidade de resposta dos sensores em temperatura ambiente (de 20 °C).

4.3.1 Teste de viabilidade das matrizes cerâmicas como sensores de pH

As respostas elétricas em função do pH para os corpos de prova cerâmicos sinterizados por 2 e 6 horas foram medidas por períodos de tempo semelhantes, cerca de 5 minutos. O intuito foi de verificar as respectivas intensidades e precisão das respostas elétricas DC em função do pH de cada solução tampão utilizada. Dessa maneira, a tensão média aproximada de cada corpo de prova, para um determinado valor de pH foi medida. Os gráficos obtidos foram ajustados linearmente, de modo que o coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente angular (S) de cada reta, possam ser considerados, respectivamente, como medidas do grau de intensidade e precisão da resposta sensória dos corpos cerâmicos em temperatura ambiente (20 °C).

A Figura 4.98 apresenta as respostas elétricas DC dos corpos cerâmicos de LLTO ($x \approx 0,10, 0,11$ e $0,12$) sinterizados em 1200 °C por 6 horas em função do pH, ao longo de todo o processo de medição. O intuito é apresentar o comportamento típico e o grau de estabilidade das respostas dos corpos de prova, cujas rotas de síntese e processamento estão descritas na seção 3.1.1.

E as caracterizações de suas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas estão detalhadas na seção 4.1.

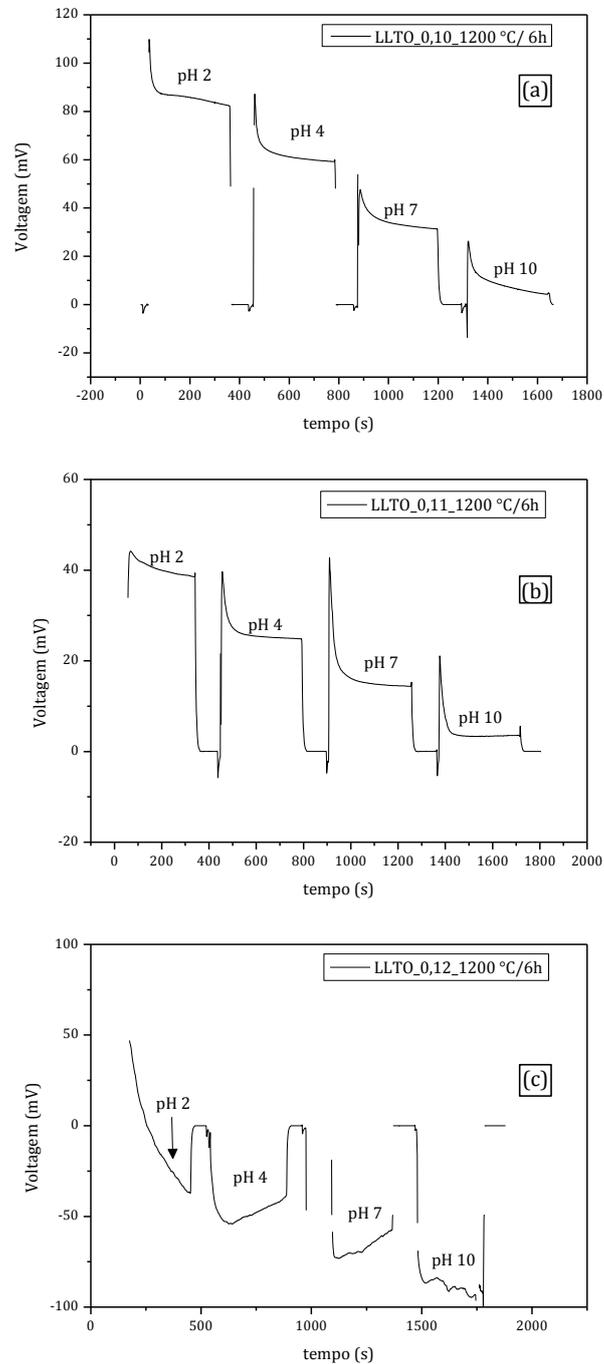


Figura 4.98 - Resposta elétrica em função do tempo dos corpos de prova cerâmicos de LLTO (a) $x \approx 0,10$; (b) $x \approx 0,11$ e (c) $x \approx 0,12$, sinterizados em 1200 °C por 6 horas para medidas realizadas em soluções tampão com pH ≈ 2 , 4, 7 e 10.

As medidas apresentadas na Figura 4.98, mostram um grau de estabilidade razoável, pouco ruidosas, a exceção do observado para o LLTO_0,12 em pH 10. Efetuando-se novas medidas, constatou-se que tal resposta pouco se alterou. O fato de que as medidas não alcançam um patamar de completa estabilidade, pode ser atribuído especificamente à natureza do comportamento elétrico associado à resposta da cerâmica de LLTO enquanto sensor. Trata-se de um comportamento do tipo potenciométrico no qual a tensão medida, muda em função do nível de saturação da superfície do eletrodo sensor pelos íons H^+/OH^- (vide seção 2.1.2) [4; 5; 57; 58; 65; 66; 67; 124; 125].

A seguir, são apresentados gráficos comparativos dos ajustes lineares das condutividades DC em função do pH dos corpos cerâmicos sinterizados por 2 e 6 horas na Figura 4.99 e Figura 4.100, respectivamente.

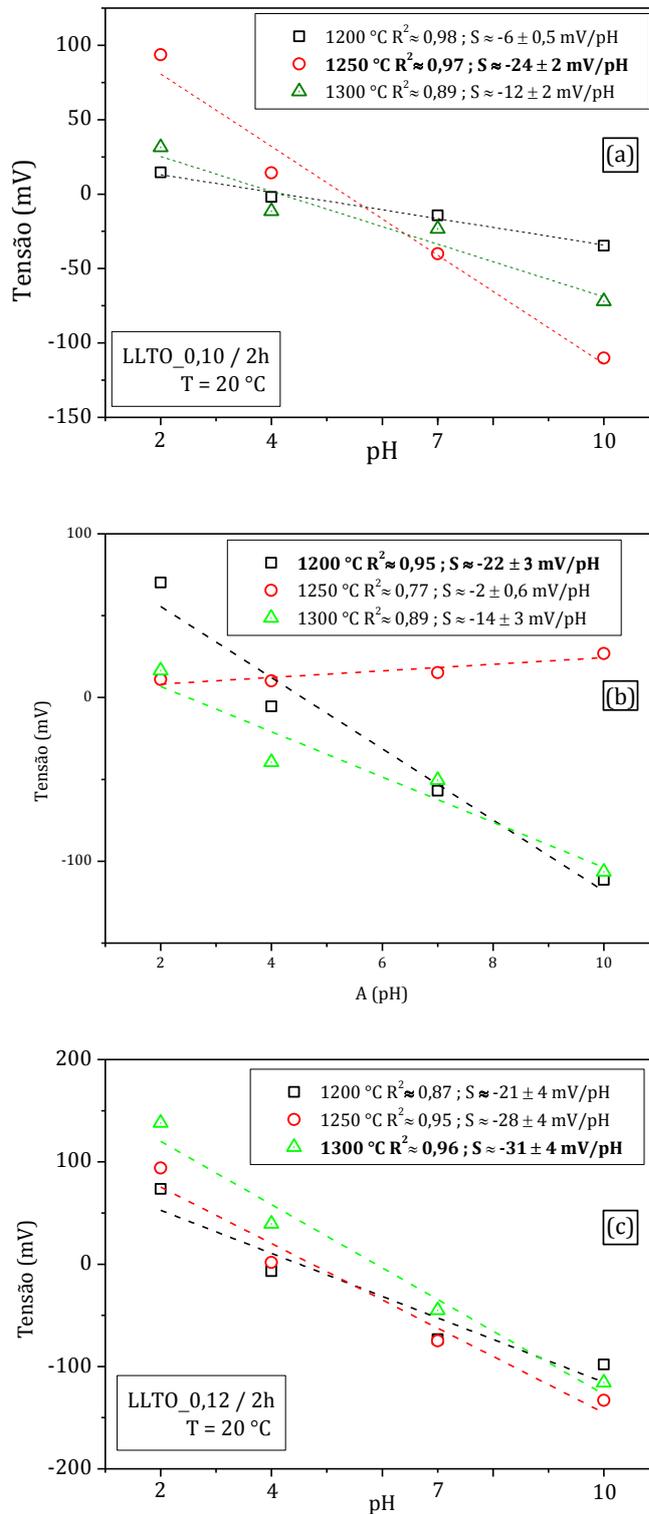


Figura 4.99 - Ajustes lineares das respostas elétricas DC à temperatura ambiente em função do pH relativas aos corpos cerâmicos sinterizados por 2 horas com (a) $x \approx 0,10$; (b) $x \approx 0,11$; (c) $x \approx 0,12$.

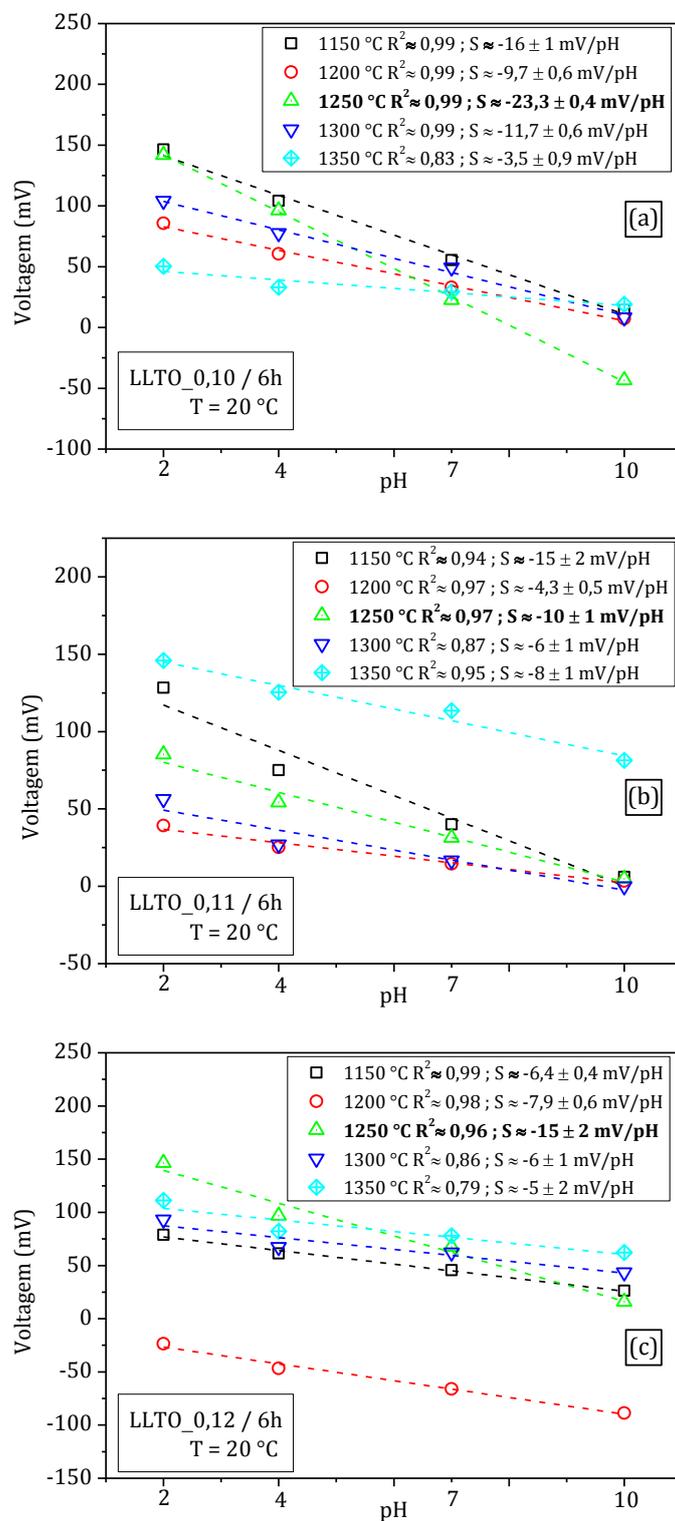


Figura 4.100 - Ajustes lineares das respostas elétricas DC à temperatura ambiente em função do pH relativos aos corpos cerâmicos sinterizados por 6 horas com (a) $x \approx 0,10$; (b) $x \approx 0,11$; (c) $x \approx 0,12$.

A Figura 4.99, ilustra que para os corpos de prova cerâmicos sinterizados por 2 horas, o coeficiente de determinação é baixo ($R^2 < 0,99$). E a amplitude das respostas elétricas, traduzidas pelo grau de inclinação dos ajustes lineares (S) não apresenta um comportamento sistemático, seja em função das temperaturas de sinterização quanto em função do teor de lítio, $x Li^+$. Por outro lado, a Figura 4.100, mostra que, em geral, para os corpos de prova cerâmicos sinterizados por 6 horas, o coeficiente de determinação para o comportamento linear é maior ($R^2 \cong 0,99$) para as cerâmicas LLTO_0,10. Considerando-se a combinação entre os maiores valores de R^2 e S é possível, entretanto, inferir que as melhores respostas elétricas em função do pH, dos corpos cerâmicos sinterizados por 6 horas, é obtido para aqueles sinterizados em 1250 °C.

4.3.2 Teste de viabilidade dos compósitos como sensores de pH

Nesta seção, as respostas elétricas em função do pH dos compósitos LAO+LLTO_0,11 sinterizados e 6 horas são comparadas em relação as respostas de corpos de prova cerâmicos de LLTO_0,11 de dimensões semelhantes, também sinterizados e 6 horas. Ambos os tipos de sensores (compósitos e cerâmicos) foram medidos por períodos de tempo semelhantes, cerca de 5 minutos. O intuito foi medir as diferenças entre as respectivas intensidades e precisão das respostas elétricas DC em função do pH. De forma a verificar se, de fato, a presença da região de transição monocristal-cerâmica (RTMC) entre a matriz cerâmica e o cristal de LAO altera a sensibilidade ou intensidade de resposta em comparação a cerâmica de LLTO. Dessa maneira, a tensão média aproximada de cada corpo de prova, para um determinado valor de pH foi medida. Os gráficos obtidos foram ajustados linearmente, de modo que o coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente angular (S) de cada reta possam ser considerados, respectivamente, como medidas do grau de intensidade e precisão da resposta elétrica em função do pH, dos compósitos e dos corpos cerâmicos em temperatura ambiente (20 °C).

A Figura 4.101 apresenta as respostas elétricas DC dos corpos cerâmicos de LLTO_{0,11} sinterizados em 1200, 1300 e 1350 °C por 6 horas em função do pH, ao longo de todo o processo de medição. O intuito é apresentar o comportamento típico e o grau de estabilidade das respostas dos corpos de prova, cujas rotas de síntese e processamento estão descritas na seção 3.1.3. E as caracterizações de suas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas estão detalhadas na seção 4.2.

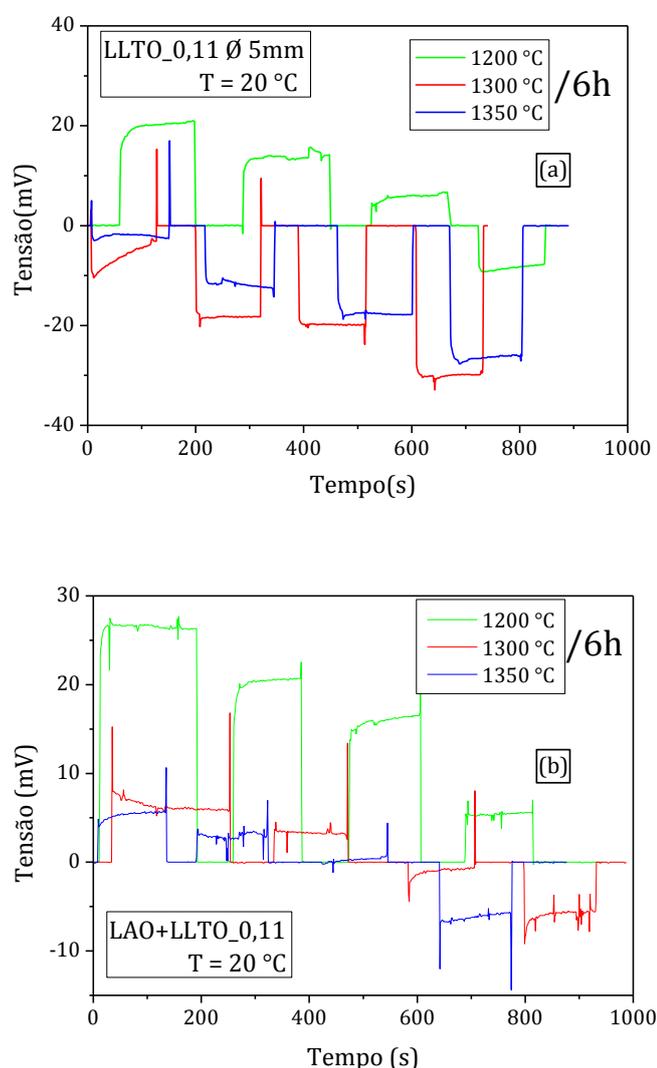


Figura 4.101 - Resposta elétrica em função do tempo para medidas realizadas em soluções tampão com pH ≈ 2, 4, 7 e 10 de (a) corpos de prova cerâmicos de LLTO_{0,11} e (b) compósitos LAO+LLTO_{0,11}, ambos sinterizados em 1200, 1300 e 1350 °C por 6 horas.

Na Figura 4.101, observa-se que as respostas elétricas aparentam perfis semelhantes aos resultados apresentados na seção anterior (4.3.1) na Figura 4.98. Porém, um pouco mais ruidosa, tanto para o caso dos compósitos quanto para os corpos de prova cerâmicos. Isso provavelmente se deve a dificuldade em criar uma superfície de contato entre os fios condutores e os corpos de prova, com dimensões de $\varnothing \approx 5$ mm e espessura menor que 0,1 mm. Os corpos de prova cerâmicos de LLTO estudados na seção 4.3.1 têm ($\varnothing \approx 10$ mm e espessura menor que 1 mm (vide seção 3.1.1). Além do mais, as menores dimensões dos corpos de prova também diminuem a área de contato dos sensores com a solução tampão. Consequentemente, uma tensão elétrica muito pequena é gerada em função dos altos valores de impedância de entrada do multímetro empregado para as medições que varia de $G\Omega$ à $M\Omega$ (seção 3.3.2), uma vez que nenhum circuito amplificador entre os eletrodos e o multímetro foi utilizado.

A seguir, são apresentados gráficos comparativos dos ajustes lineares das condutividades DC em função do pH dos corpos cerâmicos de LLTO_0,11 e dos compósitos LAO+LLTO_0,11 sinterizados e 6 horas na Figura 4.102.

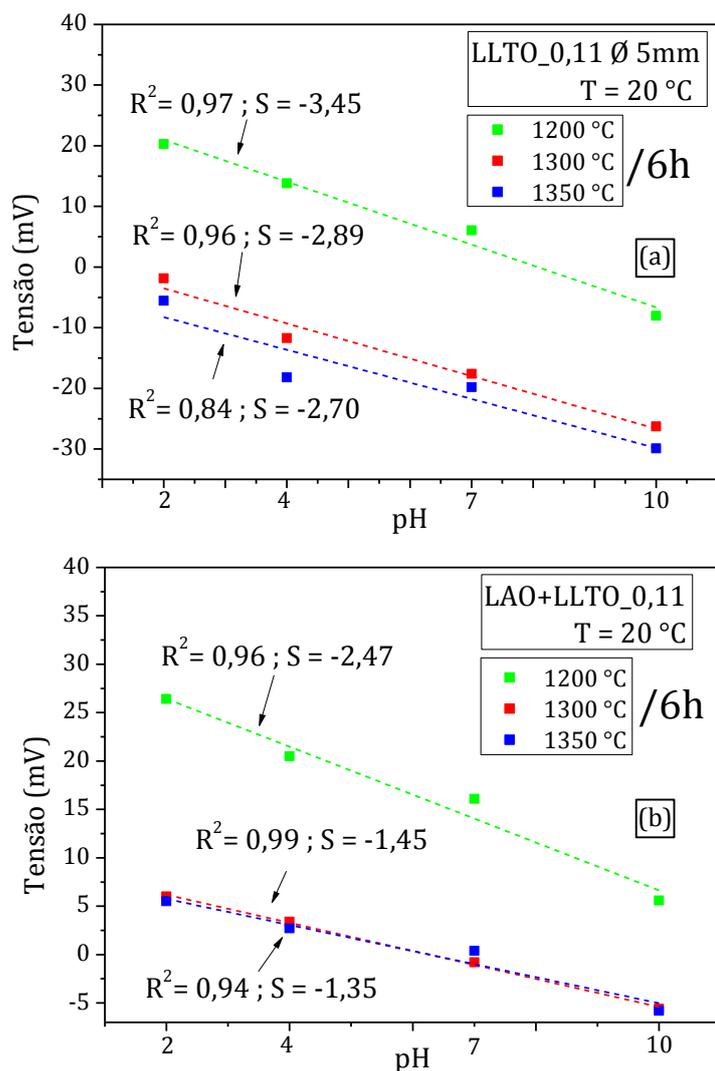


Figura 4.102 - Ajustes lineares das respostas elétricas DC à temperatura ambiente em função do pH relativos aos (a) corpos cerâmicos de LLTO_0,11 e (b) compósitos LAO/LLTO_0,11, sinterizados por 6 horas.

Comparando os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e dos coeficientes angulares (S) dos ajustes lineares, realizados tanto para os corpos cerâmicos Figura 4.102 (a) quanto para os compósitos Figura 4.102 (b), é possível inferir que a resposta a resposta elétrica é semelhante para ambos. Embora os compósitos LAO/LLTO_0,11 possuam coeficientes de determinação mais próximos do comportamento linear ($R^2 \cong 0,99$) em comparação aos corpos cerâmicos de LLTO_0,11. Apesar dos compósitos serem mais

condutivos, não é possível afirmar categoricamente que a condutividade de íons de lítio influencia a sensibilidade do sistema LAO/LLTO_0,11 de forma positiva, quando comparado a cerâmicas LLTO. Trata-se de uma possibilidade de estudo interessante para a qual aparatos experimentais mais adequados estão em fase de elaboração.

5 CONCLUSÕES

Os resultados sobre o desenvolvimento microestrutural da cerâmica LLTO mostraram que a sinterização com patamar de 2h não permite a finalização das reações. Foi identificada uma fase intermediária ($\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) até então não encontrada na literatura em amostras sinterizadas em temperatura superiores a 1100 °C.

Os corpos cerâmicos sinterizados com patamar de 6 horas apresentaram queda de densidade a partir de temperaturas de sinterização superiores a 1250 °C devida à ocorrência de super queima. Nessas condições de sinterização foram detectadas fases secundárias dentre as quais se destaca uma fase de caráter isoestrutural ao Rutilo. A presença ou não de íons de lítio nesta fase não pôde ser verificada através das técnicas de caracterização empregadas nesse trabalho.

A condutividade elétrica dos corpos cerâmicos sinterizados com 6h de patamar é inversamente proporcional à temperatura de sinterização, tanto para a condução elétrica dos grãos como dos contornos de grão, com comportamento muito semelhante à queda de densidade com a temperatura de sinterização. A diminuição da condutividade elétrica dos grãos com a temperatura de sinterização pode ser associada à variação da concentração dos portadores de carga devido à volatilização enquanto que a diminuição da condutividade total do contorno de grão pode ser associada diretamente ao aumento de porosidade devido à super queima.

Os corpos compósitos LAO/LLTO apresentaram condutividade superior à da cerâmica LLTO apesar da fase isolante do monocristal LAO. O compósito sinterizado a 1350 °C por 6h apresentou condutividade 5 vezes maior que a cerâmica sinterizada na mesma condição. Este aumento deve-se à menor área específica dos contornos de grãos das RTMC, entre a matriz de LLTO e o monocristal LAO, e texturadas na família de direções $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 010 \rangle$.

A magnitude da resposta elétrica dos compósitos estudados enquanto sensores é ligeiramente maior que a dos corpos cerâmicos, porém a linearidade e o tempo de resposta são similares.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se, como alguns exemplos, os seguintes tópicos para futuras pesquisas correlacionadas à apresentada nessa tese:

- Análises acerca da condutividade específica dos contornos de grão tornam-se necessárias para a visualização de suas contribuições efetivas desempenhadas no comportamento elétrico do LLTO.
- Caracterização química sistemática a nível microestrutural das fases secundárias encontradas nas cerâmicas e nos compósitos, principalmente no que concerne a quantificação dos elementos, em especial o lítio.
- Estudo da cinética de formação da fase intermediária dos compósitos para outras temperaturas e patamares de sinterização, com o propósito de consolidar o entendimento acerca dos parâmetros de processamento que influenciam na formação dessa fase.
- Análise da condutividade específica das RTMC (Regiões de Transição Monocristal - Cerâmica) dos compósitos.
- Tentativa de formação e crescimento da microrregião de fase intermediária na direção cristalográfica $\langle 001 \rangle$
- Desenvolvimento de aparato experimental de sensibilidade adequada, para uma diferenciação mais precisa, entre as respostas dos compósitos e dos corpos cerâmicos empregados como sensores de pH.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] STRAMARE, S.; THANGADURAI, V.; WEPPNER, W. Lithium Lanthanum Titanates: A Review. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 21, p. 3974-3990, 2003/10/01 2003. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cm0300516> >.
- [2] KNAUTH, P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 14–16, p. 911-916, 2009. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273809001179> >.
- [3] TAKADA, K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. **Acta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 759-770, 2013/02/01/ 2013. ISSN 1359-6454. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645412007811> >.
- [4] BOHNKE, C.; DUROY, H.; FOURQUET, J. L. pH sensors with lithium lanthanum titanate sensitive material: applications in food industry. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 89, n. 3, p. 240-247, 2003. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400502004732> >.
- [5] ROFFAT, M. et al. Investigation of the perovskite ceramic $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ by Pulsed Force Mode AFM for pH sensor application. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 138, n. 1, p. 193-200, 2009. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540050800837X> >.
- [6] BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research and Innovation**, v. 4:3 – 26, 2000.
- [7] BROUS, J.; FANKUCHEN, I.; BANKS, E. Rare earth titanates with a perovskite structure. **Acta Crystallographica**, v. 6, n. 1, p. 67-70, 1953. ISSN 0365-110X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X53000156> >.
- [8] INAGUMA, Y. et al. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. **Solid State Communications**, v. 86, n. 10, p. 689-693, 1993. ISSN 0038-1098. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003810989390841A> >.

- [9] WÖHRLE, T. et al. Sol-gel synthesis of the lithium-ion conducting perovskite $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.3}\text{TiO}_3$ effect of synthesis and thermal treatments on the structure and conducting properties. **Ionics**, v. 2, n. 5-6, p. 442-445, 1996/09/01 1996. ISSN 0947-7047. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/BF02375824> >.
- [10] VIJAYAKUMAR, M. et al. Synthesis of fine powders of $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-\text{x}}\text{TiO}_3$ perovskite by a polymerizable precursor method. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 14, p. 2719-2724, 2004. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-3142777932&partnerID=40&md5=2d07f09758b8d0cd94f7969d7a1c5d74> >.
- [11] INAGUMA, Y. et al. Lithium Ion Conductivity in a Perovskite Lanthanum Lithium Titanate Single Crystal. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 105, n. 1222, p. 548-550, 1997.
- [12] IVANOV-SCHITZ, A. K.; KIREEV, V. V.; CHABAN, N. G. Growth and investigation of lithium-substituted perovskite-type ionic conductor. **Solid State Ionics**, v. 136-137, n. Supplement C, p. 501-504, 2000/11/02/2000. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273800004768> >.
- [13] VAREZ, A. et al. Microstructural development of the LaLiTiO lithium ion conductor processed by the laser floating zone (LFZ) method. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 125-130, 2001. ISSN 0959-9428. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B003305G> >.
- [14] KISHIDA, K. et al. Crystal and Defect Structures of $\text{La}_{2/3-\text{x}}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$ ($\text{x} \sim 0.1$) Produced by a Melt Process. **Journal of Electron Microscopy**, v. 56, n. 6, p. 225-234, December 1, 2007 2007. Disponível em: < <http://jmicro.oxfordjournals.org/content/56/6/225.abstract> >.
- [15] TSURUI, T.; KATSUMATA, T.; INAGUMA, Y. Microstructural analysis of $\text{La}_{2/3-\text{x}}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$ single crystals and quenched samples observed by high resolution transmission electron microscopy. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 6-8, p. 607-611, 2009. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273808006231> >.
- [16] VARAPRASAD, A. M. et al. Structural and dielectric studies of some perovskite-type titanates. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 12, n. 3, p. 465, 1979. ISSN 0022-3719. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0022-3719/12/i=3/a=014> >.
- [17] ROBERTSON, A. D. et al. Phase diagrams and crystal chemistry in the Li^+ ion conducting perovskites, $\text{Li}_{0.5-3}\text{RE}_{0.5}\text{TiO}_3$: $\text{Re} = \text{La}, \text{Nd}$. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, n. 9, p. 1405-1412, 1995. ISSN 0959-9428. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/JM9950501405> >.

- [18] CHUNG, H.-T.; CHEONG, D.-S. The microscopic features of $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{TiO}_3$. **Solid State Ionics**, v. 120, n. 1–4, p. 197-204, 1999. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273898004391> >.
- [19] IBARRA, J. et al. Influence of composition on the structure and conductivity of the fast ionic conductors $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.167$). **Solid State Ionics**, v. 134, n. 3–4, p. 219-228, 2000. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016727380000761X> >.
- [20] BAN, C. W.; CHOI, G. M. The effect of sintering on the grain boundary conductivity of lithium lanthanum titanates. **Solid State Ionics**, v. 140, n. 3–4, p. 285-292, 2001. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273801008219> >.
- [21] ALONSO, J. A. et al. On the Location of Li^+ Cations in the Fast Li-Cation Conductor $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ Perovskite. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, n. 3, p. 619-621, 2000. ISSN 1521-3773. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000204\)39:3<619::AID-ANIE619>3.0.CO;2-O](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000204)39:3<619::AID-ANIE619>3.0.CO;2-O) >.
- [22] BOHNKE, O. The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_x\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 1–6, p. 9-15, 2008. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273807004316> >.
- [23] KIRK, C. A.; WEST, A. R. Crystal structure of the perovskite-related phase of approximate composition $\text{LaLi}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3$. **Solid State Sciences**, v. 4, n. 9, p. 1163-1166, 2002/09/01/ 2002. ISSN 1293-2558. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255802013869> >.
- [24] BELOUS, A. et al. Peculiarities of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ Formation during the Synthesis by Solid-State Reaction or Precipitation from Solutions. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 3, p. 407-417, 2004/02/01 2004. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/cm034820x> >.
- [25] BOHNKE, O.; BOHNKE, C.; FOURQUET, J. L. Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate. **Solid State Ionics**, v. 91, n. 1–2, p. 21-31, 1996. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273896004341> >.
- [26] INAGUMA, Y. et al. Candidate compounds with perovskite structure for high lithium ionic conductivity. **Solid State Ionics**, v. 70–71, Part 1, n. 0, p. 196-202, 1994. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273894903093> >.

- [27] MAZZA, D. et al. Modeling Li-ion conductivity in fast ionic conductor $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$. **Solid State Ionics**, v. 149, n. 1–2, p. 81-88, 2002. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273802001005> >.
- [28] HARADA, Y. et al. Lithium ion conductivity of polycrystalline perovskite $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$ with ordered and disordered arrangements of the A-site ions. **Solid State Ionics**, v. 108, n. 1–4, p. 407-413, 1998. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273898000708> >.
- [29] KAWAI, H.; KUWANO, J. Lithium ion conductivity of A-site deficient perovskite solid solution $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, n. 7, p. L78-L79, 1994. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0028464217&partnerID=40&md5=c97e461c3fb39ee65512bf37701d10cb> >.
- [30] FOURQUET, J. L.; DUROY, H.; CROSNIER-LOPEZ, M. P. Structural and microstructural studies of the series $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 127, n. 2, p. 283-294, 1996. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000121755&partnerID=40&md5=379f32e12e00df2a64c7a002b845fcdc> >.
- [31] INAGUMA, Y. et al. Structural investigations of migration pathways in lithium ion-conducting $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$ perovskites. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 35–36, p. 3037-3044, 2006. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273806004711> >.
- [32] RUIZ, A. I. et al. Structural Refinement by Neutron Diffraction of $\text{La}_{1.12}\text{Li}_{0.62}\text{Ti}_2\text{O}_6$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, n. 2, p. 329-332, 1999. ISSN 0022-4596. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459699984566> >.
- [33] GARCÍA-MARTÍN, S. et al. Crystal Structure and Microstructure of Some $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$ Oxides: An Example of the Complementary Use of Electron Diffraction and Microscopy and Synchrotron X-ray Diffraction To Study Complex Materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 11, p. 3587-3596, 2004/03/01 2004. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ja038410l> >.
- [34] TSURUI, T.; KATSUMATA, T.; INAGUMA, Y. Direct observations of La ordering and domain structures in $\text{La}_{0.61}\text{Li}_{0.17}\text{TiO}_3$ by high resolution electron microscopy. **Philosophical Magazine**, v. 89, n. 10, p. 843-852, 2009/04/01 2009. ISSN 1478-6435. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/14786430902740711> >.

- [35] MORIWAKE, H. et al. Domain boundaries and their influence on Li migration in solid-state electrolyte (La,Li)TiO₃. **Journal of Power Sources**, v. 276, n. 0, p. 203-207, 2015. ISSN 0378-7753. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314020060>>.
- [36] STRAMARE, S.; WEPPNER, W. Structure and conductivity of B-site substituted (Li,La)TiO₃. **Materials Science and Engineering: B**, v. 113, n. 1, p. 85-90, 2004/10/15/ 2004. ISSN 0921-5107. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092151070400279X>>.
- [37] LE, H. T. T. et al. Citrate gel synthesis of aluminum-doped lithium lanthanum titanate solid electrolyte for application in organic-type lithium–oxygen batteries. **Journal of Power Sources**, v. 274, n. Supplement C, p. 1188-1199, 2015/01/15/ 2015. ISSN 0378-7753. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314017650>>.
- [38] LE, H. T. T. et al. Bi-layer lithium phosphorous oxynitride/aluminium substituted lithium lanthanum titanate as a promising solid electrolyte for long-life rechargeable lithium-oxygen batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 44, p. 22421-22431, 2015. ISSN 2050-7488. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1039/C5TA06374D>>.
- [39] LE, H. T. T. et al. A perovskite-structured aluminium-substituted lithium lanthanum titanate as a potential artificial solid-electrolyte interface for aqueous rechargeable lithium-metal-based batteries. **Electrochimica Acta**, v. 248, p. 232-242, 2017. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468617315281>>.
- [40] KATSUMATA, T. et al. Influence of site percolation and local distortion on lithium ion conductivity in perovskite-type oxides La_{0.55}Li_{0.35} – xK_xTiO₃ and La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃-KMO₃ (M = Nb and Ta). **Solid State Ionics**, v. 86–88, Part 1, p. 165-169, 1996. ISSN 0167-2738. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273896001166>>.
- [41] VIDAL, K. et al. Effects of synthesis conditions on the structural, stability and ion conducting properties of Li_{0.30}(La_{0.50}Ln_{0.50})_{0.567}TiO₃ (Ln=La, Pr, Nd) solid electrolytes for rechargeable lithium batteries. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8761-8768, 2014. Disponível em: <
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84897421348&partnerID=40&md5=d50f909bd239a601928e80f50eb0f19c>>.

- [42] BELOUS, A. G. et al. Effect of Synthesis Conditions on the Lithium Nonstoichiometry and Properties of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{x}\square_{4/3} - 2\text{xM}_2\text{O}_6$ (M = Nb, Ta) Perovskite-like Solid Solutions. **Inorganic Materials**, v. 40, n. 8, p. 867-873, August 01 2004. ISSN 1608-3172. Disponível em: < <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000037935.60011.1b> >.
- [43] ABHILASH, K. P. et al. Investigations on pure and Ag doped lithium lanthanum titanate (LLTO) nanocrystalline ceramic electrolytes for rechargeable lithium-ion batteries. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 947-952, 2013. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212006347> >.
- [44] TERANISHI, T. et al. Lithium ion conductivity of Nd-doped (Li, La)TiO₃ ceramics. **Solid State Ionics**, v. 243, p. 18-21, 2013. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273813002166> >.
- [45] SOTOMAYOR, M. E. et al. Structural characterisation and Li conductivity of $\text{Li}_{1/2-x}\text{Sr}_2\text{xLa}_{1/2-x}\text{TiO}_3$ (0<x<0.5) perovskites. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9619-9626, 2013. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884213005993> >.
- [46] INAGUMA, Y. et al. Lithium ion conductivity in the perovskite-type LiTaO₃-SrTiO₃ solid solution. **Solid State Ionics**, v. 79, p. 91-97, 1995. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273895000366> >.
- [47] MEI, A. et al. Enhanced ionic transport in lithium lanthanum titanium oxide solid state electrolyte by introducing silica. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 39, p. 2255-2259, 2008. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273808005729> >.
- [48] DENG, Y. et al. The preparation and conductivity properties of Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃/inactive second phase composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, n. 1-2, p. 456-460, 2009. ISSN 0925-8388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838808007305> >.
- [49] MEI, A. et al. Role of amorphous boundary layer in enhancing ionic conductivity of lithium-lanthanum-titanate electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 8, p. 2958-2963, 2010. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610000976> >.

- [50] BHAT, M. H. et al. Microwave synthesis of lithium lanthanum titanate. **Solid State Communications**, v. 125, n. 10, p. 557-562, 2003. ISSN 0038-1098. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109802008529> >.
- [51] GENG, H. X. et al. Investigation of structure and electrical properties of Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ ceramics via microwave sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, n. 1–2, p. 555-558, 2009. ISSN 0925-8388. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838809004873> >.
- [52] MEI, A. et al. Lithium lanthanum titanium oxide solid-state electrolyte by spark plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1–2, p. 871-875, 2009. ISSN 0925-8388. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838809014467> >.
- [53] GENG, H. et al. Effect of sintering atmosphere on ionic conduction and structure of Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ solid electrolytes. **Materials Science and Engineering: B**, v. 164, n. 2, p. 91-95, 2009. ISSN 0921-5107. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510709003523> >.
- [54] GENG, H. et al. Effect of sintering temperature on microstructure and transport properties of Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ with different lithium contents. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 9, p. 3406-3414, 2011. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610008340> >.
- [55] COOPER, C. et al. Mechanical properties of hot isostatically pressed Li_{0.35}La_{0.55}TiO₃. **Advanced Engineering Materials**, v. 16, n. 6, p. 755-759, 2014. Disponível em: <
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84902386555&partnerID=40&md5=97fa51241a038708a18ae7013a9d449c> >.
- [56] BOHNKE, C.; FOURQUET, J. L. Impedance spectroscopy on pH sensors with lithium lanthanum titanate sensitive material. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 13, p. 1869-1878, 2003. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468603002603> >.
- [57] BOHNKE, C. et al. **Ceramic with perovskite structure, use thereof as ph measuring electrode**. WO2004020360 A1. WIPO. France 2004.
- [58] _____. **Ceramique a structure perovskite, son utilisation comme electrode de reference**. WO2004020361 A1. WIPO. France 2004.

- [59] BOHNKE, C. et al. Comparison of pH sensitivity of lithium lanthanum titanate obtained by sol-gel synthesis and solid state chemistry. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 1-2, p. 73-80, 2005. ISSN 0167-2738. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273804004072> >.
- [60] VIJAYAKUMAR, M.; PHAM, Q. N.; BOHNKE, C. Lithium lanthanum titanate ceramic as sensitive material for pH sensor: Influence of synthesis methods and powder grains size. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, p. 2973-2976, 2005. ISSN 0955-2219. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221905003468> >.
- [61] MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. 2nd. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 583 ISBN 0-471-64749-7.
- [62] BHUVANESH, N. S. P. et al. Topotactic H⁺/Li⁺ ion exchange on La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃: new metastable perovskite phases La_{2/3-x}TiO_{3-3x}(OH)_{3x} and La_{2/3-x}TiO_{3-3x/2} obtained by further dehydration. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 11, p. 1681-1691, 1998. ISSN 0025-5408. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540898001706> >.
- [63] PHAM, Q. N.; BOHNKE, C.; BOHNKE, O. Effect of surface treatments on Li_{0.30}Ln_{0.57}TiO₃ Li_{0.30}Ln_{0.57}TiO₃ (Ln = La, Nd) perovskite ceramics: an X-ray photoelectron spectroscopy study. **Surface Science**, v. 572, n. 2-3, p. 375-384, 2004. ISSN 0039-6028. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602804012294> >.
- [64] BOHNKE, M.; BOHNKE, C.; MERCERON, C. **Device for measuring the concentration of sulphide ions in a fluid from a well, and associated equipment**: Google Patents 2009.
- [65] LORANT, S. et al. New concept of an all-solid-state reference electrode using a film of lithium lanthanum titanium oxide (LLTO). **Electrochimica Acta**, v. 80, n. 0, p. 418-425, 2012. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612011814> >.
- [66] LORANT, S. et al. All-Solid-State pH Sensor Used in Oil Drilling Mud. **Electroanalysis**, v. 25, n. 1, p. 223-229, 2013. Disponível em: <
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84872567245&partnerID=40&md5=af8c4d96c8cbb43e1a05a18b879e578e> >.

- [67] BOHNKE, C. et al. All-solid-state sensors used in drilling muds to prevent H₂S gas evolution on oil wells. **Solid State Ionics**, v. 262, p. 279-282, 2014. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84903301407&partnerID=40&md5=33fe455887e899c474954c848ca00699> >.
- [68] BOULANT, A. et al. Reaction mechanisms of Li_{0.30}La_{0.57}TiO₃ powder with ambient air: H⁺/Li⁺ exchange with water and Li₂CO₃ formation. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 16, p. 3968-3975, 2010. ISSN 1477-9226. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B924684C> >.
- [69] BOHNKE, O. et al. H⁺/Li⁺ exchange property of Li₃XLa_{2/3}-XTiO₃ in water and in humid atmosphere. **Solid State Ionics**, v. 188, n. 1, p. 144-147, 2011. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273810005722> >.
- [70] BOHNKE, O. et al. Fast H⁺/Li⁺ ion exchange in Li_{0.30}La_{0.57}TiO₃ nanopowder and films in water and in ambient air. **Solid State Ionics**, v. 262, p. 563-567, 2014. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84903303912&partnerID=40&md5=2826499ff0d25fc14b0c337b6e57ffa1> >.
- [71] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. Wiley - Interscience, 1976. ISBN 0-471-47860-1.
- [72] CHIANG, Y.-M.; DUNBAR P. BIRNIE, I.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997. ISBN 0-471-59873-9.
- [73] ANDREETA, M. R. B. **Preparação de fibras monocristalinas de compostos REAl₃O₇ e RE₂O₃ (RE=La, Gd e Y) usando um processo de fusão a laser micro-controlado**. 2001. 147 (Tese de Doutorado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- [74] ANDREETA, M. B.; HERNANDES, A. Laser-Heated Pedestal Growth of Oxide Fibers. In: DHANARAJ, G.; BYRAPPA, K., *et al* (Ed.). **Springer Handbook of Crystal Growth**: Springer Berlin Heidelberg, 2010. cap. 13, p.393-432. ISBN 978-3-540-74182-4.
- [75] VASYLECHKO, L.; SENYSHYN, A.; BISMAYER, U. Chapter 242 Perovskite-Type Aluminates and Gallates. In: (Ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**: Elsevier, v.39, 2009. p.113-295. ISBN 0168-1273.

- [76] ANDREETA, M. R. B.; ANDREETA, E. R. M.; HERNANDES, A. C. Laser-heated pedestal growth of colorless LaAlO₃ single crystal fiber. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, n. 1, p. e757-e761, 2005/02/15/2005. ISSN 0022-0248. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024804015453>>.
- [77] COBLE, R.; BURKE, J. Progress in Ceramic Science. **Pergamon Press**, 3_ (1 963), v. 1, p. 97, 1963.
- [78] MONAHAN, R. D.; HALLORAN, J. W. Single-Crystal Boundary Migration in Hot-Pressed Aluminum Oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, n. 11-12, p. 564-567, 1979. Disponível em: <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1979.tb12731.x>>.
- [79] KAYSSER, W. A. et al. EFFECT OF A LIQUID PHASE ON THE MORPHOLOGY OF GRAIN GROWTH IN ALUMINA. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 5, p. 339-343, 1987. Disponível em: <
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0023348226&partnerID=40&md5=469cd871ab0e0650c5011fe18ca8e98b>>.
- [80] ANDREETA, E. R. M. et al. Anisotropy on SrTiO₃ templated textured PMN–PT monolithic ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 6, p. 2463-2469, 2007/01/01/ 2007. ISSN 0955-2219. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221906005619>>.
- [81] ANTUNES, F. C. **Eletrólitos sólidos homogêneos e heterogêneos: obtenção e caracterização visando aplicação em células A combustível de temperatura intermediária**. 2016. 218 Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.
- [82] BORDIA, R. K.; SCHERER, G. W. On constrained sintering—I. Constitutive model for a sintering body. **Acta Metallurgica**, v. 36, n. 9, p. 2393-2397, 1988/09/01 1988. ISSN 0001-6160. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616088901897>>.
- [83] _____. On constrained sintering—II. Comparison of constitutive models. **Acta Metallurgica**, v. 36, n. 9, p. 2399-2409, 1988. ISSN 0001-6160. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616088901903>>.
- [84] _____. On constrained sintering—III. Rigid inclusions. **Acta Metallurgica**, v. 36, n. 9, p. 2411-2416, 1988/09/01 1988. ISSN 0001-6160. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616088901915>>.

- [85] NEUMANN, A.; WALTER, D. The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. **Thermochimica Acta**, v. 445, n. 2, p. 200-204, 2006. ISSN 0040-6031. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603105003229> >.
- [86] FÜGLEIN, E.; WALTER, D. Thermal behaviour of lanthanum hydroxide in dependency of pressure. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 632, n. 12-13, p. 2154, 2006. ISSN 0044-2313.
- [87] TOBÓN-ZAPATA, G. E. et al. Thermal Behaviour of Pharmacologically Active Lithium Compounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 61, n. 1, p. 29-35, July 01 2000. ISSN 1572-8943. Disponível em: < <https://doi.org/10.1023/A:1010192020465> >.
- [88] ASTM, C.-. **Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products**. West Conshohocken, Pennsylvania, US: ASTM International. C373 - 88: 2 p. 2006.
- [89] COELHO, A. A. **TOPAS-academic**. Coelho Software, Brisbane, Australia 2007.
- [90] CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2d ed. Boston, US: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [91] MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36-50, 1999. ISSN 0021-8898. Disponível em: < <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856> >.
- [92] MERKUS, H. G. **Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality**. Springer Netherlands, 2009. ISBN 9781402090165. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=ILx4GzA-7AUC> >.
- [93] GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3th edition. New York: Springer Science, 2007. ISBN 978-0-306-47292-3.
- [94] SCHWARTZ, A. J. et al. **Electron backscatter diffraction in materials science**. Springer, 2000. ISBN 030646487X.
- [95] STEVIE, F. **Secondary ion mass spectrometry: Applications for depth profiling and surface characterization**. Momentum Press, 2015. ISBN 1606505890.
- [96] CAMECA. Elemental & Isotopic Microanalysis. Disponível em: < <https://www.cameca.com/products/sims/ims7f-auto> >. Acesso em: Fevereiro de 2018.

- [97] IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics : Characterization by impedance spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 2, n. 3, p. 132-138, 1990. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-4143089548&partnerID=40&md5=b2ba67f53206fc19f1964518191ce188> >.
- [98] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. John Wiley & Sons, 2011. ISBN 111820994X.
- [99] ORAZEM, M. E. et al. Dielectric Properties of Materials Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 6, p. C215-C225, January 1, 2013 2013. Disponível em: < <http://jes.ecsdl.org/content/160/6/C215.abstract> >.
- [100] ORAZEM, M. E. et al. (Invited) Interpretation of Dielectric Properties for Materials showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response. **ECS Transactions**, v. 45, n. 13, p. 15-35, February 22, 2013 2013. Disponível em: < <http://ecst.ecsdl.org/content/45/13/15.abstract> >.
- [101] BOHNKE, O. et al. A distribution of activation energies for the local and long-range ionic motion is consistent with the disordered structure of the perovskite $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-\text{x}}\text{TiO}_3$. **Solid State Ionics**, v. 109, n. 1–2, p. 25-34, 1998. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273898000812> >.
- [102] BOHNKE, O. et al. In search of the cubic phase of the Li^+ ion-conducting perovskite $\text{La}_{2/3-\text{x}}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$: structure and properties of quenched and in situ heated samples. **Solid State Ionics**, v. 149, n. 3–4, p. 217-226, 2002. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016727380200142X> >.
- [103] TODA, K.; WATANABE, J.; SATO, M. Crystal structure determination of ion-exchangeable layered perovskite compounds, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 11, p. 1427-1435, 1996/11/01/ 1996. ISSN 0025-5408. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540896001353> >.
- [104] LINEVA, B. A. et al. Effect of impurities on the electrical properties of the defect perovskite $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$. **Inorganic Materials**, v. 53, n. 3, p. 326-332, March 01 2017. ISSN 1608-3172. Disponível em: < <https://doi.org/10.1134/S0020168517030074> >.
- [105] ITOH, M. et al. High lithium ion conductivity in the perovskite-type compounds $\text{Ln}_{12}\text{Li}_{12}\text{TiO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). **Solid State Ionics**, v. 70–71, Part 1, n. 0, p. 203-207, 1994. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273894903107> >.

- [106] ALVAREZ ROCA, R. et al. Structural and electrical properties of Li-doped TiO₂ rutile ceramics. **Ceramics International**, v. 41, n. 5, Part A, p. 6281-6285, 2015. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215000917> >.
- [107] MCFADDEN, R. M. L. et al. Microscopic Dynamics of Li⁺ in Rutile TiO₂ Revealed by ⁸Li β-Detected Nuclear Magnetic Resonance. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 23, p. 10187-10197, 2017/12/12 2017. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04093> >.
- [108] BARSOUM, M.; BARSOUM, M. **Fundamentals of ceramics**. CRC press, 2002. ISBN 1482289555.
- [109] MARKOVIĆ, S. et al. Densification, Microstructure, and Electrical Properties of BaTiO₃ (BT) Ceramics Prepared from Ultrasonically De-Agglomerated BT Powders. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 24, n. 10-11, p. 1114-1123, 2009/10/19 2009. ISSN 1042-6914. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/10426910903031750> >.
- [110] LEÓN, C. et al. Electrical conductivity relaxation and nuclear magnetic resonance of Li conducting Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃. **Physical Review B**, v. 54, n. 1, p. 184-189, 1996. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.184> >.
- [111] LEÓN, C. et al. Non-Arrhenius conductivity in the fast ionic conductor Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃: Reconciling spin-lattice and electrical-conductivity relaxations. **Physical Review B**, v. 56, n. 9, p. 5302-5305, 1997. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.5302> >.
- [112] LEÓN, C. et al. Non-Debye conductivity relaxation in the non-Arrhenius Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ fast ionic conductor. A nuclear magnetic resonance and complex impedance study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 235-237, p. 753-760, 1998. ISSN 0022-3093. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309398006267> >.
- [113] MA, C. et al. Atomic-scale origin of the large grain-boundary resistance in perovskite Li-ion-conducting solid electrolytes. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1638-1642, 2014. ISSN 1754-5692. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C4EE00382A> >.

- [114] ALEXANDER, K. C. et al. Grain boundary stability and influence on ionic conductivity in a disordered perovskite—a first-principles investigation of lithium lanthanum titanate. **MRS Communications**, New York, USA, v. 6, n. 4, p. 455-463, 2016/12/001 2016. Disponível em: < <https://www.cambridge.org/core/article/div-class-title-grain-boundary-stability-and-influence-on-ionic-conductivity-in-a-disordered-perovskite-a-first-principles-investigation-of-lithium-lanthanum-titanate-div/C71E582BF1EC4B3D5188DFB5B13DD06C> >.
- [115] CHENG, Y. Q. et al. An integrated approach for structural characterization of complex solid state electrolytes: The case of lithium lanthanum titanate. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 7, p. 2418-2426, 2014. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84892839951&partnerID=40&md5=62cd203405efb2dfc110ece3bfe00ba7> >.
- [116] MA, C. et al. Mesoscopic Framework Enables Facile Ionic Transport in Solid Electrolytes for Li Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 11, p. n/a-n/a, 2016. ISSN 1614-6840. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201600053> >.
- [117] RAHAMAN, M. N. **Sintering of ceramics**. CRC press, 2007. ISBN 142000705X.
- [118] KWON, W. J. et al. Enhanced Li⁺ conduction in perovskite Li(3x)La(2/3-x) □(1/3-2x)TiO₃ solid-electrolytes via microstructural engineering. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 13, p. 6257-6262, 2017. Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85016428439&doi=10.1039%2fc7ta00196g&partnerID=40&md5=590cb04bb0053d08051b2a235bed6b64> >.
- [119] YU, K. et al. Ionic conduction, colossal permittivity and dielectric relaxation behavior of solid electrolyte Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 2018/05/19/ 2018. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221918303327> >.
- [120] SANJUÁN, M. L.; LAGUNA, M. A. Raman study of antiferroelectric instability in La_{((2-x)/3)}Li_xTiO₃ (0.1<x<0.5) double perovskites. **Physical Review B**, v. 64, n. 17, p. 174305, 2001. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.174305> >.
- [121] LAGUNA, M. A. et al. Lithium dynamics and disorder effects in the Raman spectrum of La_{((2-x)/3)}Li_xTiO₃. **Physical Review B**, v. 66, n. 5, p. 054301, 2002. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.054301> >.

- [122] VÁREZ, A. et al. Influence of Quenching Treatments on Structure and Conductivity of the $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-\text{x}}\text{TiO}_3$ Series. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 1, p. 225-232, 2003/01/01 2003. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cm020172q> >.
- [123] HAYWARD, S. A. et al. Transformation processes in LaAlO_3 : Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies. **Physical Review B**, v. 72, n. 5, p. 054110, 2005. Disponível em: < <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.054110> >.
- [124] NENOV, T.; YORDANOV, S. P. **Ceramic sensors: technology and applications**. CRC Press, 1996. ISBN 1566763096.
- [125] FRADEN, J. **Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications**. Springer Science & Business Media, 2004. ISBN 0387007504.