

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

**OTIMIZAÇÃO DA CONDUTIVIDADE IÔNICA DE VITROCERÂMICAS
CONDUTORAS POR ÍON SÓDIO: CONTROLE MICROESTRUTURAL E
BUSCA DE NOVAS COMPOSIÇÕES**

Adriana Marcela Nieto Muñoz

São Carlos - SP

2020

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

**OTIMIZAÇÃO DA CONDUTIVIDADE IÔNICA DE VITROCERÂMICAS
CONDUTORAS POR ÍON SÓDIO: CONTROLE MICROESTRUTURAL E
BUSCA DE NOVAS COMPOSIÇÕES**

Adriana Marcela Nieto Muñoz

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

Orientador: Dra. Ana Candida Martins Rodrigues

Agência Financiadora: CNPq – Processo 141220/2016-3

São Carlos-SP

2020

DEDICATÓRIA

Por e para você, mãe.

VITAE DO CANDIDATO

Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, São Carlos -Brasil (2015), Engenheira Física pela Universidade del Cauca, Popayán - Colombia (2012).



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 da candidata Adriana Marcela Nieto Muñoz, realizada em 03/04/2020:

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues
UFSCar

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
UFSCar

Prof. Dr. Murilo Camuri Crovace
UFSCar

Prof. Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva
UnB

Profa. Dra. Viviane Oliveira Soares
UEM

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Ana Candida Martins Rodrigues Márcio Raymundo Morelli, Murilo Camuri Crovace, Cosme Roberto Moreira da Silva, Viviane Oliveira Soares e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ao) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, minhas irmãs e dona Irene, pelo apoio incondicional, por nunca parar de acreditar em mim e por estarem comigo na distância.

Ao Felipe, meu parceiro de vida e de trabalho. Obrigada por seguir esse caminho ao meu lado durante mais de uma década.

À Profa. Ana Candida Martins Rodrigues, pela oportunidade, tempo e discussões nessa pesquisa.

Ao pessoal do LaMaV, pelo tempo de convívio e por compartilhar o seu conhecimento que foi de grande ajuda para o meu crescimento profissional.

Ao professor Carlos Paiva, pela disposição, ajuda e discussões sobre refinamento Rietveld.

Aos meus amigos Amanda, Juan Pablo, Daniel, Pai, Rodrigo, Pi pela amizade e suporte emocional ao longo de todos esses anos.

Aos membros da banca professores Viviane, Murilo, Marcio, Cosme pelas contribuições e tempo dedicado à leitura deste documento.

Ao PPG-CEM, pela oportunidade e boa disposição para qualquer serviço que eu precisei.

À CNPq processo n° 141220/2016-3 e à FAPESP via programa CEPID processo n° 2013-07793 pelo suporte financeiro. O presente trabalho também foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Materiais baseados no sódio são candidatos promissores para a fabricação de dispositivos de armazenamento estacionário como baterias. No entanto, a corrosão, inflamabilidade e altas temperaturas de operação são alguns dos problemas que promovem a degradação dos componentes das baterias Na⁺. O emprego de novos eletrólitos sólidos e/ou a otimização das suas propriedades elétricas são soluções factíveis a esses inconvenientes. Neste trabalho são analisados dois métodos para melhorar a condutividade iônica de eletrólitos sólidos NASICON (Na-Super Ionic Conductor) sintetizados pela rota vitrocerâmica. O primeiro deles consistiu na substituição aliovalente P⁵⁺/Si⁴⁺ nas séries inéditas Na_{1+y}Ti₂Si_yP_{3-y}O₁₂ (NTSP) e Na_{2+y}AlTiSi_yP_{3-y}O₁₂ (NATSP). O segundo método, tratou da obtenção de vitrocerâmicas Na₂AlTi(PO₄)₃ (NATP) e Na_{1.8}Al_{0.8}Ge_{1.2}(PO₄)₃ (NAGP) com diferentes tamanhos de grão. Na série NTSP evidenciou-se um aumento na condutividade total de até quatro ordens de grandeza promovido pelo aumento da densidade de íons Na⁺ e pela expansão da estrutura NASICON. Além disso, foi observada a formação de uma nova fase altamente condutora. No sistema NATSP, notou-se que a substituição P⁵⁺/Si⁴⁺ não foi efetiva e não houve otimização das propriedades elétricas. Este comportamento foi atribuído à alta tendência à separação de fase dos vidros precursores e à cristalização parcial das amostras. Em relação às vitrocerâmicas NATP e NAGP, obtiveram-se materiais com tamanhos de grão desde a ordem dos nanômetros até dos micrometros, demonstrando-se, portanto, que o método vitrocerâmico é adequado para o controle microestrutural. A caracterização elétrica dessas composições revelou um incremento na condutividade total de até duas vezes com o aumento do tamanho de grão. É assim que nessa tese foi demonstrado que substituições com íons aliovalentes em materiais NASICON promovem maiores aumentos na condutividade iônica total do que aqueles obtidos pela variação do tamanho de grão.

Palavras-chave: NASICON; eletrólito sólido; vitrocerâmica; íon sódio.

ABSTRACT

Sodium-based materials are promising candidates for manufacturing stationary storage devices such as batteries due to their low cost and the Na high redox potential. However, the corrosion, flammability, and the degradation of cell components in sodium-ion batteries caused by the high operating temperatures may be listed as disadvantages of these devices. A possible solution to these problems is to optimize the ionic conductivity of the solid electrolyte. In this work, two methods were adopted to improve the ionic conductivity of NASICON (Na-Super Ionic Conductor) solid electrolytes. The first one focused on the substitution $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ in the unprecedented $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NTSP) and $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NATSP) series, which allows the introduction of extra Na^+ ions. In the second method, $\text{Na}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ (NATP) and $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ (NAGP) glass-ceramics with different grain sizes were obtained to establish a correlation between microstructure and ionic conductivity. For the NTSP glass-ceramics, it was observed that the inclusion of Si^{4+} ions in the NASICON structure promoted an increase of up to four orders of magnitude in the total conductivity. The formation of a highly conductive phase was also seen in the compositions with a high content of silicon. In the NATSP series, there was no evidence of a $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ substitution since the expansion of the unit cell was not observed. This behavior was attributed to the high tendency of precursor glasses towards phase separation. Regarding the NATP and NAGP glass-ceramics, materials with average grain size from the order of nanometers to micrometers were obtained. Therefore, it was demonstrated that the glass-ceramic method is suitable to obtain materials with controlled microstructure. The microstructural variation caused an increase of up to two times in total ionic conductivity. Thus, it was concluded that aliovalent substitutions promote greater increases in ionic conductivity of NASICON materials than those obtained by changes in the grain size.

Key-words: NASICON; solid-electrolyte; glass-ceramic; sodium ion.

PUBLICAÇÕES

Revistas Internacionais

Nieto-Muñoz, A.M.; Ortiz-Mosquera, J.F.; Rodrigues, A.C.M; Novel sodium superionic conductor of the $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ series for application as solid electrolyte. In: **Electrochimica Acta**, 319 (2019) 922-932.

Nieto-Muñoz, A.M.; Ortiz-Mosquera, J.F.; Rodrigues, A.C.M; The role of Al^{+3} on the microstructural and electrical properties of $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON glass-ceramics. In: **Journal of Alloys and Compounds**, 820 (2020) 153148.

Nieto-Muñoz, A.M.; Ortiz-Mosquera, J.F.; Rodrigues, A.C.M; The Impact of Heat-Treatment Protocol on the Grain Size and Ionic Conductivity of NASICON Glass-Ceramics. In: **Journal of European Ceramic Society**, 2020, (submetido).

Eventos Nacionais

Nieto-Muñoz, A.M.; Ortiz-Mosquera, J.F.; Rodrigues, A.C.M; Análise do efeito do Si^{+4} e Al^{+3} na condutividade iônica de vitrocerâmicas NASICON da série $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. In: **22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Natal - RN. Novembro, 2016.

Eventos Internacionais

Nieto-Muñoz, A.M.; Rodrigues, A.C.M; Structural and Electrical Behavior of Na^{+} -Super Ionic Conductor Glass-ceramics. In: **XXVII International Materials Research Congress**. Cancun – Mexico. Agosto, 2018.

Nieto-Muñoz, A.M.; Ortiz-Mosquera, J.F.; Rodrigues, A.C.M; New promising solid electrolyte for application in sodium ion batteries obtained via glass-ceramic

route. In: **22nd International Conference on Solid State Ionics**. PyeongChang - South Korea. Junho, 2019.

Nieto-Muñoz, A.M.; Ortiz-Mosquera, J.F.; Rodrigues, A.C.M; Superionic conductivity of $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ glass-ceramics: a structural and electrical study. In: **XXVIII International Materials Research Congress**. Cancun – Mexico. Agosto, 2019.

Nieto-Muñoz, A.M.; Ortiz-Mosquera, J.F.; Rodrigues, A.C.M; Substituting P with Si to enhance the ionic conductivity of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ NASICON glass-ceramics. In: **XII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**. Lavras - MG (Brasil). Outubro, 2019.

Nieto-Muñoz, A.M.; Ortiz-Mosquera, J.F.; Rodrigues, A.C.M; Glass-ceramics obtained by single and double heat treatment: Microstructural and electrical evolution. In: **XII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**. Lavras - MG (Brasil). Outubro, 2019.

SUMARIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMARIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Eletrólitos sólidos.....	7
2.2 Eletrólito sólido condutor por íon sódio	10
2.3 Baterias.....	12
2.3.1 Baterias baseadas no íon sódio.....	13
2.4 Estrutura NASICON	15
2.5 Vitrocerâmicas	17
2.5.1 Obtenção das vitrocerâmicas	17
2.5.2 Vitrocerâmicas NASICON.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Obtenção e análise térmica dos vidros precursores	30
3.1.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	32
3.1.2 Determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação	32
3.2 Tratamentos térmicos	33
3.2.1 Tratamentos térmicos simples: Controle composicional	33
3.2.2 Tratamentos simples e duplos: Controle microestrutural	34
3.3 Caracterização dos vidros e vitrocerâmicas	36
3.3.1 Difração de Raios X (DRX)	36
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
3.3.3 Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC)	38

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
	<i>CONTROLE COMPOSICIONAL</i>	51
4.1	Sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$	51
4.1.1	Calorimetria diferencial de varredura.....	53
4.1.2	Difração de raios X	56
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	63
4.1.4	Espectroscopia de Impedância Complexa.....	67
4.1.5	Síntese, estrutura e condutividade iônica do composto $\text{NaTiO}(\text{PO}_4)$	73
4.1.6	Resumo e conclusões parciais	77
4.2	Sistema $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NATSP)	79
4.2.1	Calorimetria diferencial de varredura.....	80
4.2.2	Difração de raios X	82
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	86
4.2.4	Espectroscopia de impedância complexa.....	89
4.2.5	Resumo e conclusões parciais	93
	<i>CONTROLE MICROESTRUTURAL</i>	94
4.3	Compostos $\text{Na}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ (NATP) e $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ (NAGP).....	94
4.3.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	95
4.3.2	Difração de Raios X.....	100
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	104
4.3.4	Espectroscopia de impedância complexa.....	110
4.3.5	Resumo e conclusões parciais	123
5	CONCLUSÕES	125
5.1	CONCLUSÕES PARCIAIS	125
5.2	CONCLUSÃO GERAL	127
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	129
7	REFERÊNCIAS	131

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Alguns tipos de classificações dos eletrólitos sólidos [34].	7
Tabela 2.2 Particularidades dos elementos lítio e sódio [1,40,41].	10
Tabela 3.1 Reagentes utilizados na síntese dos vidros precursores das composições NASICON $\text{Na}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ e dos sistemas $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ e $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$	30
Tabela 3.2 Temperaturas e tempos referentes às etapas de nucleação e crescimento de grão dos tratamentos térmicos simples (TTS) e duplos (TTD) aplicados nos vidros precursores NATP e NAGP.	35
Tabela 3.3 Atribuição proposta por Irvine et al. [79] para os valores de capacitâncias obtidos por espectroscopia de impedância.....	41
Tabela 4.1 Composição nominal (mol %) dos vidros precursores NTSP.....	51
Tabela 4.2 Temperaturas características dos vidros precursores da série $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. T_g : temperatura de transição vítrea, T_x : temperatura de cristalização determinada no início do pico de cristalização.	54
Tabela 4.3 Parâmetros de rede da estrutura NASICON e o fator R_{wp} provenientes do refinamento Rietveld das vitrocerâmicas NTSP obtidas pelo tratamento térmico em T_x (Tabela 4.2) durante 30 min. O erro matemático da última casa é indicado pelo número entre parêntese.	63
Tabela 4.4 Energia de ativação (E_a), condutividade total em 300 °C ($\sigma_{t-300^\circ\text{C}}$) e logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \sigma_0$) das vitrocerâmicas NTSP obtidas pelo tratamento térmico em T_x (Tabela 4.2) durante 30 min. O erro matemático da última casa é indicado pelo número entre parêntese.	70
Tabela 4.5 Condições da fusão (temperatura e tempo), temperaturas características (T_g e T_x) dos vidros precursores NTPO e porcentagem de fases (wt. %) das amostras cristalizadas em T_x durante 30 min.....	73
Tabela 4.6 Parâmetros de rede da célula unitária da fase $\text{NaTiO}(\text{PO}_4)$ e o fator R_{wp} da análise Rietveld das vitrocerâmicas F1250 e NTSP10.....	76
Tabela 4.7 Energia de ativação (E_a), condutividade total à temperatura ambiente (σ_{RT}) e a 300 °C ($\sigma_{t-300^\circ\text{C}}$), e logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \sigma_0$) da	

vitrocerâmica F1250. O erro matemático da última casa é indicado pelo número dentro do parêntese.	77
Tabela 4.8 Composição nominal (mol %) dos vidros precursores NATSP.	79
Tabela 4.9 Temperaturas características dos vidros precursores da série $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. T_g : temperatura de transição vítrea, T_x : temperatura de cristalização determinada no início do pico de cristalização.	82
Tabela 4.10 Parâmetros de rede da estrutura NASICON e o fatores R_{wp} provenientes do refinamento Rietveld das vitrocerâmicas NATSP. Os números entre parênteses indicam o erro dos valores gerados a partir do refinamento.	85
Tabela 4.11 Dados correspondentes ao fitting do diagrama de Nyquist em 50 °C das vitrocerâmicas NATSP00, NATSP02 e NATSP04. R : resistência, C : capacitância, Y e n são valores associados ao elemento CPE	91
Tabela 4.12 Energia de ativação (E_a), condutividade total em 300 °C ($\sigma_{t=300^\circ\text{C}}$) e logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \sigma_0$) das vitrocerâmicas NATSP obtidas pelo tratamento térmico em T_x durante 3 h. O erro matemático da última casa é indicado pelo número entre parêntese.	92
Tabela 4.13 Composição nominal (% em mol) dos vidros precursores NATP e NAGP.	94
Tabela 4.14 Temperaturas características (T_g , T_x e T_m) de amostras em bulk e pó dos vidros precursores NATP e NAGP.	96
Tabela 4.15 Temperaturas e tempos referentes às etapas de nucleação e crescimento de grão dos tratamentos térmicos simples (TTS) e duplos (TTD) aplicados nos vidros precursores NATP e NAGP.	100
Tabela 4.16 Parâmetros de rede ($a = b$, c), volume da célula unitária (V) da estrutura NASICON e o fator de correlação R_{wp} obtido a partir do refinamento Rietveld dos difratogramas das vitrocerâmicas NATP e NAGP. O erro matemático, fornecido pelo refinamento, da última casa é indicado pelo número entre o parêntese.	103
Tabela 4.17 Densidade teórica (ρ_t) determinada pelo refinamento Rietveld das vitrocerâmicas NATP e NAGP e densidade experimental empregando água (ρ_{exp-a}) e etanol (ρ_{exp-e}) como fluido. Erros matemáticos de ρ_t dados pelo software	

TOPAS são indicados entre parêntese e para ρ_{exp-a} e ρ_{exp-e} , o erro experimental foi de 1 %.	107
Tabela 4.18 Dados do fitting do diagrama de Nyquist em 100°C das vitrocerâmicas NATP obtidas por TTS e TTD e o fator de bloqueio (f_b).	114
Tabela 4.19 Energia de ativação total (E_a), logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \sigma_0$) e condutividade iônica total em 100 °C ($\sigma_{t-100^\circ C}$) das vitrocerâmicas NATP e NAGP. O número entre parêntese indica o erro matemático da última casa.	117
Tabela 4.20 Energia de ativação do grão (E_{a-g}) e específica do contorno de grão ($E_{a-100^\circ C}^{sp}$) e macroscópica (E_{a-cg}). Condutividade em 100 °C do grão ($\sigma_{g-100^\circ C}$), específica ($\sigma_{cg-100^\circ C}^{sp}$) e macroscópica ($\sigma_{cg-100^\circ C}^{mac}$) do contorno de grão das vitrocerâmicas NATP. Espessura do contorno de grão (d) calculada a partir da Equação 3.15. O número entre parêntese indica o erro matemático da última casa.	121

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Número de artigos e patentes publicadas por ano com a frase “sodium-ion battery” no título. Dados retirados de: [15,16].....	2
Figura 2.1 Representação de uma pilha.....	12
Figura 2.2 Estrutura NASICON $A_xM_2(XO_4)_3$ mostrando os octaedros $[MO_6]$ compartilhando vértices com os tetraedros $[XO_4]$	15
Figura 2.3 Esquema genérico do tratamento térmico para obtenção do material vitrocerâmico.....	18
Figura 2.4 Influência do tempo de nucleação na microestrutura final de vitrocerâmicas para uma mesma temperatura.	19
Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental.	29
Figura 3.2 Programa térmico realizado para a obtenção dos materiais vítreos precursores.	31
Figura 3.3 Exemplo de um diagrama de Nyquist composto de um único semicírculo. R: resistência, C: capacitância e ω é a frequência angular.....	39
Figura 3.4 Exemplo de um diagrama de Nyquist composto de dois semicírculos. R: resistência, C: capacitância e ω a frequência angular.....	40
Figura 3.5 Ilustração do arranjo de grãos cúbicos separados por contornos de grão planos para uma cerâmica conforme o modelo BLM. Também são indicados os dois caminhos possíveis para condução elétrica neste modelo: através dos contornos de grão (caminho 1) e através dos contornos e grãos (caminho 2). 42	42
Figura 3.6 Circuito equivalente do BLM quando $\sigma_g \gg \sigma_{cg}$. Sendo R_g e C_g a resistência e capacitância associada ao grão, respectivamente. E R_{cg} e C_{cg} aquelas associadas ao contorno de grão.....	43
Figura 3.7 Circuito equivalente do BLM quando $\sigma_g \ll \sigma_{cg}$ também chamado de modelo em paralelo.....	45
Figura 3.8 Exemplo de diagrama da parte imaginária da impedância (Z'') e do módulo elétrico (M'') em função do logaritmo da frequência.....	48
Figura 4.1 Fotografias dos vidros precursores de composição (a) NTSP06, (b) NTSP08, (c) NTSP10, (d) NTSP20, (e) NTSP25 e (f) NTSP30.....	52

Figura 4.2 Termogramas DSC dos vidros precursores NTSP obtidos na taxa de aquecimento de 10 °C/min.	53
Figura 4.3 Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) e cristalização (T_x) em função do conteúdo de sílica (y). As linhas pontilhadas são guias para os olhos.....	55
Figura 4.4 Difractogramas de raios X de alguns vidros precursores do sistema NTSP.....	56
Figura 4.5 Difractogramas de raios X das amostras vitrocerâmicas NTSP obtidas após o tratamento térmico do vidro precursor na respectiva T_x (Tabela 4.2) durante 30 min.	57
Figura 4.6 Difractogramas de raios X das vitrocerâmicas NTSP16 e NTSP18 obtidas em 660 °C durante diferentes tempos de cristalização.....	59
Figura 4.7 Refinamento Rietveld do difratograma de raios X das vitrocerâmicas NTSP08 (acima) e NTSP10 (abaixo). As posições dos picos de Bragg de cada uma das fases cristalinas estão indicadas pelas linhas verticais na parte inferior de cada figura. Y_{obs} : Intensidade experimental, Y_{cal} : Intensidade calculada.....	60
Figura 4.8 (a) Quantidade (wt. %) de fases cristalinas, e (b) evolução dos parâmetros de rede da estrutura NASICON na série $Na_{1+y}Ti_2Si_yP_{3-y}O_{12}$. As linhas são guias para os olhos. A incerteza dos valores experimentais é menor do que o tamanho do respectivo símbolo.....	61
Figura 4.9 Microestrutura da superfície fraturada de vitrocerâmicas NTSP obtidas pelo tratamento térmico em T_x (Tabela 4.2) durante 30 min.....	64
Figura 4.10 Tamanho médio das partículas esféricas em função da quantidade de sílica adicionada (y) nas vitrocerâmicas NTSP.	65
Figura 4.11 Resultados da análise EDS para (a, b) matriz e (c, d) partícula das vitrocerâmicas NTSP08 e NTSP10. (e) Micrografia e (f) análise EDS de uma partícula presente no vidro precursor NTSP10.	66
Figura 4.12 (a) Diagrama de Nyquist a 50 °C e (b) gráfico de Arrhenius das vitrocerâmicas NTSP. As linhas em (b) representam a regressão linear dos dados experimentais.	69

Figura 4.13 Variação da condutividade total em 300 °C ($\sigma_{t-300^{\circ}C}$) e da energia de ativação (E_a) em função do conteúdo de sílica (y) nas vitrocerâmicas NTSP. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.....	71
Figura 4.14 Difratomogramas de raios X das vitrocerâmicas NTPO obtidas na sua respectiva T_x (Tabela 4.5) durante 30 min.	74
Figura 4.15 Análise Rietveld da amostra cristalizada F1250. As posições dos picos de Bragg de cada uma das fases cristalinas estão indicadas pelas linhas verticais na parte inferior da figura. Y_{obs} : Intensidade experimental, Y_{cal} : Intensidade calculada.....	75
Figura 4.16 Gráfico de Arrhenius da condutividade total de vitrocerâmicas NTSP10 e F1250. As linhas no gráfico representam a regressão linear dos dados experimentais.	76
Figura 4.17 Imagens dos vidros precursores de composição (a) NATSP02, (b) NATSP04, (c) NATSP06, (d) NATSP08 (e) NATSP10.....	80
Figura 4.18 Termogramas DSC dos vidros precursores NATSP obtidos na taxa de aquecimento de 10 °C/min.	81
Figura 4.19 Difratomogramas de raios X dos vidros precursores NATSP00, NATSP04 e NATSP10.	82
Figura 4.20 Difratomogramas de raios X das amostras vitrocerâmicas NATSP obtidas após o tratamento térmico do vidro precursor na respectiva T_x (ver Tabela 4.9) durante 3 h.	83
Figura 4.21 Refinamento Rietveld do difratograma de raios X das vitrocerâmicas NATSP04 (acima) e NATSP06 (abaixo). As posições dos picos de Bragg das fases cristalinas estão indicadas pelas linhas verticais na parte inferior de cada figura. Y_{obs} : Intensidade experimental, Y_{cal} : Intensidade calculada.	84
Figura 4.22 Microestrutura da superfície fraturadas das vitrocerâmicas NATSP00 e NATSP02.	86
Figura 4.23 Microestrutura da superfície fraturadas da vitrocerâmicas NATSP04.	87
Figura 4.24 Micrografia e mapeamento dos elementos presentes na superfície fraturada do vidro precursor NATSP04.	88

Figura 4.25 Diagrama de Nyquist em 50 °C das vitrocerâmicas NATSP00, NATSP02 e NATSP04.	90
Figura 4.26 Gráfico de Arrhenius das vitrocerâmicas NATSP00, NATSP02 e NATSP04. As linhas representam a regressão linear dos dados experimentais.	92
Figura 4.27 Fotografias dos vidros precursores NATP (esquerda) e NAGP (direita).	94
Figura 4.28 Termogramas de DSC do bulk (monolito) e pó dos vidros precursores NATP (acima) e NAGP (abaixo) obtidos com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As temperaturas características (T_g , T_x e T_m) são indicadas para cada composição.	95
Figura 4.29 Termogramas de DSC das amostras NATP (acima) e NAGP (abaixo) nucleadas em $T_g - 20$, $T_g - 10$, T_g , $T_g + 10$ e $T_g + 20$	98
Figura 4.30 Inverso da temperatura do pico (T_p) vs. Temperatura de nucleação dos vidros NATP (acima) e NAGP (abaixo). As linhas pontilhadas servem como guia para os olhos.	99
Figura 4.31 (esquerda) Difratogramas de raios X das vitrocerâmicas NATP de obtidas por TTS e TTD. (direita) Ampliação dos difratogramas da direita na faixa 2θ de 20° até 25°. Detalhes (tempo, temperatura) dos TTS e TTD encontram-se na Tabela 4.15.	101
Figura 4.32 (esquerda) Difratogramas de raios X das vitrocerâmicas NAGP de obtidas por TTS e TTD. (direita) Ampliação dos difratogramas da direita na faixa 2θ de 18° até 24°. Detalhes (tempo, temperatura) dos TTS e TTD encontram-se na Tabela 4.15.	102
Figura 4.33 Micrografias das superfícies fraturadas de vitrocerâmicas NATP obtidas por TTS e TTD.	105
Figura 4.34 Micrografias das superfícies fraturadas de vitrocerâmicas NAGP obtidas por TTS e TTD.	106
Figura 4.35 Evolução do tamanho médio de grão com o tempo de nucleação em vitrocerâmicas NATP e NAGP obtidas por TTS e TTD.	109
Figura 4.36 Diagramas de Nyquist das vitrocerâmicas NAGP obtidas por (a) TTS e (b) TTD. Parte imaginária da impedância ($-Z''$) e do módulo elétrico (M'') em	

função do logaritmo da frequência das amostras (c) S3 e (d) D6 de composição NAGP.	111
Figura 4.37 (a) Diagrama de Nyquist das vitrocerâmicas NATP obtidas por TTS. (b) Circuito equivalente empregado para o fitting do diagrama de Nyquist mostrado em (a).	112
Figura 4.38 Diagrama de Nyquist das vitrocerâmicas D1, D9 e D12 de composição NATP obtidas por TTD.	113
Figura 4.39 Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica total (σ_t) das vitrocerâmicas (a) NATP e (b) NAGP obtidas por TTS e TTD.	116
Figura 4.40 (a, b) Evolução da condutividade total em 100 °C ($\sigma_{t-300^\circ C}$) e (c, d) variação da energia total de ativação (E_a) em função do tamanho médio de grão nas vitrocerâmicas NATP e NAGP.	118
Figura 4.41 Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica do grão e da condutividade específica do contorno de grão das vitrocerâmicas NATP obtidas por TTS e TTD.	120

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A geração e o armazenamento de energia são umas das bases fundamentais para o desenvolvimento de qualquer sociedade. Ao longo dos últimos anos, têm-se gerado grandes inquietudes a nível global como consequência do aumento nos preços de combustíveis fósseis, mas principalmente, pela diminuição das suas fontes de extração e pelos efeitos negativos no meio ambiente que produz dia a dia o emprego desse tipo de tecnologia [1–5]. No entanto, o número de estudos realizados a fim de encontrar novas fontes de energia que apresentem boa eficiência e sejam amigáveis com o meio ambiente também tem aumentado com o passar do tempo [6–10]. Fontes de energia como a eólica e a solar têm sido propostas como alternativas para o armazenamento estacionário, no entanto, embora sejam fontes limpas, o seu uso se encontra limitado por causa de sua enorme dependência com as condições climáticas do lugar.

Na atualidade, a grande maioria da tecnologia relacionada com dispositivos eletroquímicos está baseada no íon lítio. Características como a sua elevada densidade de energia, baixo peso e boa ciclabilidade fazem com que este tipo de baterias seja uma das mais versáteis e das mais empregadas para uso em aparelhos eletrônicos tais como computadores e celulares [9–11]. No entanto, a sua aplicação em dispositivos para armazenamento estacionário resulta pouco viável pelos altos custos de extração deste elemento, assim como, pelas restrições das fontes de reserva, já que se encontram localizadas em áreas ecológicas e protegidas [3–5]. Nesse sentido, nos últimos anos diversos estudos têm apontado para as baterias baseadas no metal alcalino sódio como uma opção alternativa e promissora para o armazenamento energético. O interesse neste elemento metálico é consequência da sua abundância natural e seu baixo custo [9,10,12,13]. Além das vantagens mencionadas, o sódio também apresenta propriedades muito interessantes como um alto potencial redox (que influi na voltagem de trabalho da célula), o baixo peso e é um elemento não tóxico [5,14]. De fato, o aumento do interesse nas baterias de íon sódio pode ser confirmado na [Figura 1.1](#) através do notável aumento na quantidade de artigos e patentes publicados ao longo da última década.

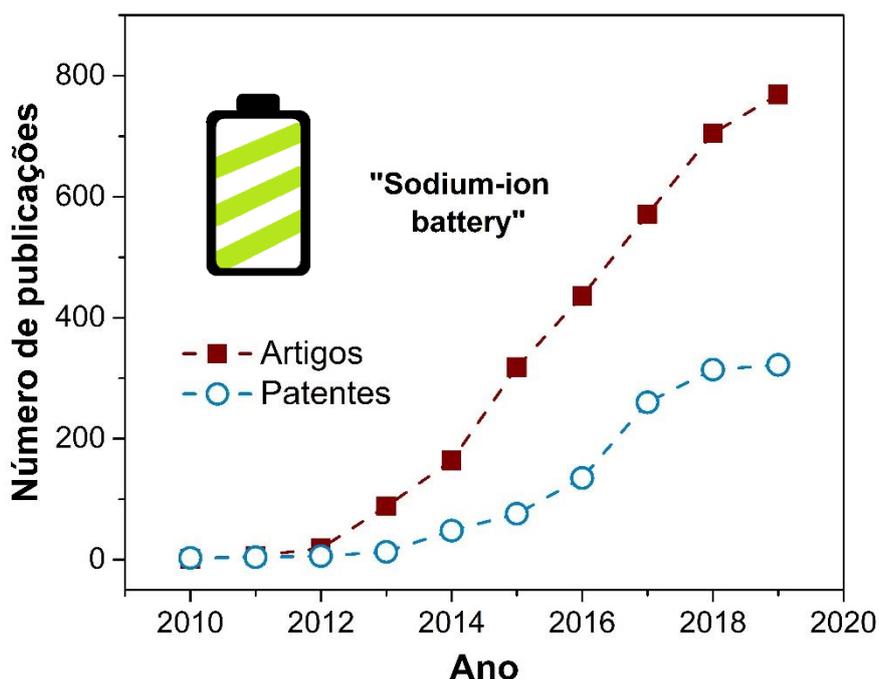


Figura 1.1 Número de artigos e patentes publicadas por ano com a frase “sodium-ion battery” no título. Dados retirados de: [15,16].

Na atualidade, são dois os tipos de baterias de íon sódio que se encontram comercializadas: a ZEBRA e a Na/S [17]. Embora sejam usadas em carros elétricos e em outro tipo de dispositivos, apresentam problemas como inflamabilidade e corrosividade, que combinados com as altas temperaturas de operação, produz a degradação dos componentes da célula. Entre as soluções mais factíveis a estes inconvenientes está a tentativa de otimizar as propriedades do eletrólito sólido para tentar diminuir as temperaturas de trabalho das baterias [3,18–20].

Muitos são os materiais condutores por íon sódio que têm sido estudados, no entanto, um dos mais promissores e destacáveis para sua aplicação como eletrólitos sólidos são aqueles que pertencem à família NASICON (Na-Sodium Ion CONductor). O interesse nestes materiais é causado pela alta condutividade iônica que exibem (entre 10^{-4} e 10^{-2} S.cm⁻¹ à temperatura ambiente), assim como a facilidade para receber diferentes tipos de íons na sua estrutura, o que ainda possibilita a geração de novas soluções sólidas com condutividades iônicas otimizadas.

Nesse sentido e visando obter candidatos para eletrólitos sólidos, nessa tese de doutorado foram estudados dois mecanismos para otimizar as propriedades elétricas de materiais NASICON. O primeiro deles denominou-se “Controle composicional” e consistiu na síntese e análise de duas novas séries NASICON inéditas: $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NTSP) e $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NATSP). Na série NTSP tratou-se da substituição iônica $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ a partir do composto NASICON $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. A substituição foi realizada com íons Si^{4+} de menor valência que os P^{5+} para gerar uma descompensação de cargas positivas que logo são contrabalançadas pela adição de íons Na^+ . São vários os trabalhos na literatura que mostram que a inclusão desses novos íons sódio junto com as modificações estruturais geradas pela substituição iônica favorecem o incremento da condutividade iônica do material [21–26]. A série NATSP também foi planejada nessa mesma base, visando a introdução de novos portadores de carga (Na^+). No entanto, com a diferença que na série NATSP se realizou uma dupla substituição aliovalente: nas posições dos íons fosforo $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ e nas posições dos íons titânio $\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ na estrutura $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

O segundo mecanismo estudado nessa tese para a otimização da condutividade elétrica denominou-se “Controle microestrutural”, que tratou da síntese de materiais NASICON com diferentes microestruturas para avaliar o seu efeito na condutividade iônica. Já é conhecido que o contorno de grão é uma barreira que geralmente dificulta o deslocamento das cargas móveis nos materiais policristalinos. De acordo com alguns autores [27,28], o incremento do tamanho de grão pode favorecer o aumento da condutividade iônica dos materiais. Nesse sentido, materiais NASICON de composição $\text{Na}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ (NATP) e $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ (NAGP) foram obtidos com diferentes tamanhos de grão através de tratamentos térmicos controlados e sua condutividade iônica total foi analisada em termos das contribuições do grão e do contorno de grão. Os compostos NATP e NAGP foram escolhidos já que correspondem à composição mais condutora das series NASICON $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ e $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, respectivamente [25,29] e a análise do efeito do tamanho de grão na condutividade iônica não tem sido analisado nestes materiais.

A rota vitrocerâmica foi o método de síntese escolhido nessa tese para a obtenção dos materiais NASICON. Essa rota consiste na cristalização de um vidro precursor através de um tratamento térmico controlado. O material final é denominado vitrocerâmica independentemente da porcentagem de cristalização atingida [30]. Dentro das múltiplas vantagens que o método vitrocerâmico apresenta sobre os métodos clássicos de processamento cerâmico (reação em estado sólido e sinterização) menciona-se a possibilidade de obter materiais com baixa porosidade (quando as densidades do vidro e da vitrocerâmica são similares), a elaboração de peças com diferentes formas e tamanhos e o desenho e controle da microestrutura final do material por tratamentos térmicos adequados [24,27,28,31,32]. São dois os tipos de tratamentos térmicos comumente empregados para a obtenção das vitrocerâmicas: os simples (TTS), quando o crescimento do cristal ocorre a partir de núcleos formados durante a síntese do vidro, e os duplos (TTD), quando o vidro precursor é submetido a um tratamento térmico de nucleação, seguido do tratamento de crescimento, a uma temperatura mais elevada. No presente estudo foram aplicados ambos tratamentos térmicos para a obtenção das vitrocerâmicas NAGP e NATP e somente o do tipo simples no caso das series NTSP e NATSP.

O presente documento está organizado de acordo com o andamento realizado durante o trabalho, partindo do assunto de estudo, exposição do problema a ser tratado e motivação, que são apresentados na presente introdução, **capítulo 1**.

No **capítulo 2** são apresentados os fundamentos teóricos básicos: uma revisão conceitual sobre as distintas propriedades e características que apresentam os materiais condutores iônicos, a estrutura do material em estudo, particularidades dos materiais vítreos e o processo de obtenção de vitrocerâmicas.

No **capítulo 3** é descrito o processo de síntese empregado para a obtenção dos vidros precursores e os protocolos de tratamento térmico para a obtenção das vitrocerâmicas. Também são detalhadas as distintas técnicas de caracterização usadas: calorimetria diferencial de varredura, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância.

No **capítulo 4** são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da caracterização térmica, microestrutural, estrutural e elétrica dos vidros e das vitrocerâmicas estudadas.

Finalmente, no **capítulo 5** serão apresentadas as conclusões oriundas dos resultados e descobertas ao longo do trabalho. Posteriormente, no **capítulo 6** são apresentadas algumas ideias para a perspectiva de trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são descritos os conceitos fundamentais e propriedades físicas que foram levados em conta durante o desenvolvimento do projeto.

2.1 Eletrólitos sólidos

A corrente elétrica gerada pelo transporte de íons no interior de um material, seja sólido, cristalino ou amorfo é conhecida como condutividade iônica. A aplicação de uma diferença de potencial num condutor iônico, dá lugar à orientação do movimento dos íons dentro do material. Neste processo, os cátions se deslocam na direção do eletrodo negativo ou cátodo, enquanto os ânions se direcionam preferencialmente para o ânodo, gerando assim, uma corrente iônica [33].

Aqueles materiais no estado sólido que permitem o movimento de átomos carregados eletricamente (íons) através da sua estrutura e que podem ser aplicados em dispositivos eletroquímicos chamam-se habitualmente de eletrólitos sólidos [34]. Os eletrólitos sólidos podem ser classificados em várias categorias dependendo da característica a ser levada em conta. Na [Tabela 2.1](#) são listadas algumas delas.

[Tabela 2.1](#) Alguns tipos de classificações dos eletrólitos sólidos [34].

Tipo de característica	Classificação do eletrólito sólido
Portador de carga	Condutor por cátions (ex. Li^+ , Na^+) ou ânions (por ex.: F^- , O^{2-})
Composição química	Óxidos, carbonatos, sulfetos ou fosfatos
Material	Policristalino, vítreo, compósito ou polimérico
Dimensão da condução	Bidimensionais ou tridimensionais
Concentração de portadores de cargas (n)	<i>Normal Ionic Conductors</i> (NICs, $10^{16} \leq n \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) ou <i>Fast Ionic Conductors</i> (FICs, $10^{20} \leq n \leq 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)

Cabe mencionar que a condutividade nos eletrólitos sólidos tipo NICs resulta principalmente de defeitos gerados termicamente o que é refletido nas

altas energias de ativação que apresentam (~ 1 V), pois envolve tanto a energia de formação do portador quanto a energia necessária para ele se movimentar, também conhecida como energia de migração. No caso dos FICs ou “verdadeiros” eletrólitos sólidos como alguns autores também se referem, a concentração de portadores de carga é alta e é independente da temperatura, pelo qual nenhuma energia de formação é requerida para gerar os portadores de carga. Geralmente, a alta condutividade que exibem os eletrólitos FICs também é consequência da estrutura cristalina que apresentam, como no caso da β -alumina ou NASICON. O arranjo poliedral dessas estruturas resulta na formação intrínseca de caminhos de condução pelos quais os íons se movimentam de uma posição até outra com grande facilidade, o que se reflete em menores energias de ativação quando comparados aos NICs [14,35,36].

Os eletrólitos sólidos podem ser usados em diversas aplicações tais como baterias, sejam primárias ou secundárias, sensores, reatores em processos eletroquímicos e também, como super-capacitores [36,37]. Vale a pena mencionar que, entre as principais vantagens de pilhas que são construídas com eletrólitos sólidos quando comparadas com os líquidos, se encontram: alta densidade de energia, alta estabilidade térmica, maior tempo de vida e menor porcentagem de perdas.

A condutividade iônica é uma propriedade que se ativa termicamente e usualmente apresenta um comportamento linear com o inverso da temperatura que pode ser descrito pela equação de Arrhenius [33,34,38,39]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.1)$$

Ou

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.2)$$

Sendo $\sigma_0 = A/T$.

A constante pré-exponencial A está relacionada com a carga iônica (Ze , sendo Z a valência do íon e e a carga do elétron), concentração dos íons móveis (n), frequência de salto (ν_0) e distância de salto (λ), conforme a Equação 2.3. Na

[Equação 2.1](#) e [Equação 2.2](#), E_a e E_A representam a energia de ativação necessária para que os íons se movimentem através do material e os termos T e k são a temperatura absoluta e a constante de Boltzmann, respectivamente.

$$A \approx \frac{n(Ze)^2 \lambda^2 v_0}{k} \quad (2.3)$$

Aplicando a função logaritmo base 10 nas [Equação 2.1](#) e [Equação 2.2](#) temos respectivamente que:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_a}{2,3kT} \quad (2.4)$$

e

$$\log \sigma = \log \frac{A}{T} - \frac{E_A}{2,3kT} \quad (2.5)$$

Derivando as [Equação 2.4](#) e [Equação 2.5](#) em função de $(1/T)$ e logo igualando ambos resultados, se analisa que a relação entre as energias de ativação de ambas equações (E_A e E_σ) é dada por:

$$-\frac{E_a}{2,3k} = \frac{T}{2,3} - \frac{E_A}{2,3k} \quad (2.6)$$

A [Equação 2.6](#) pode ser também reescrita como [\[34,39\]](#):

$$E_A = E_a + kT \quad (2.7)$$

Tanto a [Equação 2.1](#) quanto a [Equação 2.2](#) são empregadas na literatura para expressar a condutividade elétrica. Na maioria das vezes, o valor da energia de ativação calculada por ambas as equações é aproximadamente igual. No entanto, os gráficos $\log \sigma$ vs. $1/T$ obtidos a partir da primeira equação, permitem observar com maior facilidade os valores de condutividade exibidos pelo material já que não se encontra multiplicado pelo valor da temperatura [\[33\]](#).

2.2 Eletrólito sólido condutor por íon sódio

Com o passar do tempo, a tecnologia baseada no íon sódio tem se consolidado como a candidata mais promissora para suprir futuras demandas de energia [10,40]. A ampla disponibilidade deste elemento ao longo da crosta terrestre é uma das principais causas do interesse por parte da comunidade científica uma vez que permitiria a geração de dispositivos de menor custo quando comparados com os atuais baseados no íon lítio. De fato, a [Tabela 2.2](#) mostra que o custos de extração e produção de uma tonelada de sódio são muito menores que aqueles relativos ao lítio [1,2,12]. Outras características interessantes do sódio são sua baixa toxicidade, pelo qual é considerado amigável ao meio ambiente e um potencial de óxido-redução, que indica a tendência do elemento a ser oxidado/reduzido numa reação química, similar ao do lítio.

[Tabela 2.2](#) Particularidades dos elementos lítio e sódio [1,40,41].

Características	Lítio	Sódio
Raio iônico (Å)	0,76	1,06
Peso atômico (g. mol ⁻¹)	6,9	23
Potencial de óxido-redução (eV) vs. eletrodo padrão de hidrogênio	-3.04	-2.71
Custo em dólares (carbonatos) por tonelada	\$5000	\$135-165

Embora os estudos sobre dispositivos eletroquímicos baseados no lítio e no sódio começaram na mesma época, estes últimos foram deixados de lado devido ao sucesso tecnológico que representou para a sociedade o desenvolvimento das baterias de íon lítio. É interessante destacar que este fato permitiu aos seus inventores ser merecedores do mais recente prêmio Nobel de química [42]. Por este relativo atraso no desenvolvimento das baterias de sódio, ainda existem grandes esforços na procura de eletrólitos condutores por íon sódio que apresentem tanto alta condutividade quanto boa estabilidade térmica e eletroquímica.

Apesar de o sódio exibir um raio iônico e peso maior que o do lítio ([Tabela 2.2](#)), existem diversas estruturas especiais que favorecem o seu deslocamento através dos materiais, entre as quais se destacam a β -Alumina e a estrutura NASICON. A β -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) é considerada um dos mais importantes condutores por íon sódio [\[4,14\]](#). De fato, a alta condutividade iônica deste material gerou grandes avanços no estudo e construção de pilhas e baterias baseadas em eletrólitos sólidos. Yao e Kummer [\[43\]](#), foram os primeiros a reportar a condutividade da β -alumina e atribuíram o seu comportamento ao tipo de estrutura cristalina que apresenta: planos densamente empacotados de íons Al^{+3} e O^{-2} que se encontram separados entre si por um arranjo de íons sódios e oxigênios [\[33,44\]](#). Sua condutividade é anisotrópica como consequência da sua estrutura tipo lamelar. Em monocristais, os maiores valores de condutividade ($1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ em $300 \text{ }^\circ\text{C}$) são na direção paralela às lâminas.

Existem dois tipos de β -alumina dependendo da simetria que apresentem: a β' - Al_2O_3 (hexagonal) e a β'' - Al_2O_3 (romboédrica), sendo a primeira delas cinco vezes menos condutora que a segunda [\[40\]](#). A formação de ambas as fases durante o processo de obtenção do material policristalino é inevitável e a sua condutividade diminui em até duas ordens de grandeza, em parte também, pela presença da fase secundária NaAlO_2 nos contornos de grão [\[40,44\]](#). Cabe mencionar que fatores como a porosidade e perdas de sódio durante as altas temperaturas no processo de sinterização ($> 1500^\circ\text{C}$), acabam afetando ainda mais a condutividade elétrica do material.

Os materiais NASICON baseados na fórmula $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$, e cuja estrutura será descrita com detalhe na [Seção 2.4](#), são outros dos eletrólitos condutores por íon sódio mais conhecidos por causa da alta condutividade elétrica que geralmente exibem. O grande interesse nestes materiais, começou no ano 1976 quando Goodenough et al. [\[45\]](#) descobriram que a série $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ exibia altos valores de condutividade iônica. A maior condutividade atingida na série foi de $6,7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ em temperatura ambiente na amostra com x igual a 2, sendo esse valor comparável a aquele exibido pela β -Alumina policristalina. Apesar das altas condutividades elétricas, problemas como as altas temperaturas durante o processo de sinterização geram a volatilização do sódio e o fosfato, o que

favorece a formação de ZrO_2 nos contornos de grão e diminui a sua condutividade elétrica [33].

Outros materiais com este tipo de estrutura têm sido estudados ao longo do tempo, no entanto, até o momento, o valor exibido pela composição $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ ($x = 2$) é um dos mais altos junto o eletrólito $Na_{3+x}Sc_2(SiO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ ($x = 0,5$) recentemente descoberto por Guin et. al com condutividade de $4 \times 10^{-3} S.cm^{-1}$ em temperatura ambiente [17,46]. Por causa da sua condutividade, além do seu uso como eletrólitos sólidos, estes materiais também têm sido propostos para aplicações como eletrodos, e até para o seu uso em dispositivos de fotoluminescência [40]. Contudo, ainda existem grandes desafios pois apesar dos múltiplos esforços por encontrar bons condutores por íon sódio, até agora, os melhores materiais no estado sólido exibem condutividades elétricas de uma ou duas ordens de grandeza menor do que os eletrólitos no estado líquido e apresentam problemas de instabilidade química [14].

2.3 Baterias

Uma célula eletroquímica é um dispositivo capaz de transformar energia química em energia elétrica ou vice-versa.

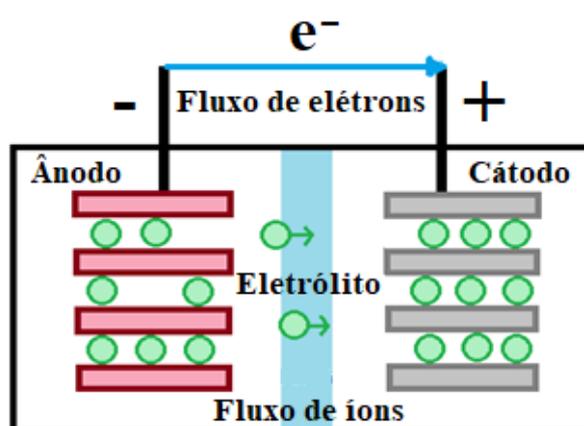


Figura 2.1 Representação de uma pilha.

As células eletroquímicas mais conhecidas são as galvânicas devido ao seu uso em pilhas ou baterias nos dispositivos eletrônicos. Este tipo de células

se caracteriza porque as reações químicas ocorrem de forma espontânea, ou seja, não requerem para o seu funcionamento a aplicação de uma corrente ou potencial externo. As baterias estão compostas por várias dessas células eletroquímicas, as quais podem ser conectadas tanto em série quanto em paralelo [47]

Uma célula basicamente está composta por um condutor eletrônico (ânodo), um condutor eletrônico-iônico (cátodo) chamados de eletrodos, que se encontram separados através de um eletrólito (ver [Figura 2.1](#)) O seu funcionamento consiste na oxidação do ânodo devido a uma diferença de potencial entre os dois eletrodos. Durante a oxidação do ânodo são liberados elétrons que vão se movimentar através de um circuito externo (fio condutor) até o outro eletrodo: o cátodo, gerando uma corrente elétrica. Os elétrons devem passar através de um circuito externo onde podem ser utilizados para realizar trabalho. A função do eletrólito neste tipo de dispositivo é transportar, de um eletrodo até o outro, as espécies iônicas que intervirão na reação eletroquímica que ocorre na interface eletrodo/eletrólito, fechando assim o circuito.

Vale a pena levar em conta que um eletrólito sólido, para ser utilizado em uma bateria, além de apresentar alta condutividade iônica ($> 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) deve exibir condução eletrônica desprezível ($< 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$), a fim de evitar que a bateria sofra curto-circuito [14]. A estabilidade química e térmica ao contato com os eletrodos também é uma característica desejável pois isso determina a segurança da bateria [14,47,48].

2.3.1 Baterias baseadas no íon sódio

Na atualidade, dois tipos de baterias de íon sódio já são comercializadas: a bateria ZEBRA e a Na/S [4,49]. Ambos tipos de baterias empregam a β -alumina como eletrólito sólido e funcionam em temperaturas maiores que 300 °C, e usam o sódio líquido como eletrodo. No caso da célula Na/S, o sódio líquido é utilizado tanto no cátodo quanto no ânodo, e na ZEBRA é utilizado somente no ânodo. O uso do sódio no estado líquido como parte das baterias gera diferentes problemas durante o seu funcionamento tais como inflamabilidade e alta

corrosividade, ocasionando assim, junto com as altas temperaturas de trabalho, a degradação dos componentes da célula [19,20,50,51].

Por outro lado, as baterias baseadas em materiais NASICON são uma tecnologia recente, em parte porque muitos dos estudos que foram desenvolvidos nas décadas anteriores, em relação ao sódio, foram focados em materiais baseados na β -alumina. Contudo, em 2014 Lalère et al. [19], reportaram a construção de uma bateria de estado sólido empregando materiais com estrutura NASICON tanto no eletrólito ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) quanto nos eletrodos ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$). Os resultados mostraram que o processo de sinterização realizado para a obtenção do composto $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ não foi efetivo e por conseguinte, o eletrólito não atingiu uma alta densidade. Em relação à resposta elétrica da célula, a temperatura de trabalho analisada foi de 200 °C, e observou-se que a bateria trabalhou com 85 % da capacidade teórica e com uma voltagem de 1,8 V.

Já em 2016, Song et al. [51] construiu uma bateria Na/S empregando o composto NASICON $\text{Na}_{3.1}\text{Zr}_{1.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ como eletrólito sólido no lugar da β -alumina. Os testes galvanostáticos mostraram uma diminuição de até 5 vezes na capacidade da célula durante os 10 primeiros ciclos de carga e descarga, o qual foi atribuído pelos autores à aparição de fases secundárias durante o funcionamento da célula. A aparição de fases secundárias é típica das baterias de alta temperatura baseadas no enxofre (Na/S ou Li/S) e dificultam o processo de oxidação da célula durante a etapa de descarga.

Nesse sentido, é claro que as baterias baseadas no íon sódio ainda precisam ser otimizadas e que é necessário tanto tentar diminuir a temperatura de trabalho quanto apontar para o desenvolvimento de baterias de estado sólido. Uma das possíveis soluções para se otimizar essas baterias, consiste na melhora das propriedades do eletrólito sólido, seja através do emprego de novos compostos derivados da β -alumina ou pelo desenvolvimento de novos eletrólitos. O fato de encontrar candidatos potenciais para substituir o eletrólito atualmente empregado, ou seja, a β -alumina, é um ponto chave objetivando o trabalho em temperaturas menores e a possibilidade de empregar outras opções de eletrodos mais adequados e estáveis [14,17,49,52].

2.4 Estrutura NASICON

Os materiais que possuem este tipo de estrutura têm como fórmula molecular $A_xM_2(XO_4)_3$ [17,52–54], sendo:

- A, um cátion monovalente, entre os quais encontra-se: Na^+ , Li^+ , K^+ , Ag^+ , Rb^+ ou Cs^+ .
- M, um elemento metálico de estado de oxidação II, III ou IV.
- X, um elemento não metálico com estado de oxidação IV, V ou VI, estável em coordenação tetraédrica de íons oxigênicos (Si, P, As, W, S).

Na estrutura NASICON, os octaedros formados entre os cátions M e os íons oxigênio, $[MO_6]$, compartilham seus vértices com tetraedros $[XO_4]$, formando uma rede com canais tridimensionais através dos quais os íons A se movimentam pela estrutura (ver Figura 2.2).

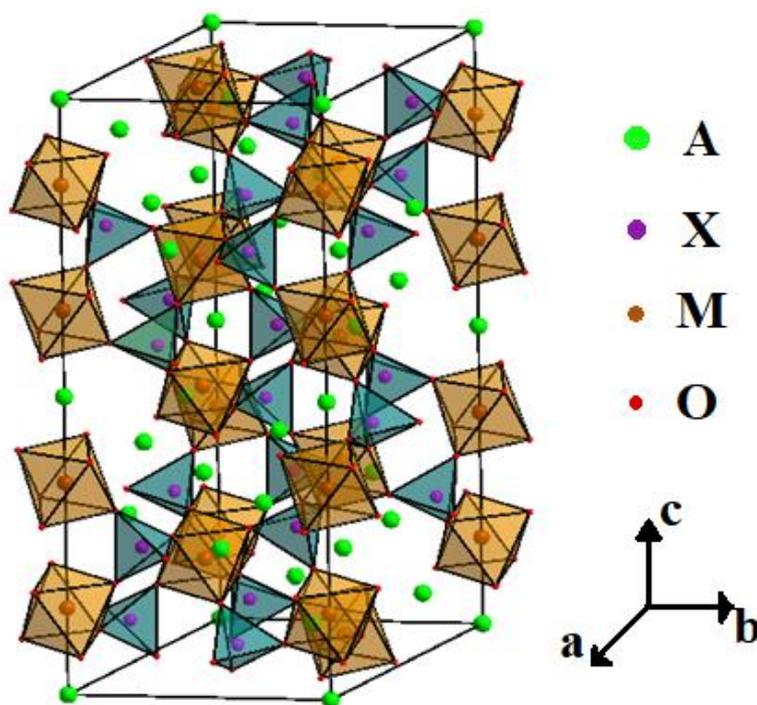


Figura 2.2 Estrutura NASICON $A_xM_2(XO_4)_3$ mostrando os octaedros $[MO_6]$ compartilhando vértices com os tetraedros $[XO_4]$.

O arranjo $M_2(XO_4)_3$ tridimensional da estrutura NASICON tem posições que podem ser preenchidas por diferentes cátions A, estas posições podem ser de dois tipos: M1 e M2. O sítio M1 se encontra posicionado entre dois octaedros MO_6 ao longo do eixo c formando a sequência $(O_3MO_3)-A-(O_3MO_3)$ sendo um sítio M1 por fórmula unitária. No caso dos sítios M2, podem-se encontrar três posições por cada fórmula unitária e estão localizadas entre as linhas formadas pelas sequências mencionadas anteriormente [45,55]. Durante o processo de condução, os íons móveis podem se movimentar através desses dois sítios ao longo do material. A estrutura pode apresentar para uma mesma composição dois tipos de simetria, romboédrica ou monoclinica. Cabe mencionar que tem sido observado que tanto as posições M1 quanto as M2 tendem a ser ocupadas pelos íons Na^+ quando o sistema exibe simetria romboédrica e possui mais de um íon sódio por fórmula molecular. Quando a quantidade de sódio é igual à unidade, só as posições M1 são preenchidas pelos sódios presentes [17]. Todos os compostos que exibem esta estrutura são chamados NASICON independentemente do valor de condutividade exibido ou da presença do íon sódio no composto [53].

Uma das vantagens mais interessantes dos materiais com estrutura tipo NASICON é a ampla faixa de tolerância que apresenta quando se deseja substituir parcial ou totalmente os íons M ou X na sua estrutura. É sabido que quando essas substituições são realizadas com íons aliovalentes é gerado um excesso de carga negativa que permite a adição de um número maior de cátions móveis. De fato, diferentes estudos mostram um aumento na condutividade elétrica quando são inseridos íons com carga diferente na estrutura [17,23,25,27,29,56–58]. No entanto, esse incremento na condutividade não depende somente da quantidade de portadores presentes, pois também é afetada por fatores estruturais tais como o tamanho dos canais na rede, a carga eletrostática dos sítios M e o número de íons móveis presentes nesses sítios [17,26]. O entendimento de como esses fatores se encontram relacionados e a sua influência nos processos de condução, ainda são assuntos que precisam ser resolvidos frente à necessidade de compreender a natureza dos movimentos dos íons dentro do material e assim, melhorar as propriedades do mesmo.

2.5 Vitrocerâmicas

De acordo com a última definição proposta por Deubener et al. [30], as vitrocerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos que se formam a partir da cristalização controlada de vidros. Esses materiais podem ser altamente cristalinos, mas sempre contêm fase vítrea residual, que pode variar de quase 100% a alguns ppm. No entanto, recebem o nome de vitrocerâmicas independentemente da porcentagem de cristalização atingida.

Uma das vantagens que possui a rota vitrocerâmica em relação às rotas cerâmicas convencionais (reação de estado sólido e sinterização), é a possibilidade de se obter diferentes formatos do material durante a conformação do vidro tais como: lâminas, fibras, blocos, entre outras. Além disso, também possibilita a obtenção de diferentes microestruturas por tratamentos térmicos adequados, sendo muitas delas não atingidas por outros processos de obtenção [32,59]. A baixa porosidade, característica que influi nas propriedades elétricas, é outra das vantagens que apresentam as vitrocerâmicas, pois geralmente, o volume do vidro precursor e da vitrocerâmica obtida não apresentam grandes diferenças. Esta propriedade depende, no entanto, da diferença de densidade entre o vidro e cristal.

Embora o processo vitrocerâmico seja bastante promissor devido às vantagens que pode oferecer, é necessário levar em conta que nem todas as composições podem formar vidro facilmente [60,61]. Assim, as composições dos vidros precursores, embora muito variada, sofrem limitações, sobretudo devido à quantidade necessária em sua composição, de formadores de vidros.

2.5.1 Obtenção das vitrocerâmicas

O primeiro passo para a produção do material vitrocerâmico consiste na síntese do vidro precursor. A obtenção do material vítreo pode ser realizada através de diferentes métodos, entre os quais estão o processo sol-gel e o tradicional *splat-cooling*, que consiste na fusão dos materiais precursores e posterior resfriamento do líquido fundido entre duas placas metálicas.

O processo de cristalização ou conversão de vidro em vitrocerâmica envolve geralmente duas etapas: nucleação e crescimento de grão (ver [Figura 2.3](#)) [30,31,62]. Durante a etapa de nucleação, o material no seu estado vítreo é colocado numa certa temperatura (T_N , temperatura de nucleação) para promover a formação de embriões, i.e., pequeno aglomerado de átomos, na matriz vítrea. Aqueles embriões que crescem acima de um determinado tamanho “crítico” passam a formar núcleos estáveis enquanto que aqueles com menor tamanho (núcleos instáveis) se dissolvem na matriz vítrea [63,64]. Cabe mencionar que alguns núcleos também podem ser gerados durante o resfriamento do líquido fundido na síntese do material vítreo, os quais são conhecidos como núcleos atérmicos.

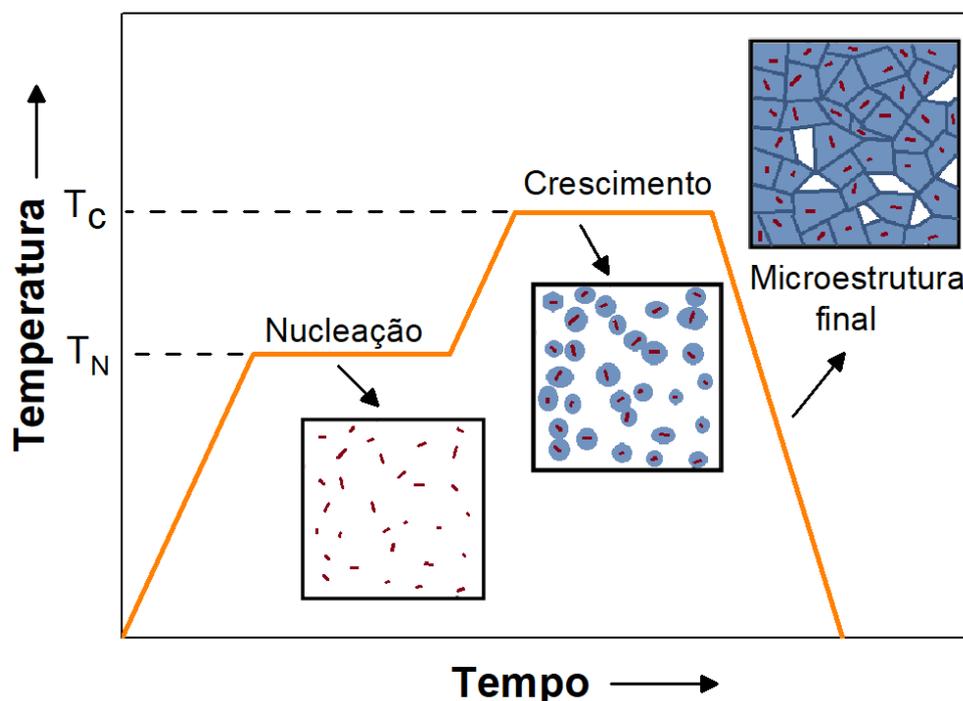


Figura 2.3 Esquema genérico do tratamento térmico para obtenção do material vitrocerâmico.

Na segunda etapa (crescimento de grão), são crescidos os núcleos atérmicos e/ou os núcleos estáveis numa certa temperatura chamada de crescimento (T_c) que se encontra acima da temperatura de nucleação ([Figura 2.3](#)). Os tratamentos térmicos de cristalização podem ser do tipo simples (TTS), quando o crescimento de grão ocorre somente a partir de núcleos atérmicos, ou

podem ser duplos, (TTD) quando o vidro precursor é submetido a tratamento térmico de nucleação.

As características microestruturais das vitrocerâmicas dependem em grande parte das etapas de nucleação e crescimento de grão. Por exemplo, para obter vitrocerâmicas com tamanho de grão pequeno, a aplicação de tratamentos térmicos com longos tempos de nucleação é requerida para promover uma alta densidade de núcleos na matriz vítrea (ver [Figura 2.4](#)). Dessa forma, o tamanho de grão é limitado durante a etapa de crescimento de grão, resultando assim na formação de grãos pequenos. Por outra parte, vitrocerâmicas com tamanho de grão grande são esperadas quando se empregam tempos de nucleação curtos, o qual leva a menores densidades de núcleos (ver [Figura 2.4](#)). Este resultado também é esperado quando o crescimento de grão ocorre somente a partir de núcleos atérmicos (tratamento térmico simples). É de salientar que muitas das propriedades mecânicas, elétricas e óticas que exibem as vitrocerâmicas são influenciadas em grande parte pelo tipo de microestrutura que apresentam [[27,28,32,59](#)].

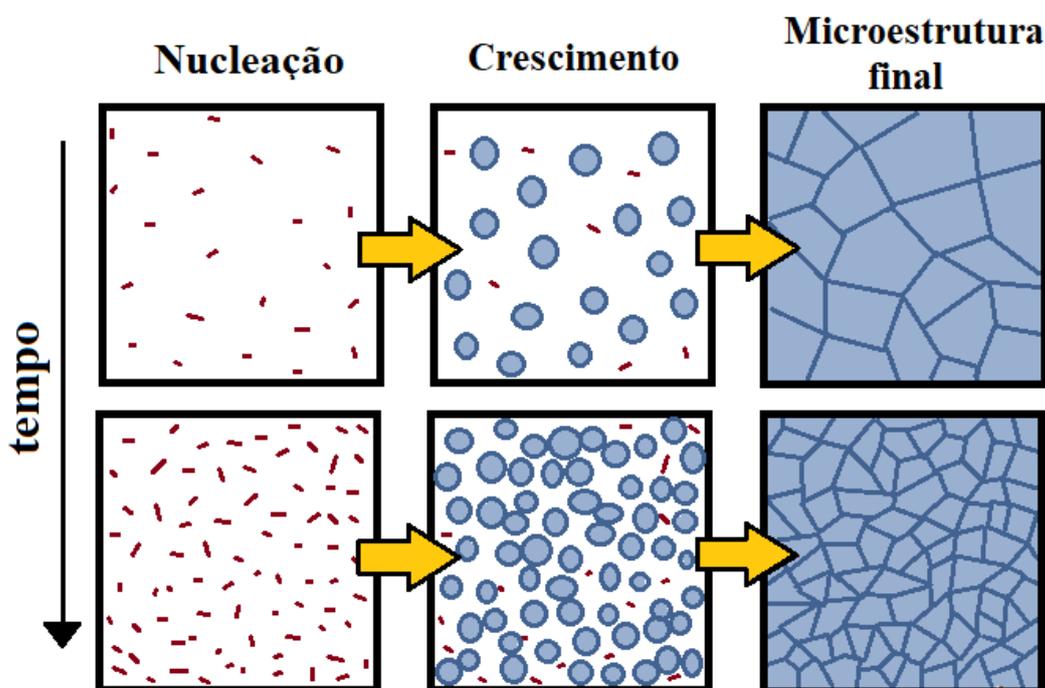


Figura 2.4 Influência do tempo de nucleação na microestrutura final de vitrocerâmicas para uma mesma temperatura.

Por outro lado, é importante mencionar que o material pode ser aquecido desde a temperatura ambiente até a temperatura de nucleação desejada, ou pode se colocar o material diretamente em forno pré-aquecido nesta última temperatura, quando se deseja evitar a formação de núcleos durante o aquecimento e ter um melhor controle sobre a quantidade dos mesmos.

Os mecanismos que geram nucleação em um vidro podem ser do tipo homogêneo, se é a partir dos próprios constituintes do material fundido, ou heterogêneo, se a nucleação é produzida pela presença de partículas com diferente composição química ou impurezas [30,63,65]. Dependendo da localização dos núcleos formados, a nucleação também pode ser classificada como superficial ou no volume [63]. A adição de um agente nucleante na composição original pode favorecer o processo de nucleação e é comumente realizada em sistemas que produzem vidros muito estáveis e com baixa tendência à cristalização.

2.5.2 Vitrocerâmicas NASICON

Geralmente materiais com estrutura tipo NASICON eram obtidos mediante sinterização, porém, o trabalho pioneiro realizado por Fu [24] gerou uma interessante possibilidade para a síntese destes materiais pelo método vitrocerâmico. Fu sintetizou vitrocerâmicas NASICON de composição $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ que atingiram condutividades por íon lítio de até $1,3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à temperatura ambiente, valor que foi duas vezes maior que aqueles exibidos por materiais da mesma composição obtidos via sinterização. Após esse descobrimento são várias as composições que têm sido obtidas por essa rota de síntese entre os quais vale a pena destacar os trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Materiais de Vítreos (LaMaV) por Narváez-Semanate et al. [27] e Cruz et al. [28], autores que demonstraram que essa rota de síntese também permite um melhor controle do tamanho de grão. No entanto, cabe mencionar que a grande maioria de trabalhos reportados na literatura sobre vitrocerâmicas NASICON foram focados em aquelas condutoras por íon lítio e por tanto, são poucos os estudos encontrados sobre vitrocerâmicas condutoras por íon sódio [54], representando assim uma área de estudo totalmente

inovadora e promissora. Na seguinte seção são apresentados alguns de esses trabalhos.

2.5.2.1 Sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

Zhang et al. [21] foram os primeiros em obter a série $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ através da rota vitrocerâmica. A faixa de composições analisada foi desde $x = 0,3$ até $1,0$ pois argumentaram que para valores menores de x eram obtidas vitrocerâmicas muito frágeis. Para composições com x maior que $1,0$, os autores mencionam que a qualidade do vidro obtido foi “baixa”, no entanto, não especificam o tipo de propriedade avaliada. Os resultados de difração de raios X mostraram que a fase NASICON foi formada após os tratamentos térmicos de cristalização, no entanto, também deixaram em evidência a presença da fase secundária AlPO_4 a partir da composição $x = 0,8$. Por outro lado, quanto ao comportamento elétrico, os autores analisaram que a inclusão do íon alumínio no sistema diminuiu a energia de ativação necessária para os portadores de carga se movimentarem pela rede, ocasionando assim, o aumento da condutividade elétrica do material. O máximo de condutividade iônica foi exibido pela vitrocerâmica com $x = 0,8$ e foi de $3,8 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ em $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Segundo os autores, a diminuição na energia de ativação foi consequência da microestrutura densa observada, já que a pouca quantidade de poros e trincas presente nas amostras favoreceram o contato entre grãos. Os autores atribuíram este resultado à rota de síntese empregada que permitiu um melhor controle da microestrutura quando comparada com outros métodos que implicam sinterização durante o processo.

Anos depois, em 2015, Ortiz-Mosquera [66] mostrou que este sistema apresenta nucleação homogênea no volume e evidenciou também que o aumento de alumínio na série, favorece a obtenção do vidro precursor. Os tratamentos de cristalização foram do tipo simples, i.e., sem prévia etapa de nucleação, e realizados na temperatura de cristalização, T_x . O autor determinou como o limite de solução sólida a composição com $x = 0,8$, já que composições obtidas acima desse valor apresentavam também a fase secundária AlPO_4 , coincidindo dessa forma com os resultados já evidenciados por Zhang et al. A

caracterização elétrica das amostras vitrocerâmicas mostrou que a condutividade elétrica do $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ aumentou em até duas ordens de grandeza com a inclusão do alumínio na estrutura. A maior condutividade elétrica exibida foi de $2,0 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ em $300 \text{ }^\circ\text{C}$ na amostra $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ (com $x = 0,8$), em conformidade com os resultados de Zhang et al [21]. Conforme resultados obtidos da caracterização elétrica, também se observou que o aumento na temperatura do tratamento térmico de cristalização favorece a condutividade iônica do material, uma vez que resulta em menores energias de ativação para os íons móveis do sódio.

Em 2016, Zhu et al. [67], publicaram resultados relativos à composição $\text{Na}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ com $x = 0,5$. O método de obtenção empregado também foi a rota vitrocerâmica, incluindo a técnica *splat-cooling* (resfriamento rápido entre duas placas metálicas) e posterior tratamento térmico do vidro precursor. A cristalização das amostras foi realizada em duas etapas, a primeira para favorecer a formação de núcleos e a segunda, para o crescimento dos mesmos. Em geral, os autores mostraram que é possível o controle da microestrutura nesse sistema através deste tipo de tratamentos chamados de duplos, dando como resultados materiais com microestruturas densas sem poros e sem trincas, além de obter um bom contato entre os grãos. A máxima condutividade atingida para a composição estudada foi de $9,3 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ em $140 \text{ }^\circ\text{C}$ com tratamento de crescimento realizado em $750 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h.

2.5.2.2 Sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

No ano 1991, Winand et al. [68] obtiveram via reação em estado sólido o sistema NASICON $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ e foram os primeiros a reportar a sua condutividade elétrica. O trabalho do Winand consistiu em analisar o efeito de diferentes cátions na estrutura do $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ assim como nas suas propriedades elétricas. Foram analisados cinco sistemas diferentes, mudando-se o íon tetravalente M ($M = \text{Ti, Ge, Hf, Zr e Sn}$), ou seja, o íon responsável pela formação dos octaedros na estrutura. Nos resultados, evidenciou-se que o sistema contendo titânio foi um dos que apresentou melhor condutividade elétrica ($3,7 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ em $127 \text{ }^\circ\text{C}$), e que a diferença com o sistema contendo

zircônia, o mais condutor da série, foi de apenas poucas vezes no valor. Em relação às variações estruturais, observaram que embora a célula unitária com o íon titânio era menor do que aquela com zircônio, os dois sistemas possuíam a mesma energia de ativação necessária para a movimentação dos íons, o que segundo os autores, permitiu inferir que o tamanho dos túneis (*bottleneck*) na rede e a estabilidade energética dos sítios sódio na estrutura, apresentam pouca diferença em ambos os casos.

Alguns anos depois, Mouhaid e colaboradores [23], sintetizaram a série NASICON $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ pelo mesmo método de obtenção do que o Winand et al. Assim como em outros sistemas NASICON, a ideia foi estudar a influência na condutividade elétrica da substituição parcial dos cátions titânio pelos íons alumínio, uma vez que, conforme explicado anteriormente, essa substituição permite a introdução de mais portadores de carga na rede. A faixa de composição estudada foi de $x = 0,0$ até $0,9$, sendo x a quantidade de alumínio adicionado. Os resultados da caracterização estrutural mostraram que a fase NASICON é obtida como única fase em todas as composições estudadas, e além disso, mencionam que o limite de solubilidade da série ocorreu em $x = 0,9$. O valor máximo de condutividade elétrica obtido foi de $7,2 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ em $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e foi atingido na amostra com maior quantidade de alumínio: $\text{Na}_{2.9}\text{Al}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}(\text{PO}_4)_3$. Os autores também evidenciaram que a condutividade iônica não apresentou grandes variações com o incremento do alumínio no material. No entanto, eles observaram que amostras cerâmicas apresentaram uma porosidade de até 25%, sendo esse fator um dos impedimentos principais para uma análise mais acurada dos parâmetros que influenciam a condutividade elétrica nessas cerâmicas.

Em 2005, Maldonado-Manso et. al [56], que também tinha trabalhado com Mouahid, estudou o comportamento elétrico e estrutural de cerâmicas $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$, obtidas por sinterização. Nessa série, deixou-se fixa a quantidade de íon dopante (neste caso o alumínio) e mudou-se o cátion (M) pertencente aos octaedros da rede, sendo os cátions estudados $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Hf}$ e Zr . Por difração de raios X, os autores evidenciaram que todas as amostras cristalizaram na fase NASICON desejada, no entanto, também houve variação na porcentagem de fases secundárias presentes. Dos cinco sistemas estudados,

aquele que apresentou a composição nominal mais próxima da desejada foi o sistema contendo titânio. Nos outros sistemas, observou-se que o alumínio adicionado entrou parcialmente na rede ($< 50\%$), pois houve uma maior tendência à formação da fase secundária AlPO_4 . Em relação ao comportamento elétrico, a amostra com $M = \text{Ti}^{+4}$ exibiu o valor mais baixo de energia de ativação, sendo consequência de uma maior incorporação do alumínio no sistema, fato que resultou no maior valor de condutividade da série ($1,5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ em 400 K).

Em vista dos problemas de porosidade e dificuldade no controle da microestrutura que apresentavam os materiais NASICON após sinterização, no ano de 2013, Nieto-Muñoz [69] optou, pela primeira vez, em obter a série $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ através da rota vitrocerâmica. A faixa de composições estudadas foi desde $x = 0,4$ até $x = 1,2$. Segundo o autor, a obtenção do vidro precursor abaixo desse limite foi impedida pela baixa viscosidade do líquido fundido, pois é sabido que isso promove a tendência à devitrificação. Não obstante, observaram que a incorporação de alumínio diminuiu a tendência a cristalizar do vidro precursor durante o resfriamento. Por outro lado, após os tratamentos térmicos de cristalização, a fase NASICON foi obtida como única fase presente nas amostras com composição $x < 1,0$. Para composições com maiores valores de x , além da fase desejada, observou-se também, por difração de raios X, alguns picos da fase secundária AlPO_4 , no entanto, através da caracterização elétrica determinou-se que a presença da fase secundária não afetava a condutividade iônica do material. Os resultados mostraram também que a condutividade elétrica aumenta conforme a quantidade de alumínio inserido, e o máximo valor de condutividade na série foi obtido para a composição $x = 1,2$ ($1,7 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ em 373 K), sendo este valor, maior do que o determinado na série estudada por Mouhaid et al. Esses mesmos autores também realizaram tratamentos térmicos simples na composição mais condutora, e mostraram que maiores temperaturas de tratamento térmico aumentam a condutividade elétrica do material pois a densidade e o tamanho de grão são favorecidos.

2.5.2.3 Sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NTSP)

Embora a alta condutividade em materiais NASICON tenha sido descoberta pela substituição de fósforo pelo silício [45] e outros trabalhos, como o feito pelo Fu [70] confirmem o aumento da condutividade com a inclusão deste íon na estrutura destes materiais, somente existe um trabalho na literatura que reporta a condutividade elétrica da série NASICON $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ contendo silício.

No estudo desenvolvido por Nieto-Muñoz [69], foram sintetizadas duas composições diferentes da série $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($y = 0,6$ e $0,8$) através da rota vitrocerâmica. Conforme o autor, durante a obtenção do vidro precursor, o material fundido apresentou tendência à formação de fase cristalina durante o resfriamento, e a presença dessas fases aumentava com o aumento da adição de silício. Contudo, os resultados da caracterização elétrica mostraram que a condutividade iônica aumentou em mais de três ordens de grandeza ($4,1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ em 400 K para $y = 0,8$) quando comparado com o sistema sem sílica. Os autores também concluíram que as substituições realizadas com silício são mais efetivas do que aquelas com alumínio, uma vez que o íon silício inserido na estrutura gera uma expansão na rede, favorecendo o deslocamento dos íons Na^+ , o que se vê refletido numa menor energia de ativação.

Outro trabalho realizado por Tsuji et. al [71], deixa em evidência a obtenção de cerâmicas da série NTSP ($y = 0, 1$ e $1,5$) através de reação em estado sólido com a finalidade de serem empregadas em processos de troca iônica. Por causa desta aplicação, cabe salientar que os autores não realizaram medidas de condutividade elétrica nas amostras. A caracterização por raios X deste trabalho revelou a formação da fase NASICON desejada para as três composições estudadas, no entanto, houve também presença de fases espúrias como TiO_2 e sílica cristalina.

2.5.2.4 Sistema $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NATSP)

Na revisão de literatura realizada para o presente trabalho, não foram encontrados artigos relacionados ao sistema $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, contendo silício e alumínio ao mesmo tempo. Portanto, o estudo da influência da

introdução de íons Si^{4+} na estrutura NASICON, na condutividade no NTP é pioneiro e pode contribuir ao entendimento das propriedades elétricas nesta família NASICON.

2.5.2.5 Tratamentos térmicos simples e duplos vs. condutividade em vitrocerâmicas NASICON

Conforme é sabido um dos limitantes da condutividade iônica nos materiais policristalinos é o contorno de grão já que os portadores de carga usualmente requerem uma maior energia de ativação para se deslocar através da região intergranular do que no interior do grão, e isso não é uma exceção para os materiais vitrocerâmicos. A segregação de fases secundárias, presença de fase vítrea residual ou o aumento da espessura do contorno de grão são alguns dos fatores que aumentam a resistência elétrica nestes materiais [54]. Contudo, conforme foi explicado na [Seção 2.5.1](#), uma das vantagens da rota vitrocerâmica, quando comparada com as outras rotas convencionais (reação em estado sólido, sinterização), está relacionada à possibilidade de desenhar e controlar a microestrutura final do material.

No ano de 2009, o emprego de tratamentos térmicos simples e duplos foi aplicado e estudado por Cruz et al. [28] no vidro precursor $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{GeO}_2.\text{P}_2\text{O}_5$ para a obtenção de vitrocerâmicas NASICON condutoras por íon lítio de composição $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ com $x = 0,5$. Os autores analisaram o efeito desses tratamentos de cristalização nas características microestruturais e elétricas do material vitrocerâmico. A caracterização estrutural mostrou que todas as vitrocerâmicas cristalizaram na fase NASICON após os tratamentos térmicos e que não houve formação de fases indesejadas. Em relação à microestrutura, Cruz et al. evidenciaram que o tratamento térmico simples promoveu a formação de grãos com tamanho médio maior (na ordem dos micrometros) do que os grãos formados nos tratamentos duplos (tamanho nanométrico). Além disso, também mostraram que nas vitrocerâmicas cristalizadas por tratamentos térmicos duplos, houve uma diminuição no tamanho médio de grão com o aumento do tempo de nucleação. A variação

microestrutural influenciou as propriedades elétricas das amostras de tal forma que os maiores valores de condutividade iônica (7.6×10^{-5} S/cm em temperatura ambiente) foram exibidos na vitrocerâmica com maior tamanho de grão, i.e., na obtida pelo tratamento térmico simples.

Em 2010, Narvaéz-Semanate et al. [27] também desenvolveram vitrocerâmicas condutoras por íon lítio por tratamentos simples e duplos. A composição estudada pelos autores foi similar àquela obtida por Cruz et al., porém com titânio no lugar do germânio formando assim o composto: $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Os tratamentos térmicos simples foram realizados em quatro temperaturas diferentes de 700 °C até 1000 °C durante o mesmo tempo (30 min). Em relação aos tratamentos duplos, os autores variaram o tempo de nucleação mantendo a temperatura e tempo de crescimento constante para todas as amostras. Os resultados de difração de raios X mostraram a fase NASICON como a fase cristalina majoritária para todos os tratamentos térmicos realizados, no entanto, fases espúrias como AlPO_4 e TiO_2 foram evidenciadas na amostra cristalizada na maior temperatura dos tratamentos térmicos simples (1000 °C). Por outro lado, as micrografias das vitrocerâmicas revelaram o aumento no tamanho médio de grão com o aumento da temperatura de cristalização dos tratamentos simples enquanto que para os tratamentos duplos, houve uma diminuição do tamanho do grão com o aumento do tempo de nucleação, resultado que está em acordo com o esperado (ver [Figura 2.4](#)) e também com o observado por Cruz et al.

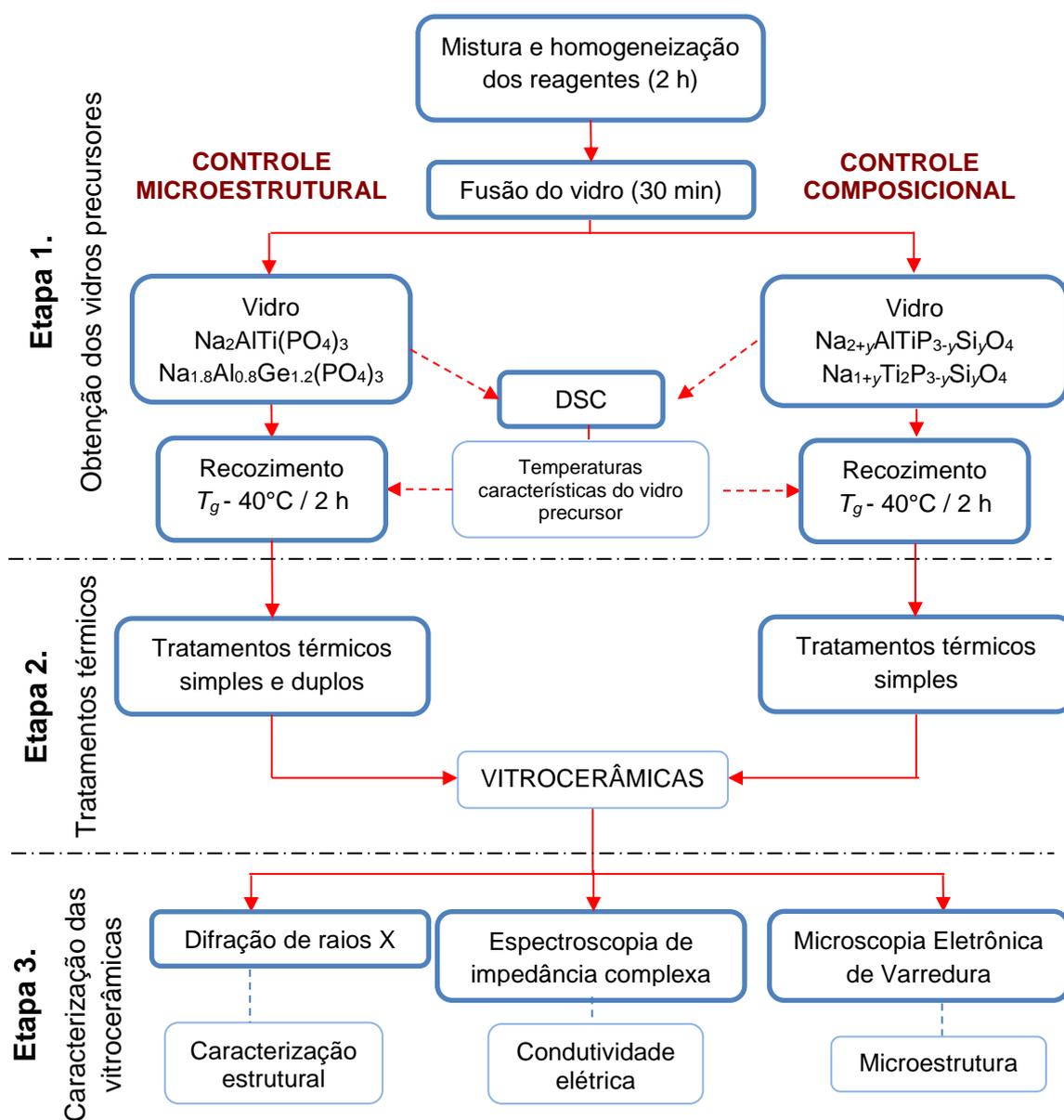
A caracterização elétrica das amostras mostrou que a condutividade elétrica das vitrocerâmicas $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ diminuiu com tempo de nucleação dos tratamentos térmicos duplos, i.e., com a diminuição do tamanho médio de grão. No caso dos tratamentos simples, evidenciaram que a condutividade incrementou em várias ordens de grandeza com o aumento da temperatura de cristalização. A comparação entre os resultados de ambos os tratamentos térmicos, mostrou que vitrocerâmicas obtidas por tratamentos duplos apresentam maior condutividade iônica do que as obtidas por tratamentos simples quando ambas exibem o mesmo tamanho médio de grão. Segundo os autores, este resultado é devido ao maior grau de cristalização atingido nas

amostras com prévia etapa de nucleação. É de se destacar que as características óticas das amostras também mudaram com a temperatura do tratamento realizado. De fato, foram obtidas vitrocerâmicas transparentes e opacas, este fato foi devido à variação de tamanhos de grão ao longo dos tratamentos térmicos, que em alguns dos casos foi menor do que o comprimento de onda da luz visível, e por isso obteve-se amostras cristalizadas transparentes.

É importante mencionar que apesar das variações microestruturais e elétricas reportadas por Narváez-Semanate et al. [27] e Cruz et al. [28], nenhum desses autores analisou separadamente as contribuições do grão e contorno de grão à condutividade elétrica das amostras.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A [Figura 3.1](#) mostra o fluxograma das principais atividades realizadas durante o desenvolvimento do presente trabalho.



[Figura 3.1](#) Fluxograma do procedimento experimental.

Conforme mostrado na [Figura 3.1](#), o procedimento experimental do presente trabalho foi realizado em três partes: a primeira delas corresponde à obtenção, caracterização térmica e recozimento de cada um dos vidros

precursores para cada um dos sistemas propostos. Na segunda parte foram realizados os tratamentos térmicos (simples e duplos) nos vidros precursores para a obtenção das vitrocerâmicas. Finalmente, após a obtenção do material policristalino, foi realizada a caracterização elétrica por espectroscopia de impedância, estrutural por difração de raios X e microestrutural por microscopia eletrônica de varredura. A seguir, são descritas com detalhe cada uma das etapas mencionadas.

3.1 Obtenção e análise térmica dos vidros precursores

Para a obtenção dos vidros precursores de composição $\text{Na}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ (NATP) e $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ (NAGP) foram empregados os seguintes reagentes: carbonato de sódio (Na_2CO_3), dióxido de titânio (TiO_2), dihidroxi-amonio fosfato ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de germânio (GeO_2), cujas purezas são mostradas na [Tabela 3.1](#). No caso dos vidros precursores de composição $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NATSP) e $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NTSP) foi empregado também o dióxido de silício (SiO_2) além dos reagentes mencionados.

Tabela 3.1 Reagentes utilizados na síntese dos vidros precursores das composições NASICON $\text{Na}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ e dos sistemas $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ e $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$

Reagente	Marca	Pureza (%)
Na_2CO_3	Vetec	99,9
Al_2O_3	Aldrich	> 99,5
TiO_2	Aldrich	$\geq 99,9$
GeO_2	Alfa Aesar	99,999
SiO_2	Zetasil 2	≥ 99
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Aldrich	≥ 98

Numa primeira etapa, os materiais precursores foram pesados e depois homogeneizados num moinho de jarro rotatório com bolinhas de alumina durante 2 h a fim de distribuir uniformemente os reagentes e dessa maneira, promover a obtenção de um material homogêneo. Depois da mistura e conforme se mostra

na Figura 3.2, os pós foram submetidos a um programa térmico que consistiu de dois patamares. O primeiro patamar correspondeu ao processo de calcinação e o segundo patamar à etapa de fusão dos reagentes.

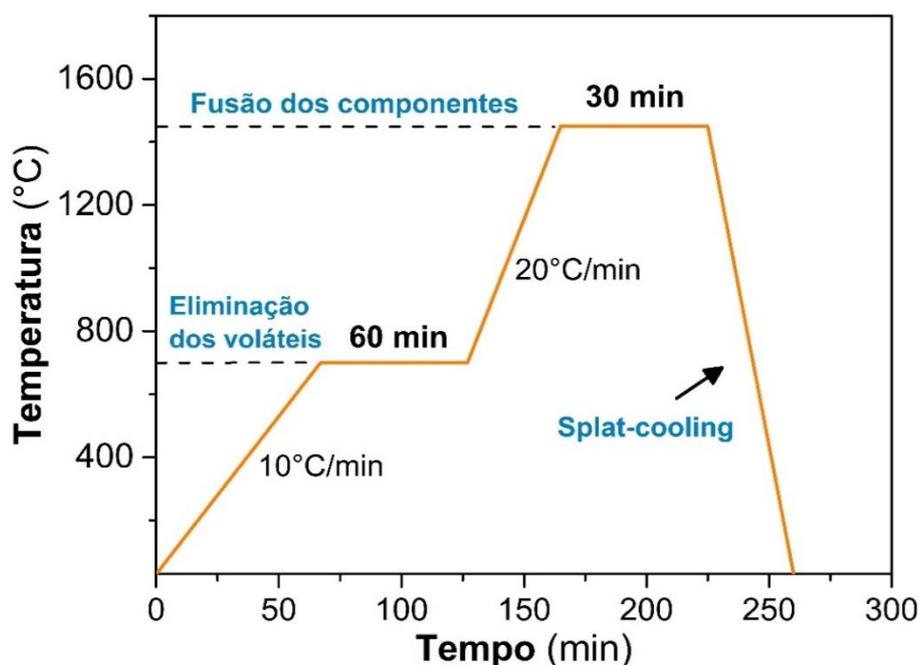


Figura 3.2 Programa térmico realizado para a obtenção dos materiais vítreos precursores.

No processo de calcinação, os pós foram tratados termicamente em 700°C durante 1 h para a eliminação de voláteis tais como H₂O, CO₂ e NH₃ provenientes dos reagentes utilizados. A segunda parte, referente à fusão dos componentes, foi realizada na menor temperatura possível que permitiu a fusão dos reagentes, entre 1250 e 1450 °C dependendo do sistema e durante 30 min em todos os casos. Subsequentemente, o material fundido resultante foi resfriado mediante a técnica de *splat cooling*, que consiste no resfriamento da massa líquida através da sua prensagem entre duas chapas metálicas e que, no presente trabalho, foram de alumínio. As tensões residuais dos vidros obtidos foram aliviadas pelo tratamento térmico no forno a 40°C abaixo da sua temperatura de transição vítrea, T_g , (previamente analisada por calorimetria diferencial de varredura ou DSC) durante 2 h. Devido à propriedade de não birrefringência apresentada

pelos vidros transparentes sem tensões, foi verificada a eliminação das tensões residuais pelo emprego de um polariscópio marca Essilor.

3.1.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica experimental que permite determinar a quantidade de calor que absorve ou libera uma determinada substância, quando é mantida a uma temperatura constante durante um tempo determinado ou quando é aquecida ou resfriada a uma velocidade constante em uma determinada faixa de temperaturas. Esta técnica foi utilizada a fim de se obter as temperaturas características dos vidros precursores tais como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_x), temperatura de fusão da fase cristalina (T_m), assim como o parâmetro de estabilidade térmica: $T_x - T_g$. De acordo com Nascimento et al. [72] quanto maior é essa diferença entre T_x e T_g menor é a velocidade crítica de resfriamento, por tanto, maior é a formabilidade de vidro. Nesse sentido, um aumento desse parâmetro também indica um aumento da estabilidade térmica do vidro frente à cristalização.

Os resultados de análise térmica também permitiram planejar as condições i. e., temperatura e tempo, dos tratamentos térmicos de cristalização para a obtenção das vitrocerâmicas assim como o recozimento do vidro precursor para aliviar as tensões após o processo de síntese. O equipamento utilizado para todas as análises térmicas foi o modelo NETZSCH DSC 404, empregando-se cadinhos de platina, em atmosfera de ar, e usando a taxa de aquecimento de 10 °C/min numa faixa de temperatura entre a temperatura ambiente e 1200 °C.

3.1.2 Determinação da temperatura de máxima taxa de nucleação

A temperatura de máxima nucleação ($T_{n-máx}$) foi determinada para os vidros NATP e NAGP de acordo com o método proposto por Ray et al. [73], o qual já tem sido aplicado em outros vidros precursores de compostos NASICON [28]. Essa técnica consiste em induzir a formação de núcleos no vidro precursor em diferentes temperaturas ao redor da temperatura de transição vítrea (T_g) durante um período de tempo fixo. Seguidamente, a amostra nucleada é

submetida à análise térmica para determinar a temperatura do pico de cristalização (T_p). Os tratamentos térmicos realizados ao redor de T_g se realizam a fim de promover a geração de núcleos na amostra vítrea. Amostras com maior quantidade de núcleos tendem a exibir menores valores de T_p uma vez que está sendo favorecido o processo de cristalização nas amostras pela presença destes núcleos. De acordo com Cruz et al. [28], a temperatura de máxima taxa de nucleação corresponde a aquela temperatura de tratamento de nucleação na qual a amostra exibe o valor mínimo de T_p .

Nesse sentido, tratamentos térmicos de nucleação foram realizados em cinco temperaturas diferentes ($T_g - 20$, $T_g - 10$, T_g , $T_g + 10$ e $T_g + 20$) nos vidros NATP e NAGP para a determinação de $T_{n-máx}$. O tempo do tratamento de nucleação foi de 30 e 180 min para o NATP e o NAGP, respectivamente. As análises térmicas para a determinação da temperatura do pico (T_p) destes materiais se realizaram através de calorimetria diferencial de varredura em atmosfera de ar, taxa de aquecimento de 10 °C/min e empregando cadinho de platina. A faixa de temperaturas para as análises foi desde 40°C até 1000°C.

3.2 Tratamentos térmicos

A cristalização dos vidros precursores de sistemas NASICON condutores por íon sódio foi realizada conforme seguinte:

3.2.1 Tratamentos térmicos simples: Controle composicional

Como o objetivo dessa parte da tese foi avaliar o efeito da inclusão de íons aliovalentes na estrutura cristalina e propriedades dos sistemas $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NATSP) e $\text{Na}_{+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NTSP), as vitrocerâmicas dessas duas series foram obtidas pela aplicação de tratamentos térmicos simples na temperatura de cristalização (T_x , obtida pela análise térmica DSC) durante 30 min para a série NTSP e 3 h para a série NATSP. No caso da série NATSP foram empregados tempos de cristalização maiores que aqueles da série NTSP devido à alta estabilidade térmica dos vidros precursores NATSP frente à cristalização. Vale a pena mencionar que todos os tratamentos térmicos

aplicados nessa tese foram realizados dentro de um forno elétrico, vertical e tubular com estabilidade de ± 1 °C. A temperatura do forno foi lida através de termopar calibrado e localizado junto à amostra.

3.2.2 Tratamentos simples e duplos: Controle microestrutural

As vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ (NATP) e $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ (NAGP) foram obtidas pela aplicação tanto de tratamentos térmicos simples (TTS) e duplos (TTD) nos respectivos vidros precursores a fim de obter diferentes microestruturas e analisar o seu efeito sobre a condutividade elétrica do material vitrocerâmico. As temperaturas de nucleação e crescimento de grão assim como os tempos empregados em ambos tratamentos estão sumarizados na [Tabela 3.2](#).

Conforme mencionado anteriormente, os TTD consistem em duas etapas, sendo a primeira delas aplicada para a formação de núcleos e segunda etapa para o crescimento de grão. Neste caso, tem se realizado a etapa de nucleação na temperatura correspondente à máxima taxa de nucleação ($T_{n\text{-máx}}$, ver [Seção 3.1.2](#)) em ambas as composições. Os tempos de tratamento isotérmico para essa primeira etapa variaram desde 1 até 12 h para a composição NATP e desde 3 até 24 h no caso do NAGP (ver [Tabela 3.2](#)). Para a etapa de crescimento de cristais, foi escolhida uma temperatura de tratamento térmico entre as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_x) a fim de evitar uma cristalização muito rápida e atingir um melhor controle sobre a microestrutura final das vitrocerâmicas [\[28\]](#), sendo de 630 °C para o NATP e 600 °C para o NAGP. O tempo de crescimento de grão foi de 1 h em ambas as composições.

Tabela 3.2 Temperaturas e tempos referentes às etapas de nucleação e crescimento de grão dos tratamentos térmicos simples (TTS) e duplos (TTD) aplicados nos vidros precursores NATP e NAGP.

Composição	T.T.**	Amostra	Nucleação		Crescimento de grão	
			Tempo (h)	Temperatura* (°C)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
NATP	TTS	S1	--	--	1	630
		S3	--	--	3	630
		S6	--	--	6	630
		S750	--	--	1	750
		S850	--	--	1	850
	TTD	D1	1	577	1	630
		D3	3	577	1	630
		D6	6	577	1	630
		D9	9	577	1	630
		D12	12	577	1	630
NAGP	TTS	S1	--	--	1	600
		S3	--	--	3	600
		S6	--	--	6	600
		S700	--	--	1	700
	TTD	D3	3	547	1	600
		D6	6	547	1	600
		D12	12	547	1	600
		D18	18	547	1	600
		D24	24	547	1	600

* Temperatura correspondente à maior taxa de nucleação conforme análise por DSC.

**Tipo de tratamento térmico.

Em relação aos TTS, sem etapa prévia de nucleação, os tratamentos de cristalização se realizaram na mesma temperatura empregada na etapa de crescimento de grão dos TTD (ver [Tabela 3.2](#)). Os tempos de cristalização destes tratamentos térmicos foram de 1, 3 e 6 h tanto para o NATP quanto para o NAGP. Adicionalmente, TTS em mais altas temperaturas (desde 700°C até 850°C) foram aplicados durante 1 h a fim de avaliar o efeito do aumento de temperaturas nas características microestruturais e elétricas.

3.3 Caracterização dos vidros e vitrocerâmicas

Após a análise térmica dos vidros precursores, estes foram caracterizados por difração de raios X para conferir a natureza amorfa do material e além disso, por espectroscopia de impedância para medir sua condutividade iônica. Após os tratamentos térmicos, i.e., obtenção das vitrocerâmicas, as amostras também foram caracterizadas através de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância complexa.

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de caracterização não destrutiva que permite determinar as fases cristalinas presentes no sistema, tamanho de cristalito e os parâmetros de rede da estrutura. Cada composto cristalino está estruturado de uma maneira distinta, portanto, a difração de raios X e o resultante difratograma, são únicos e característicos de cada material. Esta técnica foi aplicada aos pós das vitrocerâmicas obtidas a fim de se identificar as fases cristalinas presentes no material. Em todos os casos, os difratogramas foram obtidos em temperatura ambiente e a corrida adotada foi entre $10 \leq 2\theta \leq 80$ com um passo de $0,02^\circ$ e um tempo de 0,29 s por passo. A indexação dos picos foi realizada utilizando como ferramenta a base de dados do programa Crystallographica Search-Match [74]. Com o intuito de realizar uma análise estrutural detalhada das fases cristalinas presentes nas vitrocerâmicas, foi utilizado o método de refinamento Rietveld para a determinação dos parâmetros de rede da célula unitária e a porcentagem de fases cristalinas. O software utilizado para fazer os refinamentos foi o Topas-Academic V6 [75] e o difratômetro de raios X utilizado foi o Rigaku, modelo Ultima IV com radiação K-alfa de Cu, voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA.

3.3.1.1 Refinamento Rietveld

O método de Rietveld é um procedimento que permite refinar os resultados de difração de raios X a fim de se obter mais detalhes sobre a estrutura cristalina de um material visando reduzir a diferença entre um padrão de difração de pó

observado (difratograma experimental) e um padrão calculado (difratograma simulado) [76]. A função R_{wp} , que corresponde ao resíduo do resultado da comparação entre o difratograma experimental e o difratograma simulado é minimizada pelo método de mínimos quadrados no refinamento de acordo com a seguinte expressão [77]:

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum w_i (y_{i[obs]} - y_{i[cal]})^2}{\sum w_i y_{i[obs]}^2} \quad (3.1)$$

Sendo $w_i = \frac{1}{y_{i[obs]}}$, $y_{i[obs]}$ e $y_{i[cal]}$ são, respectivamente, as intensidades observadas (experimentalmente) e calculada no i -ésimo passo do difratograma. Valores menores de R_{wp} indicam um melhor ajuste do difratograma simulado.

Para se refinar um difratograma é necessário ter um modelo estrutural que contenha informações como tipo de célula unitária, grupo espacial e posições atômicas. Essas informações podem ser obtidas a partir dos arquivos CIF (Crystallographic Information File) que são publicados pela União Internacional de Cristalografia (International Union of Crystallography-IUCr). O método de Rietveld faz um ajuste do padrão de difração refinando os parâmetros estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas deslocamentos atômicos, ocupação atômica), os instrumentais (fendas, fator de polarização, radiação de fundo, comprimento de onda) e os relacionados com as características físicas da amostra analisada (tamanho de cristalito e microdeformação).

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada neste trabalho para evidenciar e analisar as características microestruturais das vitrocerâmicas obtidas, entre elas: a morfologia e o tamanho médio de grão. As análises foram realizadas sobre superfícies de amostras fraturadas após serem recobertas com ouro pela técnica *sputtering*. As imagens foram obtidas usando o microscópio Philips XL30 FEG, que pertence ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), nas seguintes condições de tensão: 10 a 15 kV.

3.3.3 Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC)

A caracterização elétrica tanto do vidro precursor quanto das vitrocerâmicas foi realizada através de espectroscopia de impedância complexa (EIC) em uma faixa de temperaturas entre 50 e 300 °C, frequências de 1 MHz até 0,01 Hz e uma tensão aplicada com amplitude de até 300 mV. O equipamento utilizado para fazer a caracterização foi o NovoControl Concept 50. Foram usados eletrodos de ouro depositados em ambos os lados das amostras mediante a técnica de *sputtering*. O equipamento empregado para o recobrimento foi o Quorum Q150R ES. As amostras analisadas possuíam espessura ao redor de 0,1 cm e área entre 0,2 e 0,3 cm². Para a análise dos espectros de impedância foi empregado o software Zview.

A espectroscopia de impedância é um método não destrutivo comumente utilizado para a caracterização elétrica de materiais condutores iônicos. No procedimento experimental para o estudo da impedância, o material a ser caracterizado é colocado entre dois eletrodos e subsequentemente, uma voltagem sinusoidal da forma:

$$V(\omega) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (3.1)$$

e com frequência variável é aplicada à célula formada. Na [Equação 3.1](#), V_0 é a amplitude máxima da voltagem aplicada e ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$; f frequência linear). A resposta obtida é uma corrente alternada $I(\omega)$, de amplitude I_0 , a qual apresenta uma diferença de fase (θ) em relação à voltagem aplicada conforme a [Equação 3.2](#):

$$I(\omega) = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (3.2)$$

Já que a impedância complexa, $Z(\omega)$, está definida de maneira análoga à resistência de um circuito de corrente contínua, esta pode ser determinada pela razão entre a voltagem e a corrente alternada conforme a [Equação 3.3](#).

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (3.3)$$

Em notação complexa, a impedância pode ser escrita como:

$$Z = Z_0(\cos \theta + i \sin \theta) \quad (3.4)$$

sendo Z_0 o módulo de Z . Ou ainda,

$$Z = Z' - iZ'' \quad (3.5)$$

Sendo $i = \sqrt{-1}$, Z' a parte real e Z'' a parte imaginária da impedância.

O gráfico da parte imaginária em função da parte real da impedância ($-Z''$ vs. Z') é conhecido como diagrama de Nyquist. Conforme indicado na [Figura 3.3](#), a partir destes espectros pode ser determinada a resistência (R) do material pela interseção do semicírculo com o eixo Z' na região de baixas frequências.

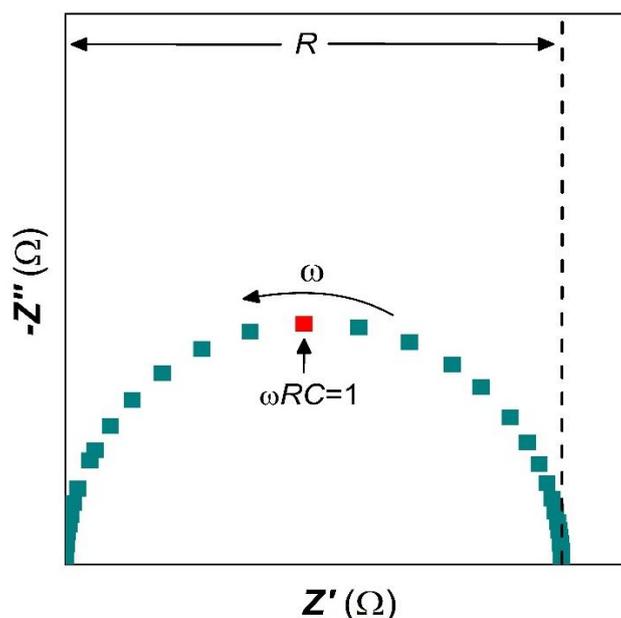


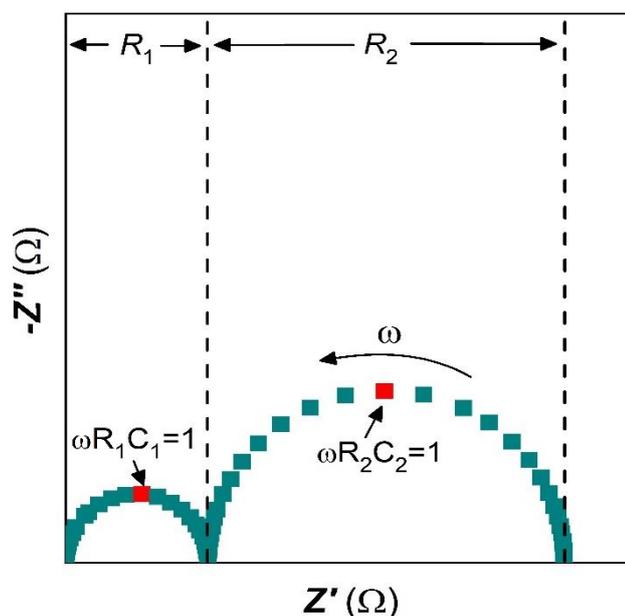
Figura 3.3 Exemplo de um diagrama de Nyquist composto de um único semicírculo. R : resistência, C : capacitância e ω é a frequência angular.

Devido às distintas regiões ou fases presentes numa amostra cerâmica, em alguns casos se evidencia a presença de mais de um semicírculo no diagrama de Nyquist (ver [Figura 3.4](#)). Nesse segundo caso, a resistência total do material corresponde à soma das resistências relativas a cada semicírculo. Tanto o semicírculo mostrado na [Figura 3.3](#) quanto aqueles da [Figura 3.4](#)

apresentam uma capacitância associada (C_i), a qual pode ser calculada através da frequência observada no máximo valor de Z'' (ω , ver [Figura 3.3](#) e [Figura 3.4](#)) e da resistência (R_i) pela relação:

$$\omega R_i C_i = 1 \quad (3.6)$$

A frequência obtida no ápice do semicírculo é denominada frequência de relaxação e é característica do material, este valor depende da temperatura e é independente das dimensões da amostra [78]. A determinação da capacitância no máximo de Z'' de cada semicírculo permite atribuir cada um deles a uma diferente região na amostra como por exemplo, grão e contorno de grão. No presente trabalho, essas atribuições foram realizadas levando em conta a classificação proposta pelo Irvine et al. [79] conforme a [Tabela 3.3](#).



[Figura 3.4](#) Exemplo de um diagrama de Nyquist composto de dois semicírculos. R : resistência, C : capacitância e ω a frequência angular.

Por outro lado, com os valores determinados da resistência total ou de cada contribuição no diagrama de Nyquist pode se calcular a condutividade elétrica correspondente através do inverso dessa resistência pela [Equação 3.7](#).

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (3.7)$$

Sendo l/A o fator geométrico da amostra (A é a área e l é a espessura).

É importante levar em conta que quando a condutividade elétrica calculada por essa equação corresponde à contribuição intergranular, esta é chamada de condutividade macroscópica do contorno de grão (σ_{cg}^{mac} , ver [Equação 3.8](#)) e não representa a condutividade “real” dessa região pois não leva em conta os valores reais da área e espessura do contorno de grão. No entanto σ_{cg}^{mac} é comumente reportada na literatura e nomeada por alguns autores como condutividade “total” ou “aparente” do contorno de grão [\[80–82\]](#).

$$\sigma_{cg}^{mac} = \frac{l}{R_{cg}A} \quad (3.8)$$

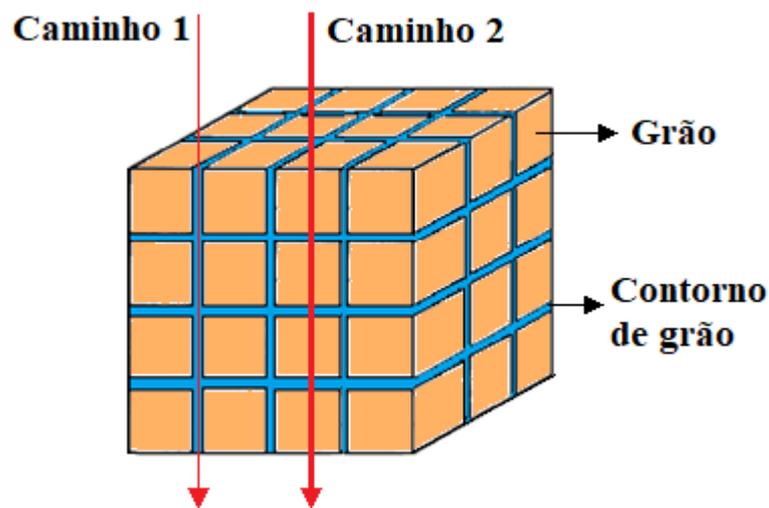
Tabela 3.3 Atribuição proposta por Irvine et al. [\[79\]](#) para os valores de capacitâncias obtidos por espectroscopia de impedância.

Faixa de capacitâncias (F)	Contribuição atribuída
10^{-12}	Grão
10^{-11}	Fase secundária
10^{-11} - 10^{-8}	Contorno de grão
10^{-10} - 10^{-9}	Amostra ferroelétrica
10^{-9} - 10^{-7}	Camada Superficial
10^{-7} - 10^{-5}	Interface amostra-eletrodo
10^{-5}	Reações eletroquímicas

3.3.3.1 Brick Layer Model

No caso de amostras exibindo mais de um semicírculo no diagrama de Nyquist, se empregou o Brick Layer Model (BLM) para análise dos espectros de impedância. O BLM é um modelo que foi sugerido por Bekkmans e Heine em 1976 [\[78\]](#), que tem sido usado para descrever as propriedades elétricas de materiais policristalinos e permite separar a resposta elétrica do grão e do

contorno de grão a partir de um modelo de circuitos equivalentes simples e de fácil interpretação [78,83]. Na [Figura 3.5](#) é apresentado o modelo microestrutural do material assumido no BLM, o qual consiste no arranjo de grãos com formato cúbico de tamanho D , os quais se encontram separados por contornos de grão planos com espessura d . Neste modelo é também assumido que o fluxo de corrente é unidimensional e $d \ll D$. [61]



[Figura 3.5](#) Ilustração do arranjo de grãos cúbicos separados por contornos de grão planos para uma cerâmica conforme o modelo BLM. Também são indicados os dois caminhos possíveis para condução elétrica neste modelo: através dos contornos de grão (caminho 1) e através dos contornos e grãos (caminho 2).

A [Figura 3.5](#) mostra os dois possíveis caminhos de condução considerados no modelo BLM, que seriam através dos contornos de grão (caminho 1) e ao longo dos grãos e dos contornos de grão (caminho 2). Dependendo dos valores de condutividade elétrica do grão, σ_g , e do contorno de grão, σ_{cg} , um caminho de condução irá predominar sobre o outro. Nesse sentido podem ser levados em conta os seguintes casos:

Caso 1: $\sigma_g \gg \sigma_{cg}$. Neste caso se considera a condução pelos contornos de grão como desprezível e por tanto, irá dominar a condução pelo caminho 2, ou seja, através dos grãos e dos contornos de grão. A condutividade total da

amostra (σ_t) é dada pela [Equação 3.9](#) e o comportamento elétrico pode ser representado pelo circuito em série conforme [Figura 3.6](#).

$$\sigma_t = \left(\sigma_g^{-1} + \frac{1}{3} x_{cg} \sigma_{cg}^{-1} \right)^{-1} \quad (3.9)$$

Sendo x_{cg} a fração volumétrica de contornos de grão.

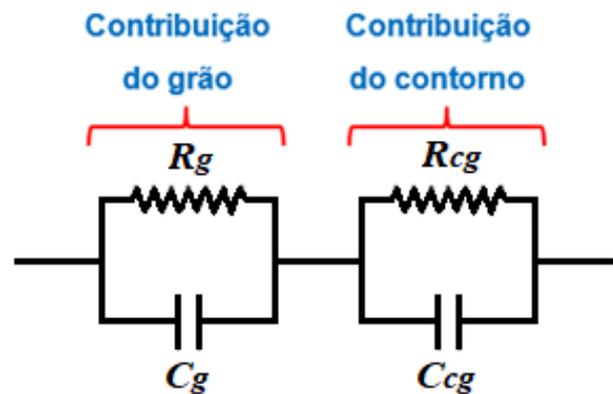


Figura 3.6 Circuito equivalente do BLM quando $\sigma_g \gg \sigma_{cg}$. Sendo R_g e C_g a resistência e capacitância associada ao grão, respectivamente. E R_{cg} e C_{cg} aquelas associadas ao contorno de grão.

A capacitância do grão e do contorno de grão pode ser determinada pelas seguintes expressões, respectivamente:

$$C_g = \varepsilon_0 \varepsilon_g \frac{A_g}{L_g} \quad (3.10)$$

$$C_{cg} = \varepsilon_0 \varepsilon_{cg} \frac{A_{cg}}{L_{cg}} \quad (3.11)$$

Sendo ε_g e ε_{cg} as constantes dielétricas do grão e do contorno de grão respectivamente e ε_0 a permissividade do vácuo. Geralmente em materiais com tamanhos de grão moderados se considera que a área do contorno de grão (A_{cg}) e a área do grão (A_g) é aproximadamente igual a área da amostra (A), i.e., $A_{cg} \sim A_g \sim A$ [82]. Em relação à espessura do grão (L_g), se assume também que

é igual à espessura da amostra (L). O termo L_{cg} é determinado pelo produto $N_{cg}d$ entre o número de contornos (N_{cg}) e a espessura do contorno de grão. Dessa maneira temos que as expressões [Equação 3.10](#) e [Equação 3.11](#) ficam conforme seguinte:

$$C_g = \varepsilon_0 \varepsilon_g \frac{A}{L} \quad (3.12)$$

$$C_{cg} = \varepsilon_0 \varepsilon_{cg} \frac{A}{N_{cg}d} \quad (3.13)$$

Por outro lado, assumindo que $\varepsilon_{cg} \sim \varepsilon_g$ e dividindo a [Equação 3.12](#) e [Equação 13](#) temos que:

$$\frac{C_g}{C_{gb}} = \frac{dN_{cg}}{L} \quad (3.14)$$

Ou ainda, se consideramos que L/N_{cg} corresponde à distância entre dois contornos de grão e por tanto é igual ao tamanho de grão (D) [82], a [Equação 3.14](#) pode ser reescrita como:

$$\frac{C_g}{C_{gb}} = \frac{d}{D} \quad (3.15)$$

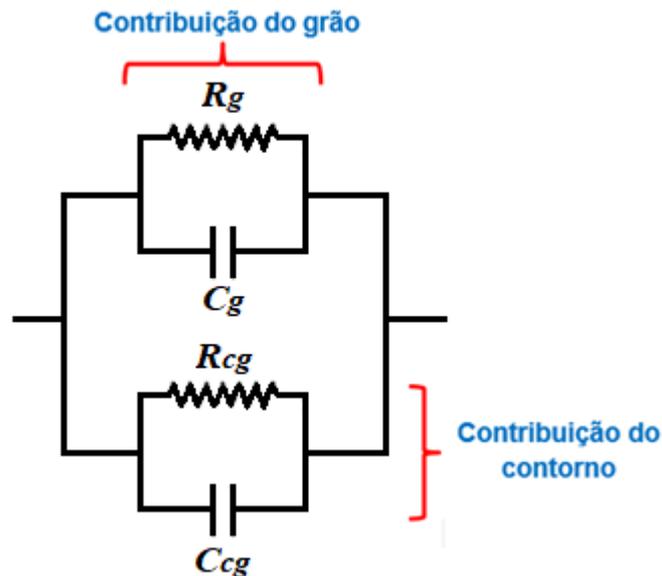
Para este caso do BLM, a fração volumétrica de contornos de grão pode ser calculada de acordo com:

$$x_{cg} = 3 \frac{d}{D} \quad (3.16)$$

Caso 2: $\sigma_g \ll \sigma_{cg}$. A condução ao longo dos contornos de grão é dominante. O diagrama de Nyquist, Z'' vs. Z' , associado à resposta elétrica destes materiais apresenta um só semicírculo, o qual impossibilita a análise individual das contribuições do grão e do contorno de grão à condutividade elétrica total do material. A condutividade total da amostra (σ_t) é expressa pela [Equação 3.17](#) e

o comportamento elétrico pode ser representado pelo circuito em paralelo conforme [Figura 3.7](#).

$$\sigma_t = \sigma_g + \frac{2}{3} x_{cg} \sigma_{cg} \quad (3.17)$$



[Figura 3.7](#) Circuito equivalente do BLM quando $\sigma_g \ll \sigma_{cg}$ também chamado de modelo em paralelo.

Caso 3. Existe um terceiro caso do BLM no qual se assume que os caminhos de condução 1 e 2 (ver [Figura 3.5](#)) podem ocorrer dentro de um mesmo material. A condutividade total é expressa pela [Equação 3.18](#) e representa o comportamento elétrico do material para qualquer razão de σ_g/σ_{cg} .

$$\sigma_t = \left(\sigma_g^{-1} + \frac{x_{cg} \sigma_{cg}^{-1}}{3} \right)^{-1} + \frac{2}{3} x_{cg} \sigma_{cg} \quad (3.18)$$

Existe uma exceção neste caso quando $\sigma_g \cong \sigma_{cg}$, pois a suposição da corrente fluir por dois caminhos diferentes não é sustentável [\[78\]](#).

Por outro lado, é importante mencionar que as capacitâncias nos circuitos equivalentes do BLM podem ser substituídas pelos elementos de fase constante,

CPE. Estes elementos são empregados para simular o comportamento de capacitância não ideal que exibem geralmente as contribuições do grão e do contorno de grão. Nesse sentido, os elementos CPE apresentam uma impedância (Z_{CPE}) e uma capacitância (C_{CPE}) associadas que podem ser calculadas de acordo com as seguintes equações [78]:

$$Z_{CPE} = [Y(j\omega)^n]^{-1} \quad (3.19)$$

$$C_{CPE} = (R^{\frac{1-n}{n}})(Y^{\frac{1}{n}}) \quad (3.20)$$

Sendo ω a frequência angular, e Y e n valores gerados pelo software Zview no fitting dos espectros de impedância. O termo n indica o grau de não idealidade da capacitância e varia entre 1 e 0 [46,78]. Quando o processo é puramente capacitivo (comportamento ideal), n é igual a 1 e $C_{CPE} \rightarrow Y$ de acordo com a Equação 3.20. Valores de n menores do que 1 indicam a presença de processos de difusão e no caso extremo de n igual a 0, o elemento de fase constante representa um comportamento puramente resistivo.

Por outra parte, o BLM também introduz o conceito de condutividade específica de contorno de grão (σ_{cg}^{sp}), a qual representa a condutividade real de um único contorno de grão e é independente de fatores microestruturais, i.e., variações do tamanho de grão [81,84]:

$$\sigma_{cg}^{sp} = \left(\frac{l}{R_{cg}A}\right)\left(\frac{d}{D}\right) \quad (3.21)$$

É interessante mencionar que o valor d correspondente à espessura do contorno de grão pode ser calculado pelo Brick Layer Model a partir das capacitâncias associadas ao grão e contorno de grão (ver Equação 3.15). Já o tamanho de grão D , pode ser determinado por microscopia eletrônica de varredura.

Comparando a [Equação 3.21](#) com aquela referente à condutividade macroscópica do contorno de grão (ver [Equação 3.8](#)) é possível estabelecer uma relação entre ambos termos conforme a seguinte expressão:

$$\sigma_{cg}^{mac} = \sigma_{cg}^{sp} \left(\frac{D}{d} \right) \quad (3.22)$$

Nesse sentido, da [Equação 3.22](#) é notado que a condutividade macroscópica do contorno de grão pode ser melhorada através do aumento da condutividade específica do contorno de grão, pelo incremento do tamanho de grão ou pela diminuição da espessura do contorno [\[85\]](#).

3.3.3.2 Módulo elétrico

Outro formalismo de impedância interessante para analisar as diferentes contribuições elétricas à condutividade do material é o módulo elétrico, M . O módulo está relacionado com a impedância (Z) de acordo com seguinte equação:

$$M = i\omega C_0 Z \quad (3.23)$$

Sendo C_0 a capacitância da célula vazia, a qual está relacionada com o fator geométrico da amostra e a permissividade do vácuo através da expressão $C_0 = \varepsilon_0 A/l$. Substituindo a [Equação 3.5](#) em [Equação 3.23](#), é notado que o módulo está composto por uma parte real (M') e imaginária (M''), as quais correspondem a $M' = \omega C_0 Z''$ e $M'' = i\omega C_0 Z'$, respectivamente.

O diagrama espectroscópico obtido da parte imaginária do módulo em função do logaritmo da frequência (M'' vs. $\log f$) é muito similar ao obtido da parte imaginária da impedância, Z'' vs. $\log f$ (ver [Figura 3.8](#)).

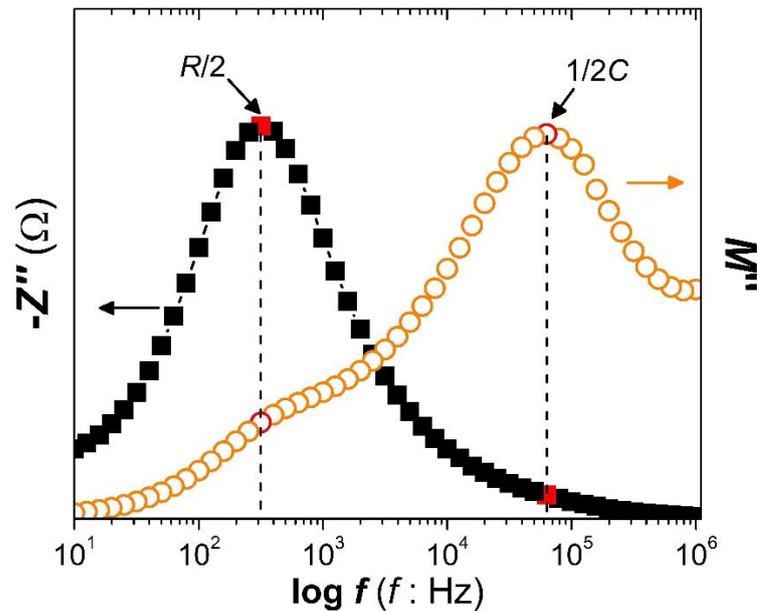


Figura 3.8 Exemplo de diagrama da parte imaginária da impedância (Z'') e do módulo elétrico (M'') em função do logaritmo da frequência.

Conforme apresentado na [Figura 3.8](#), em ambos os casos são obtidos picos de Debye, no entanto, é importante levar em conta que cada um desses gráficos enfatiza uma contribuição elétrica diferente dentro do material. De acordo com a [Equação 3.24](#), o gráfico $-Z''$ vs. $\log f$ está dominado pelas contribuições mais resistivas [79,86], já que a componente Z'' é diretamente proporcional à resistência. A contribuição mais resistiva corresponde geralmente à contribuição do contorno de grão.

$$Z'' = R \left(\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right) \quad (3.24)$$

Por outra parte, o formalismo do módulo elétrico enfatiza a contribuição de mais baixa capacitância (ver [Equação 3.25](#)), a qual usualmente corresponde à contribuição do grão. Dessa maneira, as contribuições relacionadas ao contorno de grão e à interface amostra-eletrodo não são geralmente observadas no gráfico M'' pois estas contribuições apresentam valores de capacitância associados altos.

$$M'' = \frac{C_0}{C} \left(\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right) \quad (3.25)$$

Conforme indicado na [Figura 3.8](#), outro interessante fato desses gráficos espectroscópicos é que o valor máximo no gráfico Z'' vs. $\log f$ (Z''_{max}) é igual a $R/2$ e no caso do gráfico M'' vs. $\log f$, o máximo valor (M''_{max}) corresponde a $1/2C$. Assim, a resistência do contorno de grão e a capacitância do grão podem ser calculadas a partir de Z''_{max} e M''_{max} , respectivamente. Devido a que cada pico nesses gráficos ocorre numa frequência determinada (frequência de relaxação), é também possível determinar a capacitância do contorno de grão e resistividade do grão a partir da [Equação 3.6](#).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

CONTROLE COMPOSICIONAL

Nessa seção são abordados os resultados da análise térmica e das caracterizações estrutural, microestrutural e elétrica das duas novas series composicionais propostas neste trabalho: $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ para $0,0 \leq y \leq 3,0$ e $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ para $0,0 \leq y \leq 1,0$.

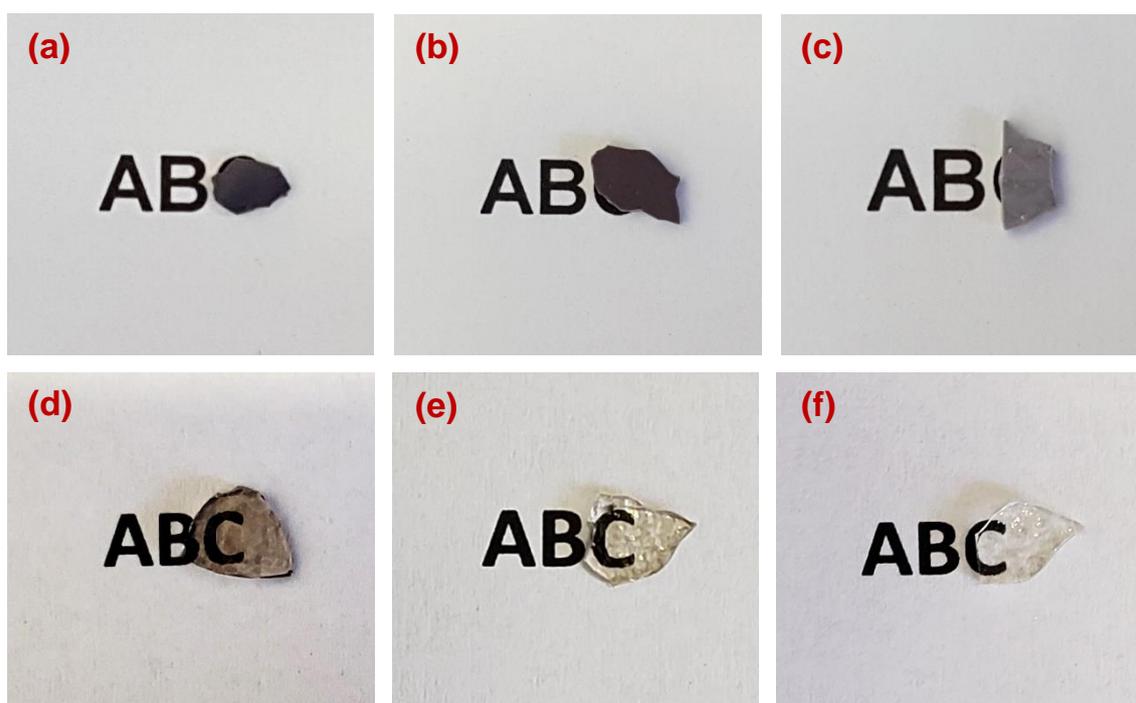
4.1 Sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$

Na [Tabela 4.1](#) são apresentadas as composições nominais de cada um dos vidros precursores obtidos da série $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NTSP). Cabe mencionar que a fim de facilitar a leitura do documento, têm-se denominado as composições como NTSP seguida de um número que indica o valor de y .

Tabela 4.1 Composição nominal (mol %) dos vidros precursores NTSP.

Amostra	y	Na ₂ O	TiO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅
		(mol %)			
NTSP00 (sem silício)	0,0	12,5	50,0	--	37,5
NTSP04	0,4	15,9	45,5	9,1	29,5
NTSP06	0,6	17,4	43,5	13,0	26,1
NTSP08	0,8	18,8	41,7	16,7	22,9
NTSP10	1,0	20,0	40,0	20,0	20,0
NTSP12	1,2	21,2	38,5	23,1	17,3
NTSP14	1,4	22,2	37,0	25,9	14,8
NTSP16	1,6	23,2	35,7	28,6	12,5
NTSP18	1,8	24,1	34,5	31,0	10,3
NTSP20	2,0	25,0	33,3	33,3	8,3
NTSP25	2,5	26,9	30,8	38,5	3,8
NTSP30	3,0	28,6	28,6	42,9	--

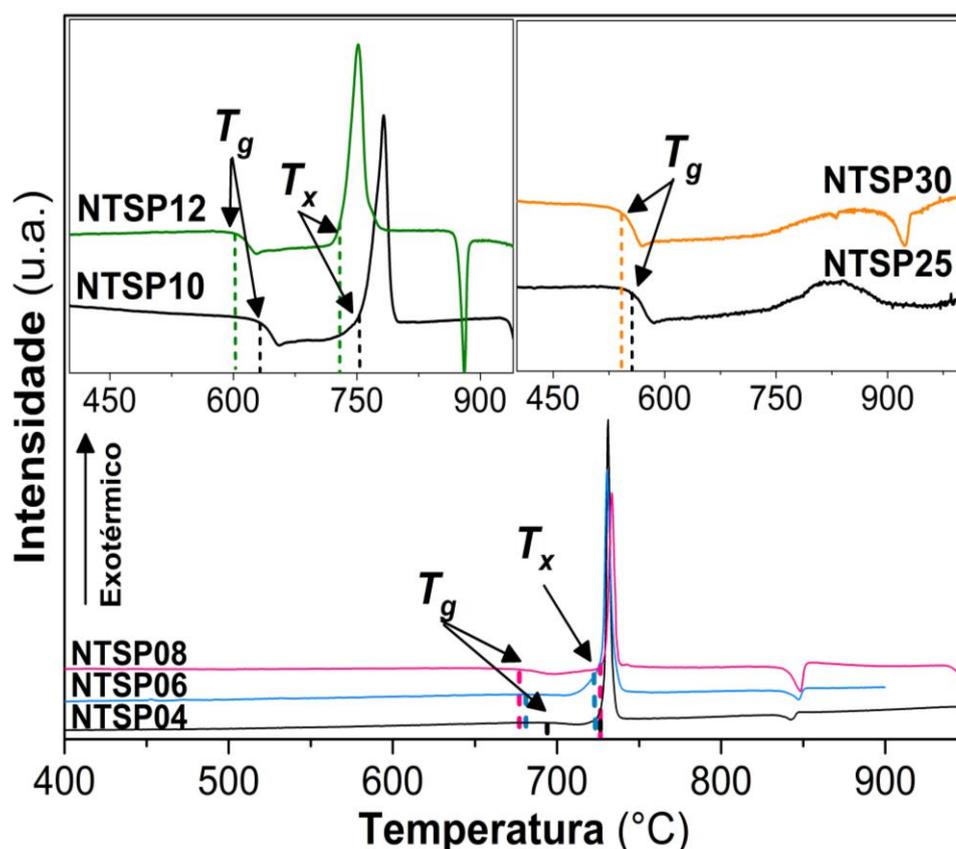
Em todos os casos foi possível a obtenção dos vidros precursores exceto para aquele sem silício de composição $y = 0,0$ (NTSP00), pois o material fundido devitrificou durante o resfriamento apesar das inúmeras tentativas de síntese. Todos os vidros NTSP de composição $0,4 \leq y \leq 1,8$ foram opacos e de cor roxa conforme mostrado na [Figura 4.1a-c](#). A cor roxa já foi evidenciada em vidros precursores de compostos NASICON que contêm titânio na sua composição e se explica pela presença de íons Ti^{3+} que resultam da redução do Ti^{4+} durante a obtenção do material vítreo [25,27]. Caso contrário, na faixa de composições $1,8 < y \leq 3,0$ foram obtidos vidros transparentes e com menor intensidade da cor (ver [Figura 4.1c-f](#)). A diminuição dessa intensidade pode ser consequência da concentração de titânio que diminui, conforme a quantidade y aumenta (ver [Tabela 4.1](#)), comportamento já reportado por Nieto-Muñoz et al. [25] em vidros $Na_2O-Al_2O_3-TiO_2-P_2O_5$.



[Figura 4.1](#) Fotografias dos vidros precursores de composição (a) NTSP06, (b) NTSP08, (c) NTSP10, (d) NTSP20, (e) NTSP25 e (f) NTSP30.

4.1.1 Calorimetria diferencial de varredura

Termogramas obtidos dos vidros precursores NTSP deixam em evidencia a presença de dois eventos térmicos em todos os casos conforme mostrado na [Figura 4.2a](#). O primeiro evento é do tipo endotérmico e está associado à temperatura de transição vítrea (T_g) enquanto o segundo, correspondente à cristalização do vidro, nota-se através da formação do pico na direção exotérmica. A temperatura de cristalização (T_x) foi determinada no início do pico de cristalização como indicado na [Figura 4.2a](#). Dos termogramas é interessante também notar que a intensidade do pico de cristalização diminui com o incremento de y , sendo baixa para a composição NTSP25 e pouco notório na amostra NTSP30 sem fósforo. Na [Tabela 4.2](#) se encontram sumarizadas as temperaturas T_g e T_x de todos os vidros precursores.



[Figura 4.2](#) Termogramas DSC dos vidros precursores NTSP obtidos na taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Tabela 4.2 Temperaturas características dos vidros precursores da série $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. T_g : temperatura de transição vítrea, T_x : temperatura de cristalização determinada no início do pico de cristalização.

Amostra	Y	T_g (°C) (± 2 °C)	T_x (°C) (± 2 °C)
NTSP00	0,0	-- *	--*
NTSP04	0,4	694	729
NTSP06	0,6	681	727
NTSP08	0,8	677	729
NTSP10	1,0	635	758
NTSP12	1,2	605	733
NTSP14	1,4	579	660
NTSP16	1,6	557	644
NTSP18	1,8	552	654
NTSP20	2,0	559	700
NTSP25	2,5	556	--
NTSP30	3,0	542	--

*Devitrificou durante o resfriamento.

Os termogramas da [Figura 4.2](#) também mostram em todos os casos, a presença de um terceiro pico na direção endotérmica após o pico de cristalização, o qual não pode ser associado à temperatura de fusão (T_m) já que, de acordo com as condições experimentais, o processo de fusão ocorreu em temperaturas entre 1450 e 1500 °C. Durante os nossos experimentos, se evidenciou que amostras vítreas tratadas termicamente em temperaturas próximas desse terceiro pico apresentavam tendência à adesão no cadinho empregado. Picos endotérmicos similares foram também observados em termogramas DSC de vidros de composição $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{--CaO}\cdot\text{SiO}_2$ [87] e $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ [88]. Os autores explicaram que o início deste pico endotérmico corresponde à temperatura *solidus* do diagrama de fases, ou seja, está associado ao início da fusão no qual aparece o primeiro líquido da fase cristalina.

Conforme mencionado anteriormente, a síntese do vidro precursor sem silício (NTSP00) não foi possível, provavelmente pela alta porcentagem de óxido de titânio (ver [Tabela 4.1](#)), o qual não é um bom formador de vidro. Nesse sentido, as temperaturas características (T_g e T_x) não foram determinadas já que o material devitrificou durante o processo de resfriamento (splat-cooling). No entanto, medidas de condutividade e difração de raios X foram realizadas na amostra NTSP00 cristalizada, a fim de analisar e discutir o efeito da adição de silício nas vitrocerâmicas da série $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$.

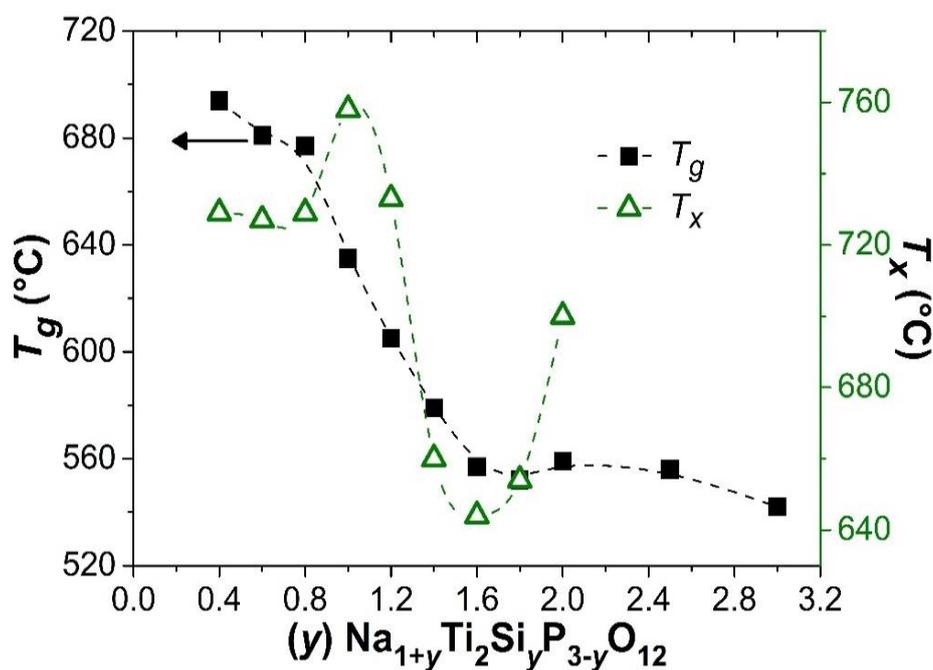


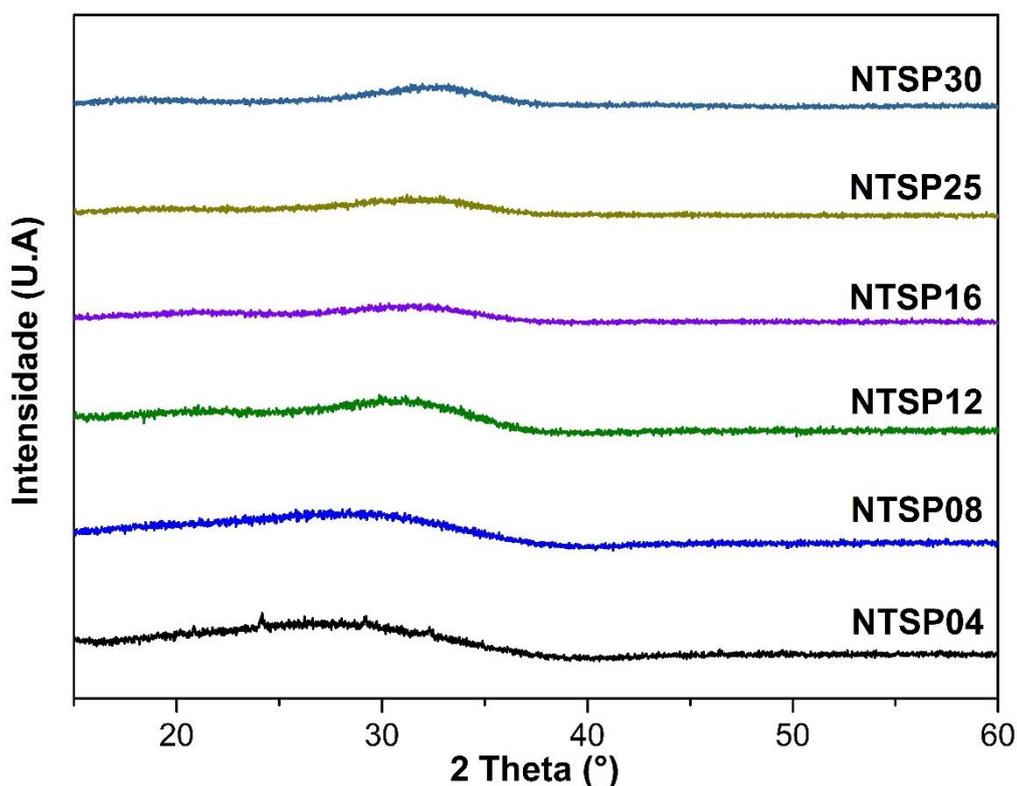
Figura 4.3 Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) e cristalização (T_x) em função do conteúdo de sílica (y). As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

A [Figura 4.3](#) mostra a influência do conteúdo de sílica nas temperaturas características dos vidros precursores NTSP. Nota-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) diminui conforme o fósforo é parcialmente substituído pelo silício. É importante mencionar que a adição de silício envolve por sua vez a inclusão de sódio no sistema NTSP conforme mostrado na [Tabela 4.1](#). Dessa maneira, a diminuição da T_g pode ser atribuída ao aumento de oxigênios não-ponteantes da rede vítrea que resulta da adição do óxido modificador Na_2O .

Quanto à temperatura de cristalização (T_x), nenhuma mudança foi visível para composições com $y \leq 0,8$. Para composições acima deste valor foi evidenciado um aumento no valor de T_x seguido de uma contínua diminuição até a composição com $y = 1,6$, na qual se atingiu o mínimo valor de T_x . O comportamento evidenciado ao redor de $y = 1,0$, pode ser explicado pela aparição e/ou formação de diferentes fases cristalinas nas vitrocerâmicas, fato que será discutido na caracterização estrutural na [Seção 4.1.2](#).

4.1.2 Difração de raios X

Na [Figura 4.4](#) são apresentados os difratogramas de raios X de alguns dos vidros precursores do sistema NTSP.

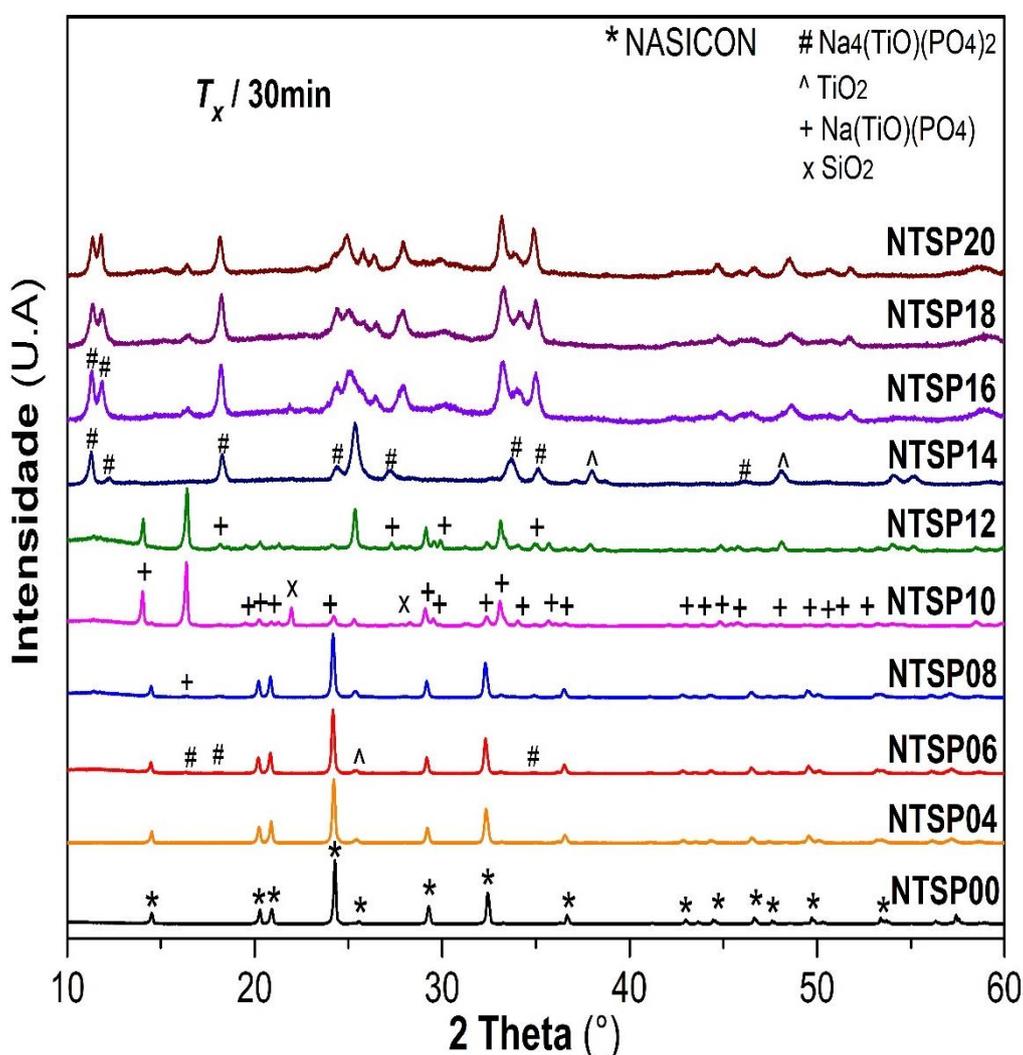


[Figura 4.4](#) Difratogramas de raios X de alguns vidros precursores do sistema NTSP.

Resultados similares ao mostrados nessa [Figura 4.4](#) foram obtidos para as outras composições intermediárias de vidros. A formação de um halo amorfo

característico é evidenciada na faixa de $15^\circ < 2\theta < 40^\circ$, o qual se desloca para ângulos maiores conforme a quantidade de silício aumenta no sistema. Note-se que não há presença de picos de difração que indiquem a formação de fases cristalinas. Neste sentido, pode-se confirmar que foi possível a vitrificação de todas as composições NTSP contendo silício através do método de *splat-cooling*.

A [Figura 4.5](#) apresenta os difratogramas de raios X das vitrocerâmicas obtidas após a cristalização dos vidros precursores na correspondente T_x (ver [Tabela 4.2](#)) durante 30 min.



[Figura 4.5](#) Difratogramas de raios X das amostras vitrocerâmicas NTSP obtidas após o tratamento térmico do vidro precursor na respectiva T_x ([Tabela 4.2](#)) durante 30 min.

Os resultados de raios X indicam que os tratamentos térmicos nas composições vítreas com $y \leq 0,8$ levaram à formação de fase NASICON (ICSD 1530649) como fase cristalina majoritária. No entanto, o difratograma da amostra NTSP06 mostra alguns picos das fases secundárias $\text{Na}_4(\text{TiO})(\text{PO}_4)_2$ (ICSD 74566) e TiO_2 (ICSD 9009086), indicando que o limite de solução sólida foi atingido na composição $y = 0,4$. A formação dessas fases secundárias também sugere que os vidros precursores de composição $y \geq 0,6$ não são estequiométricos, ou seja, a composição química da fase cristalizada é diferente daquela do vidro precursor. A amostra NTSP08 exibe as mesmas fases cristalinas que aquelas da amostra NTSP06 junto com uma pequena quantidade da fase $\text{Na}(\text{TiO})(\text{PO}_4)$ (ICSD 1535856).

Nos difratogramas de vitrocerâmicas contendo $y \geq 1,4$ se observa um halo amorfo ao redor de $2\theta = 25^\circ$, o qual indica que na amostra ainda existe fase vítrea residual após os tratamentos térmicos de cristalização em T_x durante 30 min. Tratamentos térmicos em T_x em tempos maiores que 30 min também foram realizados nesses materiais com $y \geq 1,4$. Conforme mostrado na [Figura 4.6](#), os difratogramas de raios X mostram que o aumento do tempo de cristalização não levou à cristalização total do material. A indexação e o refinamento Rietveld dos difratogramas das vitrocerâmicas com $y \geq 1,4$ também confirmaram que a fase NASICON não estaria mais cristalizando para composições com $y > 1,4$. Por outro lado, pode-se dizer que a cristalização dos vidros com a mais alta porcentagem de silício (NTSP25 e NTSP30) não foi possível, já que no termograma de DSC ([Figura 4.2](#)) não se evidenciou nenhum pico de cristalização.

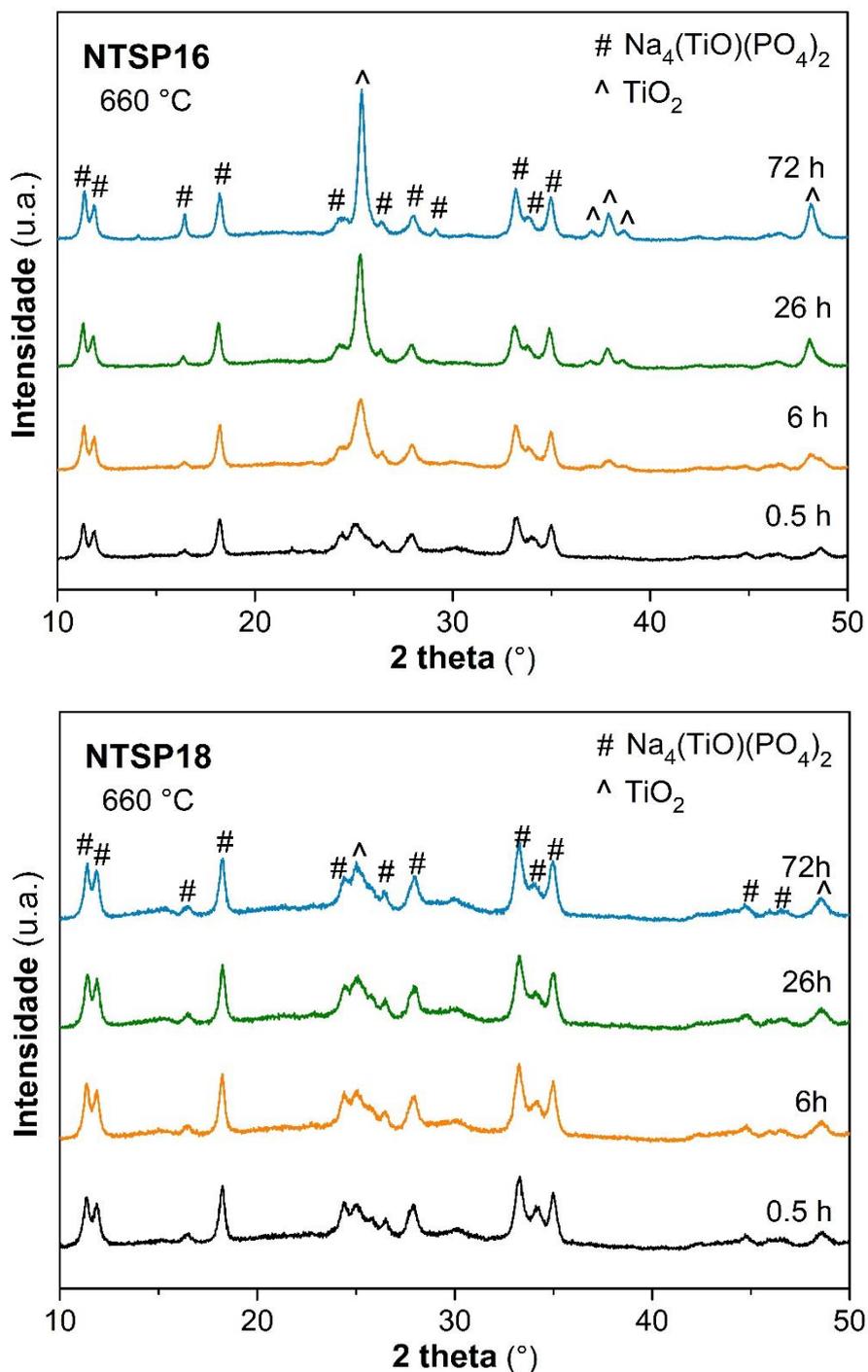


Figura 4.6 Difratoogramas de raios X das vitrocerâmicas NTSP16 e NTSP18 obtidas em 660 °C durante diferentes tempos de cristalização.

Já que a quantidade da fase $\text{Na}(\text{TiO})(\text{PO}_4)$ adquiriu importância com o aumento do conteúdo de silício, incluindo efeitos significativos na condutividade iônica do material conforme será discutido na [Seção 4.1.4](#), foi necessário

quantificar a porcentagem de fases cristalinas nas vitrocerâmicas NTSP através do método Rietveld (ver [Seção 3.3.1.1](#)). Na [Figura 4.7](#) são apresentados os refinamentos Rietveld das vitrocerâmicas NTSP08 e NTSP10 como os representativos da série $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. Os resultados das porcentagens das fases cristalinas e a variação dos parâmetros de rede (a e c) da estrutura NASICON são mostrados na [Figura 4.8](#).

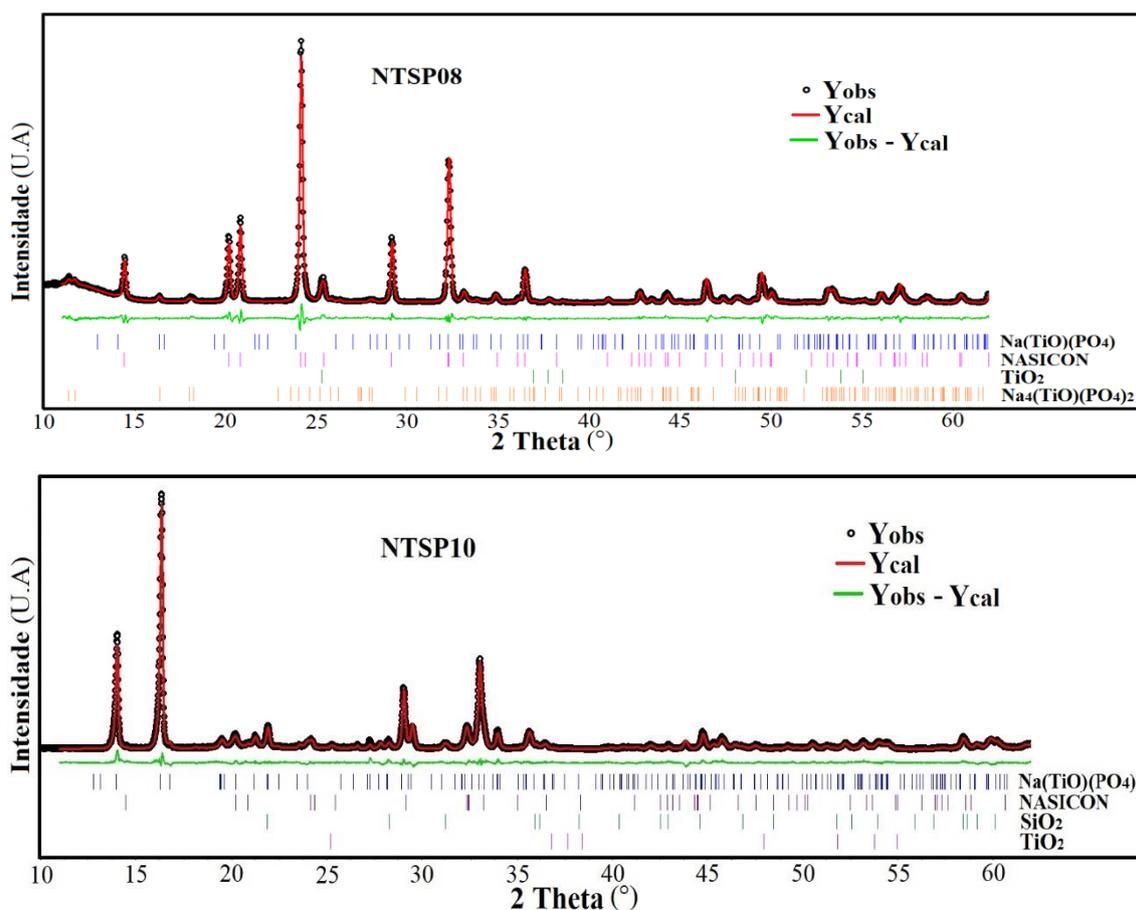


Figura 4.7 Refinamento Rietveld do difratograma de raios X das vitrocerâmicas NTSP08 (acima) e NTSP10 (abaixo). As posições dos picos de Bragg de cada uma das fases cristalinas estão indicadas pelas linhas verticais na parte inferior de cada figura. Y_{obs} : Intensidade experimental, Y_{cal} : Intensidade calculada.

Conforme [Figura 4.8a](#), pode-se observar que a quantidade da fase NASICON na série NTSP diminui com a adição de silício, chegando até 5,5 wt. % e 2,4 wt. % nas amostras com $y = 1,0$ e $1,2$, respectivamente. Dessa forma, nota-se que a fase cristalina $\text{Na}(\text{TiO})(\text{PO}_4)$ (NTPO) passa a ser a fase majoritária

nas amostras NTSP10 e NTSP12. A aparição dessa nova fase está associada ao aumento repentino da temperatura de cristalização (T_x), conforme ilustrado na [Figura 4.3](#) para a composição $y = 1,0$, já que pode-se esperar um valor diferente de T_x para a formação dessa fase não-NASICON.

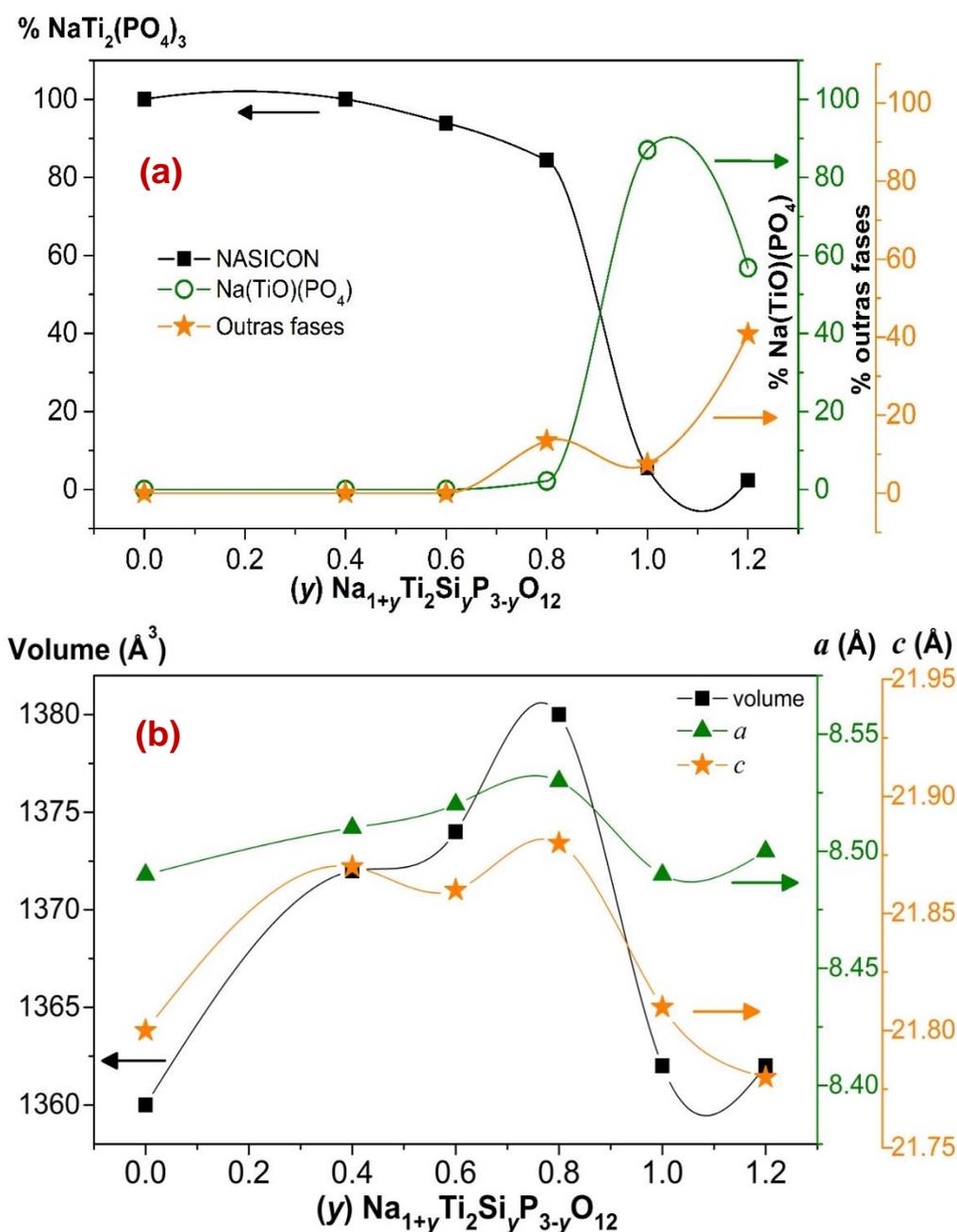


Figura 4.8 (a) Quantidade (wt. %) de fases cristalinas, e (b) evolução dos parâmetros de rede da estrutura NASICON na série $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. As linhas são guias para os olhos. A incerteza dos valores experimentais é menor do que o tamanho do respectivo símbolo.

A fase NTPO pertence à família titanil-fosfato: $M(\text{TiO})(\text{PO}_4)$, onde o íon M pode ser K, Na, Rb, Tl, Ag ou NH_4 [89]. A estrutura cristalina destes materiais é muito similar à estrutura NASICON, uma vez que, em ambos os casos, a estrutura é composta por octaedros TiO_6 que compartilham vértices com tetraedros PO_4 . No entanto, uma das diferenças com a estrutura NASICON é a assimetria exibida pelos octaedros TiO_6 na família $M(\text{TiO})(\text{PO}_4)$. Conforme demonstrado pelo Tordjman et al. [90], as distâncias entre os íons titânio e oxigênio pode ser diferente para cada octaedro TiO_6 , ou seja, algumas podem ser mais curtas do que outras, o que causa uma distorção no eixo-c da célula unitária. As propriedades óticas não lineares e a condutividade iônica unidimensional que exibem estes materiais são em parte consequência dessa distorção estrutural [91,92].

Por outro lado, a Figura 4.8b mostra a evolução dos parâmetros de rede da estrutura NASICON conforme aumenta a quantidade de silício no $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. A partir do evidente incremento tanto no parâmetro a quanto no c (Tabela 4.16), se confirma a inclusão do silício no lugar do fósforo na estrutura cristalina NASICON das vitrocerâmicas de composição $y \leq 0,8$. Este aumento nos parâmetros de rede, o qual gera por sua vez a expansão da célula unitária, pode ser explicado pelo maior raio iônico do Si^{4+} (0,26 Å) quando comparado com o tamanho do íon P^{5+} (0,17Å) [93]. Estes resultados estão em bom acordo com outros estudos similares em que o fósforo foi substituído pelo silício em materiais NASICON de diferente composição química [94]. Estudos como o realizado por Shimazu et al. [95], que sintetizaram cerâmicas NASICON $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ via reação em estado sólido, mostram que a inclusão de silício aumenta os parâmetros de rede e o volume da célula unitária pois os novos tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ formados são maiores quando comparados com os tetraedros de fósforo $[\text{PO}_4]^{3-}$. Yadav et al. [96] também reportaram o incremento na célula unitária NASICON como consequência da substituição $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ em amostras com a mesma composição que aquelas estudadas por Shimazu et. al, com a diferença que Yadav e colaboradores empregaram o método sol-gel para a síntese destes compostos.

A contração da célula unitária NASICON em vitrocerâmicas de composição $y \geq 1,0$ (Figura 4.8b) é atribuída à formação da fase cristalina $\text{Na}(\text{TiO})(\text{PO}_4)$. Nesse sentido, os átomos de silício adicionados estariam substituindo preferencialmente os fósforos na estrutura $\text{Na}(\text{TiO})(\text{PO}_4)$ e não na estrutura NASICON.

Tabela 4.3 Parâmetros de rede da estrutura NASICON e o fator R_{wp} provenientes do refinamento Rietveld das vitrocerâmicas NTSP obtidas pelo tratamento térmico em T_x (Tabela 4.2) durante 30 min. O erro matemático da última casa é indicado pelo número entre parêntese.

Amostra	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{wp} (%)
NTSP00	8,4870(3)	21,7965(9)	1359,6(1)	21,20
NTSP04	8,5131(2)	21,8501(7)	1371,4(1)	14,30
NTSP06	8,5174(3)	21,8647(9)	1373,7(1)	9,08
NTSP08	8,5321(4)	21,8844(9)	1379,7(2)	10,64
NTSP10	8,4907(9)	21,8138(9)	1361,9(9)	10,91
NTSP12	8,4981(3)	21,7826(9)	1362,2(9)	10,31

Para uma discussão mais aprofundada sobre a microestrutura das vitrocerâmicas, Seção 4.1.3 a seguir, deve ser notado que não foram observados picos de sílica cristalina nos difratogramas das vitrocerâmicas NTSP (Figura 4.5). A única exceção ocorreu na amostra NTSP10, pois no refinamento Rietveld (Figura 4.7) se evidenciou alguns pequenos picos que foram associados a SiO_2 .

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 4.9 são mostradas as micrografias das vitrocerâmicas NTSP desde a composição $y = 0,4$ (NTSP04) até $y = 1,8$ (NTSP18).

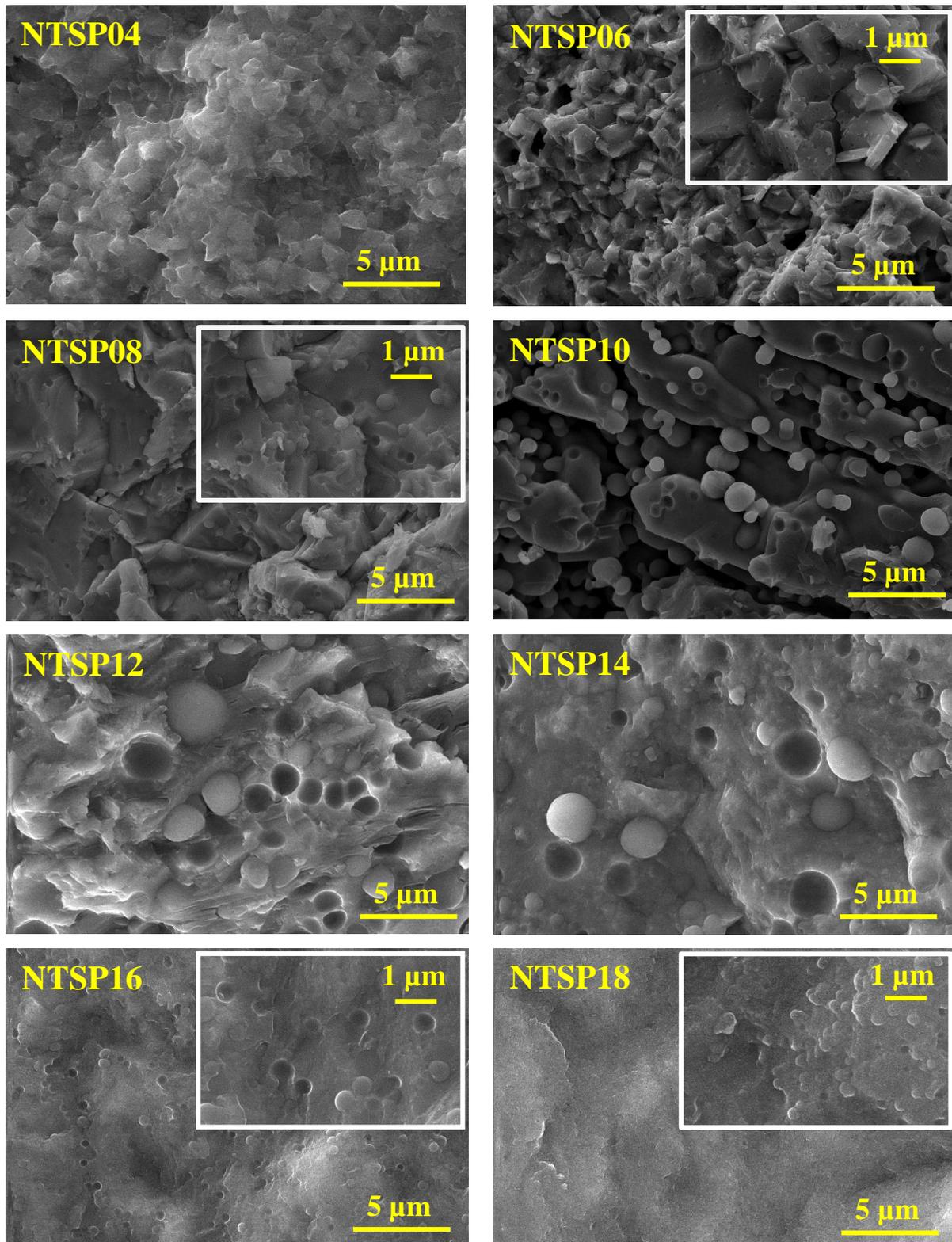


Figura 4.9 Microestrutura da superfície fraturada de vitrocerâmicas NTSP obtidas pelo tratamento térmico em T_x (Tabela 4.2) durante 30 min.

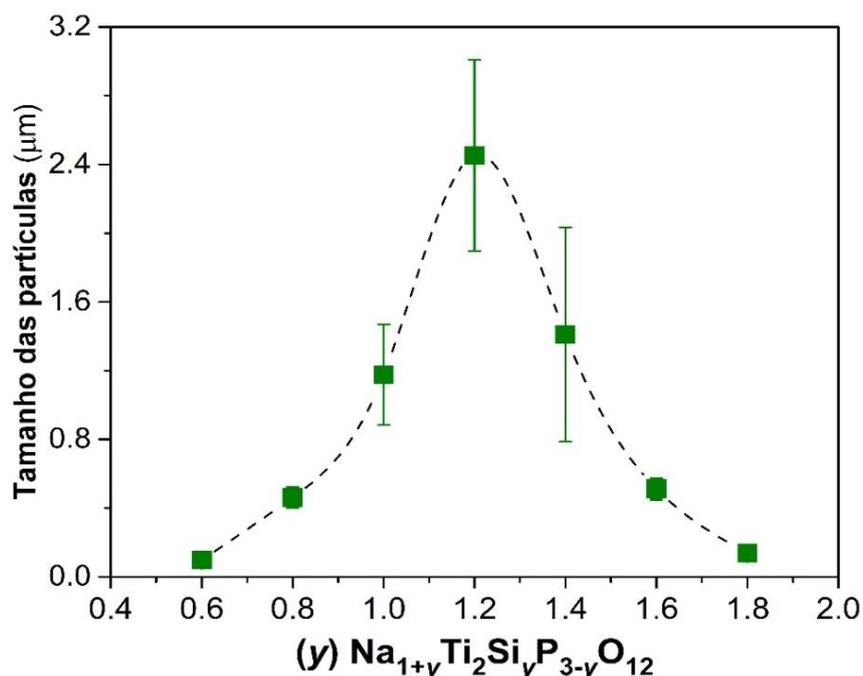


Figura 4.10 Tamanho médio das partículas esféricas em função da quantidade de sílica adicionada (y) nas vitrocerâmicas NTSP.

Em geral, se evidenciam microestruturas com grãos de baixa definição. As micrografias também revelam a presença de partículas esféricas (exceto na composição NTSP04), as quais variam de tamanho conforme aumenta a quantidade de silício no material (ver [Figura 4.10](#)), e apresentam um valor máximo na amostra NTSP12.

A fim de identificar os elementos presentes tanto nas partículas esféricas quanto na matriz, foi empregada a técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) nas vitrocerâmicas NTSP08 e NTSP10. Os resultados obtidos são mostrados na [Figura 4.11a-d](#). Da análise EDS se evidencia a presença dos mesmos elementos na matriz e nas partículas esféricas, desde que em ambos os casos aparecem picos associados aos elementos Ti, P, O, Na e Si. No entanto, se observa que a proporção ou quantidade difere para cada elemento. Neste sentido, se estima que as partículas possuem uma maior quantidade de sílica e oxigênio quando comparadas com a matriz nas quais se encontram dispersas.

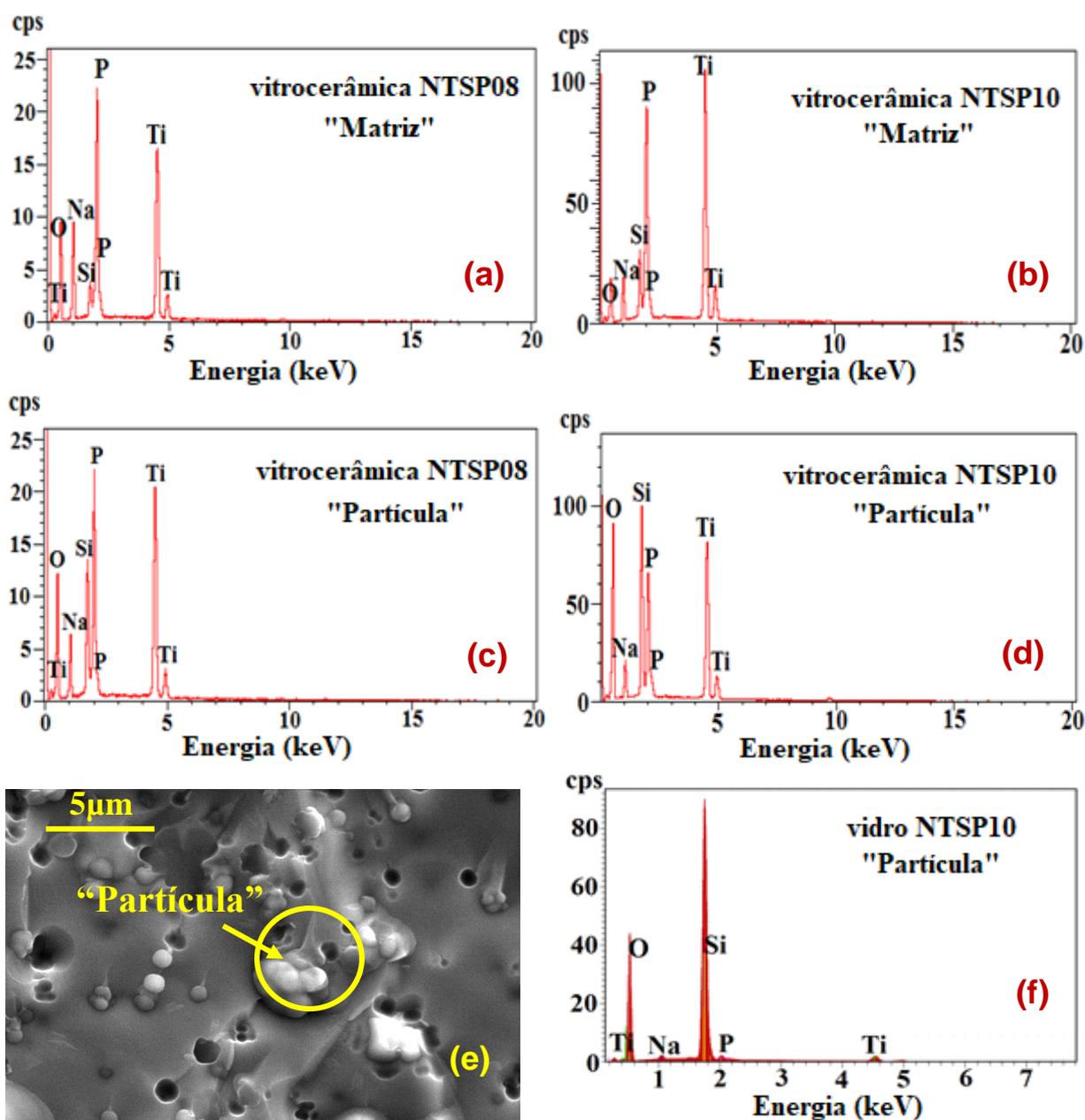


Figura 4.11 Resultados da análise EDS para (a, b) matriz e (c, d) partícula das vitrocerâmicas NTSP08 e NTSP10. (e) Micrografia e (f) análise EDS de uma partícula presente no vidro precursor NTSP10.

Para verificar a origem das partículas presentes nas vitrocerâmicas, foram também realizadas micrografias no vidro precursor da composição NTSP10 (Figura 4.11e-f). Conforme se evidencia na Figura 4.11e, a amostra NTSP10 também contém essas partículas esféricas antes da aplicação de qualquer tratamento térmico e estão compostas de sílica e oxigênio de acordo com a

análise EDS (Figura 4.11f). Nesse sentido e desde que nos difratogramas de raios X tanto nas vitrocerâmicas quanto nos vidros precursores NTSP (Figura 4.4 e Figura 4.5) não se observaram picos associados a SiO_2 cristalina, pode-se deduzir que a natureza da sílica nas partículas é não cristalina. Destes resultados, também se deduz que as partículas de sílica vítrea foram formadas na síntese do material precursor, durante o resfriamento do líquido fundido. Este tipo de microestrutura foi também reportado por Oliveira et. al [97] em vidros contendo SiO_2 e P_2O_5 . Os autores sugerem que as partículas de sílica vítrea são formadas durante o processo de formação de vidro uma vez que a contínua diminuição da temperatura, conforme o líquido é resfriado, aumenta a viscosidade da sílica, impedindo a sua difusão no material líquido. Este fato é relevante na presente pesquisa, já que sugere que parte da sílica adicionada não substituiu o fósforo nas vitrocerâmicas NTSP.

Por outra parte, o aumento do tamanho das partículas (Figura 4.10) é atribuído à alta tendência à separação de fase líquido-líquido quando os vidros precursores apresentam quantidade de P_2O_5 maior ou similar à aquela do SiO_2 , ou seja, ao redor da composição $y = 1,2$ (ver Tabela 4.1). No entanto, quando o conteúdo de SiO_2 excede o do óxido P_2O_5 ($y \geq 1,6$), o vidro se comporta como um vidro silicato e dessa forma, diminui a tendência à separação de fase líquida-líquida.

4.1.4 Espectroscopia de Impedância Complexa

Na Figura 4.12a são apresentados os diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') das diferentes vitrocerâmicas NTSP coletados em 50 °C. Só os resultados das amostras de composição $y = 0,4$ (NTSP04) até $y = 1,2$ (NTSP12) são apresentados já que os tratamentos térmicos realizados nas amostras com mais alto conteúdo de sílica ($y \geq 1,4$) não levaram a sua cristalização total, conforme os difratogramas na Figura 4.5. Por essa razão, essas amostras não tiveram o seu comportamento elétrico analisado.

Os gráficos $-Z''$ vs. Z' na Figura 4.12a mostram duas respostas diferentes em todas as amostras. A primeira resposta corresponde ao semicírculo formado

na região de altas e médias frequências, o qual está associado à resposta intrínseca do material. O segundo fenômeno corresponde à linha inclinada na região de baixas frequências, que representa o bloqueio de íons na interface amostra-eletrodo. Cabe mencionar que essa linha é uma resposta característica dos condutores iônicos. Conforme se observa nos gráficos de impedância complexa, as respostas do grão e contorno de grão não podem ser identificadas individualmente pois somente há presença de um semicírculo. Todos os digramas de Nyquist coletados na faixa de temperaturas desde 50 até 300 °C exibem um perfil similar àqueles apresentados na [Figura 4.12a](#).

Por outra parte, deve se mencionar que a parte real (Z') e imaginária (Z'') da impedância foram divididas pelo fator geométrico da respectiva amostra (l/A , l sendo a espessura e A , a área da amostra em contato com os eletrodos de ouro). Dessa forma, a resistividade total das amostras pode ser lida pela interseção do semicírculo com o eixo x na região de baixa frequência. Nesse sentido, pode se evidenciar que o aumento da concentração de sílica no sistema NTSP promove a diminuição da resistividade total das amostras até a composição $y = 1,0$ (NTSP10). No entanto, para a composição NTSP12 claramente se observa um aumento no valor da resistividade.

A condutividade total (σ_t) das vitrocerâmicas NTSP foi calculada pelo inverso da resistência total empregando a [Equação 3.7](#). Na [Figura 4.12b](#) é apresentada a variação de σ_t em função da temperatura ($1000/T$). A energia de ativação para a condução iônica (E_a) e o fator pré-exponencial (σ_0) foram determinadas pela linearização dos dados experimentais e assumindo um comportamento tipo Arrhenius do material de acordo com a [Equação 2.1](#). Os valores de E_a e σ_0 , assim como a condutividade total a 300 °C ($\sigma_{t-300^\circ C}$), se encontram resumidos na [Tabela 4.4](#).

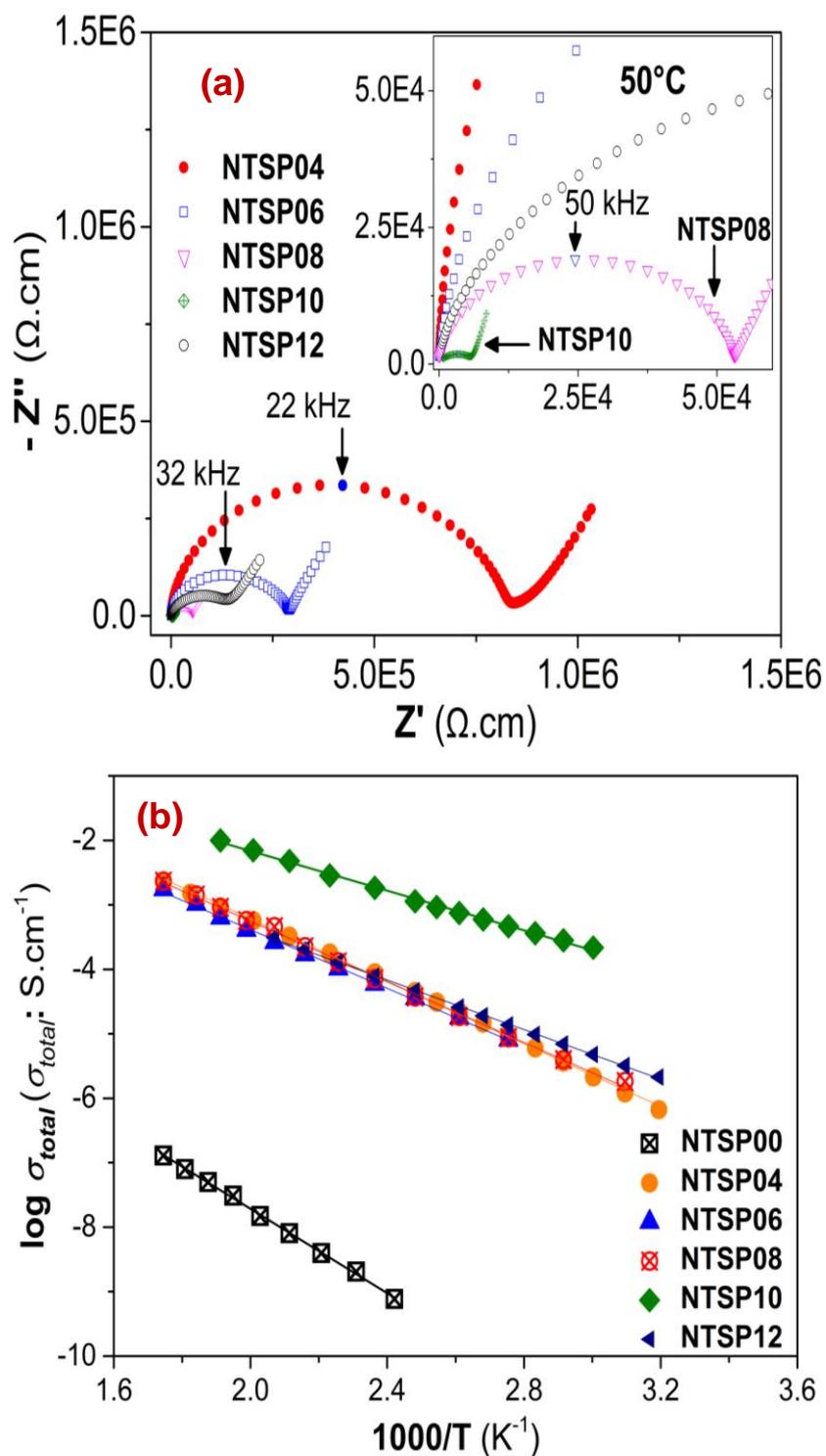


Figura 4.12 (a) Diagrama de Nyquist a 50°C e (b) gráfico de Arrhenius das vitrocerâmicas NTSP. As linhas em (b) representam a regressão linear dos dados experimentais.

Tabela 4.4 Energia de ativação (E_a), condutividade total em 300 °C ($\sigma_{t-300^\circ C}$) e logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \sigma_0$) das vitrocerâmicas NTSP obtidas pelo tratamento térmico em T_x (Tabela 4.2) durante 30 min. O erro matemático da última casa é indicado pelo número entre parêntese.

Amostra	E_a (eV)	$\sigma_{t-300^\circ C}$ (S.cm ⁻¹)	$\log \sigma_0$ (σ_0 : S.cm ⁻¹)
NTSP00	0,648(7)	$1,3 \times 10^{-7}$	-1,17(8)
NTSP04	0,481(4)	$2,6 \times 10^{-3}$	1,63(5)
NTSP06	0,466(6)	$2,3 \times 10^{-3}$	1,44(7)
NTSP08	0,450(6)	$1,7 \times 10^{-3}$	1,16(4)
NTSP10	0,305(4)	$1,7 \times 10^{-2}$	0,91(6)
NTSP12	0,381(4)	$4,3 \times 10^{-3}$	0,45(3)

Conforme resultados mostrados na Tabela 4.4, observa-se que a inclusão de silício promove uma diminuição considerável da energia de ativação quando comparado com a amostra NTSP00 ($y = 0,0$, sem silício). Além disso, também se evidencia que os valores do logaritmo do termo pré-exponencial da Equação de Arrhenius, exceto para a amostra NTSP00, estão em bom acordo com aqueles valores reportados na literatura para vitrocerâmicas NASICON condutoras por íon lítio e por íon sódio [27,29]. A Tabela 4.4 também deixa em evidência que um incremento na condutividade iônica total de até quatro ordens de grandeza é atingido nas amostras com fase majoritária NASICON da série NTSP ($y \leq 0,8$).

Desde que a fase NASICON é a fase cristalina majoritária nas amostras de composição $y \leq 0,8$, o aumento na condutividade total nessa faixa de composições é atribuído não somente ao incremento na concentração dos íons sódio mas também à expansão da célula unitária NASICON causada pela introdução dos cátions Si^{4+} de maior tamanho que os cátions P^{5+} , conforme discutido na Seção 4.1.2. Este incremento no volume, estaria possivelmente permitindo que os íons sódio se desloquem mais facilmente pela estrutura cristalina NASICON, o que se reflete na diminuição da energia de ativação.

É interessante também notar que a presença de partículas de SiO_2 vítrea (cujo tamanho aumenta com a adição de Si^{4+} , ver [Seção 4.1.3](#)) aparentemente não afetou negativamente o comportamento elétrico das vitrocerâmicas, já que a condutividade total aumenta com a adição de silício (y). No entanto, pode-se sugerir que existe a possibilidade de que as condutividades atingidas nas vitrocerâmicas poderiam ter sido maiores se a sílica presente nas partículas tivesse entrado na estrutura cristalina e substituído o íon fosforo.

Por outro lado, a alta condutividade iônica das amostras NTSP10 e NTSP12 foi um resultado inesperado, em vista da formação da fase $\text{Na}(\text{TiO})(\text{PO}_4)$ como fase majoritária no lugar da fase cristalina NASICON. Conforme mostrado na [Figura 4.13](#) e [Tabela 4.4](#), a condutividade iônica da vitrocerâmica NTSP10 foi de uma ordem de magnitude maior que aquelas amostras que apresentaram fase NASICON majoritária ($y \leq 0,8$).

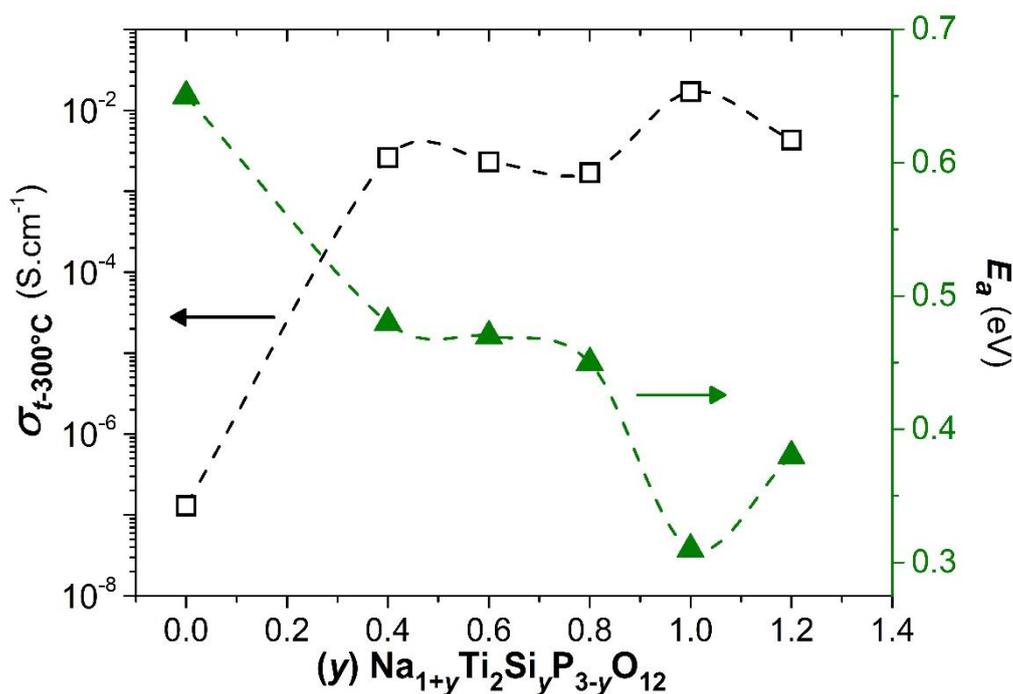


Figura 4.13 Variação da condutividade total em 300 °C ($\sigma_{t-300^\circ\text{C}}$) e da energia de ativação (E_a) em função do conteúdo de sílica (y) nas vitrocerâmicas NTSP. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

Na revisão bibliográfica do presente documento não foram encontrados estudos relacionados à condutividade iônica da fase pura $\text{Na}(\text{TiO})\text{PO}_4$, possivelmente porque este composto não exibe as altas condutividades do composto análogo $\text{K}(\text{TiO})\text{PO}_4$ (KTP), o qual contém potássio no lugar do sódio. De fato, a maioria dos estudos que se relacionam com a caracterização elétrica do $\text{Na}(\text{TiO})\text{PO}_4$ consistem na síntese do sistema KTP e a subsequente substituição do potássio pelo íon sódio dando lugar à formação do sistema $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x(\text{TiO})(\text{PO}_4)$ (KNTP) [89,98,99]. Embora a estrutura cristalina do material KTP esteja composta por octaedros TiO_6 e tetraedros PO_4 , pelo qual é similar à estrutura NASICON, sua condutividade iônica é anisotrópica, devido à assimetria dos octaedros TiO_6 e, portanto, é quase-unidimensional ao longo do eixo *c*. Alguns autores reportam condutividades entre 10^{-6} e 10^{-8} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente para o sistema KTP [92,98].

Estudos como os realizados por Glumov et al. [98] e Loiacono et al. [99], mostram que condutividade total do sistema KTP diminui como consequência da inclusão do sódio. Os autores concordam em que a substituição dos íons potássio pelos íons sódios resulta na contração da célula unitária do KTP devido ao menor radio iônico do Na^+ (1,16 Å) quando comparado com o do K^+ (1,51 Å) [93,100]. De acordo com Glumov et al., a diminuição do volume dificulta o movimento dos portadores de carga, e, portanto, causa um aumento na energia de ativação de 0,34 eV do KTP para 0,48 eV do KNTP com a inclusão do sódio. Outros autores como Dahaouid et al. [89] reportaram os mesmos resultados que os observados por Glumov et. al. Nesse sentido, e com base nos resultados apresentados na Tabela 4.4 e Figura 4.13, a baixa energia de ativação e alta condutividade iônica da amostra NTSP10 a 300°C ($1,7 \times 10^{-2}$ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em temperatura ambiente ($1,0 \times 10^{-4}$ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) não são consistentes com os resultados reportados por Loiacono et. al e Glumov et. al. Uma possível explicação para a alta condutividade iônica exibida pela vitrocerâmica NTSP10 é que parte da sílica adicionada substituiu os íons fósforos na estrutura do $\text{Na}(\text{TiO})(\text{PO}_4)$, e dessa forma deu lugar à formação de uma nova fase condutora $\text{Na}(\text{TiO})((\text{P},\text{Si})\text{O}_4)$, na qual se favorece a mobilidade dos portadores de carga Na^+ o que resulta na diminuição da energia de ativação.

Da [Figura 4.13](#), também se evidencia que amostra NTSP12 exibiu menor condutividade iônica que a amostra NTSP10. Este resultado poderia ser consequência da menor porcentagem da fase cristalina $\text{Na}(\text{TiO})(\text{PO}_4)$ apresentado pela amostra NTSP12 (57 wt.%) quando comparada com a NTSP10 (88 wt.%) conforme mostrado na [Figura 4.8a](#), a qual é, provavelmente, a responsável pela alta condutividade iônica.

4.1.5 Síntese, estrutura e condutividade iônica do composto $\text{NaTiO}(\text{PO}_4)$

Para comprovar a hipótese de que o silício substituiu o fósforo na estrutura $\text{NaTiO}(\text{PO}_4)$ (conforme mencionado na anterior [Seção 4.1.4](#)), foi sintetizado o composto $\text{NaTiO}(\text{PO}_4)$ (NTPO) sem silício através da rota vitrocerâmica.

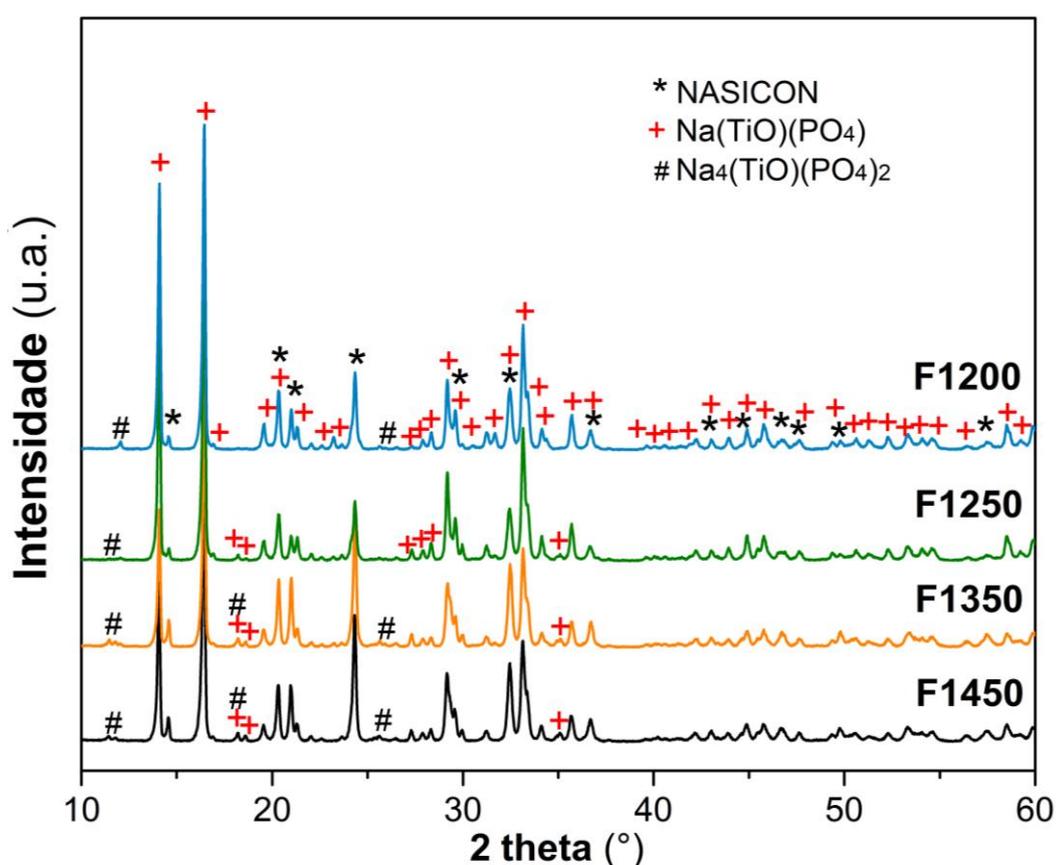
Para a obtenção inédita do composto NTPO de composição nominal $0,25\text{Na}_2\text{O}-0,50\text{TiO}_2-0,25\text{P}_2\text{O}_5$, foram empregados os mesmos reagentes químicos e o mesmo procedimento experimental que a aquele descrito na [Seção 3.1](#). No entanto, quatro diferentes temperaturas (ver [Tabela 4.5](#)) foram testadas para encontrar a temperatura mais adequada para a fusão dos reagentes. Todos os vidros foram analisados por DSC para a determinação das temperaturas características de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_x). Os valores de T_g e T_x se encontram sumarizados na [Tabela 4.5](#) para cada um dos batches.

Tabela 4.5 Condições da fusão (temperatura e tempo), temperaturas características (T_g e T_x) dos vidros precursores NTPO e porcentagem de fases (wt. %) das amostras cristalizadas em T_x durante 30 min.

Amostra	Fusão		T_g (°C)	T_x (°C)	Porcentagem de fases (wt. %)		
	Temp* (°C)	Tempo (min)			$\text{NaTiO}(\text{PO}_4)$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2$
F1450	1450	30	654	742	67,54	29,82	2,64
F1350	1350	15	660	732	64,56	32,87	2,57
F1250	1250	15	641	724	87,82	12,18	0,00
F1200	1200	15	641	716	83,15	15,75	1,10

*Temp: Temperatura.

Os vidros precursores listados na [Tabela 4.5](#) foram tratados na sua correspondente temperatura de cristalização (T_x) durante 30 min para a obtenção do material vitrocerâmico. As amostras cristalizadas foram caracterizadas por difração de raios X (ver [Figura 4.14](#)) e depois os difratogramas foram analisados por refinamento Rietveld para quantificação das fases cristalinas formadas após o tratamento térmico. A [Figura 4.15](#) apresenta a título de exemplo o resultado da análise Rietveld do difratograma da amostra F1250.



[Figura 4.14](#) Difratogramas de raios X das vitrocerâmicas NTPO obtidas na sua respectiva T_x ([Tabela 4.5](#)) durante 30 min.

A [Tabela 4.5](#) mostra que a fase cristalina NaTiO(PO₄) foi a fase majoritária em todas as vitrocerâmicas analisadas. No entanto, se observa também que as amostras apresentaram fases secundárias como a fase NASICON (NaTi₂(PO₄)₃) e ainda em menor porcentagem, a fase Na₄TiO(PO₄)₂ (exceto na amostra F1250). Dos resultados obtidos do refinamento Rietveld também se analisa que

as vitrocerâmicas cristalizadas a partir dos vidros sintetizados nas temperaturas de fusão mais altas (F1450 e F1350) apresentaram as menores porcentagens da fase desejada $\text{NaTiO}(\text{PO}_4)$. Nesse sentido, se optou por caracterizar eletricamente somente a amostra F1250 desde que apresentou a maior porcentagem dessa fase (~ 88 wt. %). É interessante notar que a porcentagem das fases $\text{NaTiO}(\text{PO}_4)$ e NASICON- $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ na amostra F1250 são muito similares às aquelas apresentadas pela vitrocerâmica NTSP10 (Figura 4.8a).

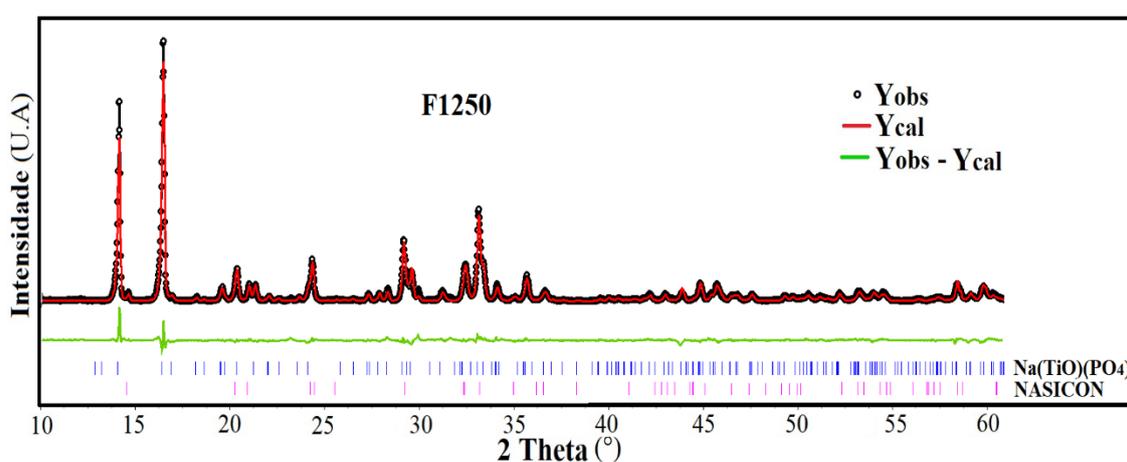


Figura 4.15 Análise Rietveld da amostra cristalizada F1250. As posições dos picos de Bragg de cada uma das fases cristalinas estão indicadas pelas linhas verticais na parte inferior da figura. Y_{obs} : Intensidade experimental, Y_{cal} : Intensidade calculada.

De acordo com a Tabela 4.6, os resultados do refinamento Rietveld mostram que os parâmetros de rede da célula unitária da fase $\text{NaTiO}(\text{PO}_4)$ são menores na vitrocerâmica F1250 do que na amostra NTSP10 (contendo silício). Dessa maneira, os resultados indicam uma possível substituição do fósforo pelo silício nas posições do fósforo na estrutura do $\text{NaTiO}(\text{PO}_4)$. De fato, o íon Si^{4+} ($0,26 \text{ \AA}$) exibe um raio iônico maior que o íon P^{5+} ($0,17 \text{ \AA}$) conforme mencionado anteriormente [93]. É importante destacar que não foi possível estimar o fator de ocupação dos íons silício através do refinamento Rietveld, já que o silício e o fósforo apresentam fatores de espalhamento muito próximos.

Tabela 4.6 Parâmetros de rede da célula unitária da fase $\text{NaTiO}(\text{PO}_4)$ e o fator R_{wp} da análise Rietveld das vitrocerâmicas F1250 e NTSP10.

Amostra	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>R_{wp}</i> (%)
F1250	8,7351(7)	9,1083(7)	10,512(1)	837,3(1)	13,70
NTSP10	8,7541(4)	9,1104(8)	10,538(1)	840,4(2)	10,91

A caracterização elétrica da vitrocerâmica F1250 permitiu determinar o valor da condutividade iônica em diferentes temperaturas e assim, a construção do gráfico de Arrhenius conforme mostrado na [Figura 4.16](#). Os valores da energia de ativação (E_a), condutividade iônica total a temperatura ambiente (σ_{RT}) e a 300 °C ($\sigma_{t-300^\circ\text{C}}$) assim como o fator pré-exponencial ($\log \sigma_0$) foram estimados da regressão linear dos dados da [Figura 4.16](#) e estão sumarizados na [Tabela 4.7](#).

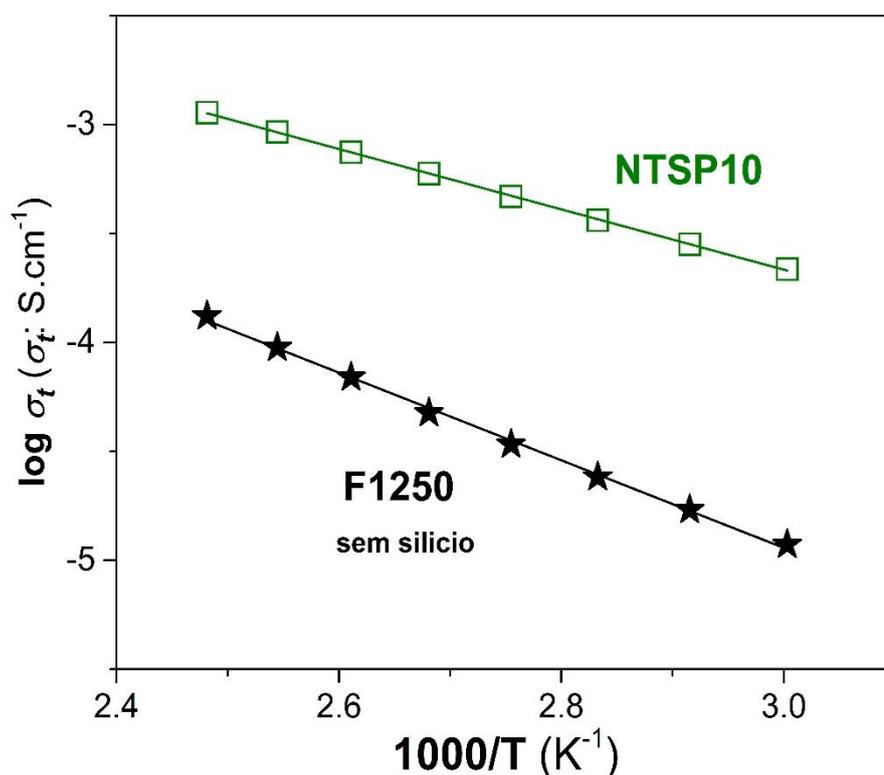


Figura 4.16 Gráfico de Arrhenius da condutividade total de vitrocerâmicas NTSP10 e F1250. As linhas no gráfico representam a regressão linear dos dados experimentais.

Tabela 4.7 Energia de ativação (E_a), condutividade total à temperatura ambiente (σ_{RT}) e a 300 °C ($\sigma_{t=300^\circ C}$), e logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \sigma_0$) da vitrocerâmica F1250. O erro matemático da última casa é indicado pelo número dentro do parêntese.

Amostra	E_a (eV)	σ_{RT} (S.cm ⁻¹)	$\sigma_{t=300^\circ C}$ (S.cm ⁻¹)	log σ_0 (σ_0 : S.cm ⁻¹)
F1250	0,401(7)	$2,2 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-3}$	1,15(11)

Da **Tabela 4.7** se observa que a amostra F1250 exibe uma energia de ativação de 0,401 eV a qual é maior que o valor apresentado pela amostra NTSP10 (0,305 eV). Conseqüentemente, a condutividade iônica da amostra F1250 é uma ordem de grandeza menor que a condutividade da amostra NTSP10 conforme pode se evidenciar na **Figura 4.16**. Nesse sentido, essa diferença nas condutividades confirma uma possível substituição do fósforo pelo silício na estrutura do NaTiO(PO₄), que poderia estar favorecendo o aumento da condutividade iônica total do composto. Na revisão bibliográfica do presente trabalho, não se encontraram estudos que estudem ou reportem a substituição Si⁴⁺/P⁵⁺ no NaTiO(PO₄) ou ainda, no composto KTiO(PO₄).

4.1.6 Resumo do sistema Na_{1+y}Ti₂Si_yP_{3-y}O₁₂

Exceto para a composição sem silício, vidros precursores da série Na_{1+y}Ti₂Si_yP_{3-y}O₁₂ foram sintetizados em toda a faixa de substituições P⁵⁺/ Si⁴⁺ estudada (0,0 < y ≤ 3,0). Além disso, vitrocerâmicas foram obtidas na faixa composicional desde y = 0.0 até 2.0. Por microscopia eletrônica de varredura foi evidenciada a presença de partículas esféricas de sílica nas vitrocerâmicas e nos vidros precursores de composição y < 2,0. A presença dos agregados de sílica nos vidros precursores indicaram que houve separação de fase líquida-líquida durante a síntese do material vítreo.

A análise Rietveld dos difratogramas revelaram que, após o tratamento térmico do vidro na temperatura de cristalização (T_x), a fase obtida em maior porcentagem nas composições com y ≤ 0,8 foi a fase NASICON. Para as

composições com $y = 1,0$ e $1,2$, o refinamento indicou que a fase cristalina obtida em maior porcentagem foi $\text{Na}(\text{TiO})(\text{PO}_4)$. Quanto ao comportamento elétrico, a análise por espectroscopia de impedância mostrou que a condutividade iônica das amostras contendo a fase NASICON ($y \leq 0,8$) aumentou em até quatro ordens de grandeza quando comparada com a amostra sem sílica. Este resultado é atribuído ao aumento na concentração dos portadores de carga (íons Na^+), mas também, e principalmente, à expansão da célula unitária da estrutura NASICON. Inesperadamente, as amostras contendo $y = 1,0$ e $1,2$ cristalizaram em vitrocerâmicas cuja fase principal foi a fase $\text{Na}(\text{TiO})(\text{PO}_4)$. Para surpresa, essas vitrocerâmicas exibiram menores energias de ativação e maiores condutividades iônicas que aquelas com fase majoritária NASICON. De fato, a amostra com $y = 1,0$ apresentou a mais baixa energia de ativação ($0,31 \text{ eV}$) e a mais alta condutividade de toda a série ($1,7 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à temperatura ambiente). A alta condutividade iônica dessa amostra foi atribuída à substituição parcial dos íons fósforo pelos íons silício na fase cristalina $\text{Na}(\text{TiO})(\text{PO}_4)$. Essa suposição foi baseada nos resultados da caracterização estrutural e elétrica do composto $\text{Na}(\text{TiO})\text{PO}_4$, os quais demonstraram que a condutividade iônica do composto sem sílica é menor que a condutividade da amostra NTSP10 ($y = 1,0$).

4.2 Sistema $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NATSP)

Na [Tabela 4.8](#) são apresentadas as composições nominais de cada um dos vidros precursores obtidos da série $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NATSP). Cabe mencionar que a fim de limitar a faixa composicional a ser estudada, foi fixada a quantidade de alumínio e a quantidade de silício foi variada entre $0,0 \leq y \leq 1,0$. Ao longo dessa seção, as amostras serão chamadas de NATSP seguida de um número que indica o valor de y conforme indicado na [Tabela 4.8](#).

Tabela 4.8 Composição nominal (mol %) dos vidros precursores $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$.

Amostra	y	Na ₂ O Al ₂ O ₃ TiO ₂ SiO ₂ P ₂ O ₅				
		(mol %)				
NATSP00	0,0	25,0	12,5	25,0	0,0	37,5
NATSP02	0,2	26,2	11,9	23,8	4,8	33,3
NATSP04	0,4	27,3	11,4	22,7	9,1	29,5
NATSP06	0,6	28,3	10,9	21,7	13,0	26,1
NATSP08	0,8	29,2	10,4	20,8	16,7	22,9
NATSP10	1,0	30,0	10,0	20,0	20,0	20,0

Em todos os casos foi possível a obtenção dos vidros precursores do sistema NATSP. Todas as amostras vítreas foram transparentes e exibiram uma tonalidade roxa como apresentado na [Figura 4.17](#). Conforme mencionado na [Seção 4.1](#), a cor roxa é característica dos vidros contendo titânio na sua composição.

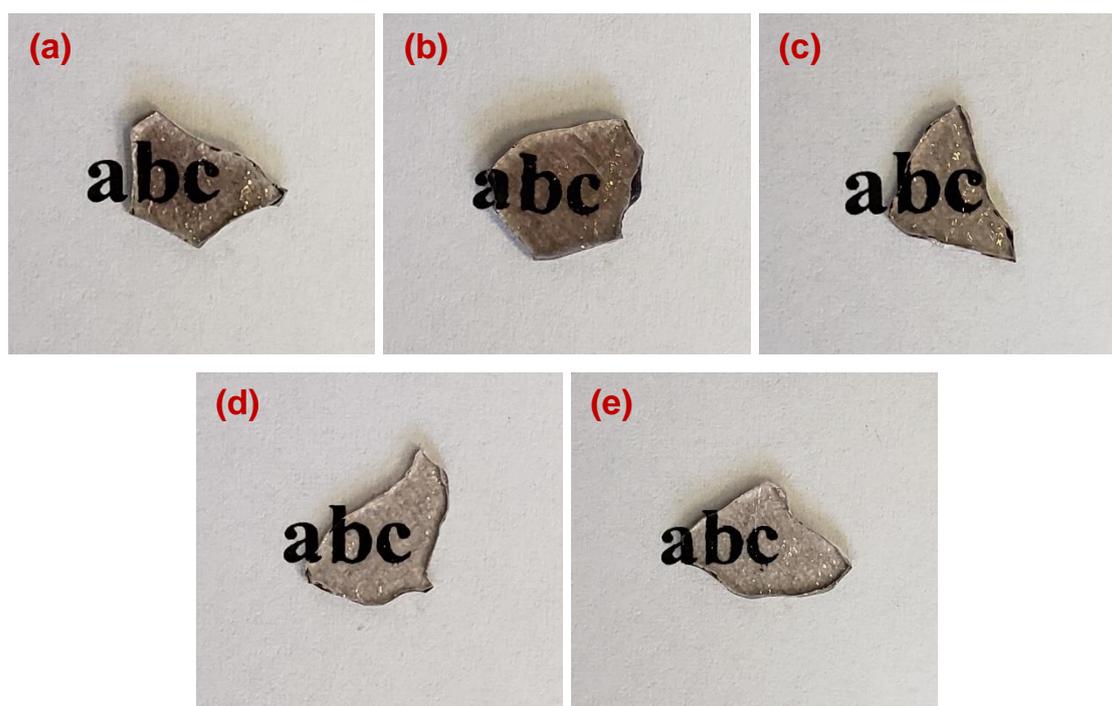


Figura 4.17 Imagens dos vidros precursores de composição (a) NATSP02, (b) NATSP04, (c) NATSP06, (d) NATSP08 (e) NATSP10.

4.2.1 Calorimetria diferencial de varredura

A Figura 4.18 mostra os termogramas obtidos dos vidros precursores do sistema NATSP. Em todas as amostras se evidenciou um evento na direção endotérmica na faixa de temperaturas de 500 °C até 600 °C, que corresponde à transição vítrea. As temperaturas de transição vítrea (T_g) para cada composição são apresentadas na Tabela 4.9. A diminuição da T_g com o aumento do silício reflete a despolimerização da rede, da mesma forma que no sistema NTSP (ver Seção 4.1.1) é atribuída ao aumento de Na_2O (ver Tabela 4.8), o qual gera o aumento de oxigênios não ponteantes na rede vítrea uma vez que é um óxido modificador.

Os termogramas também revelaram a presença de um único pico de cristalização em amostras de composição $y \leq 0.6$, que vai diminuindo em intensidade conforme a quantidade y incrementa. O pico é imperceptível nas composições com maior conteúdo de silício. Este comportamento junto ao deslocamento do pico para temperaturas maiores indica que a adição de SiO_2 é mais significativa na rede vítrea para altas porcentagens de silício e por tanto é

requerida uma maior energia térmica para a cristalização do material vítreo. De fato, o aumento do parâmetro $T_x - T_g$ com o aumento da concentração de silício (ver [Tabela 4.9](#)) também reflete o aumento da estabilidade térmica do vidro frente à cristalização.

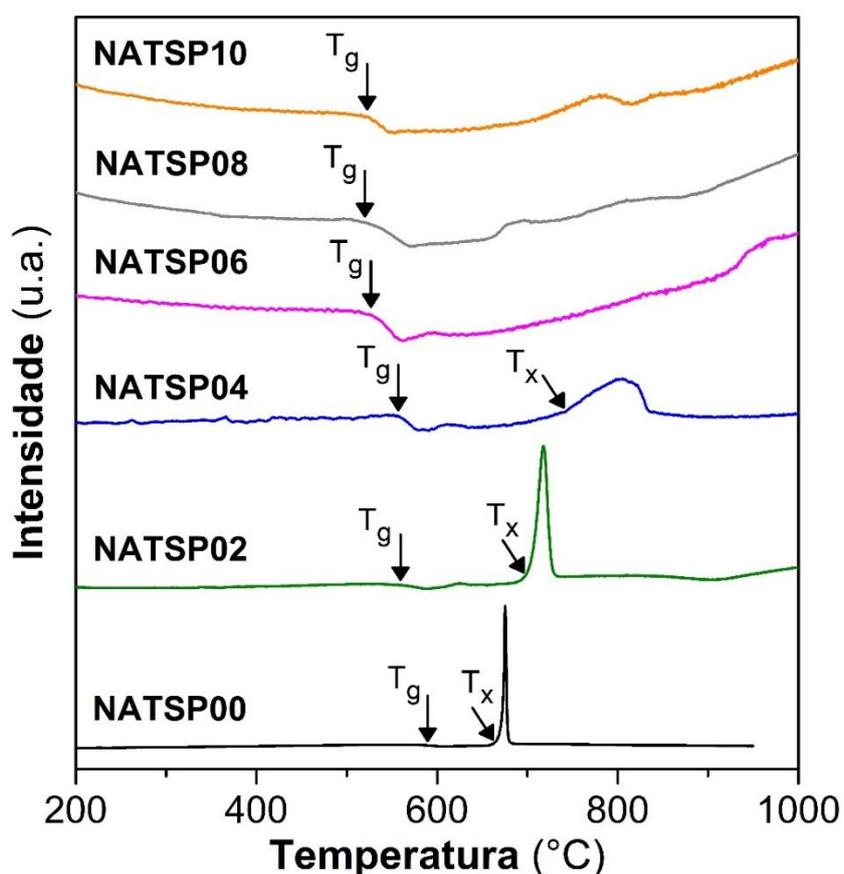


Figura 4.18 Termogramas DSC dos vidros precursores NATSP obtidos na taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Conforme mencionado na [Seção 3.2](#), para a obtenção das vitrocerâmicas se optou por realizar o tratamento térmico de cristalização dos vidros precursores na temperatura de início de pico T_x (ver [Tabela 4.9](#)) durante 3 h. Nos vidros de composição $y \geq 0.6$, com pico de cristalização pouco definido, se escolheu a temperatura de 730 °C como temperatura de cristalização

Tabela 4.9 Temperaturas características dos vidros precursores da série $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. T_g : temperatura de transição vítrea, T_x : temperatura de cristalização determinada no início do pico de cristalização.

Amostra	y	T_g (°C) (± 2 °C)	T_x (°C) (± 2 °C)	$T_x - T_g$
NATSP00	0,0	567	653	86
NATSP02	0,2	555	704	149
NATSP04	0,4	555	730	175
NATSP06	0,6	529	--	--
NATSP08	0,8	525	--	--
NATSP10	1,0	521	730	209

4.2.2 Difração de raios X

A [Figura 4.19](#) mostra os difratogramas de alguns dos vidros precursores como os representativos do sistema NATSP.

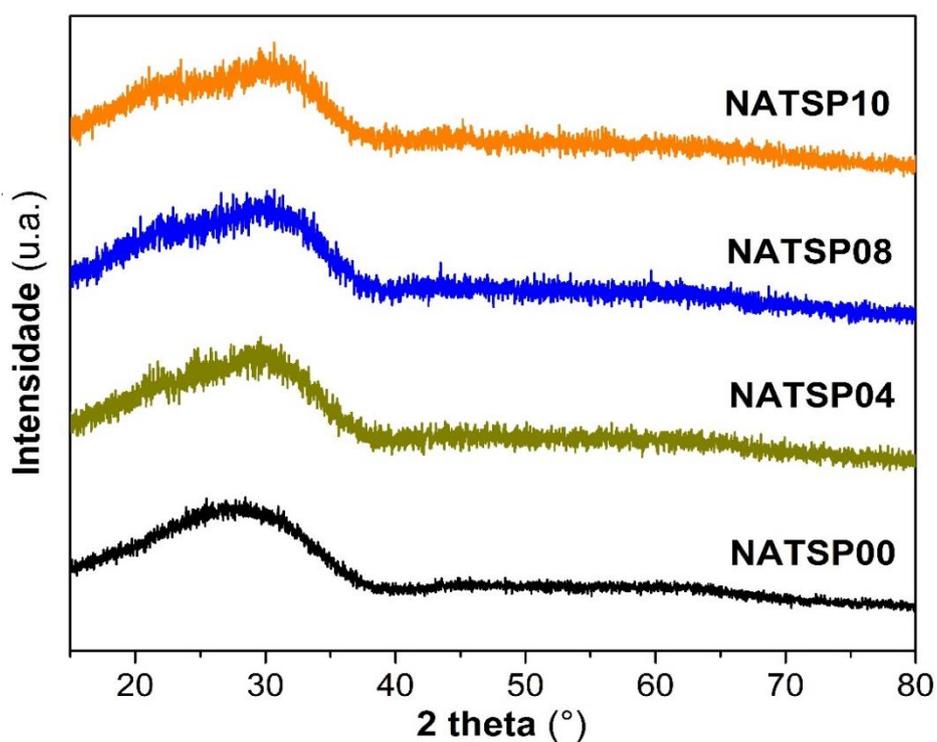
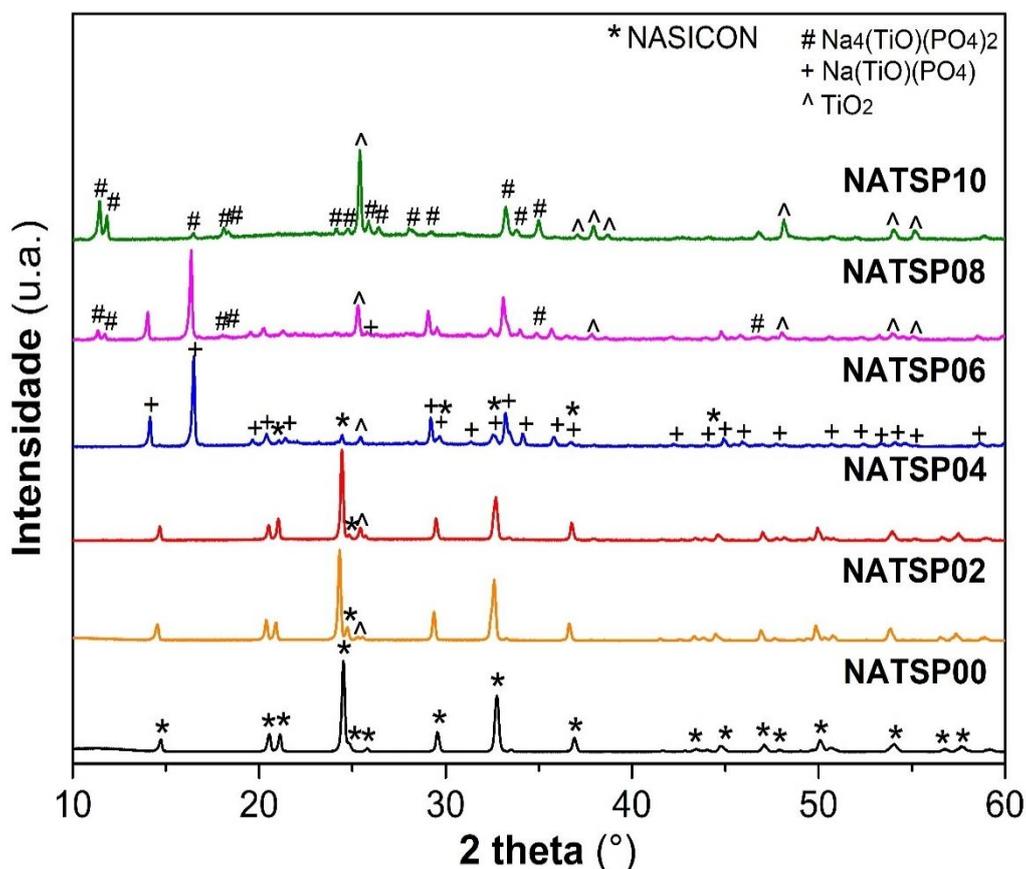


Figura 4.19 Difratogramas de raios X dos vidros precursores NATSP00, NATSP04 e NATSP10.

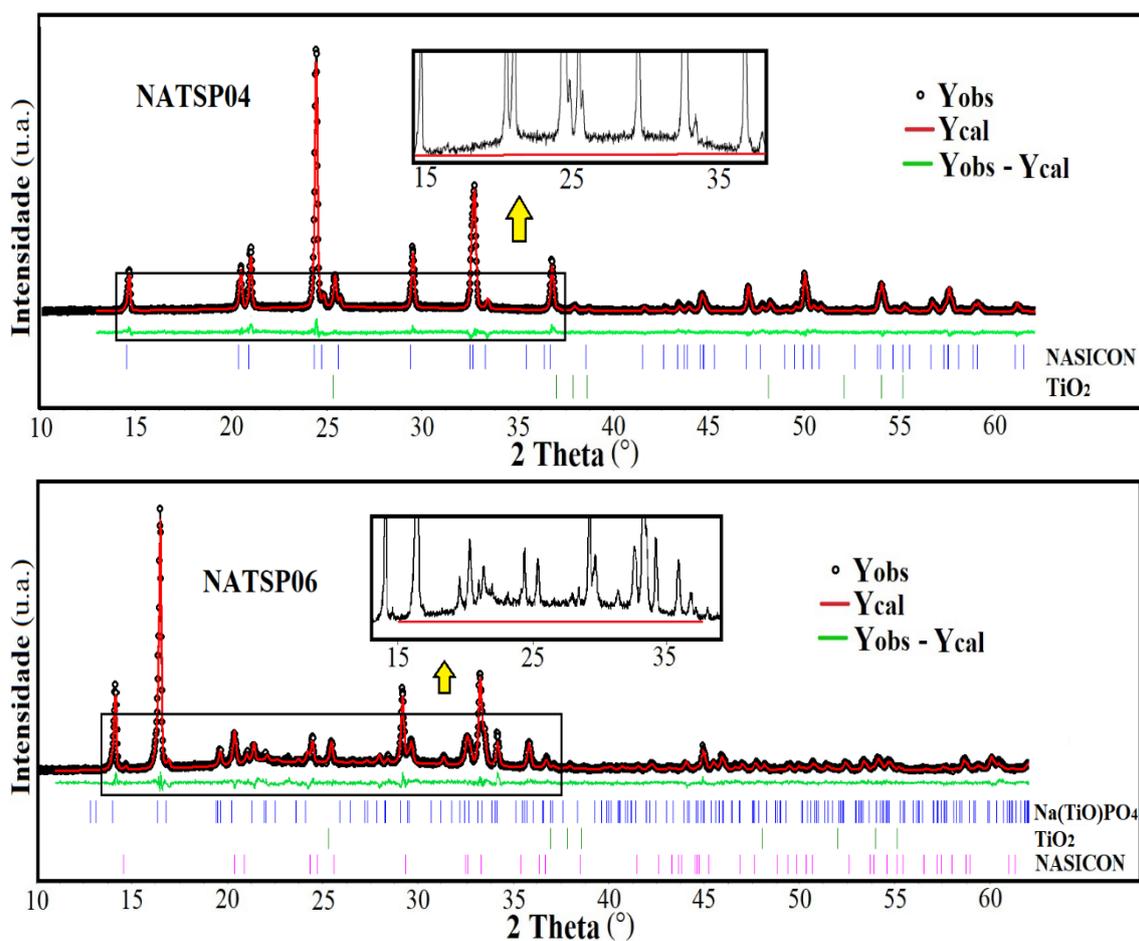
Duas características se evidenciam a partir dos resultados de DRX, a primeira é a presença do halo característico dos materiais vítreos na faixa $15^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ e a segunda referente à ausência de picos de difração associados à presença de fases cristalinas. Nesse sentido, se confirma a natureza vítrea dos vidros precursores das serie NATSP e é demonstrado que é possível sua síntese pelo método de *splat-cooling*.

A [Figura 4.20](#) ilustra os difratogramas das vitrocerâmicas obtidas após o tratamento térmico em T_x durante 3 h com as respectivas fases cristalinas identificadas em cada amostra. Na [Figura 4.21](#) são apresentados os refinamentos Rietveld das vitrocerâmicas NATSP04 e NATSP06 como os representativos da série $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. Os resultados das porcentagens das fases cristalinas, a variação dos parâmetros de rede (a e c) e o volume da estrutura NASICON (romboédrica) estão listados na [Tabela 4.10](#).



[Figura 4.20](#) Difratogramas de raios X das amostras vitrocerâmicas NATSP obtidas após o tratamento térmico do vidro precursor na respectiva T_x (ver [Tabela 4.9](#)) durante 3 h.

Na [Figura 4.21](#) é observada a presença de um halo amorpho nos difratogramas das amostras com $y \geq 0,4$ (NATSP04) na região 2θ entre 15° e 35° (ver zoom na [Figura 4.21](#)). Isso indica que os tratamentos térmicos realizados em T_x durante 3 h não permitiram atingir a cristalização total do material nessa faixa de composições. Esse comportamento não foi evidenciado nas amostras com $y < 0,4$ o que sugere sua cristalização total após o tratamento térmico.



[Figura 4.21](#) Refinamento Rietveld do difratograma de raios X das vitrocerâmicas NATSP04 (acima) e NATSP06 (abaixo). As posições dos picos de Bragg das fases cristalinas estão indicadas pelas linhas verticais na parte inferior de cada figura. Y_{obs} : Intensidade experimental, Y_{cal} : Intensidade calculada.

Tabela 4.10 Parâmetros de rede da estrutura NASICON e o fatores R_{wp} provenientes do refinamento Rietveld das vitrocerâmicas NATSP. Os números entre parênteses indicam o erro dos valores gerados a partir do refinamento.

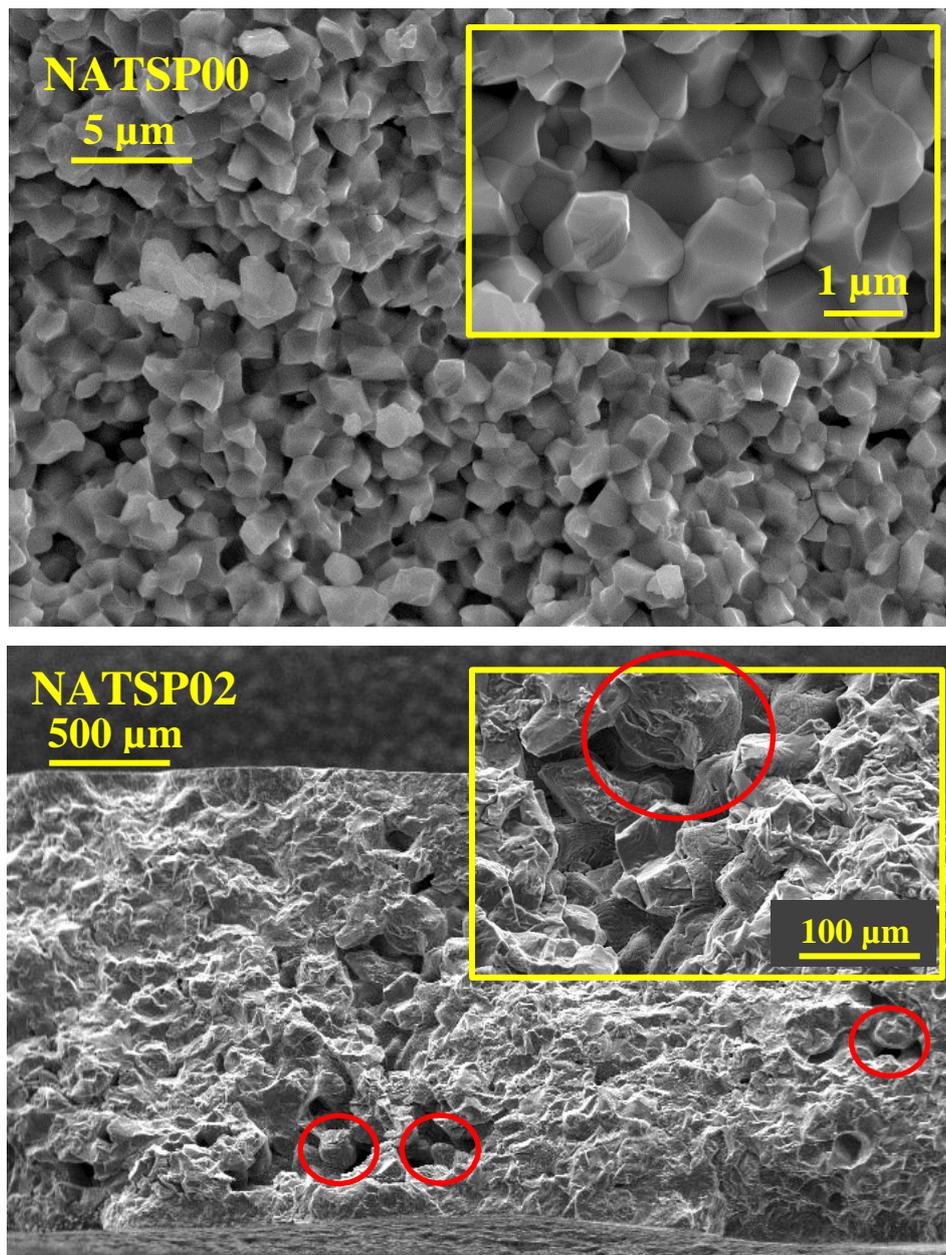
Amostra	Fases (wt. %)				Parâmetros de rede NASICON			R_{wp} (%)
	NASI*	TiO ₂	NaTiO**	Na ₄ ***	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)	
NATSP00	100,0	--	--	--	8,4676(8)	21,6296(9)	1343,08(9)	12,68
NATSP02	98,8(5)	1,2(1)	--	--	8,4856(2)	21,5553(5)	1344,16(6)	12,76
NATSP04	94,6(2)	5,4(2)	--	--	8,4874(2)	21,5894(9)	1346,87(9)	10,88
NATSP06	11,4(6)	3,9(2)	85,3(6)	--	8,4896(9)	21,6176(9)	1349,32(6)	10,14
NATSP08	--	11,7(3)	73,2(8)	15,1(9)	--	--	--	8,84
NATSP10	--	35,6(6)	--	64,4(6)	--	--	--	9,89

*NASI = NASICON; **NaTiO = Na(TiO)(PO₄); ***Na₄ = Na₄(TiO)(PO₄)₂.

Da [Tabela 4.10](#) se evidencia que a fase cristalina NASICON (ICSD 290802) foi a majoritária nas amostras de composição $y \leq 0.4$. Para as amostras NATSP06 e NATSP08, a fase majoritária foi a Na(TiO)PO₄ (ICSD 1535856), junto com uma fração vítrea não quantificada, porém visível nos difratogramas de raios X. Na vitrocerâmica com maior conteúdo de silício (NATSP10) a fase majoritária foi a Na₄(TiO)(PO₄)₂ (ICSD 74566). Portanto, as vitrocerâmicas com $y \geq 0.6$ não foram caracterizadas eletricamente devido ao interesse de avaliar a evolução da condutividade iônica em amostras contendo a fase NASICON. Por outro lado, também é interessante notar que a fase secundária TiO₂ (ICSD 24276) se formou após os tratamentos térmicos em todas as amostras contendo silício, i.e., exceto na amostra NATSP00. A porcentagem dessa fase aumentou gradualmente com a adição de Si⁴⁺. Ainda sobre a [Tabela 4.10](#), os parâmetros de rede determinados por refinamento Rietveld para a estrutura NASICON mostram que houve uma leve expansão da célula unitária dessa fase com o aumento de silício. No entanto, levando em conta a diferença entre os raios iônicos do P⁵⁺ (0,17 Å) e Si⁴⁺ (0,26 Å) [93], o aumento no volume da célula unitária não foi tão significativo como aquele observado na série NTSP (ver [Tabela 4.3](#)). Assim este comportamento indica que foi pouca quantidade de silício que entrou na estrutura NASICON e que grande parte da sílica adicionada pode ter ficado numa fase vítrea residual rica em silício em amostras com $y \geq 0.4$.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A [Figura 4.22](#) mostra as micrografias das superfícies fraturadas de vitrocerâmicas de composição NATSP00 e NATSP02 obtidas em dois diferentes aumentos. As micrografias da amostra NATSP04 são apresentadas na [Figura 4.23](#).



[Figura 4.22](#) Microestrutura da superfície fraturadas das vitrocerâmicas NATSP00 e NATSP02.

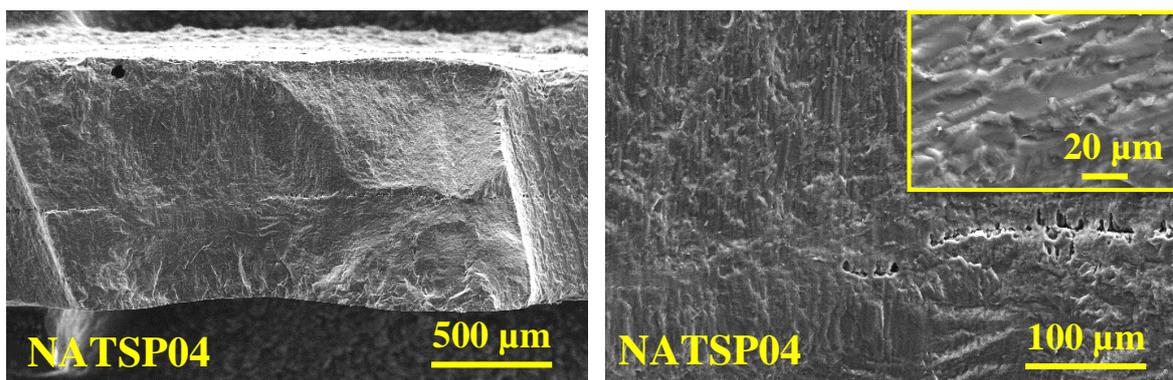


Figura 4.23 Microestrutura da superfície fraturadas da vitrocerâmicas NATSP04.

A partir desses resultados se evidencia que a amostra NATSP00 apresenta uma microestrutura densa com grãos bem definidos, os quais exibem um tamanho de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$. Com a adição de silício (NATSP02) é notada a aparição de alguns poros e a formação de grãos menos definidos e de tamanho muito maior ($\sim 100\ \mu\text{m}$), os quais estão sinalizados pelos círculos vermelhos na Figura 4.22). Apesar de não ter sido evidenciado a presença de fase vítrea no difratograma de raios X da amostra NATSP02, é provável que essa amostra ainda apresente fase vítrea residual. Por outro lado, na amostra NATSP04 não foi possível observar a conformação de grãos. Esse resultado confirma o indício da presença de fase vítrea residual em amostras com $y \geq 0.4$ discutido na seção 4.2.2.

Ainda sobre a amostra NATSP04, é notada também a presença de uma trinca que atravessa totalmente o material pela metade. Por esse motivo, o vidro precursor dessa composição (prévio ao tratamento térmico de cristalização) também foi analisado por MEV. Conforme ilustrado na Figura 4.24, se evidenciou a presença de uma faixa também localizada na metade da amostra vítrea.

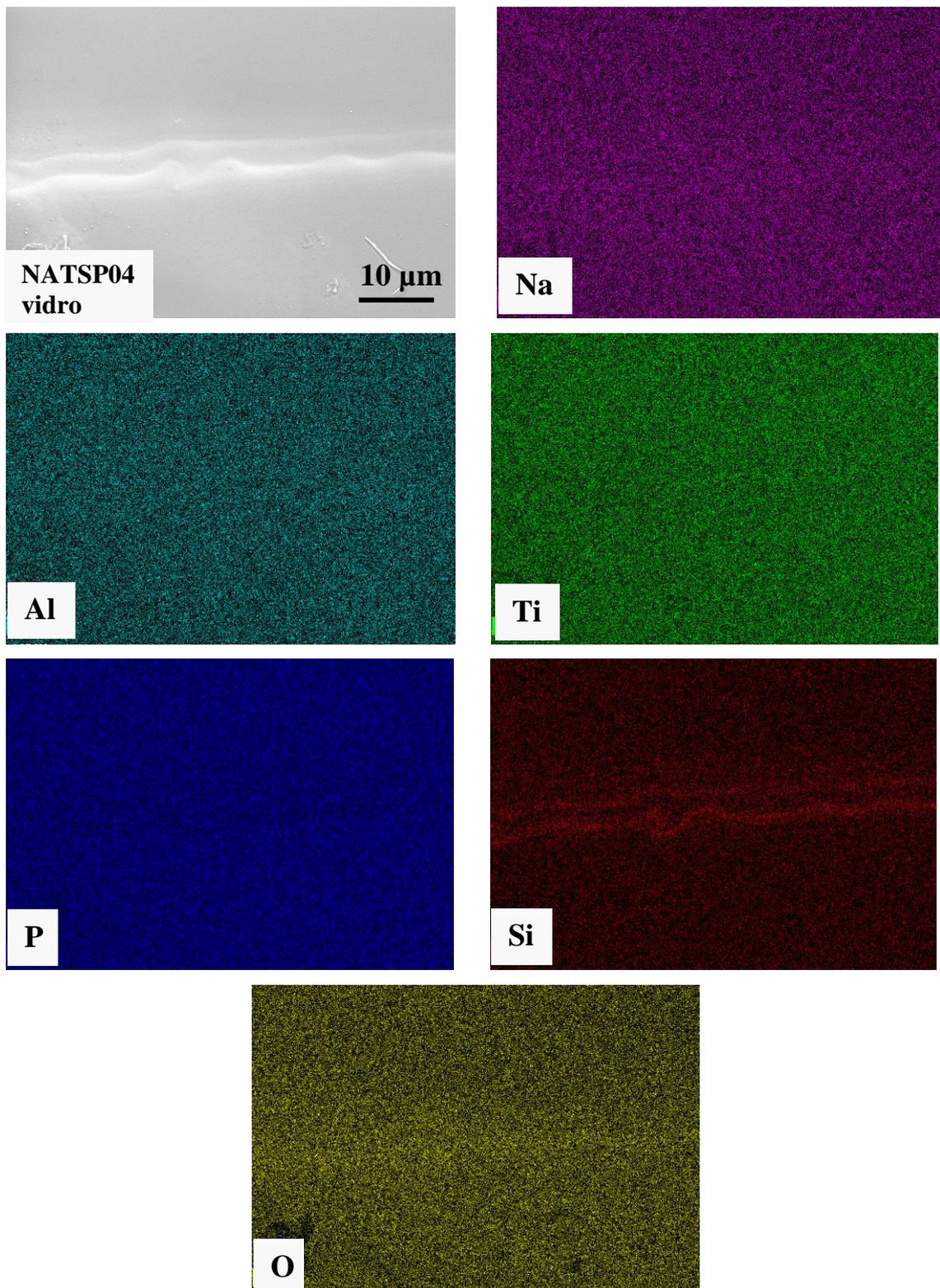


Figura 4.24 Micrografia e mapeamento dos elementos presentes na superfície fraturada do vidro precursor NATSP04.

O resultado do mapeamento dos elementos presentes nessa região da amostra revelou uma maior concentração de silício e oxigênio. Nesse sentido e desde que não foram evidenciados picos associados à sílica cristalina nos difratogramas de raios X dos vidros precursores (ver [Figura 4.20](#)) pode se inferir que essa região está composta de sílica vítrea e que houve uma separação de fase líquida-líquida na síntese do vidro. Dessa maneira a trinca presente nas amostras após o tratamento térmico é provavelmente causada pelas tensões de tração/compressão geradas durante o processo de cristalização, consequência por sua vez da diferença dos coeficientes de expansão térmicos entre as fases vítreas e cristalina [101].

4.2.4 Espectroscopia de impedância complexa

A [Figura 4.25](#) ilustra os diagramas de Nyquist obtidos em 50 °C das vitrocerâmicas NATSP00, NATSP02 e NATSP04. Em todos os casos se evidencia que a condutividade exibida pelas amostras é de natureza iônica devido à presença da reta inclinada na região de baixas frequências (< 10 Hz). Já que os dados de impedância nos gráficos da [Figura 4.25](#) incluem o fator geométrico de cada amostra, é possível notar através da interseção da reta inclinada com eixo Z' que a resistividade do material aumenta em até três vezes com a adição de silício. Por outro lado, os diagramas de Nyquist também revelam a resposta de duas contribuições diferentes no comportamento elétrico do material desde que se evidenciam dois semicírculos no diagrama $-Z''$ vs. Z' .

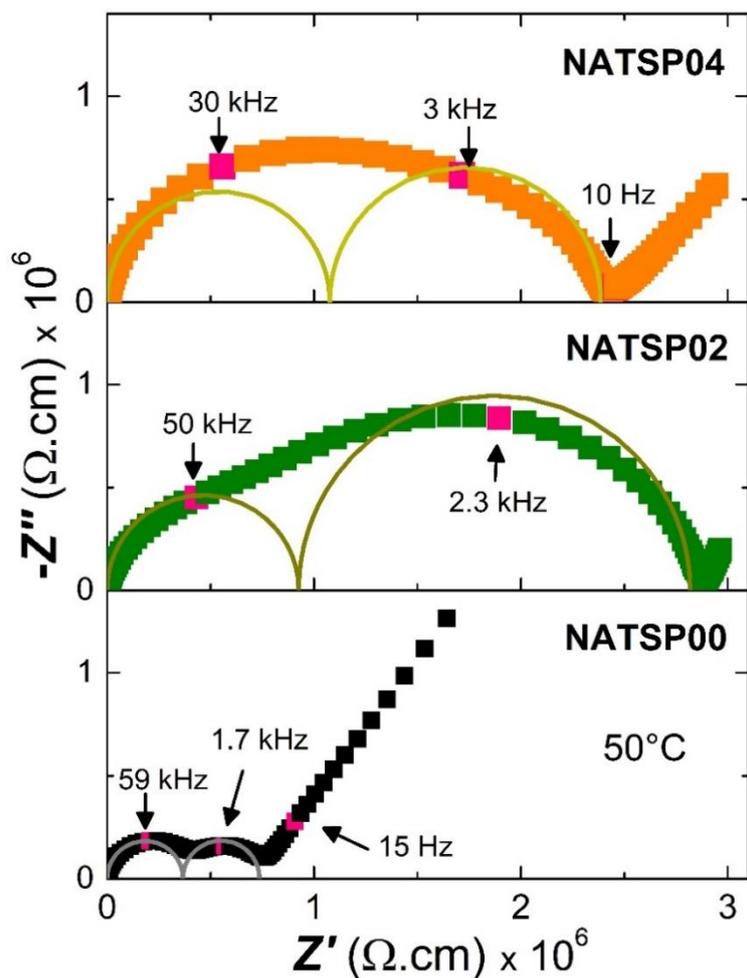


Figura 4.25 Diagrama de Nyquist em 50 °C das vitrocerâmicas NATSP00, NATSP02 e NATSP04.

A fim de analisar individualmente as contribuições elétricas, se empregou o circuito em serie mostrado na Figura 3.6 para realizar o fitting de cada um dos diagramas de Nyquist mostrados na Figura 4.25. No lugar da capacitância foi utilizado um elemento CPE para simular a não idealidade do comportamento capacitivo conforme explicado na Seção 3.3.3.1. Na Tabela 4.11 estão listados os valores de resistência (R), os valores Y e n associados ao elemento CPE e o valor da capacitância calculado através da Equação 3.20 na temperatura de 50 °C.

Tabela 4.11 Dados correspondentes ao fitting do diagrama de Nyquist em 50 °C das vitrocerâmicas NATSP00, NATSP02 e NATSP04. R : resistência, C : capacitância, Y e n são valores associados ao elemento CPE .

Amostra	Primeiro semicírculo				Segundo semicírculo			
	R_1 (k Ω)	Y_1 ($\Omega^{-1} s^n$)	n_1	C_1 (pF)	R_2 (k Ω)	Y_2 ($\Omega^{-1} s^n$)	n_2	C_2 (nF)
NATSP00	22,4	$2,1 \times 10^{-11}$	0,94	10,1	22,7	$1,9 \times 10^{-9}$	0,83	0,37
NATSP02	14,6	$3,5 \times 10^{-11}$	0,93	14,0	59,2	$4,6 \times 10^{-10}$	0,83	0,08
NATSP04	66,6	$1,8 \times 10^{-11}$	0,94	8,8	81,1	$3,2 \times 10^{-10}$	0,83	0,06

A partir dos valores de capacitância mostrados na [Tabela 4.11](#) e a classificação proposta por Irvine et al. (ver [Tabela 3.3](#)), o semicírculo formado na região de alta frequência pode ser atribuído à resposta do grão e o segundo semicírculo à contribuição intergranular i.e., ao contorno de grão. No entanto, é importante notar que o baixo valor de capacitância do segundo semicírculo nas amostras NATSP02 e NATSP04 (na ordem de 10^{-11} F) sugere que essa contribuição poderia também ser a resposta elétrica de uma fase secundária. Desde que o difratograma de raios X da amostra NATSP04 ([Figura 4.21](#)) e as micrografias ([Figura 4.23](#)) das amostras NATSP02 e NATSP04 revelaram que estas amostras não estão totalmente cristalizadas, pode se inferir que o semicírculo na região de baixas frequências estaria influenciado pela presença da fase vítrea residual. No entanto, desde que o Brick Layer Model é aplicado em materiais com grãos bem definidos, optou se por analisar somente a condutividade total nas três amostras (NATSP00, NATSP02 e NATSP04).

Nesse sentido, a [Figura 4.26](#) mostra a variação da condutividade total na faixa de temperaturas de 50 °C até 300 °C das vitrocerâmicas NATSP00, NATSP02 e NATSP04. Os dados da energia de ativação (E_a), da condutividade total em 300 °C ($\sigma_{t-300^\circ C}$) e o logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \sigma_0$) derivados da linearização dos dados na [Figura 4.26](#) se encontram listados na [Tabela 4.12](#).

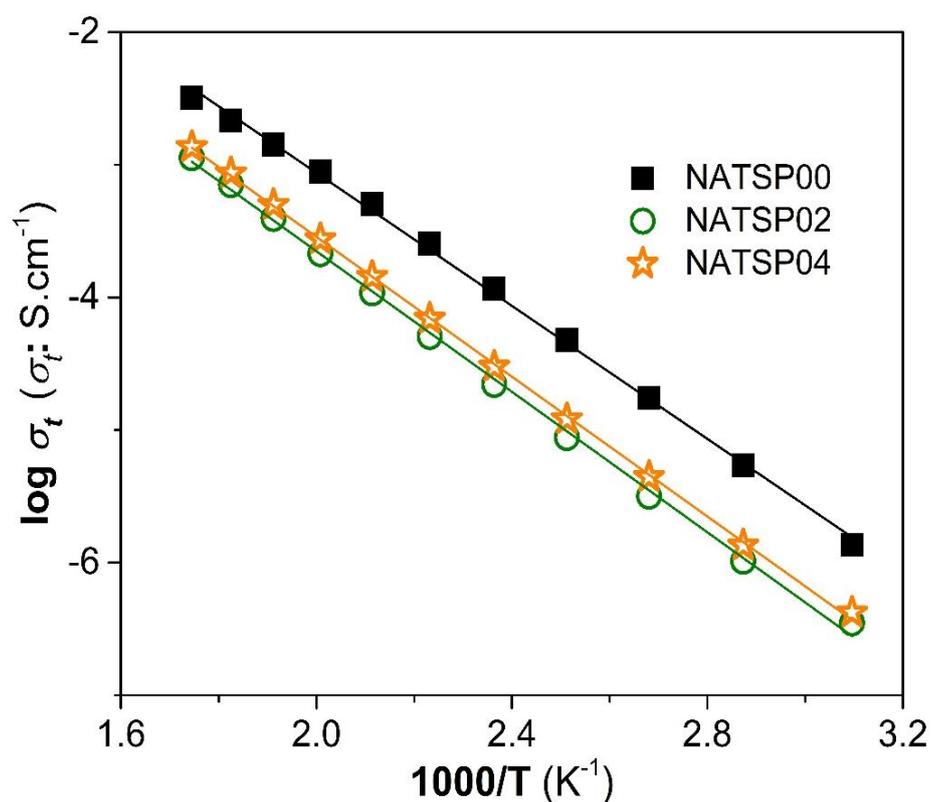


Figura 4.26 Gráfico de Arrhenius das vitrocerâmicas NATSP00, NATSP02 e NATSP04. As linhas representam a regressão linear dos dados experimentais.

Tabela 4.12 Energia de ativação (E_a), condutividade total em 300 °C ($\sigma_{t-300^\circ C}$) e logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \sigma_0$) das vitrocerâmicas NATSP obtidas pelo tratamento térmico em T_x durante 3 h. O erro matemático da última casa é indicado pelo número entre parêntese.

Amostra	E_a (eV)	$\sigma_{t-200^\circ C}$ (S.cm ⁻¹)	$\sigma_{t-300^\circ C}$ (S.cm ⁻¹)	$\log \sigma_0$ (σ_0 : S.cm ⁻¹)
NATSP00	0,497(3)	$4,5 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-3}$	1,95(4)
NATSP02	0,525(7)	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	1,65(8)
NATSP04	0,522(3)	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	1,73(4)

Da Tabela 4.12 se evidencia a diminuição da condutividade total com a adição de silício, o qual resulta tanto do aumento da energia de ativação quanto da diminuição do fator pré-exponencial. A pesar de ter sido evidenciada a que uma pequena quantidade de silício entrou na estrutura NASICON (ver Tabela

4.10), o qual deveria resultar na diminuição da E_a (da mesma forma que ocorreu com a série NTSP, [Seção 4.1.4](#)) isso não ocorre provavelmente devido à presença de fase vítrea remanescente. Os maiores valores de energia de ativação exibidos pelas amostras contendo silício indica que essa fase vítrea estaria finalmente dificultando o deslocamento dos íons Na^+ nesses materiais.

Por outro lado, conforme reportado por Mariappan et al. [\[102\]](#) e Ortiz-Mosquera et. al [\[103\]](#), a presença de fases secundárias e a porosidade no material podem afetar o contato entre os grãos e assim, propiciar a diminuição do fator pré-exponencial (σ_0). Nesse sentido, é possível assumir que a presença de fase vítrea e de fases cristalinas secundárias também se reflete nos menores valores de $\log \sigma_0$ exibidos pelas amostras contendo silício quando comparados com a amostra NATSP00 (ver [Tabela 4.12](#)). Conforme pode se analisar da expressão de Arrhenius ([Equação 2.1](#)), o fator pré-exponencial é diretamente proporcional à condutividade e nesse sentido, também seria responsável pela queda nos valores da condutividade iônica nas amostras NATSP02 e NATSP04.

4.2.5 Resumo e conclusões parciais

Foi possível a vitrificação da série $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NATSP) para $0,0 \leq y \leq 1,0$ pelo método *splat-cooling*. A caracterização térmica dos vidros revelou um aumento da estabilidade térmica frente à cristalização com o incremento gradual de silício. Por difração de raios X se evidenciou que vitrocerâmicas com $y \leq 0,4$ apresentam majoritariamente a fase NASICON. Para a composição $y = 0,6$ se obteve a fase $\text{Na}(\text{TiO})(\text{PO}_4)$ como a majoritária e para $y \geq 0,8$ não foi mais observada a fase NASICON. Por refinamento Rietveld se observou um leve aumento dos parâmetros de rede da estrutura NASICON o qual indicou que a substituição $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ foi parcial. A caracterização microestrutural revelou que as vitrocerâmicas não cristalizaram totalmente, e se evidenciou que os vidros precursores apresentam separação de fase. Finalmente, a caracterização por espectroscopia de impedância mostrou que não houve melhoramento da condutividade iônica com o aumento do silício o qual foi atribuído à inclusão parcial de silício no material e à presença da fase vítrea remanente.

CONTROLE MICROESTRUTURAL

Nesta seção são abordados os resultados da análise térmica e das caracterizações estrutural, microestrutural e elétrica das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ (NATP) e $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ (NAGP) obtidas por tratamentos térmicos duplos (TTD) e simples (TTS) dos respectivos vidro precursores.

4.3 Compostos $\text{Na}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ (NATP) e $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ (NAGP)

As composições nominais dos vidros precursores NATP e NAGP são mostradas na [Tabela 4.13](#).

Tabela 4.13 Composição nominal (% em mol) dos vidros precursores NATP e NAGP.

Amostra	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	TiO ₂	GeO ₂	P ₂ O ₅
	(mol %)				
NAGP	22,5	10,0	--	30,0	37,5
NATP	25,0	12,5	37,5	--	37,5

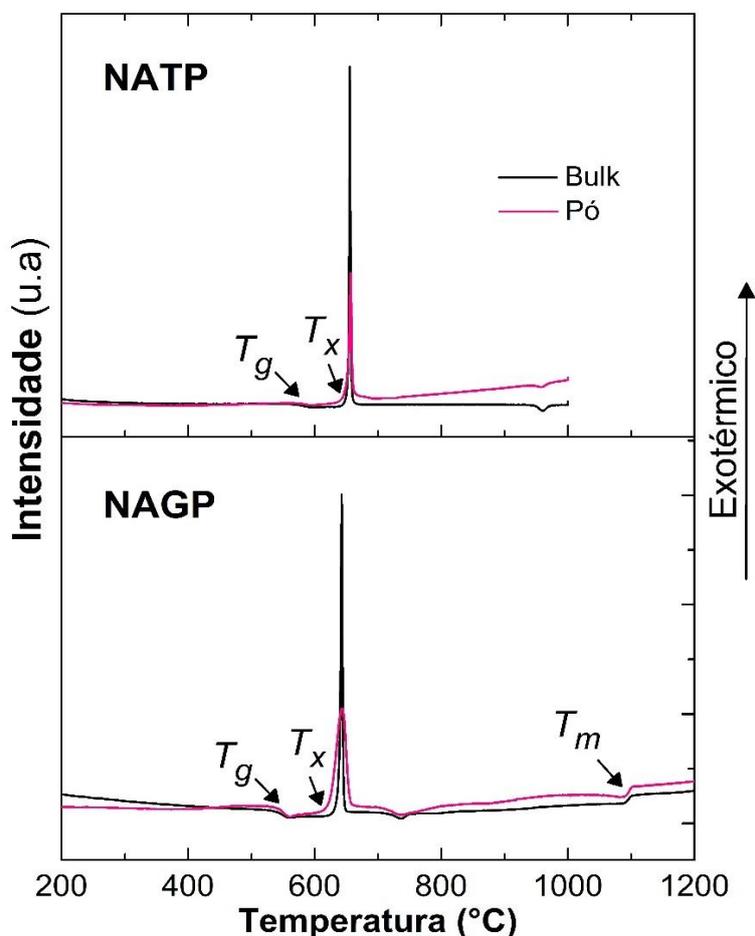


Figura 4.27 Fotografias dos vidros precursores NATP (esquerda) e NAGP (direita).

Para ambas composições foi obtido exitosamente o vidro precursor. Conforme se evidencia na [Figura 4.27](#), os vidros foram transparentes independentemente da composição e no caso da amostra NATP, apresentou tonalidade roxa, fato característico dos vidros contendo titânio [25,27] e que também foi notado nos vidros dos sistemas NTSP e NATSP ([Seção 4.1](#) e [Seção 4.2](#)).

4.3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na [Figura 4.28](#) são mostrados os termogramas de DSC correspondentes ao pó (tamanho de partícula < 63 μm) e o bulk (monolito) dos vidros precursores NATP e NAGP.



[Figura 4.28](#) Termogramas de DSC do bulk (monolito) e pó dos vidros precursores NATP (acima) e NAGP (abaixo) obtidos com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As temperaturas características (T_g , T_x e T_m) são indicadas para cada composição.

As curvas de DSC de ambos os vidros mostram a formação de um evento na direção endotérmica, característico da transição vítrea seguido de um único pico exotérmico bem definido acima de 600 °C, o qual foi associado ao processo de cristalização da amostra vítrea. A temperatura de cristalização (T_x) foi estabelecida no início do pico de cristalização e a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada a partir do ponto de inflexão do evento endotérmico conforme indicado na [Figura 4.28](#). A [Tabela 4.14](#) apresenta as temperaturas características de ambas composições.

Tabela 4.14 Temperaturas características (T_g , T_x e T_m) de amostras em bulk e pó dos vidros precursores NATP e NAGP.

Amostra	Bulk			Pó		
	T_g	T_x (± 2 °C)	T_m	T_g	T_x (± 2 °C)	T_m
NATP	567	653	--	568	652	--
NAGP	537	632	1092	535	627	1092

Ainda sobre a [Figura 4.28](#), se observa que os picos de cristalização do bulk e do pó coincidem em ambas composições. Este comportamento sugere que os vidros precursores NATP e NAGP apresentam nucleação no volume, em outras palavras, a cristalização na superfície não é predominante nessas duas composições vítreas [27,29,73]. Este resultado é muito interessante pois indica que é possível controlar a microestrutura do material sem o emprego de agentes nucleantes, os quais podem afetar a estequiometria da fase a cristalizar. Ortiz-Mosquera et al. [29] também reportaram o mesmo comportamento térmico no pó e no bulk em vidros precursores da série NASICON $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ series ($0 \leq x \leq 1.0$). Além disso, os autores evidenciaram que o parâmetro T_{gr} (temperatura de transição vítrea reduzida, $T_{gr} = T_g / T_m$) para essa família de vidros é menor que 0,6, o que é outro indicativo de nucleação homogênea. No caso do vidro precursor NATP, não foi possível calcular o parâmetro T_{gr} desde que a temperatura de fusão (T_m) não foi observada na faixa de temperaturas analisadas no experimento de DSC.

Por outro lado, o evento endotérmico antes de 1000 °C no vidro NATP e ao redor de 750 °C para o NAGP (Figura 4.28) foi atribuído ao início do processo de fusão, ou seja, está associado à temperatura *solidus*, na qual o primeiro líquido aparece. De fato, o arredondamento dos grãos e a intensa de-aluminação reportada também por Ortiz-Mosquera et. al [103] em amostras $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ obtidas por TTS em temperaturas maiores que 750 °C também sugerem o início do processo de fusão. Conforme mencionado na Seção 4.1.1, essa temperatura *solidus* também foi evidenciada nos vidros precursores NTSP.

4.3.1.1 Determinação da temperatura da maior taxa de nucleação (T_n^{max})

Seguindo o procedimento experimental para a determinação da temperatura correspondente à maior taxa de nucleação (Seção 3.1.2), na Figura 4.29 são mostradas as curvas de DSC obtidas para as amostras NATP e NAGP nucleadas em $T_g - 20$, $T_g - 10$, T_g , $T_g + 10$ e $T_g + 20$.

Conforme se evidencia na Figura 4.29, o pico de cristalização se desloca para baixas temperaturas com o aumento da temperatura de nucleação em ambas composições. De acordo com Ray et al. [73], este comportamento é esperado desde que altas temperaturas de tratamento térmico (ou também longos tempos de nucleação) promovem a formação de uma maior quantidade de núcleos na matriz vítrea e dessa forma, a probabilidade do início da cristalização pelo crescimento dos núcleos também aumenta. Além disso, nenhuma variação significativa na intensidade do pico de cristalização foi notada na Figura 4.29 apesar da diferença de temperatura nos tratamentos térmicos. Resultados similares foram reportados por Cruz et. al [28] em vidros precursores $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, e os autores atribuíram este comportamento ao fato que o crescimento de cristais é negligenciável na faixa de temperaturas empregadas para a análise (ao redor de T_g).

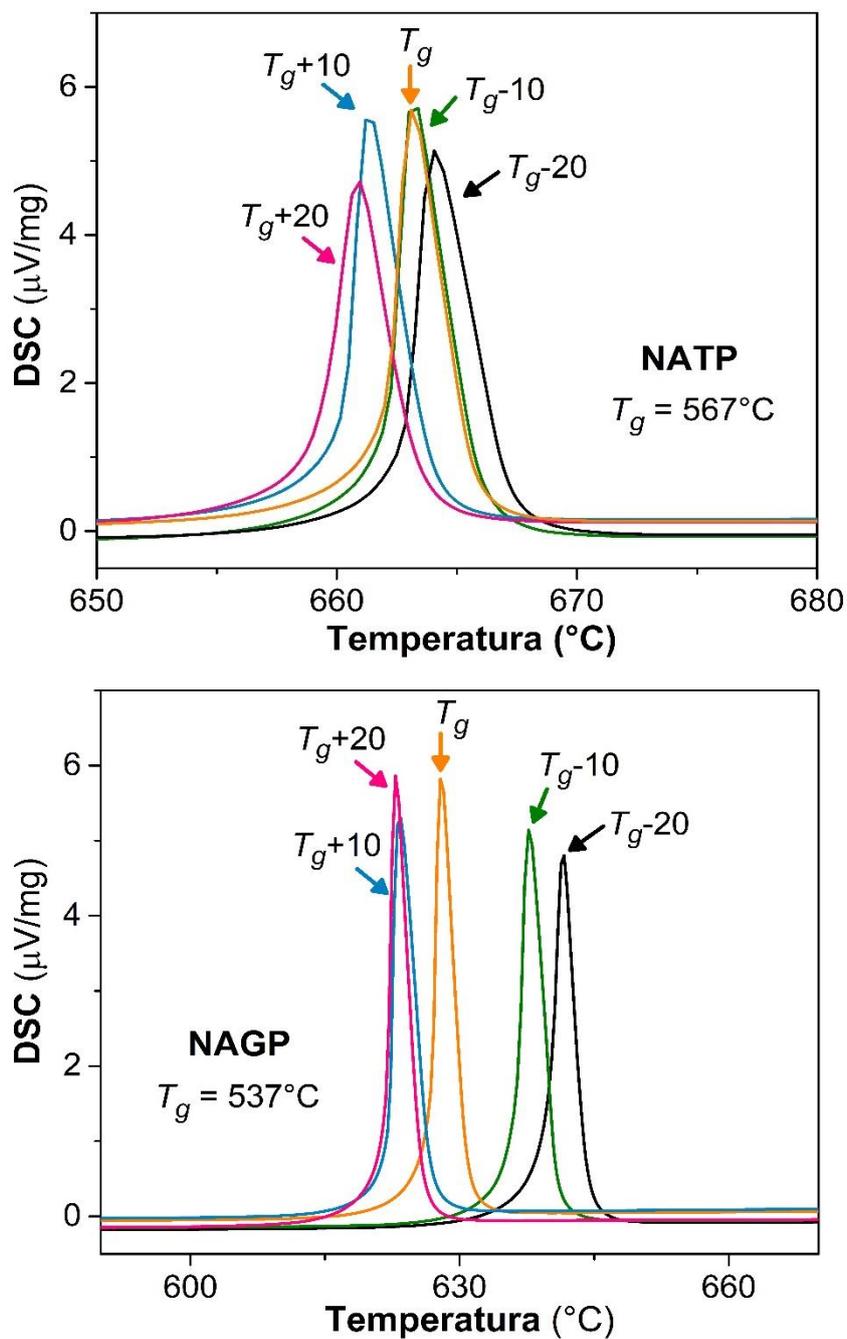


Figura 4.29 Termogramas de DSC das amostras NATP (acima) e NAGP (abaixo) nucleadas em $T_g - 20$, $T_g - 10$, T_g , $T_g + 10$ e $T_g + 20$.

Seguindo o método de Ray C. et. al, a temperatura de pico (T_p) foi determinada para cada uma das curvas mostradas na Figura 4.29, e o inverso dessa temperatura ($1 / T_p$) foi plotado em função da temperatura de nucleação (ver Figura 4.30).

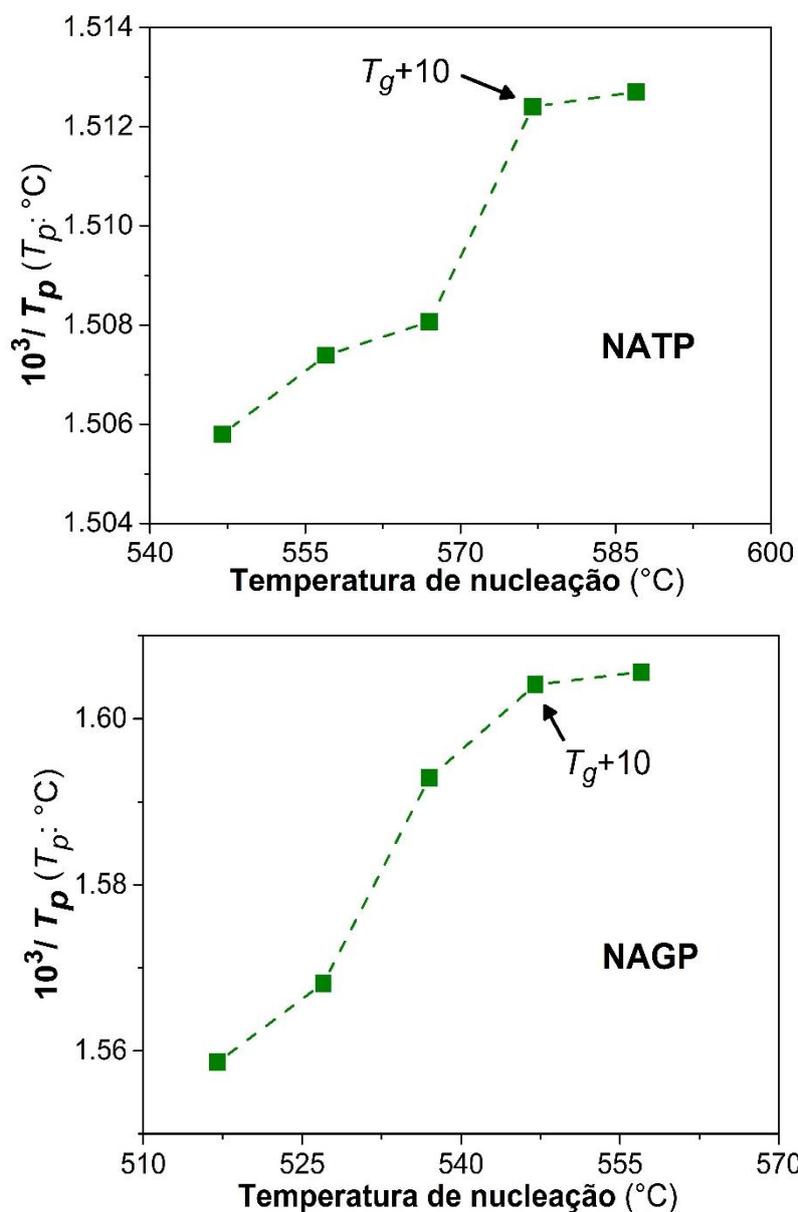


Figura 4.30 Inverso da temperatura do pico (T_p) vs. Temperatura de nucleação dos vidros NATP (acima) e NAGP (abaixo). As linhas pontilhadas servem como guia para os olhos.

Nota-se na Figura 4.30 que a partir da temperatura de nucleação $T_g + 10$ não ocorrem variações significativas no valor da temperatura do pico de cristalização T_p . Em outras palavras, isto significa que a saturação de núcleos na matriz vítrea, e para esse período de tempo, foi atingida em $T_g + 10$ para ambas composições. Nesse sentido, e conforme mostrado por Ray et al. [73], pode ser assumido que a temperatura $T_g + 10$ corresponde à temperatura na que ocorre

a máxima taxa de nucleação. Dessa maneira, a etapa de nucleação dos tratamentos térmicos duplos foi realizada em 577 °C e 547 °C nos vidros precursores NATP e NAGP, respectivamente.

4.3.2 Difração de Raios X

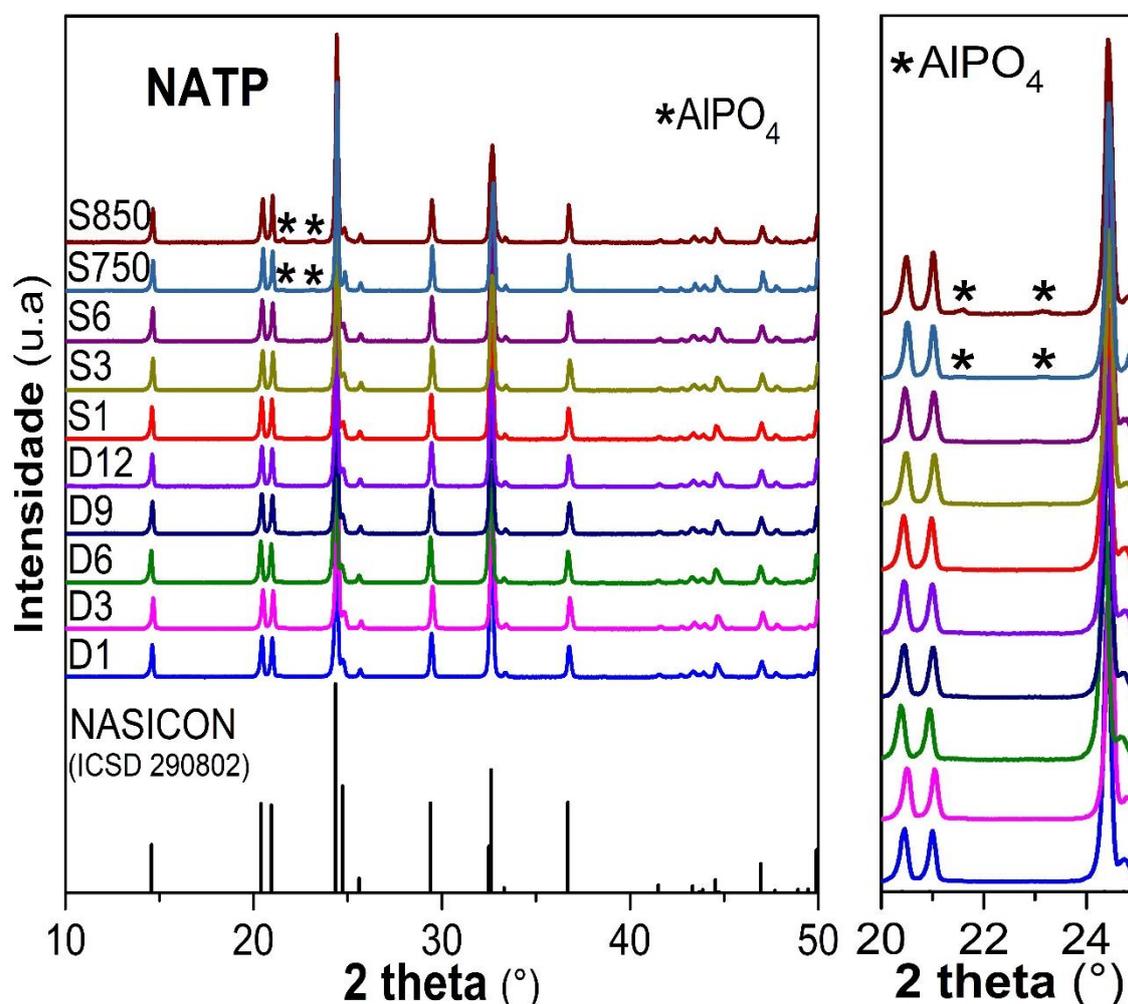
Para maior clareza, a [Tabela 3.2](#) é repetida aqui com o detalhamento das temperaturas e tempos empregados nos tratamentos térmicos simples (TTS) e duplos (TTD).

[Tabela 4.15](#) Temperaturas e tempos referentes às etapas de nucleação e crescimento de grão dos tratamentos térmicos simples (TTS) e duplos (TTD) aplicados nos vidros precursores NATP e NAGP.

Composição	T.T.	Amostra	Nucleação		Crescimento de grão	
			Tempo (h)	Temperatura* (°C)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
NATP	TTS	S1	--	--	1	630
		S3	--	--	3	630
		S6	--	--	6	630
		S750	--	--	1	750
		S850	--	--	1	850
	TTD	D1	1	577	1	630
		D3	3	577	1	630
		D6	6	577	1	630
		D9	9	577	1	630
		D12	12	577	1	630
NAGP	TTS	S1	--	--	1	600
		S3	--	--	3	600
		S6	--	--	6	600
		S700	--	--	1	700
	TTD	D3	3	547	1	600
		D6	6	547	1	600
		D12	12	547	1	600
		D18	18	547	1	600
		D24	24	547	1	600

* Temperatura correspondente à maior taxa de nucleação conforme análise por DSC.

Os difratogramas de raios X das vitrocerâmicas NATP e NAGP obtidas por tratamento térmico simples e tratamento térmico duplos são apresentados na [Figura 4.31](#) e [Figura 4.32](#), respectivamente.



[Figura 4.31](#) (esquerda) Difratogramas de raios X das vitrocerâmicas NATP de obtidas por TTS e TTD. (direita) Ampliação dos difratogramas da direita na faixa 2θ de 20° até 25° . Detalhes (tempo, temperatura) dos TTS e TTD encontram-se na [Tabela 4.15](#).

Nota-se que a fase NASICON (ICSD 290802) foi a única fase cristalina formada independentemente do tratamento térmico realizado no vidro precursor NATP ([Figura 4.31](#)), exceto para as vitrocerâmicas obtidas em temperaturas maiores que 630°C . De acordo com o refinamento Rietveld, uma porcentagem de aproximadamente 2 wt. % da fase AlPO_4 (ICSD 280307) foi formada nas amostras S750 e S850.

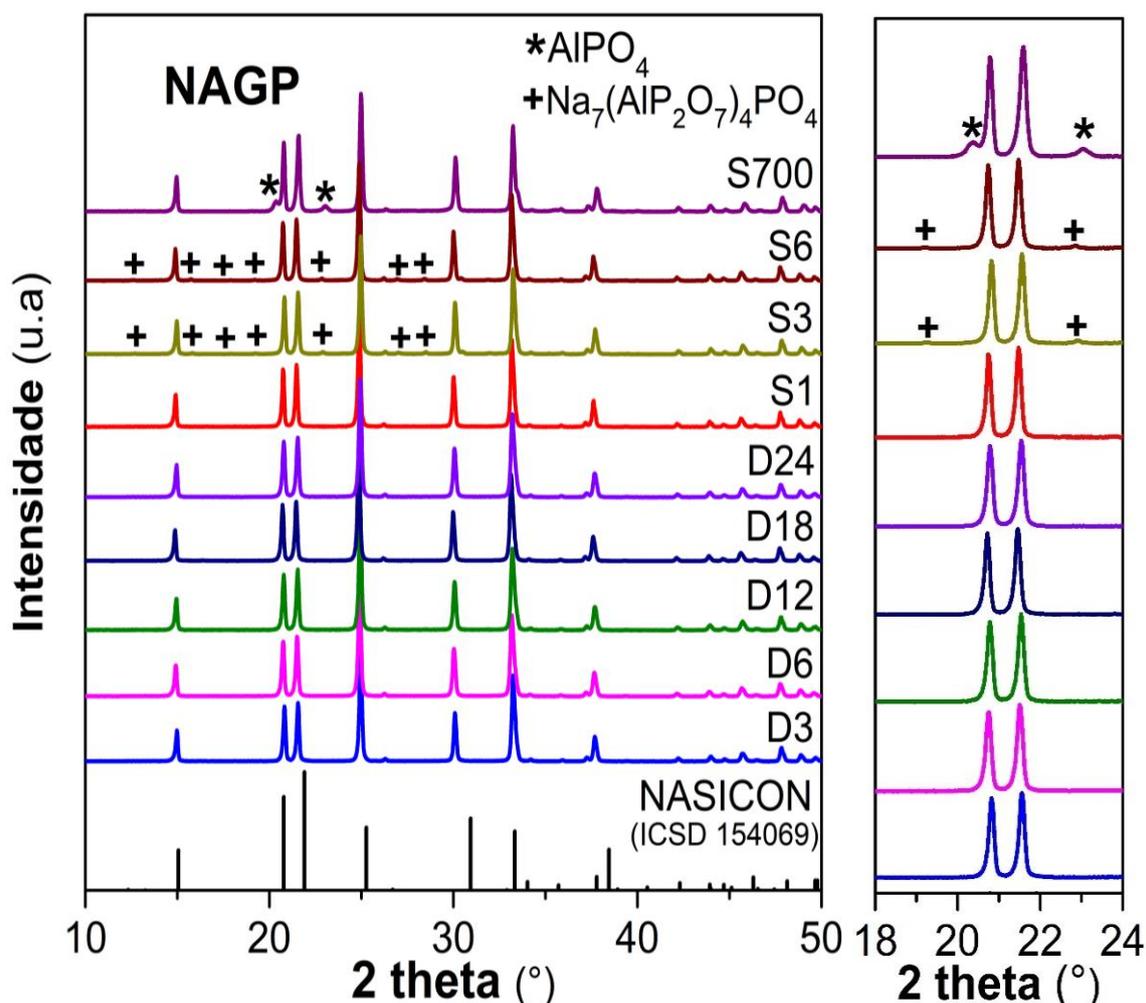


Figura 4.32 (esquerda) Difratoogramas de raios X das vitrocerâmicas NAGP de obtidas por TTS e TTD. (direita) Ampliação dos difratogramas da direita na faixa 2θ de 18° até 24° . Detalhes (tempo, temperatura) dos TTS e TTD encontram-se na Tabela 4.15.

Em relação às vitrocerâmicas NAGP (Figura 4.32), evidenciou-se que a fase NASICON com número ICSD 154069 foi a fase cristalina majoritária após os TTS e TTD. Alguns picos da fase espúria $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (ICSD 261924) foram também observados nas amostras obtidas por TTS com tempos de cristalização maiores que 3 h. A porcentagem dessa fase secundária foi muito baixa, ao redor de 4 wt. % para as amostras S3 e S6. Na amostra cristalizada em 700°C (S700), essa fase secundária não é mais evidenciada, provavelmente pela sua natureza metaestável [103]. No lugar dessa fase, é evidenciada a

presença de aproximadamente 8 wt. % da fase AlPO_4 conforme determinado pelo refinamento Rietveld.

Na [Tabela 4.16](#) são mostrados os parâmetros de rede e volume da célula unitária da fase NASICON determinados a partir do refinamento Rietveld de todos os difratogramas apresentados na [Figura 4.31](#) e [Figura 4.32](#).

[Tabela 4.16](#) Parâmetros de rede ($a = b$, c), volume da célula unitária (V) da estrutura NASICON e o fator de correlação R_{wp} obtido a partir do refinamento Rietveld dos difratogramas das vitrocerâmicas NATP e NAGP. O erro matemático, fornecido pelo refinamento, da última casa é indicado pelo número entre o parêntese.

Composição	Tratamento térmico	Amostra	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{wp} %
NATP	TTS	S1	8,4749(6)	21,597(2)	1343,3(2)	9,98
		S3	8,4752(5)	21,608(1)	1344,1(2)	9,74
		S6	8,4738(6)	21,614(2)	1344,1(2)	9,61
		S750	8,4826(3)	21,551(1)	1342,9(1)	10,28
		S850	8,4825(7)	21,579(1)	1344,7(1)	10,84
	TTD	D1	8,4733(5)	21,605(2)	1343,4(2)	9,92
		D3	8,4750(6)	21,590(2)	1343,0(2)	10,24
		D6	8,4730(6)	21,605(2)	1343,3(2)	9,76
		D9	8,4716(7)	21,623(2)	1343,9(2)	9,82
		D12	8,4743(5)	21,602(1)	1343,5(2)	10,04
NAGP	TTS	S1	8,2888(2)	21,3892(5)	1272,66(7)	10,11
		S3	8,2806(2)	21,3903(5)	1270,21(6)	8,98
		S6	8,2863(2)	21,3927(5)	1272,09(5)	8,76
		S700	8,2470(2)	21,3994(6)	1260,46(7)	9,78
	TTD	D3	8,2877(2)	21,4001(5)	1272,96(6)	8,94
		D6	8,2793(2)	21,4145(5)	1271,23(6)	8,81
		D12	8,2798(2)	21,4115(6)	1271,21(7)	9,84
		D18	8,2868(2)	21,4010(5)	1272,73(5)	8,59
		D24	8,2818(2)	21,4169(5)	1272,14(6)	8,91

Exceto para a amostra S700 da composição NAGP, não foram evidenciadas variações significativas nos parâmetros de rede da estrutura NASICON nas vitrocerâmicas NAGP e NATP. Na amostra S700, é notado que ocorre uma contração de célula unitária NASICON, a qual é causada pela diminuição do parâmetro de rede a . Ortiz-Mosquera et al. [103] mostraram que a presença de altas porcentagens de fases espúrias nas vitrocerâmicas $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}$) são consequência da de-aluminação da célula unitária NASICON, que leva à diminuição no valor de x na formula NASICON, ou seja, à diminuição da quantidade de alumínio presente na célula unitária. Nesse sentido, os dados na Tabela 4.16 sugerem que nas vitrocerâmicas NATP e NAGP com baixa porcentagem de fases secundárias (≤ 4 wt. %), a composição química da fase NASICON não é afetada, i.e., a quantidade x não muda. No entanto, para a amostra S700 (com 8 wt. % de AlPO_4), a diminuição no volume da célula NASICON indica uma de-aluminação da mesma devido à formação de AlPO_4 . Dessa forma, a caracterização elétrica dessa amostra não foi realizada, já que nessa parte da tese é avaliada a influência da variação microestrutural na condutividade iônica das amostras NAGP e NATP e não a influência da variação composicional.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 4.33 e Figura 4.34 são mostradas as micrografias da superfície fraturada das vitrocerâmicas NATP e NAGP, respectivamente.

Para complementar a análise microestrutural, medidas de densidade foram realizadas nas vitrocerâmicas NATP e NAGP que apresentaram a fase cristalina NASICON como fase única i.e., sem fases secundárias (Seção 4.3.2). A determinação da densidade foi realizada a partir do princípio de Arquimedes empregando uma balança analítica Mettler-Toledo AX-204. Para testar o possível comportamento higroscópico das amostras (devido à presença de fosfato) foram usados água ($\rho_{\text{exp-a}}$) e etanol ($\rho_{\text{exp-e}}$) como fluidos de imersão. Os resultados são apresentados na Tabela 4.17 junto com a densidade teórica (ρ_t) dada pelo refinamento Rietveld.

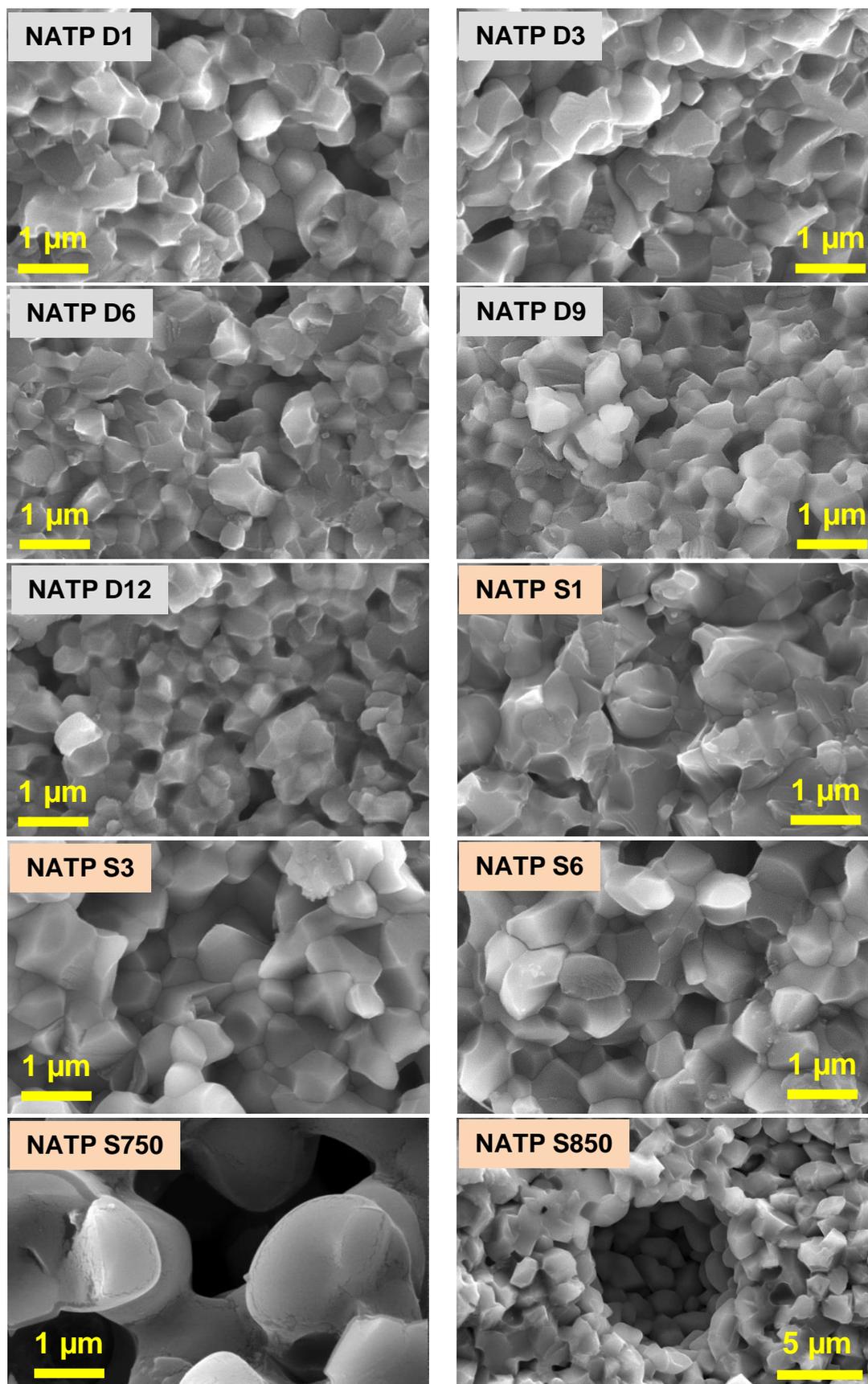


Figura 4.33 Micrografias das superfícies fraturadas de vitrocerâmicas NATP obtidas por TTS e TTD.

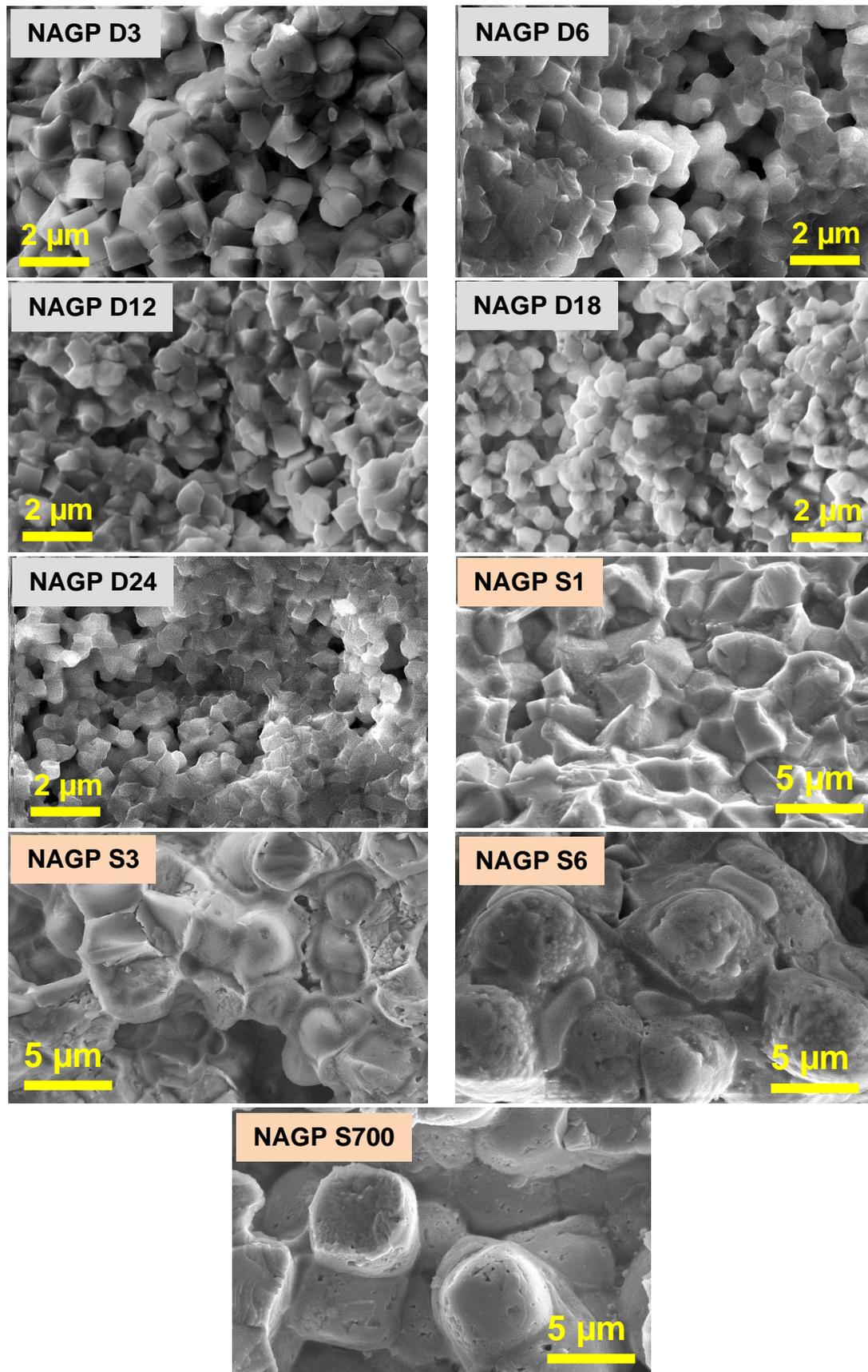


Figura 4.34 Micrografias das superfícies fraturadas de vitrocerâmicas NAGP obtidas por TTS e TTD.

Tabela 4.17 Densidade teórica (ρ_t) determinada pelo refinamento Rietveld das vitrocerâmicas NATP e NAGP e densidade experimental empregando água (ρ_{exp-a}) e etanol (ρ_{exp-e}) como fluido. Erros matemáticos de ρ_t dados pelo software TOPAS são indicados entre parêntese e para ρ_{exp-a} e ρ_{exp-e} , o erro experimental foi de 1 %.

Composição	Tratamento térmico	Amostra	ρ_t [g/cm ³]	ρ_{exp-a} [g/cm ³]	ρ_{exp-e} [g/cm ³]	ρ_{exp-e}/ρ_t [%]
NATP	TTS	S1	2,9922(4)	2,815	2,857	95,49
		S3	2,9905(4)	2,856	2,874	96,10
		S6	2,9906(4)	2,907	2,935	98,14
		S750	--	--	--	--
		S850	--	--	--	--
	TTD	D1	2,9922(4)	2,844	2,885	96,42
		D3	2,9931(4)	2,823	2,936	98,10
		D6	2,9923(4)	2,912	2,930	97,92
		D9	2,9907(5)	2,857	2,880	96,30
		D12	2,9919(4)	2,863	2,891	96,63
NAGP	TTS	S1	3,323(5)	3,068	3,032	91,24
		S3	3,332(4)	3,036	3,076	92,31
		S6	--	--	--	--
		S700	--	--	--	--
	TTD	D3	3,317(4)	3,107	3,125	94,22
		D6	3,324(4)	3,129	3,096	93,13
		D12	3,324(4)	3,092	3,085	92,73
		D18	3,317(4)	3,086	3,104	93,58
		D24	3,319(4)	3,219	3,190	96,13

A **Figura 4.33** mostra que as vitrocerâmicas NATP exibem grãos assimétricos independentemente do tipo de tratamento térmico empregado, e uma microestrutura densa com exceção das amostras cristalizadas em 750 °C e 850 °C, nas quais se observa a presença de poros. De acordo com Watanabe et al. [104], a porosidade nas vitrocerâmicas aparece devido à diferença de

densidade entre a matriz vítrea e o material cristalino. A microestrutura densa observada nas micrografias das amostras NATP estão em bom acordo com as medidas da densidade experimental (ver [Tabela 4.17](#)), as quais foram maiores que 95% da densidade teórica (ρ_t). Por outro lado, é interessante notar na [Tabela 4.17](#) que, apesar da presença de P_2O_5 na composição das amostras, as densidades experimentais não variaram significativamente quando as medidas se realizaram com água ou etanol.

Em relação às amostras NAGP ([Figura 4.34](#)), se evidencia que os grãos estão melhor formados, com ângulos retos e cubos bem definidos, quando comparados aos observados nas amostras NATP. Contudo, nota-se nas vitrocerâmicas S1 (TTS com duração de uma hora) de ambas composições (sendo mais notável no NAGP) que os grãos não estão completamente formados, o qual sugere que o tempo de tratamento térmico não foi o suficiente para permitir a cristalização total da amostra. Grãos bem definidos são evidenciados em vitrocerâmicas obtidas em tempos de cristalização mais longos (S3 e S6). De fato, a leve diminuição na densidade da amostra S3 para S1 poderia sugerir a presença de uma pequena quantidade de fase vítrea remanescente. No entanto, é interessante também notar que não houve evidencia de fase vítrea nos difratogramas de raios X ([Figura 4.31](#) e [Figura 4.32](#)) das vitrocerâmicas S1 em nenhuma das duas composições, sugerindo que, se existe fase vítrea nessas amostras estaria presente em pouca quantidade.

O tamanho médio de grão de todas as vitrocerâmicas foi determinado a partir das micrografias coletadas. A [Figura 4.35](#) ilustra a variação do tamanho médio de grão em função do tempo de nucleação. Por outro lado, conforme se observa na [Figura 4.35](#), as vitrocerâmicas obtidas por TTS durante 1 h (S1) exibem tamanhos de grão maiores que os apresentados pelas amostras cristalizadas por TTD em ambas composições. Conforme mencionado na [Seção 2.5.1](#), essa diferença entre ambos tratamentos térmicos é esperada desde que a quantidade de núcleos atérmicos presentes antes da etapa de cristalização nas amostras S1 é muito menor que os núcleos gerados durante a etapa de nucleação nos TTD. Em outras palavras, os núcleos a serem transformados em

grãos estão mais separados entre eles, e dessa maneira, seu crescimento é menos limitado nas amostras S1.

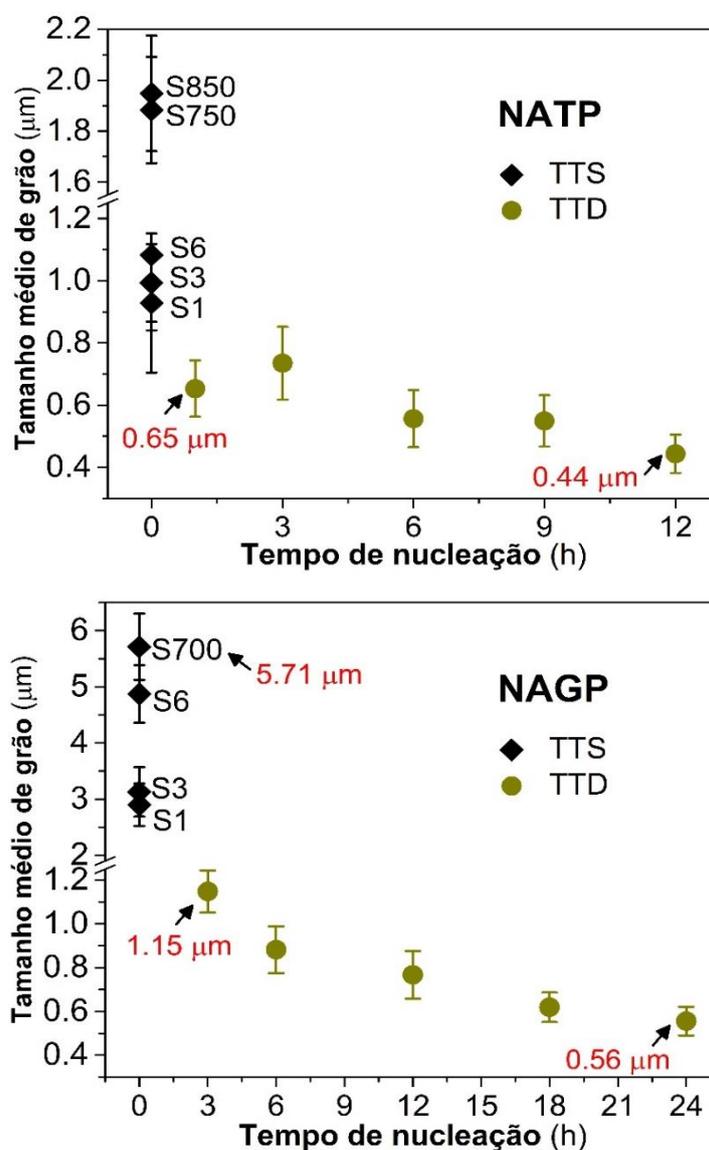


Figura 4.35 Evolução do tamanho médio de grão com o tempo de nucleação em vitrocerâmicas NATP e NAGP obtidas por TTS e TTD.

Da Figura 4.35 também se evidencia que o tamanho de grão tende a diminuir com o aumento do tempo de nucleação nos TTD em ambas as composições. Conforme esperado, longos tempos de nucleação aumentam a densidade de núcleos e com isso, o tamanho final do grão é limitado mais cedo pela colisão entre os grãos conforme o processo de crescimento ocorre.

Por outro lado, também é notado que o tamanho médio de grão nas amostras S1, S3 e S6 de composição NATP permanece constante (dentro da barra de erro experimental) com o aumento do tempo de cristalização em tratamentos térmicos realizados a 630 °C. Um comportamento diferente é evidenciado nas amostras NAGP obtidas por TTS em 600 °C (S1, S3 e S6), onde um considerável aumento no tamanho de grão se observa na amostra tratada durante 6h (S6, [Figura 4.35](#)). Se observa também que o incremento de temperatura nos TTS promove um crescimento de grão de até duas vezes em ambas as composições. Finalmente, comparando as vitrocerâmicas que apresentam o maior e o menor tamanho médio de grão, nota-se que existe uma diferença de até 1,51 μm na composição NATP, e uma diferença muito maior ($\sim 5,2 \mu\text{m}$) para o NAGP.

4.3.4 Espectroscopia de impedância complexa

Na [Figura 4.36a-b](#) são apresentados alguns dos diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') coletados em 100 °C das vitrocerâmicas NAGP obtidas por TTS e TTD. Independentemente do tipo de tratamento térmico empregado para a obtenção da vitrocerâmica, se evidencia a presença de uma linha inclinada na região de baixas frequências, a qual resulta do bloqueio dos íons na interface eletrodo-amostra. Dessa maneira, é possível confirmar que a condutividade nestes materiais é do tipo iônica. Este comportamento está em bom acordo com os resultados já reportados em trabalhos prévios sobre a série NASICON $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [29].

Por outro lado, a [Figura 4.36a-b](#) também mostra a formação de um único semicírculo nas amostras obtidas tanto pelo TTS quanto pelo TTD, o qual apresenta uma frequência de relaxação entre 12 e 16 kHz. A presença de um só semicírculo no diagrama de Nyquist dificulta a separação e análise individual das contribuições elétricas do grão e do contorno de grão à condutividade total do material. Nesse sentido, a fim de conhecer as respostas de cada uma dessas contribuições, foram construídos os diagramas espectroscópicos $-Z''$ e M'' em função do $\log f$. Na [Figura 4.36c-d](#) são apresentados como exemplo apenas os

resultados em 100 °C de uma amostra por cada tipo de tratamento térmico: a S3 no caso dos TTS e a D6 no caso dos TTD.

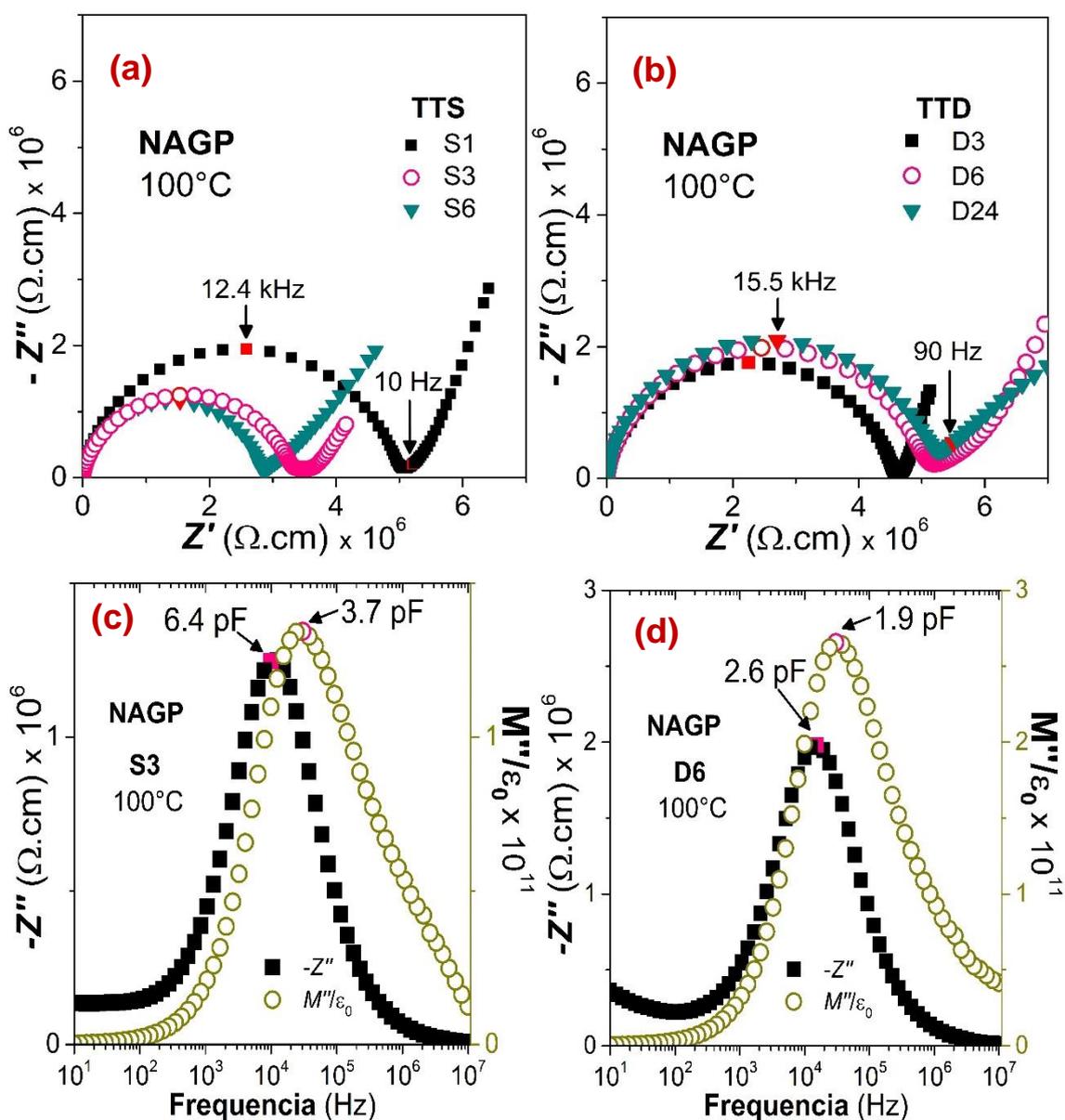


Figura 4.36 Diagramas de Nyquist das vitrocerâmicas NAGP obtidas por (a) TTS e (b) TTD. Parte imaginária da impedância ($-Z''$) e do módulo elétrico (M'') em função do logaritmo da frequência das amostras (c) S3 e (d) D6 de composição NAGP.

Conforme resultados na [Figura 4.36c-d](#), tanto o gráfico de $-Z''$ quanto o do módulo elétrico (M'') apresentam um único pico de Debye na faixa de frequências analisada (10 Hz até 10 MHz). Cabe notar que tanto para a amostra

S3 quanto para a D6, o máximo do diagrama $-Z''$ vs. $\log f$ (Z''_{max}) ocorre em valores de frequência muito próximos ao máximo do gráfico M'' vs. $\log f$ (M''_{max}), o qual indica que ambos picos estão associados à resposta de um mesmo elemento [56,105].

Por outro lado, a capacitância associada ao máximo de cada gráfico foi calculada conforme explicado na Seção 3.3.3.2 e estão indicadas na Figura 4.36c-d. Independentemente do tipo de tratamento térmico aplicado, observa-se que as capacitâncias do Z''_{max} e do M''_{max} são muito similares para cada amostra e se encontram na ordem dos picofarads. Maldonado Manso et. al [56] e Irvine et al [79] concordam que contribuições com valores de capacitância ao redor $\sim 10^{-12}$ F correspondem à resposta intrínseca do material. O anterior mostra que a separação das respostas do grão e do contorno de grão nas vitrocerâmicas NAGP também não foi possível pelo emprego dos gráficos $-Z''$ e M'' vs. $\log f$.

Um comportamento diferente ao exibido pelas amostras NAGP é evidenciado nos diagramas Nyquist das vitrocerâmicas NATP obtidas tanto por TTS (ver Figura 4.37a) quanto por TTD (ver Figura 4.38).

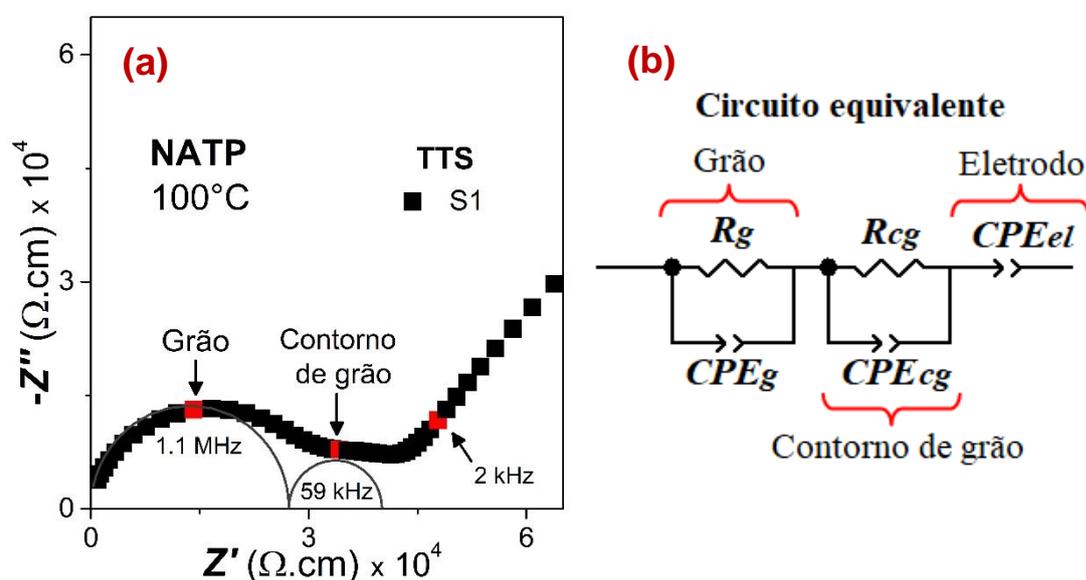
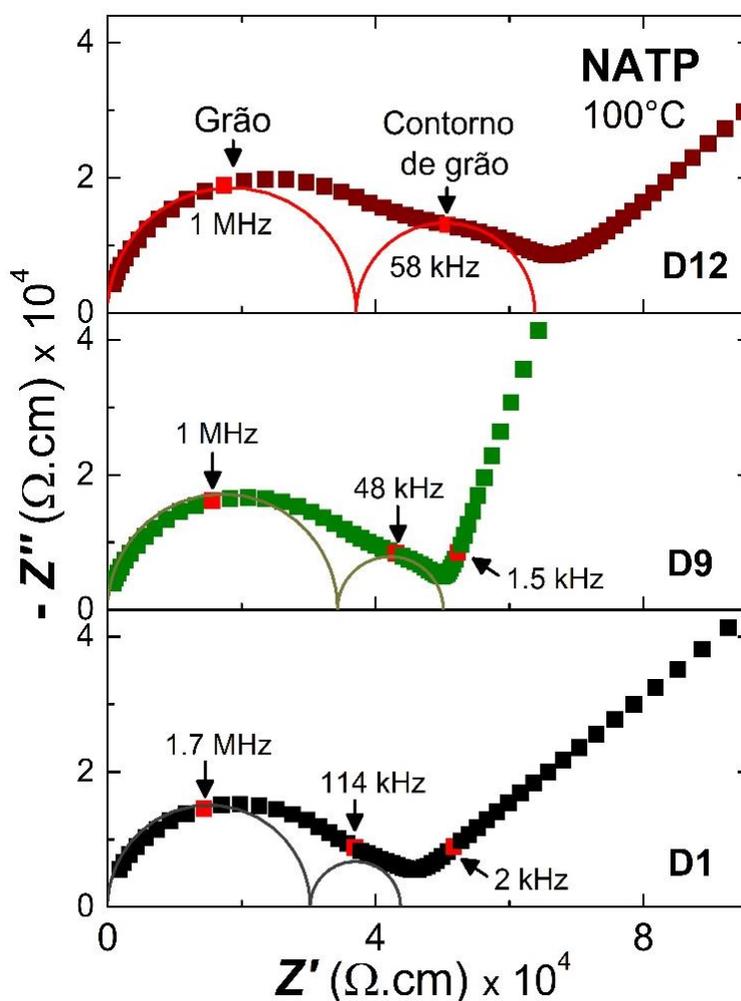


Figura 4.37 (a) Diagrama de Nyquist das vitrocerâmicas NATP obtidas por TTS. (b) Circuito equivalente empregado para o fitting do diagrama de Nyquist mostrado em (a).

A [Figura 4.37a](#) e a [Figura 4.38](#) mostram a presença de um semicírculo na região de alta frequência (~ MHz) e um ombro na zona de média frequência (~ kHz) nos gráficos $-Z''$ vs. Z' das vitrocerâmicas NATP. Para o fitting desses gráficos não foi empregado o formalismo do módulo elétrico já que a contribuição mais capacitiva (em alta frequência) está bem definida. Nesse sentido, os gráficos de impedância foram analisados usando o circuito mostrado na [Figura 4.37b](#) e previamente explicado na [Seção 3.3.3.1](#). Os valores de resistência, CPE e o valor do parâmetro n determinados para cada um dos semicírculos em 100°C se encontram resumidos na [Tabela 4.18](#).



[Figura 4.38](#) Diagrama de Nyquist das vitrocerâmicas D1, D9 e D12 de composição NATP obtidas por TTD.

Tabela 4.18 Dados do fitting do diagrama de Nyquist em 100°C das vitrocerâmicas NATP obtidas por TTS e TTD e o fator de bloqueio (f_b).

	Primeiro semicírculo				Segundo semicírculo				f_b
	R_g	Y_g	n_g	C_g	R_{cg}	Y_{cg}	n_{cg}	C_{cg}	
	(k Ω)	($\Omega^{-1} s^n$)		(pF)	(k Ω)	($\Omega^{-1} s^n$)		(nF)	
S1	11,60	$5,4 \times 10^{-11}$	0,91	12,7	5,46	$8,0 \times 10^{-9}$	0,78	0,49	0,21
S3	58,45	$1,4 \times 10^{-11}$	0,95	5,1	17,0	$3,1 \times 10^{-10}$	0,92	0,12	0,58
S6	54,64	$9,6 \times 10^{-12}$	0,96	5,3	19,0	$2,1 \times 10^{-10}$	0,91	0,11	0,65
D1	6,45	$8,3 \times 10^{-11}$	0,90	17,3	2,72	$9,6 \times 10^{-9}$	0,77	0,39	0,23
D3	5,14	$1,1 \times 10^{-10}$	0,89	17,7	2,30	$4,8 \times 10^{-9}$	0,80	0,28	0,25
D6	13,46	$2,9 \times 10^{-11}$	0,93	9,7	7,12	$2,1 \times 10^{-9}$	0,81	0,15	0,24
D9	18,49	$4,1 \times 10^{-11}$	0,91	9,8	8,50	$3,9 \times 10^{-9}$	0,80	0,28	0,19
D12	18,56	$2,8 \times 10^{-11}$	0,93	9,8	13,4	$4,0 \times 10^{-9}$	0,77	0,22	0,19

Os valores de capacitância, C_g e C_{cg} , associados com cada um dos semicírculos, foram calculados pela [Equação 3.20](#) e também são apresentados na [Tabela 4.18](#). De acordo com a faixa de capacitâncias propostas por Irvine et al. [79], os valores C_g e C_{cg} estão em bom acordo com as capacitâncias usualmente exibidas pelas contribuições do grão e do contorno de grão, respectivamente. A [Figura 4.38](#) também mostra que o tamanho do segundo semicírculo, associado à componente do contorno de grão, aumenta com o tempo de nucleação, i.e., com a diminuição do tamanho médio de grão. Este comportamento no diagrama $-Z''$ vs. Z' é esperado desde que a fração volumétrica do contorno de grão é maior na amostra D12 (causado pelo menor tamanho de grão, ver [Seção 4.3.3](#)) que na vitrocerâmica D1 [106–108]. De fato, o incremento da razão $f_b = R_g / (R_g + R_{cg})$ (ver [Tabela 4.18](#)), também conhecida como fator de bloqueio [108], calculado a partir do diâmetro associado ao grão (R_g) e ao contorno de grão (R_{cg}) também confirma essa ideia. Por outro lado, a interseção do semicírculo com o eixo Z' na região de baixa frequências da [Figura 4.36b](#) e [Figura 4.38](#) mostra que o aumento do tempo de nucleação causa também o incremento da resistividade total em ambas composições.

A condutividade total (σ_t) das vitrocerâmicas NATP e NAGP foi calculada a partir do inverso da resistividade total na faixa de temperaturas desde 50 °C até 300 °C. Além disso, para a composição NATP, foram calculadas também as condutividades do grão e do contorno de grão levando em conta os valores de resistências determinados pelo modelo de circuitos. É necessário mencionar que a análise das contribuições do grão e do contorno de grão foi limitada à faixa de temperaturas desde 50 °C até 130 °C desde que houve sobreposição dos semicírculos no diagrama de Nyquist para temperaturas maiores que 130 °C.

A dependência da condutividade total com o inverso da temperatura em ambas composições é mostrada no gráfico de Arrhenius da [Figura 4.39](#). A energia de ativação total (E_a) e o logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \sigma_0$) foram calculados usando a [Equação 2.1](#). Todos estes valores estão resumidos na [Tabela 4.19](#) junto com a condutividade iônica total em 100 °C ($\sigma_{t-100^\circ\text{C}}$).

A [Tabela 4.19](#) mostra que a condutividade iônica total das amostras NATP é duas ordens de grandeza maior que a condutividade exibida pelas amostras NAGP. A diferença nas condutividades de ambas composições é esperada já que as vitrocerâmicas NAGP apresentam maiores energias de ativação que as exibidas pelo NATP. Em outras palavras, se evidencia que os íons sódios tem maior dificuldade para se movimentar no composto contendo germânio. O menor volume da célula unitária NASICON do NAGP (ver [Tabela 4.16](#)) poderia ser a causa deste comportamento, desde que maiores energia de ativação podem ser indicativo de um tamanho do *bottleneck* estreito para o movimento dos íons Na⁺ [[17,105,109](#)]. Dessa maneira, os resultados indicam que os *bottlenecks* presentes na estrutura do NATP seriam mais adequados para a migração do Na⁺ do que aqueles presentes no NAGP [[25](#)].

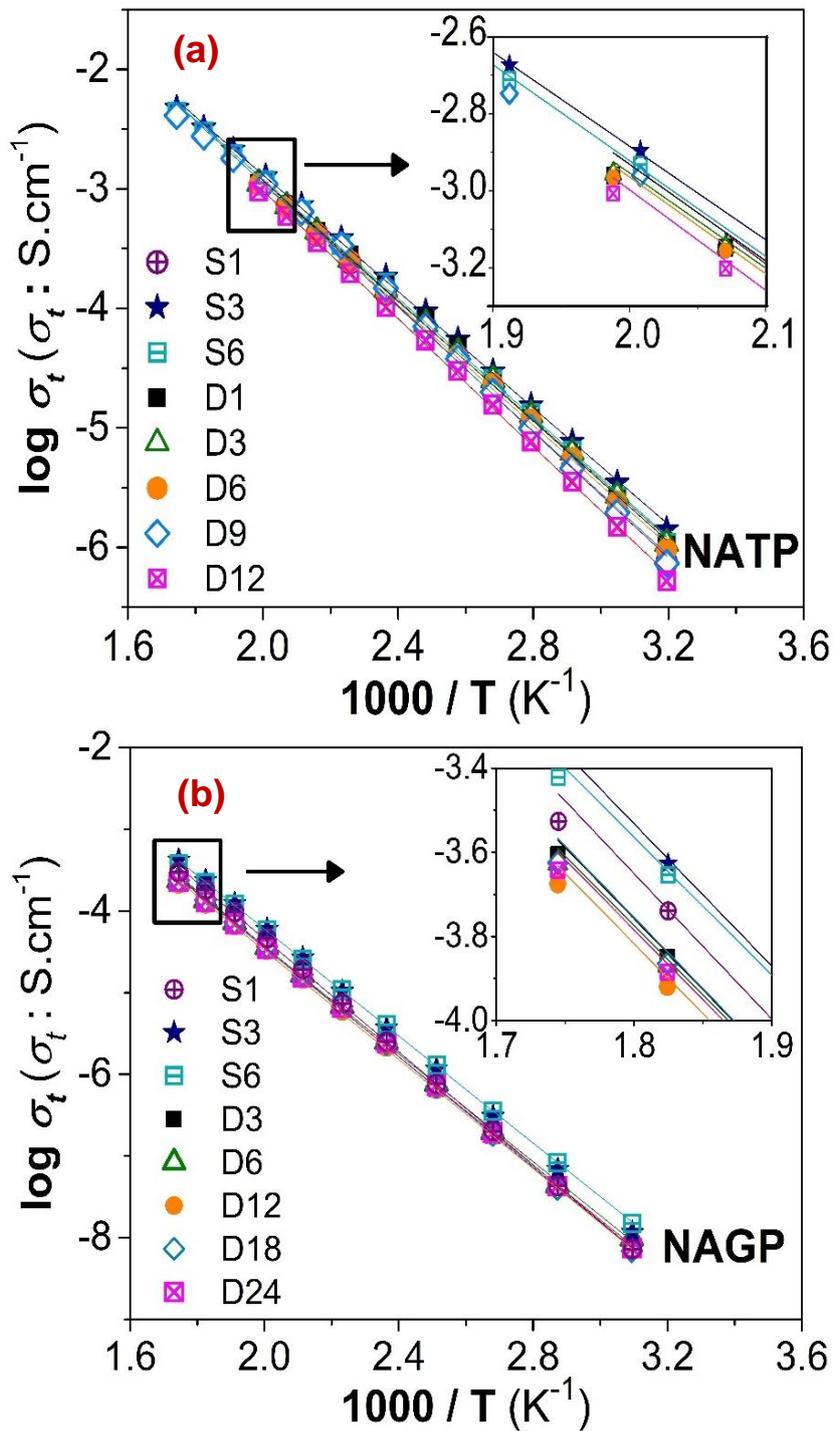


Figura 4.39 Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica total (σ_t) das vitrocerâmicas (a) NATP e (b) NAGP obtidas por TTS e TTD.

Tabela 4.19 Energia de ativação total (E_a), logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \sigma_0$) e condutividade iônica total em 100 °C ($\sigma_{t=100^\circ\text{C}}$) das vitrocerâmicas NATP e NAGP. O número entre parêntese indica o erro matemático da última casa.

Composição	Tratamento	Amostra	Total			
			E_a	$\sigma_{t=100^\circ\text{C}}$	$\log \sigma_0$	
			(eV)	(S.cm ⁻¹)	(σ_0 : S.cm ⁻¹)	
NAGP	TTS	S1	0,685(4)	$2,1 \times 10^{-7}$	2,58(5)	
		S3	0,673(2)	$3,1 \times 10^{-7}$	2,30(3)	
		S6	0,650(3)	$3,6 \times 10^{-7}$	2,34(3)	
	TTD	D3	0,641(8)	$2,6 \times 10^{-7}$	2,07(9)	
		D6	0,648(4)	$2,5 \times 10^{-7}$	2,15(5)	
		D12	0,662(3)	$1,8 \times 10^{-7}$	2,19(4)	
		D18	0,669(4)	$1,8 \times 10^{-7}$	2,30(6)	
		D24	0,664(5)	$1,9 \times 10^{-7}$	2,24(6)	
	NATP	TTS	S1	0,513(6)	$2,4 \times 10^{-5}$	2,32(6)
			S3	0,494(5)	$2,5 \times 10^{-5}$	2,06(6)
S6			0,483(4)	$2,9 \times 10^{-5}$	1,99(5)	
S750			0,487(2)	$1,2 \times 10^{-5}$	1,66(2)	
S850			0,492(2)	$1,7 \times 10^{-5}$	1,87(3)	
TTD		D1	0,499(7)	$2,3 \times 10^{-5}$	2,10(9)	
		D3	0,491(4)	$2,3 \times 10^{-5}$	2,00(6)	
		D6	0,499(4)	$2,1 \times 10^{-5}$	2,07(6)	
		D9	0,514(7)	$1,9 \times 10^{-5}$	2,24(8)	
		D12	0,530(5)	$1,5 \times 10^{-5}$	2,34(7)	

Em relação aos valores do logaritmo do fator pré-exponencial, a [Tabela 4.19](#) mostra que estão ao redor de 2, exceto para as amostras NATP obtidas em mais altas temperaturas (S750 e S850) [25,27–29]. Essas vitrocerâmicas exibem os mais baixos valores de $\log \sigma_0$ de todas as amostras analisadas. De acordo com Mariappan et al. [102], baixos valores do fator σ_0 podem ser obtidos quando as amostras apresentam um baixo contato entre grãos. Nas vitrocerâmicas S750

e S850 é provável que este baixo contato seja causado pela presença de poros conforme evidenciado nas micrografias da [Figura 4.33](#).

A [Figura 4.40a-d](#) ilustra a evolução da condutividade iônica total em 100°C ($\sigma_{t-100^\circ\text{C}}$) e da energia total de ativação (E_a) em função do tamanho de grão das amostras NATP e NAGP.

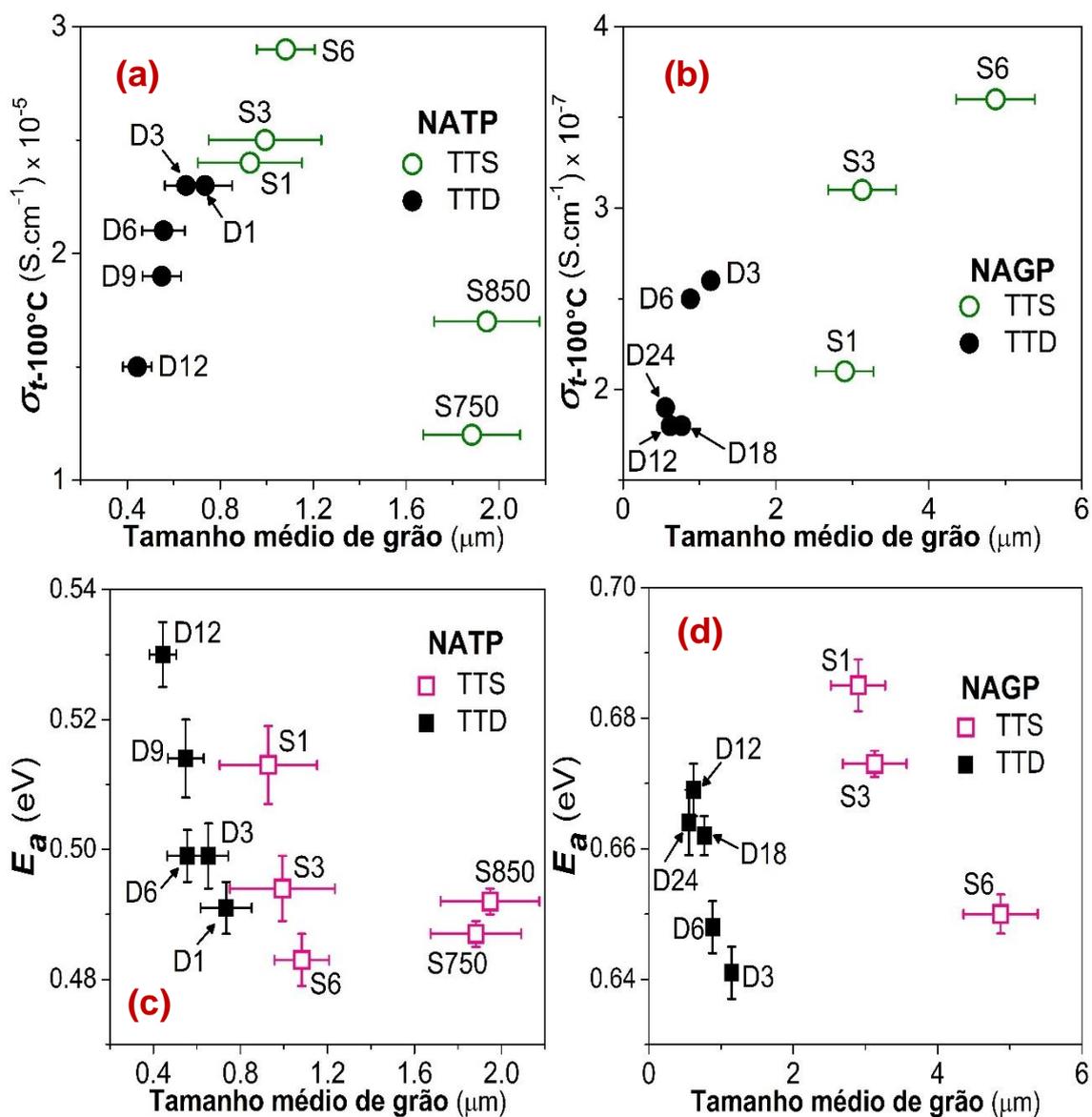


Figura 4.40 (a, b) Evolução da condutividade total em 100 °C ($\sigma_{t-100^\circ\text{C}}$) e (c, d) variação da energia total de ativação (E_a) em função do tamanho médio de grão nas vitrocerâmicas NATP e NAGP.

Observa-se que a condutividade iônica em ambas composições tende a aumentar com o aumento do tamanho médio de grão. No entanto, nota-se que as amostras S750 e S850 (para o NATP, [Figura 4.40a](#)) não seguem essa tendência, apesar de exibir o maior tamanho de grão e uma baixa energia de ativação (ver [Figura 4.40c](#)). Essa diminuição na condutividade iônica é atribuída à porosidade ([Figura 4.33](#)), a qual promove a diminuição do fator pré-exponencial evidenciado nessas amostras. Nesse sentido, é notado que o baixo fator pré-exponencial ($\log \sigma_0$) da equação de Arrhenius ([Equação 2.1](#)) prevalece sobre a baixa energia de ativação nessas amostras. Em relação às amostras S1 de composição NAGP, a queda no valor da condutividade total ([Figura 4.40b](#)) e a alta energia total de ativação ([Figura 4.40c](#)) são esperadas desde que se suspeita a presença de uma pequena quantidade de fase vítrea remanescente após o tratamento de cristalização (ver [Seção 4.3.3](#)).

Por outro lado, a [Figura 4.40a-b](#) também mostra uma melhora da condutividade total com o incremento do tempo de cristalização (de S1 para S6) em amostras obtidas por TTS em ambas as composições. A maior condutividade iônica atingida em 100 °C foi exibida pela amostra cristalizada por TTS durante 6 h (S6), com valores de $2,9 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ e $3,6 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ para o NATP e o NAGP, respectivamente (ver [Tabela 4.19](#)).

Em relação às vitrocerâmicas obtidas por TTD, a [Figura 4.40c-d](#) mostra um incremento na energia de ativação da condutividade total com o incremento do tempo de nucleação, ou seja, com a diminuição do tamanho de grão, tanto para o NATP quanto para o NAGP. Conforme se nota na [Figura 4.40a-b](#), este incremento na E_a causa a diminuição da condutividade total das amostras.

Na [Figura 4.41](#) são apresentados os gráficos de Arrhenius da condutividade do grão e da condutividade específica do contorno de grão das vitrocerâmicas NATP.

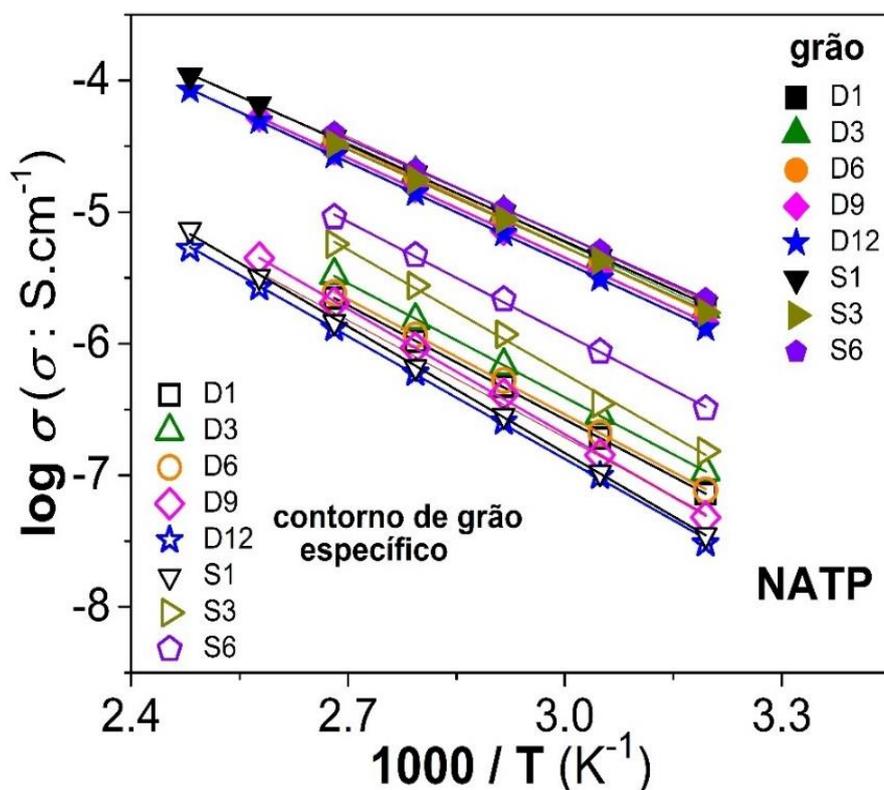


Figura 4.41 Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica do grão e da condutividade específica do contorno de grão das vitrocerâmicas NATP obtidas por TTS e TTD.

Na Tabela 4.20 estão sumarizados os valores da energia de ativação (E_{a-g} , E_{a-cg}), condutividade em 100°C ($\sigma_{g-100^\circ C}$, $\sigma_{cg-100^\circ C}^{mac}$) determinados através do fitting linear de cada uma dessas contribuições junto com as características específicas do contorno de grão (E_{a-cg}^{sp} e $\sigma_{cg-100^\circ C}^{sp}$). Os resultados mostram que a energia de ativação do grão é similar (0,49 a 0,50 eV) em todas as vitrocerâmicas NATP e é independente do tratamento térmico aplicado. Este resultado é esperado levando em conta que a variação do tamanho de grão não afeta as propriedades elétricas do contorno de grão e principalmente, porque a composição química (quantidade x na fórmula NASICON) não foi afetada pelo protocolo de tratamento térmico (conforme analisado por DRX na Seção 4.3.2). Dessa maneira, pode se sugerir que a energia de ativação do grão nas amostras NAGP pode também apresentar valores de energia de ativação similar com a variação de tratamento térmico,

considerando que os parâmetros de rede e o volume da célula unitária da estrutura NASICON também são constantes (ver [Tabela 4.16](#)). No entanto, essa hipótese não pode ser corroborada já que não foi possível analisar a microestrutura elétrica das vitrocerâmicas NAGP.

Tabela 4.20 Energia de ativação do grão (E_{a-g}) e específica do contorno de grão (E_{a-cg}^{sp}) e macroscópica (E_{a-cg}). Condutividade em 100 °C do grão ($\sigma_{g-100^\circ C}$), específica ($\sigma_{cg-100^\circ C}^{sp}$) e macroscópica ($\sigma_{cg-100^\circ C}^{mac}$) do contorno de grão das vitrocerâmicas NATP. Espessura do contorno de grão (d) calculada a partir da [Equação 3.15](#). O número entre parêntese indica o erro matemático da última casa.

	Grão		Contorno de grão específico		Contorno de grão macroscópico		d (nm)
	E_{a-g} (eV)	$\sigma_{g-100^\circ C}$ (S.cm ⁻¹)	E_{a-cg}^{sp} (eV)	$\sigma_{cg-100^\circ C}^{sp}$ (S.cm ⁻¹)	E_{a-cg} (eV)	$\sigma_{cg-100^\circ C}^{mac}$ (S.cm ⁻¹)	
S1	0,489(3)	$3,7 \times 10^{-5}$	0,66(1)	$2,0 \times 10^{-6}$	0,64(1)	$8,5 \times 10^{-5}$	21,4
S3	0,491(7)	$3,4 \times 10^{-5}$	0,64(1)	$7,5 \times 10^{-6}$	0,62(2)	$9,1 \times 10^{-5}$	58,5
S6	0,489(2)	$4,0 \times 10^{-5}$	0,56(1)	$9,6 \times 10^{-6}$	0,56(2)	$1,2 \times 10^{-4}$	65,3
D1	0,494(3)	$3,4 \times 10^{-5}$	0,66(1)	$3,6 \times 10^{-6}$	0,57(0)	$8,0 \times 10^{-5}$	23,3
D3	0,502(7)	$3,8 \times 10^{-5}$	0,65(2)	$5,7 \times 10^{-6}$	0,57(0)	$8,1 \times 10^{-5}$	25,3
D6	0,506(1)	$3,5 \times 10^{-5}$	0,67(1)	$4,2 \times 10^{-6}$	0,58(0)	$6,9 \times 10^{-5}$	24,4
D9	0,499(4)	$2,9 \times 10^{-5}$	0,65(2)	$2,4 \times 10^{-6}$	0,63(0)	$6,7 \times 10^{-5}$	19,0
D12	0,503(1)	$2,9 \times 10^{-5}$	0,67(1)	$1,8 \times 10^{-6}$	0,62(0)	$3,8 \times 10^{-5}$	19,2

Tendo em vista que nenhuma mudança foi evidenciada na contribuição do grão (E_{a-g}), a evolução da condutividade total foi analisada com base no comportamento do contorno de grão. A [Tabela 4.20](#) mostra que a região intergranular exibe maiores energias de ativação (E_{a-cg}^{sp} e E_{a-cg}) que aquelas determinadas para os grãos. Isso indica que os íons Na⁺ se deslocam com maior dificuldade nos contornos de grão. De fato, é notado que a condutividade

específica do grão em 100 °C ($\sigma_{cg-100^\circ C}^{sp}$) das amostras NATP é uma ordem de grandeza menor que as exibidas pelo grão.

Por outro lado, a [Tabela 4.20](#) também mostra que a condutividade específica do contorno de grão aumenta com o aumento do tempo de cristalização (de S1 para S6) em amostras NATP obtidas por TTS. Já que mudanças na σ_{cg}^{sp} são independentes de fatores microestruturais [81,82], a melhora na condutividade específica do contorno de grão é atribuída à diminuição da fase vítrea nas amostras obtidas com tempos de cristalização mais longos (amostra S6). De fato, o aumento da densidade relativa (ρ_{exp-e} / ρ_t , ver [Tabela 4.17](#)) da amostra S1 para S6 também sugere um aumento na cristalinidade. Considerando que a fase vítrea remanescente está usualmente localizada na região do contorno de grão, sua diminuição também estaria refletida na diminuição da energia de ativação específica do contorno de grão (E_{a-cg}^{sp}). Nesse sentido e levando em conta que o tamanho de grão não apresentou variações significativas de S1 para S6, é possível inferir da [Equação 3.22](#) que o aumento da condutividade macroscópica do contorno de grão (σ_{cg}^{mac}) resulta principalmente do incremento na σ_{cg}^{sp} . Assim, pode-se também sugerir que a variação da σ_{cg}^{sp} prevalece sobre o aumento da espessura do contorno de grão (d , ver [Tabela 4.20](#)) nessas amostras.

Em relação às vitrocerâmicas NATP obtidas por TTD, a [Tabela 4.20](#) mostra que não houve variações significativas na energia de ativação específica do contorno de grão com o incremento do tempo de nucleação de D1 para D12. Este comportamento na E_{a-cg}^{sp} pode ser entendido pelo grau similar de cristalização atingido nessas amostras desde que todas elas foram tratadas na mesma temperatura e tempo de cristalização na etapa de crescimento de grão ([Tabela 4.5](#)) [27]. Adicionalmente, a [Tabela 4.20](#) também mostra que, com exceção da amostra D1, a espessura tende a diminuir com o incremento do tempo de nucleação, ou seja, com a diminuição do tamanho de grão. Dessa forma, pela análise da [Equação 3.22](#), é notado que a variação da condutividade macroscópica do contorno de grão é mais influenciada pela variação do tamanho de grão nas amostras NATP cristalizadas em duas etapas. De fato, a [Tabela 4.20](#) mostra que a vitrocerâmica com menor tamanho de grão (D12) exhibe menor

valor de σ_{cg}^{mac} que aquela que apresenta grãos maiores (D1 e D3). É importante ressaltar que a influência do tamanho de grão nas propriedades elétricas das amostras obtidas por TTD também se reflete no incremento da energia de ativação macroscópica do contorno de grão (E_{a-cg}).

Finalmente, comparando as condutividades das vitrocerâmicas obtidas por TTS e TTD de ambas as composições, nota-se que as variações geradas são somente de até duas vezes apesar das importantes variações no tamanho de grão geradas em ambas as composições e o seu efeito na componente do contorno de grão.

4.3.5 Resumo e conclusões parciais

Foram sintetizadas vitrocerâmicas $\text{Na}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ (NATP) e $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ (NAGP) a partir de diferentes tratamentos térmicos simples (TTS) e duplos (TTD) nos seus respectivos vidros precursores. A influência do tipo de tratamento térmico na estrutura cristalina, microestrutura e condutividade iônica foi avaliada em todas as amostras cristalizadas. Por difração de raios X se confirmou a cristalização predominante da fase NASICON independentemente do tipo de tratamento térmico empregado. No entanto, evidenciou-se também a aparição da fase secundária AlPO_4 naquelas vitrocerâmicas obtidas por TTS em mais altas temperaturas (≥ 700 °C). E ainda no caso das amostras NAGP, uma pequena quantidade da fase metaestável $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ apareceu no TTS com o tempo de cristalização mais longo (6 h). Em relação à microestrutura, observou-se que os tratamentos térmicos aplicados nessa parte do trabalho foram eficazes para a obtenção de materiais com diferentes tamanhos de grão. Uma variação no tamanho médio de grão entre 0,44 e 2 μm foi obtida no caso do NATP e entre 0,56 e 6 μm nas amostras NAGP. Os resultados de espectroscopia de impedância mostraram que a condutividade total das vitrocerâmicas aumentou paulatinamente com o aumento do tamanho de grão, exceto nas amostras NATP obtidas em mais altas temperaturas. Nessas amostras, notou-se que o efeito da porosidade predominou sobre o do tamanho de grão e afetou negativamente a condutividade total. Por outro lado, em relação

às contribuições do grão e do contorno de grão nas vitrocerâmicas NATP, foi observado que a condutividade total é influenciada principalmente pela contribuição do contorno de grão. Nas amostras cristalizadas por TTS, notou-se que o incremento do tempo de tratamento térmico causa uma melhora na condutividade específica do contorno de grão e com isso, também é melhorada a condutividade macroscópica dessa componente. No caso das amostras obtidas por TTD, analisou-se que as variações na condutividade macroscópica dependem sobretudo do tamanho de grão. Contudo, deve se destacar que apesar da notável variação do tamanho de grão, se evidenciou um aumento de apenas duas vezes no valor da condutividade total das amostras.

5 CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir dos resultados obtidos e da análise realizada nesse estudo pode-se concluir que:

CONTROLE COMPOSICIONAL:

Série $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$:

Compostos NASICON da série $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NTSP) podem ser obtidos pelo método vitrocerâmico na faixa de composições $0 \leq y \leq 0,8$. Foi notado que a condutividade iônica total das amostras aumentou em até quatro ordens de grandeza quando comparada com a amostra sem adição de sílica ($y = 0$). Este resultado foi atribuído ao aumento da concentração de portadores de carga (íons Na^+) e à expansão da célula unitária NASICON promovido pela substituição aliovalente $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$. No entanto, já que se evidenciou que nem toda a sílica entrou na estrutura NASICON como consequência da separação de fase exibida pelos vidros precursores, existe a possibilidade de que as condutividades iônicas atingidas nas vitrocerâmicas possam ser maiores, caso, a substituição $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ possa ser otimizada por algum outro método.

Vitrocerâmicas $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ com $y = 1,0$ e $1,2$, que apresentaram majoritariamente uma fase cristalina diferente da fase NASICON, exibiram as menores energias de ativação e maiores condutividades iônicas de toda a série NTSP. Nesse sentido, a amostra com $y = 1,0$ apresentou a maior condutividade de toda a série: $1,7 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à temperatura ambiente, segundo os resultados de espectroscopia de impedância. Esse comportamento resulta da substituição dos íons fósforo pelos íons silício na fase cristalina não NASICON $\text{Na}(\text{TiO})(\text{PO}_4)$, conforme analisado por refinamento Rietveld.. A descoberta de que essa nova fase $\text{Na}(\text{TiO})((\text{Si},\text{P})\text{O}_4)$ é mais condutora que os compostos NASICON estudados nesse trabalho, abre a

possibilidade de sintetizar novos materiais contendo essa fase como promissores eletrólitos sólidos em baterias de íon sódio.

Série $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$:

A otimização da condutividade iônica da série $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NATSP) não foi possível devido à alta tendência à separação de fase dos vidros precursores. A ausência de picos de SiO_2 cristalina nos difratogramas das vitrocerâmicas com $y \leq 0,4$ e a variação muito pequena no volume da célula unitária NASICON, sugerem que uma grande porcentagem do silício adicionado está na forma de SiO_2 vítrea decorrente da separação de fase. Nesse sentido, a avaliação do efeito da substituição $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ na condutividade iônica da série NATSP não foi possível devido à não incorporação do silício no material.

CONTROLE MICROESTRUTURAL:

Compostos $\text{Na}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ e $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$:

Vitrocerâmicas $\text{Na}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ (NATP) e $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ (NAGP) foram obtidas com diferentes tamanhos de grão (desde os nanômetros até os micrômetros) através da aplicação de tratamentos térmicos simples (TTS) e duplos (TTD); Foi demonstrado, portanto, que a rota vitrocerâmica é adequada para o desenho e controle da microestrutura final desses dois compostos NASICON.

Contrariamente aos prévios estudos reportados nos compostos análogos $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}$) condutores por íon lítio, evidenciou-se que grandes variações no tamanho de grão não promovem um incremento significativo (em ordens de magnitude) na condutividade iônica total nos materiais NATP e NAGP. Dessa forma, observou-se que a condutividade iônica pode ser aumentada em até duas vezes com o aumento do tamanho de grão promovido nesses dois materiais.

A partir da análise das contribuições do grão e contorno de grão em vitrocerâmicas NATP, pode-se concluir que em amostras obtidas por TTS, o melhoramento do comportamento elétrico do contorno de grão é mais influenciado pelo aumento da condutividade específica do contorno de grão. Já no caso das vitrocerâmicas obtidas por TTD, é mais significativo o efeito do tamanho de grão.

5.2 CONCLUSÃO GERAL

Os dois métodos propostos no presente trabalho foram eficientes para otimizar a condutividade iônica de vitrocerâmicas NASICON condutoras por íon sódio, porém a inclusão de íons aliovalentes na estrutura cristalina desses materiais promoveu um aumento muito maior do que aquele obtido pela variação microestrutural. Em relação ao método chamado de “controle composicional”, a introdução de silício na estrutura NASICON do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ elevou a condutividade iônica de $1,3 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ (composição $y = 0,0$) para $1,7 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (composição $y = 0,8$), representando um aumento de quatro ordens de grandeza. A introdução de mais silício ($y = 1,0$ e $1,2$) gerou a fase não NASICON, $\text{Na}(\text{TiO})(\text{Si,P})\text{O}_4$. A análise dos parâmetros de rede e da condutividade iônica indica que houve substituição parcial de fósforo por silício neste composto, o que levou a uma solução sólida altamente condutora ainda não descrita na literatura. Já o controle microestrutural elevou a condutividade iônica dos compostos $\text{Na}_2\text{AlTi}(\text{PO}_4)_3$ e do $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ em até duas vezes.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar testes de voltametria cíclica para analisar a estabilidade química dos eletrólitos sólidos mais condutores obtidos nessa tese.

Sintetizar e analisar eletricamente as séries $\text{Na}_{2+y}\text{AlTiSi}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ e $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ por outro método de síntese a fim de verificar se é possível atingir uma substituição $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ maior na estrutura NASICON que permita otimizar ainda mais a condutividade iônica.

Avaliar o efeito da substituição iônica $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ na condutividade iônica de materiais que contenham a nova fase $\text{Na}(\text{TiO})(\text{Si},\text{P})\text{O}_4$.

Estudar o efeito de tratamentos isotérmicos de cristalização com longos tempos de duração em vitrocerâmicas da série $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, a fim de estabelecer as condições mais adequadas de cristalização que levem a uma maior otimização das propriedades elétricas nesses materiais.

Empregar outras temperaturas e tempos de crescimento de grão para a obtenção de vitrocerâmicas NAGP e NATP, a fim de verificar se é possível otimizar ainda mais sua condutividade iônica.

7 REFERÊNCIAS

- [1] H. Su, S. Jaffer, H. Yu, Transition metal oxides for sodium-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 5 (2016) 116–131. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.06.005>.
- [2] B.L. Ellis, L.F. Nazar, Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 16 (2012) 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.04.002>.
- [3] M.I. Jamesh, A.S. Prakash, Advancement of technology towards developing Na-ion batteries, *J. Power Sources.* 378 (2018) 268–300. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.053>.
- [4] K.B. Hueso, M. Armand, T. Rojo, High temperature sodium batteries: Status, challenges and future trends, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 734–749. <https://doi.org/10.1039/c3ee24086j>.
- [5] Y. Wang, R. Chen, T. Chen, H. Lv, G. Zhu, L. Ma, C. Wang, Z. Jin, J. Liu, Emerging non-lithium ion batteries, *Energy Storage Mater.* 4 (2016) 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.04.001>.
- [6] S. Lou, Y. Zhao, J. Wang, G. Yin, C. Du, X. Sun, Ti-Based Oxide Anode Materials for Advanced Electrochemical Energy Storage: Lithium/Sodium Ion Batteries and Hybrid Pseudocapacitors, *Small.* 15 (2019) 1904740. <https://doi.org/10.1002/sml.201904740>.
- [7] H. Li, X. Zhang, Z. Zhao, Z. Hu, X. Liu, G. Yu, Flexible sodium-ion based energy storage devices: Recent progress and challenges, *Energy Storage Mater.* 26 (2020) 83–104. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.037>.
- [8] H. Fu, Q. Yin, Y. Huang, H. Sun, Y. Chen, R. Zhang, Q. Yu, L. Gu, J. Duan, W. Luo, Reducing Interfacial Resistance by Na-SiO₂ Composite Anode for NASICON-Based Solid-State Sodium Battery, *ACS Mater. Lett.* (2019) 127–132. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00442>.
- [9] J.W. Choi, D. Aurbach, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16013. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>.
- [10] P.K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm, From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises, *Angew. Chemie Int.*

- Ed. 57 (2018) 102–120. <https://doi.org/10.1002/anie.201703772>.
- [11] L. Wang, Z. Wu, J. Zou, P. Gao, X. Niu, H. Li, L. Chen, Li-free Cathode Materials for High Energy Density Lithium Batteries, *Joule*. 3 (2019) 2086–2102. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.011>.
- [12] Y. Fang, J. Zhang, L. Xiao, X. Ai, Y. Cao, H. Yang, Phosphate Framework Electrode Materials for Sodium Ion Batteries, *Adv. Sci.* 4 (2017). <https://doi.org/10.1002/advs.201600392>.
- [13] H. Kang, Y. Liu, K. Cao, Y. Zhao, L. Jiao, Y. Wang, H. Yuan, Update on anode materials for Na-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 17899–17913. <https://doi.org/10.1039/C5TA03181H>.
- [14] Z. Zhang, Y. Shao, B. Lotsch, Y.-S. Hu, H. Li, J. Janek, L.F. Nazar, C.-W. Nan, J. Maier, M. Armand, L. Chen, New horizons for inorganic solid state ion conductors, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 1945–1976. <https://doi.org/10.1039/C8EE01053F>.
- [15] Elsevier B.V, Scopus - Document search results | Signed in, (2020). <https://www.scopus.com/results/results.uri?sort=plf-f&src=s&st1=sodium-ion+battery&nlo=&nlr=&nls=&sid=0941dd330633832ade8685c5a111b349&sot=b&sdt=cl&cluster=scosubtype%2C%22ar%22%2Ct&sl=25&s=TITLE%28sodium-ion+battery%29&origin=resultslist&zone=leftSideBar> (accessed January 16, 2020).
- [16] World Intellectual Property Organization (WIPO), OMPI – Pesquisa nas coleções internacionais e nacionais de patentes, (2020). https://patentscope.wipo.int/search/pt/result.jsf?_vid=P22-K5H5IO-41165 (accessed January 16, 2020).
- [17] M. Guin, F. Tietz, Survey of the transport properties of sodium superionic conductor materials for use in sodium batteries, in: *J. Power Sources*, Elsevier B.V, 2015: pp. 1056–1064. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.137>.
- [18] J. Thomas, *Solid state electrochemistry*. Edited by Peter G. Bruce, Cambridge University Press, Cambridge 1995, XVI, 344 pp., hardcover, £60.00, ISBN 0-521-40007-4, *Adv. Mater.* 8 (1996) 360–360. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080417>.

- [19] F. Lalère, J.B. Leriche, M. Courty, S. Boulineau, V. Viallet, C. Masquelier, V. Seznec, An all-solid state NASICON sodium battery operating at 200°C, *J. Power Sources*. 247 (2014) 975–980. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.051>.
- [20] D. R.M, Batteries: fifty years of materials development, *Solid State Ionics*. 134 (2000) 139–158.
- [21] Q. Zhang, Z. Wen, Y. Liu, S. Song, X. Wu, Na⁺ ion conductors of glass–ceramics in the system Na_{1+x}Al_xGe_{2-x}P₃O₁₂ (0.3 ≤ x ≤ 1.0), *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 494–499. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.106>.
- [22] R.B. Nuernberg, A.C.M. Rodrigues, A new NASICON lithium ion-conducting glass-ceramic of the Li_{1+x}Cr_x(Ge_yTi_{1-y})_{2-x}(PO₄)₃ system, *Solid State Ionics*. 301 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.004>.
- [23] F.E. Mouahid, M. Bettach, M. Zahir, P. Maldonado-Manso, S. Bruque, E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, Crystal chemistry and ion conductivity of the Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃ (0 ≤ x ≤ 0.9) NASICON series, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2748–2757. <https://doi.org/10.1039/b004837m>.
- [24] J. Fu, Superionic conductivity of glass-ceramics in the system Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-P₂O₅, *Solid State Ionics*. 96 (1997) 195–200. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00018-0).
- [25] A.M. Nieto-Muñoz, J.F. Ortiz-Mosquera, A.C.M. Rodrigues, The role of Al³⁺ on the microstructural and electrical properties of Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ NASICON glass-ceramics, *J. Alloys Compd.* 820 (2020) 153148. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153148>.
- [26] B.E. Francisco, C.R. Stoldt, J.-C. M'Peko, Lithium-ion trapping from local structural distortions in NASICON electrolytes, *Chem. Mater.* submitted (2014).
- [27] J.L. Narváez-Semanate, A.C.M. Rodrigues, Microstructure and ionic conductivity of Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ NASICON glass-ceramics, *Solid State Ionics*. 181 (2010) 1197–1204. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.010>.
- [28] A.M. Cruz, E.B. Ferreira, A.C.M. Rodrigues, Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO₄ glass-ceramic, *J. Non. Cryst. Solids*. 355 (2009) 2295–2301.

- <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.07.012>.
- [29] J.F. Ortiz-Mosquera, A.M. Nieto-Muñoz, A.C.M. Rodrigues, Precursor glass stability, microstructure and ionic conductivity of glass-ceramics from the $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON series, *J. Non. Cryst. Solids*. 513 (2019) 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.03.008>.
- [30] J. Deubener, M. Allix, M.J. Davis, A. Duran, T. Höche, T. Honma, T. Komatsu, S. Krüger, I. Mitra, R. Müller, S. Nakane, M.J. Pascual, J.W.P. Schmelzer, E.D. Zanotto, S. Zhou, Updated definition of glass-ceramics, *J. Non. Cryst. Solids*. 501 (2018) 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033>.
- [31] A. Sakamoto, S. Yamamoto, *Glass-Ceramics: Engineering Principles and Applications*, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 1 (2010) 237–247. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00027.x>.
- [32] E.D. Zanotto, A bright future for glass-ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 89 (2010) 19–27.
- [33] P.G. Bruce, ed., *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, 1994. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524790>.
- [34] U. Guth, Solid Electrolytes, in: *Encycl. Appl. Electrochem.*, Springer New York, New York, NY, 2014: pp. 1989–1993. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5_317.
- [35] S. Geller, ed., *Solid Electrolytes*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1977. <https://doi.org/10.1007/3-540-08338-3>.
- [36] P. Hagemuller, W. Van Gool, eds., *Solid Electrolytes: : General Principles, Characterization, Materials, Applications*, Elsevier, 1978. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-06186-5>.
- [37] T. Minami, M. Tatsumisago, M. Wakihara, C. Iwakura, S. Kohjiya, I. Tanaka, eds., *Solid State Ionics for Batteries*, Springer-Verlag, Tokyo, 2005. <https://doi.org/10.1007/4-431-27714-5>.
- [38] A.R. West, *Solid State Chemistry and its applications*, Second Edi, John Wiley & Sons, Ltd, United Kingdom, 2014.
- [39] A.S. Nowick, W.-K. Lee, The conductivity pre-exponential of solid electrolytes, in: *Superionic Solids Solid Electrolytes Recent Trends*,

- Elsevier, 1989: pp. 381–405. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-437075-3.50014-2>.
- [40] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5884. <https://doi.org/10.1039/c2ee02781j>.
- [41] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson, Correction: Sodium-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 3255–3255. <https://doi.org/10.1002/adfm.201301540>.
- [42] NobelPrize.org. Nobel Media AB 2020, Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2019, (2020). <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/> (accessed January 19, 2020).
- [43] Y.-F.Y. Yao, J.T. Kummer, Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 (1967) 2453–2475. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80301-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80301-4).
- [44] J.W. Fergus, Ion transport in sodium ion conducting solid electrolytes, *Solid State Ionics.* 227 (2012) 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.09.019>.
- [45] J.B. Goodenough, H.-P. Hong, J.A. Kafalas, Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 203–220. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5).
- [46] M. Guin, F. Tietz, O. Guillon, New promising NASICON material as solid electrolyte for sodium-ion batteries: Correlation between composition, crystal structure and ionic conductivity of Na_{3+x}Sc₂Si_xP_{3-x}O₁₂, *Solid State Ionics.* 293 (2016) 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.06.005>.
- [47] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature.* 414 (2001) 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- [48] L.E. Smart, *Solid State Chemistry*, CRC Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/b12047>.
- [49] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar, *The Emerging Chemistry of*

- Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 3431–3448. <https://doi.org/10.1002/anie.201410376>.
- [50] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11636–11682. <https://doi.org/10.1021/cr500192f>.
- [51] S. Song, H.M. Duong, A.M. Korsunsky, N. Hu, L. Lu, A Na⁺ Superionic Conductor for Room-Temperature Sodium Batteries, *Sci. Rep.* 6 (2016) 32330. <https://doi.org/10.1038/srep32330>.
- [52] Z. Jian, Y.S. Hu, X. Ji, W. Chen, NASICON-Structured Materials for Energy Storage, *Adv. Mater.* 29 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201601925>.
- [53] N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu, B. Vijaya Kumar, V. Radha, M. Vithal, A wide-ranging review on Nasicon type materials, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 2821–2837. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5302-5>.
- [54] H. Eckert, A.C. Martins Rodrigues, Ion-conducting glass-ceramics for energy-storage applications, *MRS Bull.* 42 (2017) 206–212. <https://doi.org/10.1557/mrs.2017.30>.
- [55] M. Barré, M.P. Crosnier-Lopez, F. Le Berre, E. Suard, J.L. Fourquet, Synthesis and structural study of a new NASICON-type solid solution: Li_{1-x}La_x/3Zr₂(PO₄)₃, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1011–1019. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.12.032>.
- [56] P. Maldonado-Manso, M.A.G. Aranda, S. Bruque, J. Sanz, E.R. Losilla, Nominal vs. actual stoichiometries in Al-doped NASICONs: A study of the Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}(PO₄)₃ (M = Ge, Sn, Ti, Hf, Zr) family, *Solid State Ionics.* 176 (2005) 1613–1625. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.04.009>.
- [57] Q. Zhang, Z. Wen, Y. Liu, S. Song, X. Wu, Na⁺ ion conductors of glass–ceramics in the system Na_{1+x}Al_xGe_{2-x}P₃O₁₂ (0.3 ≤ x ≤ 1.0), *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 494–499. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.106>.
- [58] A.M. Nieto-Muñoz, J.F. Ortiz-Mosquera, A.C.M. Rodrigues, Novel sodium superionic conductor of the Na_{1+y}Ti₂Si_yP_{3-y}O₁₂ series for application as solid electrolyte, *Electrochim. Acta.* 319 (2019) 922–932. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.07.032>.

- [59] O. Peitl, E.D. Zanotto, F.C. Serbena, L.L. Hench, Compositional and microstructural design of highly bioactive $P_2O_5-Na_2O-CaO-SiO_2$ glass-ceramics, *Acta Biomater.* 8 (2012) 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.10.014>.
- [60] H. Hosono, Y. Abe, Fast lithium conducting glass-ceramics in the $Li_2O-CaO-TiO_2-Al_2O_3-P_2O_5$ system, *Solid State Ionics.* 44 (1991) 293–297. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90021-3).
- [61] M. Cable, J.M. Parker, eds., *High Performance glasses*, Chapman and Hall, New York, NY, 1992.
- [62] W. Höland, G.H. Beall, Glass-Ceramics, in: *Handb. Adv. Ceram.*, Elsevier, 2013: pp. 371–381. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00021-6>.
- [63] V.M. Fokin, E.D. Zanotto, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer, Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 2681–2714. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.074>.
- [64] N. Karpukhina, R.G. Hill, R. V. Law, Crystallisation in oxide glasses – a tutorial review, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 2174–2186. <https://doi.org/10.1039/C3CS60305A>.
- [65] R. Müller, E.D. Zanotto, V.M. Fokin, Surface crystallization of silicate glasses: Nucleation sites and kinetics, *J. Non. Cryst. Solids.* (2000). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00214-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00214-3).
- [66] J.F. Ortiz-Mosquera, *Desenvolvimento de vitrocerâmicas com estrutura NASICON condutoras por íon sódio da família $NaGe_2(PO_4)_3$* , Universidade Federal de São Carlos, 2015.
- [67] Y.S. Zhu, L.L. Li, C.Y. Li, L. Zhou, Y.P. Wu, $Na_{1+x}Al_xGe_{2-x}P_3O_{12}$ ($x = 0.5$) glass–ceramic as a solid ionic conductor for sodium ion, *Solid State Ionics.* 289 (2016) 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.02.021>.
- [68] J.-M. Winand, A. Rulmont, P. Tarte, Nouvelles solutions solides $Li(M_{IV})_{2-x}(N_{IV})_x(PO_4)_3$ ($L = Li, Na$ $M, N = Ge, Sn, Ti, Zr, Hf$) synthèse et étude par diffraction x et conductivité ionique, *J. Solid State Chem.* 93 (1991) 341–349. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90308-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90308-5).
- [69] A.M. Nieto-Muñoz, *Desenvolvimento de vitrocerâmicas com estrutura*

- NASICON condutoras por íon sódio da série $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2015.
- [70] J. Fu, Fast Li^+ Ion Conduction in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ Glass-Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1901–1903. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03070.x>.
- [71] A. Tsuji, H. Takahashi, T. Oi, Preparation of ion exchangers in the hydrogen form from $\text{M}_{1+x}\text{Ti}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) crystals and glass-ceramics and their characterization, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 542–549. <https://doi.org/10.1039/b207611j>.
- [72] M.L.F. Nascimento, L.A. Souza, E.B. Ferreira, E.D. Zanotto, Can glass stability parameters infer glass forming ability?, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 3296–3308. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.013>.
- [73] C.S. Ray, D.E. Day, Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 439–442. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06532.x>.
- [74] Oxford Cryosystems, Crystallographica Search-Match, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 379–380. <https://doi.org/10.1107/S0021889899004124>.
- [75] A.A. Coelho, J. Evans, I. Evans, A. Kern, S. Parsons, The TOPAS symbolic computation system, *Powder Diffr.* 26 (2011) S22–S25. <https://doi.org/10.1154/1.3661087>.
- [76] R.A. Young, ed., *The Rietveld method*, Oxford University Press, London, 1995.
- [77] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, *Powder Diffr.* 21 (2006) 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [78] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2018. <https://doi.org/10.1002/9781119381860>.
- [79] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*, *Adv. Mater.* 2 (1990) 132–138. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>.
- [80] M. Samiee, B. Radhakrishnan, Z. Rice, Z. Deng, Y.S. Meng, S.P. Ong, J.

- Luo, Divalent-doped $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ sodium superionic conductor: Improving the ionic conductivity via simultaneously optimizing the phase and chemistry of the primary and secondary phases, *J. Power Sources*. 347 (2017) 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.042>.
- [81] L. Ge, R. Li, S. He, H. Chen, L. Guo, Enhanced grain-boundary conduction in polycrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ by zinc oxide doping: Scavenging of resistive impurities, *J. Power Sources*. 230 (2013) 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.084>.
- [82] J. Tao, A. Dong, J. Wang, The Influence of Microstructure and Grain Boundary on the Electrical Properties of Scandia Stabilized Zirconia, *Mater. Trans.* 54 (2013) 825–832. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012385>.
- [83] N.J. Kidner, N.H. Perry, T.O. Mason, E.J. Garboczi, The Brick Layer Model Revisited: Introducing the Nano-Grain Composite Model, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1733–1746. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02445.x>.
- [84] O.J. Durá, M.A. López de la Torre, L. Vázquez, J. Chaboy, R. Boada, A. Rivera-Calzada, J. Santamaria, C. Leon, Ionic conductivity of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia: Grain boundary and size effects, *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 184301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.184301>.
- [85] T. van Dijk, A.J. Burggraaf, Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic $\text{Gd}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-(x/2)}$ solid solutions, *Phys. Status Solidi*. 63 (1981) 229–240. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210630131>.
- [86] I.M. Hodge, M.D. Ingram, A.R. West, Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 74 (1976) 125–143. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(76\)80229-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(76)80229-X).
- [87] V.M. Fokin, R.M.C.V. Reis, A.S. Abyzov, C.R. Chinaglia, E.D. Zanotto, Nonstoichiometric crystallization of lithium metasilicate–calcium metasilicate glasses. Part 1 — Crystal nucleation and growth rates, *J. Non. Cryst. Solids*. 362 (2013) 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.11.020>.

- [88] L.S. Gallo, T. De Marchi Mosca, B.H. Teider, I. Polyakova, A.C.M. Rodrigues, E.D. Zanotto, V.M. Fokin, Effects of lithium oxide on the crystallization kinetics of $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glass, *J. Non. Cryst. Solids*. 408 (2015) 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.018>.
- [89] S. Dahaoui, N.K. Hansen, J. Protas, H.-G. Krane, K. Fischer, G. Marnier, Electric properties of KTiOPO_4 and NaTiOPO_4 from temperature-dependent X-ray diffraction, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 1–10. <https://doi.org/10.1107/S002188989800497X>.
- [90] P.I. Tordjman, E. Masse, J.C. Guitel, Structure cristalline du monophosphate KTiPO_5 , *Zeitschrift Für Krist.* 139 (1974) 103–115. <https://doi.org/10.1524/zkri.1974.139.1-2.103>.
- [91] B.-C. Choi, B.K. Moon, H.-J. Seo, J.-H. Park, C.-S. Kim, Impedance spectroscopy of KTiOPO_4 single crystal in the temperature range -100 to 100°C, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 78 (2004) 745–748. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-2026-z>.
- [92] P.A. Morris, A. Ferretti, J.D. Bierlein, G.M. Loiacono, Reduction of the ionic conductivity of flux grown KTiOPO_4 crystals, *J. Cryst. Growth*. 109 (1991) 367–375. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90205-J](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90205-J).
- [93] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A*. 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [94] J.F. Ortiz-Mosquera, A.M. Nieto-Muñoz, A.C.M. Rodrigues, New $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ NASICON Series with Improved Grain and Grain Boundary Conductivities, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. (2020) [acsami.9b23065](https://doi.org/10.1021/acsami.9b23065). <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23065>.
- [95] K. Shimazu, Y. Yamamoto, Y. Saito, O. Nakamura, Electrical conductivity and Ti^{4+} ion substitution range in NASICON system, *Solid State Ionics*. 79 (1995) 106–110. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00038-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00038-8).
- [96] P. Yadav, M.C. Bhatnagar, Preparation, structure and conductivity of Sn modified NASICON material, *J. Electroceramics*. 30 (2013) 145–151. <https://doi.org/10.1007/s10832-012-9776-6>.
- [97] J.M. Oliveira, R.N. Correia, M.H. V. Fernandes, Formation of Convuluted

- Silica Precipitates during Amorphous Phase Separation in the $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - SiO_2 - MgO System, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2004) 1296–1298. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01374.x>.
- [98] O. V. Glumov, V.A. Bodnar, N.A. Mel'nikova, V.E. Yakobson, I. V. Murin, Electrical conductivity of potassium titanyl phosphate KTiOPO_4 pure crystals and those doped with Na^+ , Rb^+ , and F^- ions, *Russ. J. Electrochem.* 53 (2017) 846–851. <https://doi.org/10.1134/S1023193517080055>.
- [99] G.M. Loiacono, D.N. Loiacono, R.A. Stolzenberger, Growth and properties of crystals in the system KTiOPO_4 - NaTiOPO_4 , *J. Cryst. Growth.* 144 (1994) 223–228. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)90460-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)90460-X).
- [100] G.M. Loiacono, R.A. Stolzenberger, D.N. Loiacono, Modified KTiOPO_4 crystals for noncritical phase matching applications, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 16–18. <https://doi.org/10.1063/1.111959>.
- [101] A. Sakamoto, Y. Himei, Y. Hashibe, β -Spodumene Glass-Ceramic with Anomalous Low Thermal Expansion, *Adv. Mater. Res.* 39–40 (2008) 381–386. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.39-40.381>.
- [102] C.R. Mariappan, C. Yada, F. Rosciano, B. Roling, Correlation between micro-structural properties and ionic conductivity of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ceramics, *J. Power Sources.* 196 (2011) 6456–6464. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.065>.
- [103] J.F. Ortiz-Mosquera, A.M. Nieto-Muñoz, H. Bradtmüller, H. Eckert, A.C.M. Rodrigues, Isothermal evolution of phase composition, structural parameters, and ionic conductivity in $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics, *J. Non. Cryst. Solids.* 533 (2020) 119725. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119725>.
- [104] A. Watanabe, M. Mitsudou, S. Kihara, Y. Abe, Preparation of void-free calcium phosphate glass-ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1499–1500. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb07687.x>.
- [105] E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, S. Bruque, M.A. París, J. Sanz, A.R. West, Understanding Na Mobility in NASICON Materials: A Rietveld, ^{23}Na and ^{31}P MAS NMR, and Impedance Study, *Chem. Mater.* 10 (1998) 665–673. <https://doi.org/10.1021/cm970648j>.

- [106] J.H. Hwang, D.S. Mclachlan, T.O. Mason, Brick layer model analysis of nanoscale-to-microscale cerium dioxide, *J. Electroceramics*. 3 (1999) 7–16. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1009998114205>.
- [107] N.J. Kidner, Z.J. Homrighaus, B.J. Ingram, T.O. Mason, E.J. Garboczi, Impedance/dielectric spectroscopy of electroceramics-part 1: Evaluation of composite models for polycrystalline ceramics, *J. Electroceramics*. 14 (2005) 283–291. <https://doi.org/10.1007/s10832-005-0969-0>.
- [108] M. Kleitz, M.C. Steil, Microstructure blocking effects versus effective medium theories in YSZ, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 819–829. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)89966-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)89966-9).
- [109] B.E. Taylor, A.D. English, T. Berzins, New solid ionic conductors, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 171–181. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(77\)90161-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(77)90161-1).