

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

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MICROESTRUTURAL DE
VITROCERÂMICAS CONDUTORAS POR ÍON LÍTIO COM ESTRUTURA
NASICON**

José Luis Narváez Semanate

SÃO CARLOS – SP
2013

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

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MICROESTRUTURAL DE
VITROCERÂMICAS CONDUTORAS POR ÍON LÍTIO COM ESTRUTURA
NASICON

José Luis Narváez Semanate

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

Orientador: Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues.

Agência Financiadora: CNPq.

SÃO CARLOS – SP
2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S471ce

Semanate, José Luis Narváez.

Caracterização elétrica e microestrutural de
vitrocerâmicas condutoras por íon lítio com estrutura
NASICON / José Luis Narváez Semanate. -- São Carlos :
UFSCar, 2013.
157 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2013.

1. Materiais. 2. Vitrocerâmica. 3. Condutores iônicos. 4.
NASICON. 5. Espectroscopia de impedância. I. Título.

CDD: 620.11 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha esposa Mónica e ao meu filho José Santiago por serem minha inspiração e a minha razão de viver, por terem me apoiado e esperado pacientemente durante minha estadia no Brasil. Amo-os com todas as forças da minha alma.

Aos meus pais, Socorro e Luis, que me deram a vida, às minhas irmãs, Catalina e Camila, e ao meu sobrinho Mathyas, pelo seu apoio, sua confiança, e o seu amor incondicional. Graças a eles tive a força para enfrentar este desafio e ser quem sou, como pessoa e como profissional.

Ao meu tio Jairo, que foi um segundo pai para mim, e que desde o céu deverá estar cheio de orgulho e felicidade de ver a pessoa que ele ajudou criar.

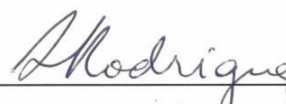
Meu coração é de vocês.

VITAE DO CANDIDATO

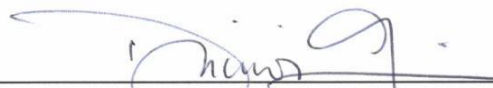
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – Brasil (2009), Engenheiro Físico pela Universidad del Cauca, Popayán – Colombia (2006)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
JOSÉ LUIS NARVÁEZ SEMANATE
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 22 DE JULHO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



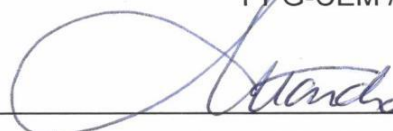
PROFA. Dra. ANA CANDIDA MARTINS RODRIGUES
PPG-CEM / UFSCar



PROFA. Dra. DUCINEI GARCIA
DF / UFSCar



PROFA. Dra. DULCINA MARIA PINATTI FERREIRA DE SOUZA
PPG-CEM / UFSCar



PROF. Dr. EDUARDO BELLINI FERREIRA
EESC / USP



PROF. Dr. FRANCISCO CARLOS SERBENA
DF / UEPG

AGRADECIMENTOS

Ao Deus do céu, por me dar a vida e as ferramentas necessárias para desenvolver esta tese.

À minha esposa e ao meu filho, porque me apoiaram o tempo todo e suportaram junto comigo a distância e o tempo que estivemos separados por quase dois anos. Pela sua paciência.

Aos meus pais e às minhas irmãs, pelo apoio, confiança, pela sua companhia na distância, e por me incentivar a chegar cada vez mais longe. Por serem inspiração na minha vida.

À Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues pela amizade, confiança, oportunidade, tempo e dedicação ao nosso trabalho.

Ao pessoal do LaMaV, Edgar, Oscar, Vladimir, Jean-Louis, Rafael, Murilo, Diogo, Tiago, Leonardo, Caio, Clever, Daniel, Viviane, Mariana, Luciana, Gisele e Marina pela amizade e convívio.

Ao técnico do LaMaV, José Rodrigues da Silva – Zé, pela atenção e assistência no laboratório e à Laurie Leonardo pela amizade e convívio.

Aos membros da banca Professores Dulcina, Ducinei, Francisco e Eduardo pelo tempo dedicado à leitura deste documento e pelos momentos de discussões que tivemos ao longo da minha estadia no Brasil.

Ao Francisco Serbena pela amizade e ajuda na análise e discussão dos resultados de raios X e aos refinamentos.

Ao Derek Sinclair por permitir meu estágio no Laboratório de Cerâmicas Avançadas, Eletrocerâmica e Impedância da Universidade de Sheffield, UK, e pelo seu tempo nas discussões decorrentes das medidas lá realizadas.

À CNPq pelo suporte financeiro processo nº 143167/2009-0.

RESUMO

Nessa tese de doutorado apresentam-se resultados de caracterização química, térmica, estrutural, microestrutural e elétrica de vidros e vitrocerâmicas de composição $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) e $(\text{Li}_x\text{Na}_{1-x})_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LNAGP). Mostrou-se que as composições apresentam nucleação homogênea ($T_{gr} \leq 0,6$), característica que torna possível o controle da microestrutura através de tratamentos térmicos, que no caso foram simples (TTS) e duplos (TTD). Foi obtida em todas as composições estudadas a fase altamente condutora com estrutura tipo NASICON. Fases secundárias também foram observadas, porém sem efeito deletério na condutividade elétrica total. A caracterização elétrica por espectroscopia de impedância, realizada em temperaturas abaixo da ambiente, permitiu separar as contribuições do grão e do contorno de grão à condutividade elétrica total. Analisando as vitrocerâmicas LATP e LAGP se conclui que, em ambos os casos, a resistência elétrica do contorno de grão é quem domina a resistência total das amostras e, portanto, a condutividade elétrica total. A composição LATP apresentou maior condutividade elétrica total à temperatura ambiente, mas também menor habilidade para formar vidro (K_g muito baixo). Foi encontrado por refinamento Rietveld que, nas amostras LATP obtidas por TTS, a concentração de íons lítio na célula unitária aumenta com a temperatura de tratamento térmico. Resultados de condutividade elétrica mostram uma relação entre esta propriedade e a espessura e fração volumétrica de contornos de grão, pois estes diminuem com a temperatura de tratamento térmico (no caso de TTS) e aumentam com o tempo de nucleação (no caso de TTD). No caso do LATP, amostras obtidas por TTD, tiveram condutividade maior do que as obtidas por TTS na mesma temperatura, porém esse efeito não foi observado nas amostras LAGP. A condutividade elétrica das amostras LNAGP mostra um efeito de alcalino misto tanto nos vidros como nas correspondentes vitrocerâmicas.

ELECTRICAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF LITHIUM ION CONDUCTIVE GLASS-CERAMICS WITH NASICON STRUCTURE

ABSTRACT

This doctoral thesis presents results of the chemical, thermal, structural, microstructural and electrical characterization of glass and glass-ceramics with $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) and $(\text{Li}_x\text{Na}_{1-x})_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LNAGP) compositions. All the compositions are shown to present homogeneous volume nucleation ($T_{gr} \leq 0.6$), enabling their microstructures to be controlled through heat treatments, which in this study were single and double. The highly conductive NASICON-type phase was obtained in all the studied compositions. Secondary phases were also observed, albeit with no deleterious effect on the total electrical conductivity. Electrical characterization by impedance spectroscopy, performed at various temperatures below ambient temperature, enabled the contributions of the grain and grain boundary on the total electrical conductivity to be separated. An analysis of the two glass-ceramics, LATP and LAGP, leads to the conclusion that, in both cases, the total electrical resistance of the samples, and hence, their total electrical conductivity, is dominated by the grain boundary. The LATP composition presented higher electrical conductivity at room temperature, but also lower glass forming ability (very low K_{gl}). A Rietveld refinement of the LATP samples obtained by single heat treatment revealed that the concentration of lithium ions in the unit cell increases as a function of the heat treatment temperature. The electrical conductivity results indicate a relationship between this property and the thickness and volume fraction of grain boundaries, since the latter decrease with heat treatment temperature (in TTS case) and increase with nucleation time (in the case of TTD). The LATP samples obtained by TTD exhibited higher electrical conductivity than those obtained by TTS at the same temperature; however, this effect was not observed in the LAGP samples. The electrical conductivity of the LNAGP samples showed a mixed alkali effect in both the glasses and the corresponding glass-ceramics.

PUBLICAÇÕES

- Narváez-Semanate, J.L.; Rodrigues, A.C.M.; Controlled microstructure and electrical conductivity of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics. In: International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, 2009, Foz do Iguaçu, Brasil (Resumo).
- Narváez-Semanate, J.L.; Rodrigues, A.C.M.; Microstructure and ionic conductivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON glass-ceramics. In: Solid State Ionics, 181 (2010) 1197-1204.
- Narváez-Semanate, J.L.; Rodrigues, A.C.M.; Electrical and structural characterization of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics. In: International Congress on Glass, 2010, Salvador, Brasil (Resumo).
- Narváez-Semanate, J.L.; Rodrigues, A.C.M.; Microstructure and ionic conductivity in NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ Glass-ceramics. In: European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, 2011, Montpellier, França.
- Narváez-Semanate, J.L.; Rodrigues, A.C.M.; Rodrigues, A.M.; Crystallization kinetic parameters of a $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass by DSC. In: VI Congreso Internacional de Materiales, 2011, Bogotá, Colombia.
- Narváez-Semanate, J.L.; Rodrigues, A.C.M.; Electrical conductivity at low temperature of lithium ion conductive glass-ceramics with NASICON-type structure. In: VI Congreso Internacional de Materiales, 2011, Bogotá, Colombia.
- Narváez-Semanate, J.L.; Rodrigues, A.C.M.; Microstructure and ionic conductivity of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics: An analysis of sub-ambient temperature data. In: 10th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, 2012, Goslar, Alemanha.
- Narváez-Semanate, J.L.; Rodrigues, A.C.M.; Serbena, F.C.; Influence of heat-treatment temperature on the electrical conductivity and structure of

NASICON $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics. In: 10th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, 2012, Goslar, Alemanha.

- Narváez-Semanate, J.L.; Rodrigues, A.C.M.; Rodrigues, A.M.; Cabral, A.A.; Determination of crystallization kinetics parameters of a $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) glass by differential scanning calorimetry. In: Materials Research, 16 (2013) 811-816.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
BANCA EXAMINADORA:	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)	5
2.2 Sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)	8
2.3 Efeito Alcalino Misto e o Sistema $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	11
2.4 Eletrólitos Sólidos e Condução Iônica	12
2.5 Eletrólitos Sólidos Vítreos	15
2.6 Eletrólitos Sólidos por Íon Lítio	16
2.7 A Estrutura NASICON	17
2.8 Vitrocerâmicas	18
2.9 Fatores Microestruturais que Influenciam na Condutividade	19
2.10 Brick Layer Model (BLM)	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Etapa um: Síntese dos Vidros Precursores	26
3.2 Etapa dois: Tratamentos Térmicos para obtenção das vitrocerâmicas ..	27
3.3 Etapa três: Caracterização do Vidro Precursor e das Vitrocerâmicas	28
3.3.1 Análise química	28
3.3.2 Análise térmica	28
3.3.3 Difração de raios X	29
3.3.4 Espectroscopia de Impedância	30

3.3.5	Caracterização microestrutural	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	Composição $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)	37
4.1.1	Análise química	37
4.1.2	Calorimetria diferencial de varredura	38
4.1.3	Difração de raios X	40
4.1.3.1	Vidro precursor	40
4.1.3.2	Caracterização estrutural das vitrocerâmicas obtidas por tratamentos térmicos simples.....	41
4.1.3.3	Caracterização estrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos	49
4.1.4	Densidade	50
4.1.4.1	Densidade das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples	50
4.1.4.2	Densidade das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos.....	52
4.1.5	Espectroscopia de impedância	53
4.1.5.1	Vidro precursor	53
4.1.5.2	Caracterização elétrica das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples.....	55
4.1.5.3	Caracterização elétrica das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos	66
4.1.6	Microscopia eletrônica de varredura	74
4.1.6.1	Caracterização microestrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples.....	74
4.1.6.2	Caracterização microestrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos	76
4.2	Composição $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)	81
4.2.1	Análise química	81
4.2.2	Calorimetria diferencial de varredura	81
4.2.3	Difração de raios X	84
4.2.3.1	Vidro precursor	84

4.2.3.2	Caracterização estrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples	85
4.2.3.3	Caracterização estrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos.....	87
4.2.4	Densidade.....	89
4.2.4.1	Densidade das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples.....	89
4.2.4.2	Densidade das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos	91
4.2.5	Espectroscopia de impedância.....	93
4.2.5.1	Vidro precursor	93
4.2.5.2	Caracterização elétrica das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples	95
4.2.5.3	Caracterização elétrica das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos.....	103
4.2.6	Microscopia eletrônica de varredura.....	111
4.2.6.1	Caracterização microestrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples	111
4.2.6.2	Caracterização microestrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos.....	114
4.3	Sistema $(\text{Li}_x\text{Na}_{1-x})_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LNAGP)	117
4.3.1	Análise química.....	117
4.3.2	Calorimetria diferencial de varredura.....	118
4.3.3	Difração de raios X.....	121
4.3.4	Espectroscopia de impedância.....	122
5	CONCLUSÕES	129
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	133
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135
	APÊNDICE A.....	143

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 3.1 Reagentes utilizados na síntese dos diferentes vidros.	26
Tabela 3.2 Relação entre os formalismos da espectroscopia de impedância. M: módulo elétrico, ou simplificada, módulo, Z: impedância, Y: admitância, ϵ constante dielétrica [37]	32
Tabela 3.3 Valores de capacitância medidos por Espectroscopia de Impedância e a sua possível interpretação [46]	35
Tabela 4.1 Resultados da análise química do vidro LATP.	37
Tabela 4.2 Temperaturas características, medidas a 10 K/min, e parâmetros de estabilidade térmica frente à cristalização do vidro LATP'.	40
Tabela 4.3 Fração em peso de cada fase, fator de qualidade do refinamento (χ^2) e fator de estrutura $R(F^2)$, em vitrocerâmicas LATP' tratadas termicamente em diferentes temperaturas, calculados por refinamento Rietveld.	44
Tabela 4.4 Parâmetros refinados usando-se o programa GSAS. Qualidade do refinamento χ^2 , parâmetros de rede a , b e c . O volume da célula unitária, o tamanho de cristalito (cs) e a estimativa da quantidade de alumínio (Al_x) também se encontram indicados.	47
Tabela 4.5 Densidade de vitrocerâmicas LATP' obtidas por tratamento térmicos simples. ρ_m é a densidade média, σ_p seu desvio padrão, e $\rho_{r.exp}$ a densidade relativa.	51
Tabela 4.6 Densidade de vitrocerâmicas LATP' obtidas após tratamentos térmicos duplos. ρ_m é a densidade média, σ_p seu desvio padrão, e $\rho_{r.exp}$ a densidade relativa.	52
Tabela 4.7 Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ C}$, do grão, contorno de grão e total. O erro matemático também é mostrado.	60

Tabela 4.8 Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão, contorno de grão e total extraídos utilizando os diagramas espectroscópicos. O erro matemático também é mostrado.	62
Tabela 4.9 Valores de tamanho de cristalito (cs), razão das capacitâncias do grão/contorno de grão (C_g/C_{gb}), espessura do contorno de grão (d) e fração volumétrica de contornos de grão (X_{gb}) determinados usando o BLM.	64
Tabela 4.10 Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão, contorno de grão e total das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico duplo. O erro matemático também é mostrado.	69
Tabela 4.11 Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão, contorno de grão e total das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico duplo utilizando os diagramas espectroscópicos. O erro matemático também é mostrado.	72
Tabela 4.12 Valores de tamanho de cristalito (cs), razão das capacitâncias do grão/contorno de grão (C_g/C_{gb}), espessura do contorno de grão (d) e fração volumétrica de contornos de grão (X_{gb}) determinados usando o BLM.	73
Tabela 4.13 Resultados da análise química do vidro LAGP.	81
Tabela 4.14 Temperaturas características medidas a 10 K/min e parâmetros de estabilidade térmica frente à cristalização do vidro de composição LAGP'.	83
Tabela 4.15 Densidade de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas após tratamento térmicos simples. ρ_m é a densidade média, σ_p seu desvio padrão, e $\rho_{r.exp}$ a densidade relativa.	90
Tabela 4.16 Densidade de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas por tratamento térmicos duplos. ρ_m é a densidade média, σ_p seu desvio padrão, e $\rho_{r.exp}$ a densidade relativa.	92
Tabela 4.17 Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão, contorno de grão e total das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico simples. O erro matemático também é mostrado.	100

Tabela 4.18 Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão e contorno de grão das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico simples. O erro matemático também é mostrado.....	102
Tabela 4.19 Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão, contorno de grão e total das vitrocerâmicas LAGP' obtidas após tratamento térmico duplos. O erro matemático também é mostrado.....	106
Tabela 4.20 Dados de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão e contorno de grão tirados dos diagramas espectroscópicos. O erro matemático também é mostrado.....	109
Tabela 4.21 Tamanho de cristalito (cs), razão das capacitâncias grão/contorno de grão (C_g/C_{gb}), espessura (d) e fração volumétrica de contornos de grão (X_{gb}).....	110
Tabela 4.22 Análise química dos vidros LNAGP. Apresentam-se os resultados em porcentagem peso experimental (exp) e nominal (nom).....	118
Tabela 4.23 Temperaturas características, medidas a 20 K/min, e parâmetros de estabilidade térmica frente à cristalização de vidros do sistema LNAGP. .	121
Tabela 4.24 Dados de energia de ativação E_a , logaritmo do fator pré-exponencial $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente ($\sigma_{25^\circ\text{C}}$) dos vidros e vitrocerâmicas LNAGP estudados. O erro matemático também é mostrado. .	123

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 Condutividade iônica à temperatura ambiente dos sistemas $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, adaptado de [4].	9
Figura 2.2 Condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma variedade de condutores inorgânicos por íon lítio [31].	16
Figura 2.3 “Esqueleto” da Estrutura NASICON. Azul, octaedros de MO_6 , vermelho, tetraedros de $(\text{Si,P})\text{O}_4$, e pontos cinza, íons Na [27].	18
Figura 2.4 (a) Vista mostrando o arranjo de grãos cúbicos separados por contornos de grão planos. (b) Vista de uma só célula, mostrando caminhos elétricos paralelos: (i) através dos grãos e contornos de grãos, e (ii) ao longo dos contornos de grão. Adaptado de [37].	20
Figura 2.5 Circuito equivalente para o modelo de camadas em série. O circuito $R_1 C_1$ e $R_2 C_2$ representam a contribuição do grão e contorno de grão, respectivamente, onde $1/R_g = \sigma_g$, $C_g = \epsilon_g$. $1/R_{gb} = 3\sigma_{gb}/X_{gb}$, $C_{gb} = 3\epsilon_{gb}/X_{gb}$.	21
Figura 2.6 Circuito equivalente para o modelo de camadas em paralelo. O circuito $R_1 C_1$ e $R_2 C_2$ representam a contribuição do grão e contorno de grão, respectivamente.	22
Figura 3.1 Fluxograma mostrando as etapas do procedimento experimental para síntese e caracterização dos materiais em estudo.	25
Figura 3.2 (a) e (b) exemplo do processo de obtenção dos vidros por <i>Splat Cooling</i> . (c) amostra cortada em formato paralelepipedal após recozimento.	27
Figura 3.3 Exemplo de (a) diagrama de Nyquist e (b) diagrama espectroscópico de Z'' e M'' em função da frequência. Nota-se que, no diagrama espectroscópico, o pico a baixas frequências (representativo do contorno de grão) é definido somente em Z'' e o pico a altas frequências (relativo ao grão) é definido somente em M'' .	34
Figura 4.1 Termogramas obtidos utilizando diferentes taxas de aquecimento ($\alpha = 3, 5, 8, 10, 12, 15$ e 20 K/min) para o vidro LATP'. O inset superior mostra a	

T_g enquanto o inset inferior mostra o evento de fusão, T_m , medidos a 10 K/min.	39
Figura 4.2 Temperaturas de transição vítrea e de cristalização obtidas por diferentes autores [5,7,10,38]. Símbolos abertos correspondem ao T_g , enquanto os símbolos fechados à T_x	40
Figura 4.3 Difratoograma de raios X da amostra vítrea LATP' em pó.	41
Figura 4.4 Difratoogramas de raios X de vitrocerâmicas LATP' obtidas por tratamentos térmicos simples em 700, 800, 900 e 1000 °C durante 20 minutos.	42
Figura 4.5 Refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X das vitrocerâmicas TTS7, TTS8, TTS9 e TTS10. Pontos pretos correspondem ao difratograma observado (obs), a linha vermelha ao calculado (calc) e a linha azul à diferença entre obs e calc.	43
Figura 4.6 (a) Parâmetros de rede a , b , c e volume da célula unitária em função da temperatura de tratamento térmico e (b) volume em função da composição, pontos pretos correspondem aos dados de Aono <i>et al.</i> [2] e as linhas vermelhas à nossa estimativa.	46
Figura 4.7 Tamanho de cristalito em função da temperatura de tratamento térmico, calculado empregando-se a formula de Scherrer. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.	48
Figura 4.8 (a) Evolução dos difratogramas de raios X das vitrocerâmicas e (b) do tamanho de cristalito em função do tempo de nucleação em 606 °C ($T_g - 10$ °C). Após o tratamento de nucleação, as amostras foram posteriormente tratadas a 900 °C/20min, para crescimento de grão, visando-se atingir 100% de fração cristalizada. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.	49
Figura 4.9 (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagramas espectroscópicos característicos do vidro LATP'.	53
Figura 4.10 Gráfico de Arrhenius para o vidro LATP'.	54
Figura 4.11 Diagramas de Nyquist característicos de vitrocerâmicas LATP' obtidas em (a) 700, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C/20min. Os insets mostram a resposta do grão em altas frequências.	56

Figura 4.12 Ajuste dos dados experimentais do diagrama de impedância da vitrocerâmica obtida em 900 °C/20min ao circuito equivalente mostrado no inset.....	57
Figura 4.13 Logaritmo da condutividade do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total em função do inverso da temperatura de vitrocerâmicas LATP'.....	58
Figura 4.14 Condutividade do grão, contorno de grão e total em função da temperatura de tratamento térmico.	59
Figura 4.15 Diagramas espectroscópicos, Z'' e M'' em função da frequência, de vitrocerâmicas LATP' obtidas em (a) 700, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C/20min.	62
Figura 4.16 Frequência de relaxação do grão em função do inverso da temperatura de vitrocerâmicas LATP' obtidas em 700, 800, 900 e 1000 °C/20min.....	64
Figura 4.17 Logaritmo da condutividade aparente do contorno de grão em função do inverso da temperatura. Símbolos fechados correspondem à condutividade sem nenhuma correção, símbolos abertos à condutividade corrigida pelo BLM.	65
Figura 4.18 Diagramas de Nyquist coletados a uma temperatura de -90 °C das vitrocerâmicas com tratamentos térmicos de nucleação de (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 minutos, seguidos de crescimento em 900 °C/20 min.	67
Figura 4.19 Logaritmo da condutividade do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total em função do inverso da temperatura de vitrocerâmicas LATP' obtidas após tratamento térmico duplo.....	68
Figura 4.20 Condutividade elétrica do grão, contorno de grão e total em função do tempo de nucleação em 606 °C.	70
Figura 4.21 Diagramas espectroscópicos, Z'' e M'' em função da frequência, de vitrocerâmicas LATP' nucleadas em 606 °C ($T_g - 10$ °C) durante (a) 10, (b) 30, (c) 120, (d) 240 e (e) 480 minutos, seguidos de crescimento em 900 °C/20 min.	71
Figura 4.22 Logaritmo da condutividade aparente do contorno de grão em função do inverso da temperatura. Símbolos fechados correspondem à	

condutividade sem nenhuma correção, símbolos abertos à condutividade corrigida pelo BLM.	74
Figura 4.23 Micrografias de MEV da superfície fraturada de vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico simples em (a) 700, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C/20 min. Não foi realizado nenhum processo de ataque superficial nas amostras.	75
Figura 4.24 Tamanho médio de grão medido por MEV em função da temperatura de tratamento térmico de vitrocerâmicas de composição $\text{Li}_{1,20}\text{Al}_{0,61}\text{Ti}_{1,63}(\text{PO}_4)_{2,87}$ obtidas após tratamento térmico simples. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.	76
Figura 4.25 Micrografias de MEV da superfície fraturada de vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico duplo, nucleação em 606 °C ($T_g - 10$ °C) durante (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 min, seguido de crescimento em 900 °C/20 min. Nenhum ataque superficial foi realizado nas amostras.	77
Figura 4.26 Tamanho médio de grão em função do tempo de nucleação em 606 °C ($T_g - 10$ °C) de vitrocerâmicas de composição $\text{Li}_{1,20}\text{Al}_{0,61}\text{Ti}_{1,63}(\text{PO}_4)_{2,87}$ obtidas após tratamento térmico duplo. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.	78
Figura 4.27 Termogramas obtidos utilizando diferentes taxas de aquecimento ($\alpha = 3, 5, 8, 10, 12, 15$ e 20 K/min) para o vidro de composição LAGP'. O inset superior mostra a T_g enquanto o inset inferior mostra o evento de fusão, T_m , medidos a 10 K/min.	82
Figura 4.28 Temperaturas de transição vítrea e de cristalização obtidas por diferentes autores a 10 K/min [13,16,18–20]. Símbolos abertos correspondem ao T_g , enquanto os símbolos fechados à T_x	84
Figura 4.29 Difratograma de raios X da amostra vítrea em pó de composição LAGP'	85
Figura 4.30 Difratogramas de raios X de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas nas temperaturas indicadas durante 20 minutos.	86
Figura 4.31 Tamanho médio de cristalito em função da temperatura de tratamento térmico correspondente às vitrocerâmicas obtidas após tratamento	

térmico simples. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.	86
Figura 4.32 Difrátogramas de raios X de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas após tratamento térmico duplo, nucleação em 520 °C ($T_g + 10$ °C) durante os tempos mostrados (em min) e crescimento em 675 °C/20min.....	88
Figura 4.33 Tamanho de cristalito em função do tempo de nucleação em 520 °C. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.	89
Figura 4.34 Densidade relativa em função da temperatura de tratamento térmico de vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.	91
Figura 4.35 Densidade relativa em função do tempo de nucleação em 520 °C de vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.	93
Figura 4.36 (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagramas espectroscópicos característicos do vidro de composição LAGP'.	94
Figura 4.37 Dependência do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura para o vidro de composição LAGP'.	95
Figura 4.38 Diagramas de Nyquist coletados em -60 °C (213 K) de vitrocerâmicas LAGP' obtidas após tratamentos térmicos simples em (a) 675, (b) 700, (c) 725, (d) 750, (e) 800 e (f) 850 °C durante 20 minutos.	96
Figura 4.39 Exemplo de ajuste dos dados experimentais dos diagramas de impedância de vitrocerâmicas LAGP' obtidas em (a) 675 e (b) 750 °C/20min ao circuito equivalente mostrado no inset.	97
Figura 4.40 Logaritmo da condutividade do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total em função do inverso da temperatura de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas após tratamento térmico simples.	98
Figura 4.41 Condutividade do grão, contorno e total em função da temperatura de tratamento térmico vitrocerâmicas LAGP'.	99
Figura 4.42 Diagramas espectroscópicos, Z'' e M'' em função da frequência, de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas por tratamentos térmicos simples	

em (a) 675, (b) 700, (c) 725, (d) 750, (e) 800 e (f) 850 °C durante 20 minutos.	101
Figura 4.43 Diagramas de Nyquist coletados a uma temperatura de -40 °C de vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos, nucleação em 520 °C durante (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 minutos, seguidos de crescimento em 675 °C/20 min.	103
Figura 4.44 Logaritmo da condutividade do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total em função do inverso da temperatura de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas após tratamento térmico duplos.....	105
Figura 4.45 Condutividade do grão, contorno e total em função do tempo de tratamento térmico de nucleação de vitrocerâmicas LAGP'.....	107
Figura 4.46 Diagramas espectroscópicos, Z'' e M'' em função da frequência, de vitrocerâmicas LAGP' nucleadas em 520 °C durante (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 minutos, seguidos de crescimento em 675 °C/20 min.	108
Figura 4.47 Logaritmo da condutividade do contorno de grão em função do inverso da temperatura. Símbolos fechados correspondem à condutividade sem nenhuma correção, símbolos abertos à condutividade corrigida pelo BLM.	110
Figura 4.48 Micrografias de MEV da superfície fraturada (sem ataque superficial) de vitrocerâmicas LAGP' obtidas após tratamento térmico simples em (a) 675, (b) 700, (c) 750, (d) 775, (e) 825 e (f) 850 °C durante 20 min.	112
Figura 4.49 Magnificação das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico simples em (a) 675 e (b) 700 °C durante 20 minutos.....	113
Figura 4.50 Micrografias de MEV da superfície fraturada (sem ataque superficial) de vitrocerâmicas LAGP' obtidas após tratamento térmico duplo, nucleação em 520 °C ($T_g + 10$ °C) durante (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 min, seguido de crescimento em 675 °C/20 min.....	114
Figura 4.51 Dependência do tamanho médio de grão com o tempo de nucleação em vitrocerâmicas LAGP'. A linha azul é uma guia para os olhos.	115
Figura 4.52 Termogramas de DSC (20 K/min) mostrando as temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão (liquidus) para o sistema $(Li_xNa_{1-x})_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$	119

- Figura 4.53** Gráficos mostrando a dependência de (a) T_g , (b) T_x , (c) T_m , e (d) T_{gr} e K_{gl} em função da composição, x , para vidros do sistema $(Li_xNa_{1-x})_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$. Taxa de aquecimento de 20 K/min. A linha azul é uma guia para os olhos. 120
- Figura 4.54** Difrátogramas de raios X de vitrocerâmicas do sistema LNAGP obtidas por tratamento térmico dos vidros precursores em 800 °C durante 1 hora. 122
- Figura 4.55** Gráficos de Arrhenius de (a) vidros do sistema LNAGP e (b) vitrocerâmicas LNAGP obtidas por tratamento térmico em 800 °C durante 1 hora. 123
- Figura 4.56** (a) Energia de ativação, (b) logaritmo do fator pré-exponencial, e (c) logaritmo da condutividade total à temperatura ambiente em função da composição (x). Para vidros e vitrocerâmicas, símbolos abertos e fechados, respectivamente. As linhas pontilhadas são uma guia para os olhos. 124
- Figura 4.57** Comportamento do efeito de alcalino misto com a temperatura em (a) vidros e (b) em vitrocerâmicas. 126

SÍMBOLOS E ABREVIações

- IS* – (Impedance Spectroscopy) Espectroscopia de impedância
- FIC* – (Fast Ion Conductors) Condutores superiônicos
- DSC* – (Differential Scanning Calorimeter) Calorimetria exploratória diferencial
- DRX* – Difração de raios X
- MO* – Microscopia ótica
- MEV* – Microscopia eletrônica de varredura
- EDS* – (Energy Dispersive Spectroscopy) Espectroscopia de energia dispersiva
- BSE* – (Backscattered Secondary Electrons) Elétrons retroespalhados
- JCPDS* – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
- LATP* – Vitrocerâmica do sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ou $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$
- LATP'* – Vitrocerâmica de composição $\text{Li}_{1,20}\text{Al}_{0,61}\text{Ti}_{1,63}(\text{PO}_4)_{2,87}$
- TTS7* – Tratamentos térmicos simples em 700 °C/20min
- TTS8* – Tratamentos térmicos simples em 800 °C/20min
- TTS9* – Tratamentos térmicos simples em 900 °C/20min
- TTS10* – Tratamentos térmicos simples em 1000 °C/20min
- TTD10* – Tratamentos térmicos duplos, nucleação em 606 °C/10min e crescimento em 900 °C/20min
- TTD30* – Tratamentos térmicos duplos, nucleação em 606 °C/30min e crescimento em 900 °C/20min
- TTD60* – Tratamentos térmicos duplos, nucleação em 606 °C/60min e crescimento em 900 °C/20min
- TTD120* – Tratamentos térmicos duplos, nucleação em 606 °C/120min e crescimento em 900 °C/20min
- TTD240* – Tratamentos térmicos duplos, nucleação em 606 °C/240min e crescimento em 900 °C/20min
- TTD480* – Tratamentos térmicos duplos, nucleação em 606 °C/480min e crescimento em 900 °C/20min
- LAGP* – Vitrocerâmica do sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ou $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

LAGP' – Vitrocerâmica de composição $\text{Li}_{1,47}\text{Al}_{0,68}\text{Ge}_{1,71}(\text{PO}_4)_{2,58}$

TTS675 – Tratamentos térmicos simples em 675 °C/20min

TTS700 – Tratamentos térmicos simples em 700 °C/20min

TTS725 – Tratamentos térmicos simples em 725 °C/20min

TTS750 – Tratamentos térmicos simples em 750 °C/20min

TTS775 – Tratamentos térmicos simples em 775 °C/20min

TTS800 – Tratamentos térmicos simples em 800 °C/20min

TTS850 – Tratamentos térmicos simples em 850 °C/20min

TTD10G – Tratamentos térmicos duplos de amostras com Ge, nucleação em 520 °C/10min e crescimento em 675 °C/20min

TTD30G – Tratamentos térmicos duplos de amostras com Ge, nucleação em 520 °C/30min e crescimento em 675 °C/20min

TTD60G – Tratamentos térmicos duplos de amostras com Ge, nucleação em 520 °C/60min e crescimento em 675 °C/20min

TTD120G – Tratamentos térmicos duplos de amostras com Ge, nucleação em 520 °C/120min e crescimento em 675 °C/20min

TTD240G – Tratamentos térmicos duplos de amostras com Ge, nucleação em 520 °C/240min e crescimento em 675 °C/20min

TTD480G – Tratamentos térmicos duplos de amostras com Ge, nucleação em 520 °C /480min e crescimento em 675 °C/20min

LNAGP – Vitrocerâmica do sistema $(\text{Li}_x\text{Na}_{1-x})_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

PPG-CEM – Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais

LaMaV – Laboratório de materiais vítreos

LCE – Laboratório de caracterização estrutural

NASICON – (Na Super Ionic Conductor) condutor superiônico por sódio - Na

α – Taxa de aquecimento

exo – Pico de reação exotérmica

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_x – Temperatura de cristalização

T_m – Temperatura de fusão

T_{gr} – Temperatura de transição vítrea reduzida

K_{gl} – Parâmetro de Hruby

U.a. – Unidades arbitrárias

Obs – Comportamento observado

Calc – Comportamento calculado

a, b, c – Parâmetros de rede

χ^2 – Chi quadrado: critério que avalia a qualidade de um refinamento Rietveld

ρ_i – Densidade

ρ_m – Densidade média

$\rho_{r.exp}$ – Densidade relativa experimental

σ – Condutividade elétrica

σ_g – Condutividade elétrica do grão

σ_{gb} – Condutividade elétrica do contorno de grão

σ_{ov} – Condutividade elétrica total

$\sigma_{25^\circ C}$ – Condutividade elétrica na temperatura ambiente

σ_0 – Constante pré-exponencial

E_a – Energia de ativação

T – Temperatura

k_B – Constante de Boltzmann

ε_0 – Constante dielétrica

ε_g – Constante dielétrica do grão

ε_{gb} – Constante dielétrica do contorno de grão

R – Resistência

R_g – Resistência do grão

R_{gb} – Resistência do contorno de grão

R_{ov} – Resistência total

C – Capacitância

C_g – Capacitância do grão

C_{gb} – Capacitância do contorno de grão

CPE – (Constant Phase Element) elemento de fase constante

f – Frequência

τ – Tempo de relaxação

ρ – Resistividade

A – Área da superfície dos eletrodos em contato com a amostra

l – Espessura da amostra

Z' – Parte real da impedância

Z'' – Parte imaginária da impedância

M'' – Parte imaginária do módulo elétrico

BLM – (Brick Layer Model) modelo de camadas de tijolo

X_{gb} – Fração volumétrica de contornos de grão

d – Espessura de contorno de grão

1 INTRODUÇÃO

A geração, armazenamento e distribuição de energia é um assunto que sempre preocupou a comunidade científica desde sempre. No caso da microtecnologia, onde os principais atores são laptops, telefones celulares, tablets, ipads, câmeras, filmadoras, entre outros, especial atenção tem sido voltada às fontes de alimentação, as quais devem ser leves, pequenas e de alta capacidade de armazenamento.

As fontes de alimentação constam de ânodo, catodo e eletrólito, sendo este último o objeto de estudo da presente tese de doutorado. Materiais para eletrólito com alta condutividade elétrica têm sido amplamente sintetizados por diferentes métodos, como reação de estado sólido e moagem mecânica, no entanto, são poucos os trabalhos publicados empregando a rota vitrocerâmica como meio para a sua obtenção.

Vitrocerâmicas dos sistemas $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)_3$ e $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{1-x}(\text{PO}_4)_3$, LATP e LAGP, respectivamente, são uma alternativa interessante e têm sido amplamente estudadas nas últimas décadas, devido ao seu potencial uso como eletrólitos sólidos em baterias de íon lítio, pois fornecem elevada condutividade iônica à temperatura ambiente e estabilidade eletroquímica, características necessárias para seu uso em pilhas e baterias. Tais características são decorrentes tanto da composição química quanto da sua fase cristalina, que no caso é do tipo NASICON (do acrônimo em inglês **Na Super Ionic Conductor**). A rede do tipo NASICON é constituída por octaedros de $(\text{Ti,Ge})\text{O}_6$ unidos pelos vértices com tetraedros de PO_4 , formando uma estrutura tridimensional relativamente aberta, que possui canais ou túneis através dos quais os íons Li^+ podem se movimentar.

Nos sistemas acima mencionados destacam-se, concretamente, as composições $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) e $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) porque apresentam as maiores condutividades elétricas à temperatura ambiente, 10^{-3} e

$10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente. A condutividade dessas vitrocerâmicas depende, entre outras coisas, do tratamento térmico empregado para a sua obtenção. Alguns autores como Fu e Xu encontraram grandes diferenças na condutividade elétrica em função da temperatura térmica de cristalização, empregando tratamentos térmicos simples, mas nenhum esforço foi feito para explicar esses resultados.

Assim, o entendimento de como as características microestruturais afetam a condutividade elétrica é um assunto que ainda está em estudo e discussão, pois se acredita que a condutividade pode ser fortemente influenciada pela presença de fases secundárias, porosidade, fase vítrea residual e tamanho de grão, entre outros. É o foco dessa tese de doutorado correlacionar as características estruturais e microestruturais das vitrocerâmicas e o seu impacto sobre a condutividade elétrica das mesmas. Para isso foram obtidas vitrocerâmicas com diferentes microestruturas, empregando-se diferentes tratamentos térmicos de cristalização. As suas respostas elétricas foram investigadas em função dessas características estruturais e microestruturais, que por sua vez foram analisadas utilizando difração de raios X (DRX, refinamento Rietveld) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Nessa tese de doutorado são apresentados e comparados resultados das características elétricas e microestruturais de vitrocerâmicas LATP e LAGP, dois dos eletrólitos mais promissores pelas suas altas condutividades elétricas, obtidas por tratamentos térmicos simples e duplos. São apresentados resultados de condutividade elétrica medida por espectroscopia de impedância em temperaturas abaixo da ambiente, o que permitiu separar e estudar as contribuições do grão e contorno de grão na condutividade total. Trabalhos anteriores mostraram que não é possível separar essas contribuições medindo a condutividade na temperatura ambiente ou acima desta. Para a análise dos dados de impedância, foi empregado, além do formalismo da impedância, o formalismo do módulo elétrico, a fim de se obter dados de capacitância e resistência com maior precisão. A esses resultados foi aplicado o Brick Layer

Model (BLM) para estimar a espessura e a fração volumétrica dos contornos de grão em função do tratamento térmico utilizado. Por outro lado, foi estudada a evolução estrutural das vitrocerâmicas LATP em função da temperatura de tratamento térmico utilizando refinamento Rietveld, procedimento que trouxe resultados valiosos sobre a evolução dos parâmetros de rede, das fases presentes e da fase vítrea residual, além de possibilitar uma explicação ao aumento de condutividade em função da temperatura de tratamento térmico. Também foi avaliada a existência ou não do efeito de alcalino misto em vidros e vitrocerâmicas $(Li_{1-x}Na_x)_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$.

O presente documento está dividido em capítulos que resumem de maneira clara e ordenada o conteúdo dessa tese de doutorado.

Na presente introdução, capítulo 1, são expostos o assunto de estudo, o problema a ser tratado e a motivação do trabalho de pesquisa, salientando algumas diferenças entre esta tese de doutorado e trabalhos previamente publicados.

No capítulo 2 será apresentada uma breve revisão bibliográfica do estado da arte deste tipo de eletrólitos, onde se destacam alguns trabalhos pioneiros nessa área como aqueles publicados por Fu, até os mais recentes publicados por Mariappan *et al.*

No capítulo 3 serão apresentados os materiais utilizados no desenvolvimento desta tese assim como os métodos e técnicas de caracterização empregados para a coleta, análise e discussão dos resultados obtidos.

No capítulo 4 serão apresentados e discutidos os resultados desta tese, onde se mostram curvas, gráficos e tabelas que resumem o comportamento elétrico, estrutural e microestrutural das vitrocerâmicas estudadas. Foi dada ênfase, principalmente, ao comportamento elétrico em temperaturas abaixo da ambiente, aos resultados do refinamento Rietveld e aos resultados do emprego do formalismo do módulo elétrico na aplicação do BLM.

No capítulo 5 apresentar-se-ão as conclusões da pesquisa realizada, ressaltando-se as descobertas mais relevantes do trabalho. Por último, no capítulo 6, algumas sugestões a serem levadas em conta para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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

A primeira referência que se conhece sobre a estrutura NASICON é o trabalho de 1968 de Hagman e Kierkegaard [1]. Estes autores estudaram a condutividade de íons sódio em compostos $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP). Desde então, a família de compostos com estrutura NASICON cresceu e sua fórmula geral pode ser representada por $\text{A}_x\text{Me}_2((\text{Si,P})\text{O}_4)_3$, onde A = metal alcalino ou alcalino terroso, Me = metal estrutural, por exemplo um metal de transição Ti, Zr, Nb, ou ainda germânio. Posteriormente, a substituição parcial de Me^{4+} por um metal trivalente, M^{3+} também foi proposta.

De maneira especial, devido a sua elevada condutividade iônica por íon lítio e possível aplicação como eletrólito sólido em baterias de íon lítio, materiais com este tipo de estrutura, com composição geral $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, têm sido estudados desde finais da década de 80, quando foram publicados os trabalhos de Aono *et al.* [2,3]. Aono estudou a influência da substituição parcial do Ti^{4+} por $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Sc^{3+} , Y^{3+} e La^{3+} (variando x entre 0,1 e 0,5) sobre os parâmetros de célula unitária e sobre a condutividade à temperatura ambiente em amostras cerâmicas obtidas pela rota clássica de sinterização. Os resultados mostraram que os parâmetros de célula unitária diminuem com o aumento de x. Foi observado que somente os sistemas substituídos por Al^{3+} e Sc^{3+} formaram a estrutura tipo NASICON até $x \leq 0,3$ e, a maior condutividade de $7,0\text{E-}4 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ foi atingida quando $x = 0,3$, ou seja com a composição $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$. A alta condutividade foi atribuída ao aumento da concentração de íons lítio e à densidade dos materiais [2]. Um ano depois, Aono calculou a condutividade do grão, contorno de grão e total, à temperatura ambiente, sendo essas, $3,0\text{E-}3$, $9,0\text{E-}4$ e $7,0\text{E-}4 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, respectivamente, em cerâmicas com a composição antes mencionada, o que mostra que o contorno de grão é o componente que domina a resistência da amostra [3]. Em outro trabalho, Aono estudou os sistemas $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ e

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ variando x e mostrou que, entre essas estruturas tipo NASICON, a última apresentou o tamanho de rede mais apropriado, resultando em menor energia de ativação, para a migração dos íons de Li^+ [4].

Na década dos anos 90, Fu [5] obteve vitrocerâmicas do sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, porém ele trabalhou com excesso de fosfato de alumínio, AlPO_4 , na composição, provavelmente para aumentar a tendência a formar vidro da composição precursora, já que, nessa composição o único formador de vidro é o óxido de fósforo, P_2O_5 . Ele usou tempos de tratamentos térmicos de cristalização longos (12 h) em temperaturas entre 700 e 1000 °C. Seus resultados de raios X mostraram a obtenção da estrutura tipo NASICON nas temperaturas trabalhadas, no entanto, uma fase secundária (AlPO_4) foi detectada nas amostras tratadas acima de 800 °C. Fu obteve a maior condutividade à temperatura ambiente ($1,3\text{E-}3 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) na amostra tratada em 950 °C durante 12 h [5]. Posteriormente, Fu sintetizou vitrocerâmicas utilizando Ga_2O_3 como substituinte do Ti^{4+} , porém a condutividade obtida foi menor daquela da composição com Al_2O_3 apesar de vitrificar mais facilmente [6].

Já no século XXI, Chowdari *et al.* [7] fizeram alguns estudos destes sistemas utilizando espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X (XPS) e observou a coexistência dos dois estados de oxidação do Ti, Ti^{3+} e Ti^{4+} . Eles atribuíram a redução de Ti^{4+} a Ti^{3+} aos íons amônia NH_4^+ oriundos do reagente de partida $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. No entanto, resultados da presente tese de doutorado mostraram contudo, que a presença de Ti^{3+} se deve à alta temperatura de fusão do vidros, que favorece estados mais reduzidos. Chowdari também mostrou, através da determinação da energia de ligação, que as ligações $\text{Ti}^{4+} - \text{O}$ e $\text{Ge}^{4+} - \text{O}$ são altamente iônicas e que o seu caráter iônico aumenta ao se passar do material amorfo (32,3 eV) ao material cristalizado (33,1 eV) [7].

Em outro estudo realizado por Arbi *et al.* [8] observaram, empregando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), que em cerâmicas LATP obtidas via sinterização forma-se uma fase amorfa de lítio condutora que, segundo o autor, aumenta a condutividade total do material. Também foi

mostrado que, para valores de $x > 0,2$, uma parte significativa do Al é segregada fora da fase NASICON formando o $AlPO_4$. Com respeito à condutividade, ele encontrou que tanto a energia de ativação quanto o tamanho da célula unitária diminuem com x . Isso faz com que os íons lítio ocupem, além dos sítios M1, outros sítios mais distorcidos entre os sítios M1 ao longo dos caminhos de condução, que por sua vez faz com que as distâncias Li-Li diminuam o que favoreceria a mobilidade do Li^+ [8], como também reportado por Forsyth *et al.* [9].

Em 2006 Xu *et al.* [10] obtiveram vitrocerâmicas a partir de pós amorfizados obtidos por moagem mecânica. Os reagentes foram misturados em moinho planetário e aquecidos a 700 °C em cadinho de alumina durante duas horas para a decomposição de alguns materiais de partida. As vitrocerâmicas foram obtidas por sinterização em diferentes temperaturas durante seis horas. Os resultados mostraram que a condutividade aumenta com o crescimento da fase cristalina principal, visto nos difratogramas como o aumento da intensidade dos picos de difração dessa fase [10].

Em 2010 Narváez-Semanate *et al.* [11] propuseram utilizar dois tipos de tratamentos térmicos, um Tratamento Térmico Simples (TTS, cristalização acima de T_x), e um Tratamento Térmico Duplo (TTD, nucleação ao redor de T_g , variando o tempo, e posterior crescimento de cristais em uma temperatura acima de T_x), visando obter vitrocerâmicas com diferentes tamanhos de grão e assim entender a influência da microestrutura na condutividade elétrica. Foi encontrado que, no caso das amostras obtidas por TTS em 700, 800, 900 e 1000 °C durante 20 minutos, a condutividade elétrica total aumentou três ordens de grandeza com o aumento da temperatura de cristalização como consequência de uma maior cristalinidade das vitrocerâmicas [11]. Também mostraram que no caso das amostras obtidas por TTD (tratamento térmico final de crescimento em 900 °C durante 20 minutos) a condutividade tende a aumentar quando a duração do tratamento térmico de nucleação é reduzido, o que leva a um aumento no tamanho médio de grão. No entanto, Narváez-Semanate *et al.* [11] realizaram medidas de condutividade elétrica por

espectroscopia de impedância acima da temperatura ambiente. Nessas condições, esses autores analisaram apenas a condutividade total, pois devido à elevada condutividade iônica das amostras, não foi possível separar, a temperatura ambiente, as contribuições do grão e contorno de grão.

Em 2012, Mariappan *et al.* [12] publicaram outro trabalho comparando resultados de condutividade elétrica e energia de ativação em cerâmicas LAGP e vitrocerâmicas de LATP comercial, fornecida por Ohara Inc.. Eles encontraram que enquanto a condutividade do grão do LATP, à temperatura ambiente, é maior daquela do LAGP, a condutividade total do LATP é menor devido à grande resistência do contorno do grão. Esse resultado não é corroborado se analisarmos, por exemplo, os trabalhos de Cruz *et al.* [13] sobre LAGP e Narváez-Semanate *et al.* [11] sobre LATP, ou mesmo os resultados da presente tese.

Finalmente, cabe destacar que já foi reportada a fabricação de uma célula utilizando o eletrólito sólido LATP ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3|\text{LiMn}_2\text{O}_4$). Ela foi construída por sinterização usando $\text{LiBO}_2\text{-LiF}$ como aditivo sinterizante, e demonstrou com sucesso ciclos de carga-descarga com $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [14].

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

Aono [4] estabeleceu que eletrólitos baseados neste sistema, mesmo tendo uma condutividade à temperatura ambiente uma ordem de grandeza menor do que eletrólitos baseados em $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (ver Figura 2.1), são também promissores pois apresentam, em teoria, maior estabilidade eletroquímica em relação aos eletrodos metálicos de lítio [4]. Essa ideia se deve ao fato de que, nas cerâmicas da família $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ o Ti^{4+} pode sofrer redução para Ti^{3+} , porém esse fenômeno não ocorre com o germânio, cujo estado de oxidação Ge^{4+} é bastante estável. No entanto, o efeito negativo da possível redução $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ precisa ainda ser comprovado [15].

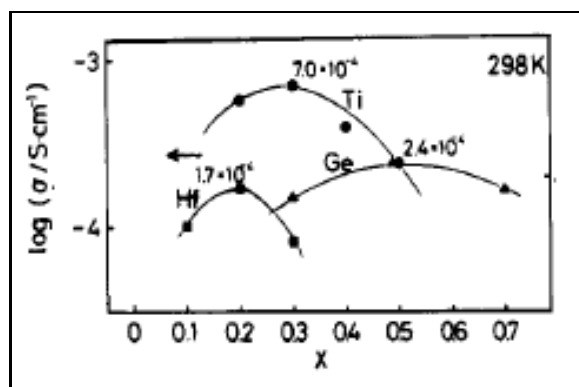


Figura 2.1 Condutividade iônica à temperatura ambiente dos sistemas $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, adaptado de [4].

Na década de 90 o pesquisador Fu [16] sintetizou, pela rota vitrocerâmica, materiais de composição $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, variando x entre 0,1 e 0,7. Os vidros de partida mostraram uma diminuição da temperatura de transição vítrea e da temperatura de cristalização com o aumento do teor de alumínio, mas também o aumento da estabilidade térmica do vidro frente à cristalização. Fu mostrou também que a maior condutividade para esse sistema à temperatura ambiente ($4,0\text{E-}4 \text{ } \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) foi obtida quando $x = 0,5$ com uma energia de ativação de 0,37 eV. O autor atribuiu a alta condutividade à elevada densidade relativa da microestrutura, com porosidade reduzida em relação às cerâmicas obtidas por sinterização [16].

Cretin *et al.* [17] sintetizaram cerâmicas de ambas as composições, LATP e LAGP, utilizando duas rotas, sol-gel e co-moagem de pós. Ele observou que a rota sol-gel favorecia a obtenção de cerâmicas com tamanho de grão maior, produto de uma granulometria mais fina e consequente maior reatividade dos pós de partida [17]. Do mesmo modo que Fu [16], Cretin observou que a adição de alumínio causa uma diminuição da temperatura de cristalização devido à diminuição da temperatura de fusão. No caso do LATP obteve materiais monofásicos por sol-gel, fato atribuído à rota de síntese, porém não ocorreu o mesmo para os materiais LAGP onde foi detectada a presença de GeO_2 como fase secundária, independentemente da quantidade de alumínio. A condutividade total do LATP à temperatura ambiente foi de

1,0E-4 e 1,5E-5 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e, as energias de ativação foram 0,42 e 0,39 eV, para a amostra obtida por co-moagem e sol-gel, respectivamente. No caso do LAGP a condutividade total foi de 2,8E-4 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ com uma energia de ativação de 0,33 eV. A conclusão do autor é que a condutividade estava limitada pela precipitação de impurezas nos contornos de grão [17].

Em 2007 Xu *et al.* [18] estudaram a composição LAGP com excesso de Li_2O e observou que esse óxido incorporava-se na estrutura NASICON, mas também gerava uma segunda fase que atuava como agente nucleante que promovia a cristalização levando a uma melhor interconexão entre grãos e a uma microestrutura mais densa. Esses efeitos foram benéficos, aumentando a condutividade do grão e total à temperatura ambiente, as quais atingiram valores de 1,2E-3 e 7,2E-4 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente [18]. A estabilidade química das vitrocerâmicas LAGP também foi avaliada pela evolução dos diagramas de impedância da interface lítio metálico – amostra, à temperatura ambiente, em função do tempo. Eles notaram que os diagramas de impedância não sofreram mudanças significativas após dois meses, indicando que não houve reação interfacial entre o lítio metálico e a amostra [18].

Em 2008 Thokchom *et al.* [19] estudaram o efeito do tempo de sinterização sobre as propriedades elétricas destas vitrocerâmicas. Ele utilizou uma temperatura de sinterização de 850 °C e tempos entre 3 e 12 horas. As vitrocerâmicas obtidas, além da fase condutora, apresentaram impurezas como AlPO_4 e Li_2O . A condutividade total máxima, à temperatura ambiente, foi de 5,0E-3 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, e foi obtida na amostra com maior tempo de sinterização. No entanto, Mariappan *et al.* [20] põem em dúvida o resultado do Thokchom, atribuindo essa alta condutividade a um forte efeito de indutância, o que levaria a resistências artificialmente baixas.

Em 2009 Cruz *et al.* [13] mostraram que esta composição (LAGP) apresenta nucleação volumétrica e que é possível controlar a microestrutura usando tratamentos térmicos duplos. A máxima condutividade obtida foi de

$8,0E-5 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à temperatura ambiente para a amostra com maior temperatura de tratamento térmico final, *i.e.*, 618 °C durante 30 minutos.

Em 2011, Mariappan *et al.* [20] utilizaram pó amorfo de LAGP comercial (Hosokawa Micron Corporation) para estudar a estrutura e o transporte iônico de amostras sinterizadas entre 520 e 950 °C por 2 h, atingindo densidades ao redor de 83%. Os dados experimentais de impedância foram ajustados a circuitos equivalentes para separar a contribuição do grão e contorno de grão na condutividade total das amostras e os resultados foram analisados utilizando o Brick Layer Model (BLM). A condutividade total das amostras sinterizadas às temperaturas mais altas foi da ordem de $10^{-4} \Omega^{-1}.cm^{-1}$, com uma energia de ativação de 0,42 eV. Encontraram que, embora a condutividade do contorno de grão seja 1 – 1,5 ordens de grandeza menor do que a condutividade do grão, a energia de ativação de ambos os processos era idêntica, sugerindo que o efeito de bloqueio iônico nos contornos de grão são causados, essencialmente, por efeitos de constrição geométrica, *i.e.*, contato imperfeito entre grãos.

Como visto até agora, não existe uma explicação clara ou unificada na comunidade científica para explicar o aumento da condutividade com a temperatura de tratamento térmico neste tipo de materiais, LATP e LAGP. Além disso, são poucos os trabalhos envolvendo a rota vitrocerâmica como método de síntese. A grande maioria dos pesquisadores obtêm as amostras pelas rotas convencionais de sinterização e utilizam tratamentos térmicos de cristalização em estágio único e com tempos longos para a obtenção das cerâmicas ou vitrocerâmicas. É por essa razão que estudos sobre estes materiais continuam sendo importantes e permitem obter resultados inéditos no intuito de entender e explicar a relação microestrutura – propriedades.

2.3 Efeito Alcalino Misto e o Sistema $(Li_{1-x}Na_x)_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$

O efeito de alcalino misto (Mixed Alkali Effect – MAE) corresponde a uma evolução não linear de certas propriedades com a concentração relativa de dois diferentes modificadores, ou cátions alcalinos em vidros óxidos,

mantendo-se constante a concentração total de modificadores. A condutividade iônica é a propriedade mais afetada e apresenta um importante mínimo quando a concentração relativa de álcalis é aproximadamente igual a 0,5 [21–23]. Curiosamente, outras propriedades “dinâmicas” também apresentam uma não-linearidade mais ou menos pronunciada: viscosidade e durabilidade química, transição vítrea, coeficiente de expansão térmica, entre outras. Por outro lado, algumas propriedades “estáticas”, como densidade, parecem variar de forma linear [21]. Diferentes modelos para descrever o efeito MAE têm sido propostos na literatura e são compilados em excelentes “reviews” [21–23], porém há ainda um importante debate sobre essas questões, sobretudo quanto à origem do efeito de alcalino misto.

O efeito de alcalino misto é bastante conhecido em vidros, porém ainda não foi comprovado em materiais cristalinos. A não observação do efeito de alcalino misto em cerâmicas se deve, certamente, ao fato de que, em geral, não se pode variar a composição de cerâmicas, sem alterar sua estrutura. Em oposição, devido à sua estrutura amorfa, vidros aceitam grandes variações de composição.

Artigos científicos versando sobre este efeito abundam na literatura, no entanto, estudos sobre o sistema $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ vítreo ou cristalino não foram encontrados. Acredita-se ser importante e interessante aprofundar um pouco mais neste tema, pois, como foi mencionado, ainda persistem debates sobre várias das implicações deste efeito nas propriedades dos materiais.

2.4 Eletrólitos Sólidos e Condução Iônica

Os eletrólitos são componentes indispensáveis em todos os dispositivos eletroquímicos. A sua função em células eletrolíticas, capacitores, células a combustível ou baterias, é servir como meio para a transferência de cargas, as quais estão na forma de íons, entre um par de eletrodos. Eles definem o quão rápido a energia pode ser liberada e controlam o fluxo de massa ou de cargas na bateria [24]. Uma das características típicas dos eletrólitos sólidos é que

somente um tipo de portador de carga pode migrar através de sua estrutura já que os íons de carga oposta são necessários para manter a estrutura rígida do material [4].

Conceitualmente o eletrólito não deve sofrer mudanças químicas durante a operação da bateria, ou, dito de outra forma, o eletrólito poderia ser visto como o componente inerte na bateria, e deve demonstrar estabilidade físico-química quando em contato com as superfícies do anodo e do catodo [24].

Quanto à condutividade elétrica, Arrhenius¹ sugeriu que o mecanismo de condução elétrica em determinadas substâncias (hoje conhecidas como condutores iônicos) ocorria devido à migração de íons e não de elétrons como nos condutores metálicos. Nestas substâncias ou materiais, o movimento de cargas se dá por saltos em distâncias da ordem dos espaçamentos interatômicos. Alguns eletrólitos sólidos podem mostrar condutividades comparáveis às dos eletrólitos aquosos e fundidos à temperatura ambiente.

Para que um sólido cristalino apresente condução iônica, deve satisfazer os seguintes critérios [25]:

- a) ter uma alta concentração de portadores ou potenciais portadores de carga;
- b) ter uma alta concentração de vacâncias ou sítios intersticiais;
- c) ter uma baixa energia de ativação para movimentação de íons.

É essencial a presença de um conjunto de sítios energeticamente equivalentes, parcialmente ocupados pelos íons móveis e satisfazendo a condição $c(1-c) \neq 0$, onde c é a fração de sítios ocupados [25]. Esta expressão mostra que c deve ser diferente de 1, *i.e.*, é necessária uma fração, mesmo que pequena, de sítios não ocupados. c pode ser, por exemplo, 0,99.

¹ Svante August Arrhenius. Químico Sueco. Suécia, 19 de fevereiro de 1859 – Estocolmo, 2 de outubro de 1927. Prêmio Nobel no ano 1903.

O valor da condutividade pode ser calculado a partir da resistência (R) da amostra e dos seus parâmetros geométricos, espessura (L) e área dos eletrodos (S), conforme [Equação 2.1](#);

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{S} \quad (2.1)$$

A expressão que descreve a dependência da condutividade com a temperatura para materiais cerâmicos e semicondutores é de tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

onde σ_0 é a constante pré-exponencial, E_a é a energia de ativação de condução, k_B e T são a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta.

A [Equação 2.2](#) ajusta adequadamente os dados experimentais. No entanto, o fator pré-exponencial é dependente da temperatura, e a [Equação 2.2](#) pode ser escrita também na forma:

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

onde $A \sim \sigma_0 T$.

O fator pré-exponencial se define como:

$$\sigma_0 \approx \frac{F^2 n \lambda^2 \nu_0}{6RT} \quad (2.4)$$

onde F é a constante de Faraday, R a constante dos gases, T a temperatura absoluta, λ a distância de salto, ν_0 a frequência vibracional, e n a concentração total de íons de lítio.

Em geral, eletrólitos sólidos têm frequentemente estruturas cristalinas muito especiais, nas quais existem camadas ou túneis abertos, ao longo dos

quais os íons podem se movimentar. Os valores de condutividade desses materiais são comparáveis aos observados para eletrólitos líquidos fortes. Um exemplo é a β -alumina, cuja condutividade atinge $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à temperatura ambiente [26], devido à elevada mobilidade dos íons Na^+ na sua estrutura.

Vale à pena lembrar que um condutor iônico para ser utilizado como eletrólito sólido em uma bateria, deve apresentar além de alta condutividade iônica, condução eletrônica desprezível, para evitar que a bateria sofra curto-circuito. Os elétrons devem passar através do circuito externo onde podem ser utilizados para realizar trabalho [27].

Pelo dito anteriormente, o interesse em estudar as propriedades desses eletrólitos sólidos, em desenvolver novos exemplos desse tipo de material, e em estender sua gama de aplicações em dispositivos eletroquímicos de estado sólido ainda continua intenso.

2.5 Eletrólitos Sólidos Vítreos

Devido a sua estrutura amorfa (o que leva a uma estrutura aberta ou pouco densa), a condutividade iônica de materiais amorfos é, geralmente, maior do que a de materiais cristalinos da mesma composição química. Escapam a esta regra, no entanto, os vidros estequiométricos cujo produto de cristalização gera cerâmicas com estrutura em “canais” como a do tipo NASICON, que serão objeto de estudo do presente trabalho.

Os materiais amorfos ou vítreos apresentam várias vantagens em relação à condução iônica quando comparados com os cristalinos: uma grande faixa de composição pode ser selecionada, propriedades isotrópicas, ausência de efeito do contorno de grão, entre outras.

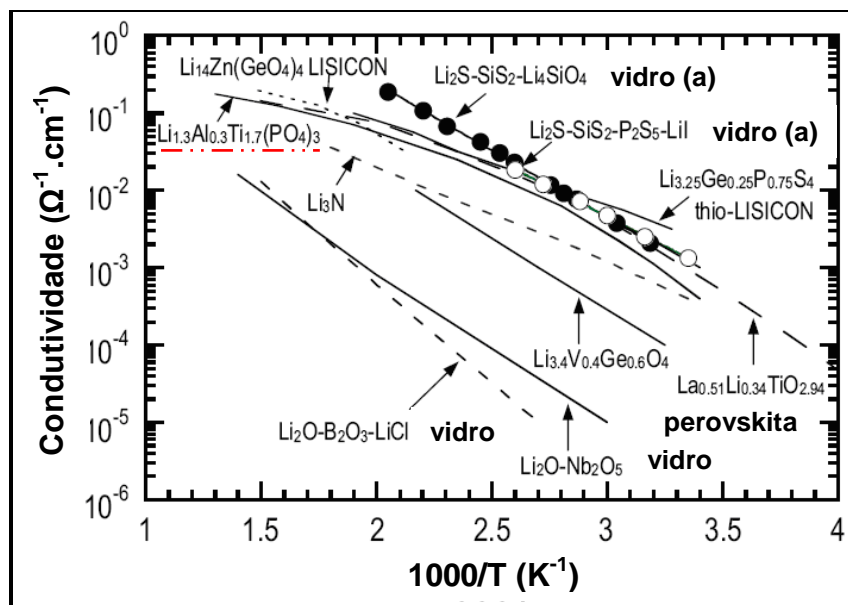
Vidros condutores iônicos por íon lítio são normalmente preparados por *Melt-quenching*. Um grande número de estudos revela que o incremento da concentração dos íons lítio é a chave para atingir uma alta condutividade elétrica e baixa energia de ativação para o transporte do Li^+ . Vidros sulfetos

são conhecidos por apresentarem condutividades da ordem de $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à temperatura ambiente; ver os vidros marcados com (a) na [Figura 2.2](#). No entanto, vidros sulfetos são de difícil preparação, pois sua fusão é realizada em ambientes com atmosfera controlada (glove-box ou caixa seca), o que dificulta seu uso em dispositivos comerciais. É sabido também, que vidros inorgânicos óxidos são mais estáveis, porém sua baixa condutividade à temperatura ambiente restringe seu uso como eletrólito sólido em baterias de lítio [28].

2.6 Eletrólitos Sólidos por Íon Lítio

Eletrólitos sólidos condutores por íon lítio têm sido amplamente pesquisados no campo de polímeros orgânicos e materiais inorgânicos [29,30].

A [Figura 2.2](#) mostra a condutividade elétrica em função da temperatura para uma variedade de condutores por íon lítio, cristalinos e vítreos [31]. Vidros óxidos mostram condutividades entre 10^{-6} e $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à temperatura ambiente enquanto vidros sulfetos apresentam condutividades tão altas quanto $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.



[Figura 2.2](#) Condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma variedade de condutores inorgânicos por íon lítio [31].

Na [Figura 2.2](#) também pode ser observado que o condutor $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (linha vermelha pontilhada) objeto de estudo do presente trabalho, tem uma condutividade à temperatura ambiente próxima à dos vidros sulfetos que são os materiais que apresentam a maior condutividade iônica.

2.7 A Estrutura NASICON

Como já foi mencionado, materiais cristalinos com elevada condutividade iônica requerem estruturas cristalinas bastante especiais. Os melhores eletrólitos sólidos condutores por íon lítio incluem sólidos cristalinos com estrutura tipo NASICON, óxidos inorgânicos e vidros sulfetos. Assim, há um grande interesse na pesquisa sobre eletrólitos sólidos em que a subrede é tridimensional, portanto os íons podem se mover em três dimensões melhorando as suas propriedades elétricas. Os materiais contendo lítio com estrutura análoga à estrutura tipo NASICON são candidatos promissores como eletrólitos em baterias de íon lítio.

A estrutura NASICON ([Figura 2.3](#)) foi primeiramente identificada para a solução sólida entre $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [1,32], na qual o mecanismo de substituição parcial de P^{5+} por Si^{4+} , dá lugar a um excesso de Na^+ para balancear a carga negativa na rede, e gerar a composição $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$). A condutividade elétrica devida aos íons Na^+ passa por um máximo para valores de x próximos a 2. Nos limites da solução sólida, $x = 0$ e $x = 3$ ($\text{Na}_1\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, respectivamente), a condutividade é muito baixa porque todos os sítios intersticiais para o Na^+ estão completamente ocupados ou completamente vazios, respectivamente. Hoje, são conhecidas muitas outras composições com estrutura NASICON, sendo que esta classe de materiais estendeu-se para a família $\text{A}_x\text{M}_2((\text{Si},\text{P})\text{O}_4)_3$, onde $\text{A} = \text{Na}, \text{Li}$ e $\text{M} = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Hf}$. Nesta família de materiais, os cátions Na^+ encontram-se em sítios intersticiais parcial ou completamente ocupados. A rede, ou esqueleto, é constituído por tetraedros de $(\text{Si},\text{P})\text{O}_4$ unidos pelos vértices a octaedros de MO_6 , de tal forma que forneça uma estrutura de sítios tridimensional, relativamente aberta e com caminhos de condução para os íons Na^+ ([Figura](#)

2.3). Os sítios intersticiais na rede são de dois tipos conhecidos como sítios M1 e M2. Os sítios M1 têm coordenação 6 enquanto os sítios M2 têm uma coordenação 8 irregular [32–34]. O grande excesso de íons Na^+ está localizado nessas duas posições que estão parcialmente ocupadas quando x atinge valores intermediários.

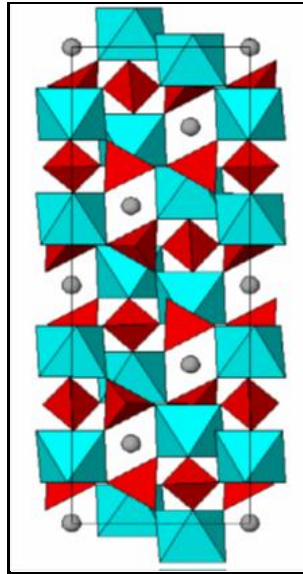


Figura 2.3 “Esqueleto” da Estrutura NASICON. Azul, octaedros de MO_6 , vermelho, tetraedros de $(\text{Si,P})\text{O}_4$, e pontos cinza, íons Na [27].

2.8 Vitrocerâmicas

Normalmente materiais com estrutura tipo NASICON são obtidos por sinterização, porém, uma nova e interessante possibilidade foi apontada pelo trabalho pioneiro de Fu [5]. De acordo com seus resultados, vitrocerâmicas de $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ com cristais de estrutura tipo NASICON atingiram condutividades por íon lítio da ordem de $10^{-3} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à temperatura ambiente. De fato, a cristalização de um vidro pode levar a vitrocerâmicas com baixa porosidade, sendo este, segundo o autor, o principal atrativo desta nova rota de síntese para esta classe de materiais condutores. Chowdari *et al.* [7] obtiveram, para o mesmo sistema, um valor de condutividade iônica à temperatura ambiente um pouco menor ($10^{-4} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Porém, eles explicam essa

discrepância, com respeito aos valores obtidos no trabalho de Fu [5,16], pela presença de uma quantidade importante da impureza AlPO_4 na vitrocerâmica.

As vitrocerâmicas são sólidos policristalinos obtidos pela cristalização controlada de vidros. Nestes casos, a cristalização ocorre no volume do vidro na presença, ou não, de substâncias que aceleram a nucleação. Quando a cristalização ocorre no volume do vidro, sem adição de agentes nucleantes, diz-se que ocorre *nucleação homogênea*. O produto obtido pode apresentar uma estrutura fina e uniforme contendo pouca quantidade de fase vítrea residual. O processo de obtenção envolve a fusão das matérias primas com posterior conformação dos produtos e tratamentos térmicos com os quais são obtidas amostras cristalinas. O processo tem as vantagens de que o vidro é homogêneo e adquire uma estrutura cristalina muito uniforme.

2.9 Fatores Microestruturais que Influenciam na Condutividade

Características microestruturais tais como tamanho de grão, porosidade, formato de grão, distribuição e tamanho de precipitados, contornos de grão, entre outras, afetam tanto as propriedades elétricas quanto mecânicas dos materiais [35]. Algumas vezes, impurezas são adicionadas intencionalmente para auxiliar na sinterização ou para diminuir a temperatura de fusão de uma mistura. Como consequência, podem ser geradas segundas fases que tendem a segregar nos contornos de grão durante tratamentos térmicos subsequentes [35]. Verkerk *et al.* [36] atribuíram esta tendência a diversas forças motrizes que têm em comum a característica de reduzir a energia livre total. Dependendo das propriedades elétricas dessas fases, suas quantidades e distribuição ao longo dos contornos de grão, o efeito pode ser significativo.

Quando existem precipitados ao longo dos contornos de grão podem acontecer dois fenômenos: o primeiro, em que os precipitados se encontram distribuídos de forma discreta, *i.e.*, concentrados em um ponto, permitindo contato parcial entre grãos. Outra alternativa que pode acontecer é que as fases no contorno de grão sejam contínuas sem permitir contato nenhum entre

grãos. Dependendo da natureza elétrica dessas fases a condutividade pode ser fortemente prejudicada ou melhorada [37].

Thokchom *et al.* [38] explicaram a baixa condutividade nos contornos de grão pelo fato de que, além de haver precipitação de segundas fases, existe um desalinhamento cristalográfico nesta região. No entanto, Kosova *et al.* [39] estudando a composição $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ encontraram que o aumento da condutividade elétrica se deve à diminuição da resistência nos contornos de grão, pela diminuição na concentração de impurezas dielétricas na camada superficial (confirmado por X-ray Phase Analysis – XPA), e pelo aumento no número de contatos entre partículas, devido à melhor aglomeração das mesmas quando usada a ativação mecânica como rota de síntese.

2.10 Brick Layer Model (BLM)

O BLM considera a microestrutura como um arranjo de grãos cúbicos, separados por contornos de grão planos, como mostrado na Figura 2.4 (a).

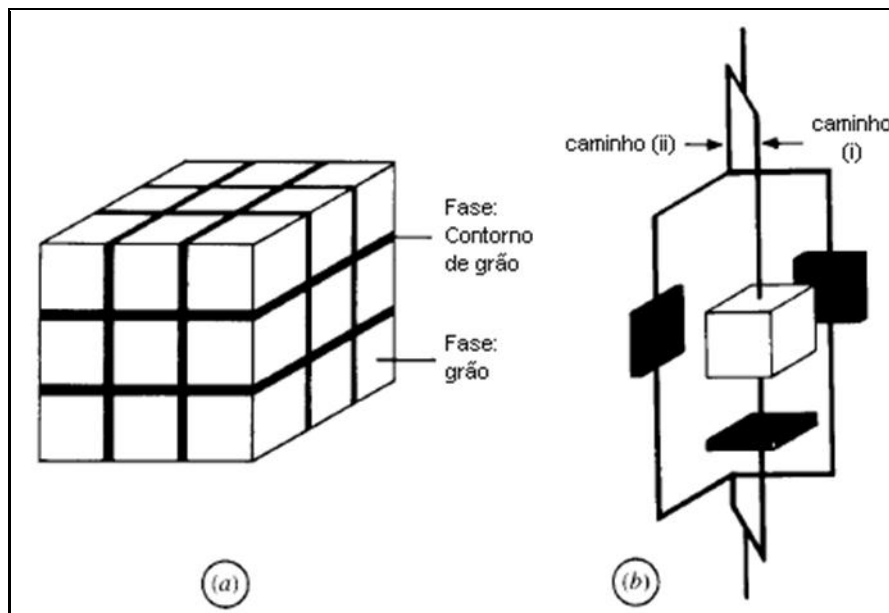
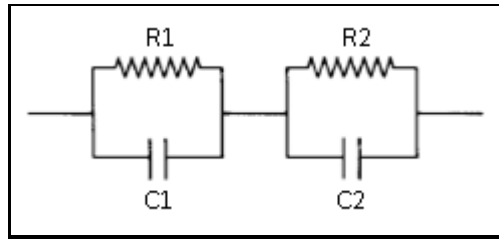


Figura 2.4 (a) Vista mostrando o arranjo de grãos cúbicos separados por contornos de grão planos. (b) Vista de uma só célula, mostrando caminhos elétricos paralelos: (i) através dos grãos e contornos de grãos, e (ii) ao longo dos contornos de grão. Adaptado de [37].

Neste modelo dois caminhos estão disponíveis como mostrado na [Figura 2.4 \(b\)](#). Dependendo dos valores relativos da condutividade do grão e do contorno de grão, σ_g e σ_{gb} , respectivamente, a condução elétrica se dará preferencialmente por um dos dois caminhos.

Caso (i). $\sigma_g \gg \sigma_{gb}$, o BLM é equivalente ao modelo de camadas em série mas com 1/3 da resistência do contorno de grão, indicando que somente uma das três orientações (*i.e.*, a normal à corrente) tem um efeito bloqueante. O circuito equivalente para este caso é mostrado a seguir:



[Figura 2.5](#) Circuito equivalente para o modelo de camadas em série. O circuito $R_1 \parallel C_1$ e $R_2 \parallel C_2$ representam a contribuição do grão e contorno de grão, respectivamente, onde $1/R_g = \sigma_g$, $C_g = \epsilon_g$, $1/R_{gb} = 3\sigma_{gb}/X_{gb}$, $C_{gb} = 3\epsilon_{gb}/X_{gb}$.

Uma expressão derivada deste modelo, em termos do tamanho de grão D e da espessura do contorno de grão d , é:

$$\frac{d}{D} = \frac{C_g}{C_{gb}} \frac{\epsilon_{gb}}{\epsilon_g} \quad (2.5)$$

onde C_g e C_{gb} são as capacitâncias do grão e do contorno de grão, respectivamente, e ϵ_g e ϵ_{gb} são as constantes dielétricas do grão e do contorno de grão, respectivamente. Assumindo que $\epsilon_{gb} = \epsilon_g$, a espessura do contorno de grão pode ser estimada, se o tamanho do grão é conhecido.

Outra expressão que pode ser derivada do modelo é:

$$X_{gb} = 3 \frac{C_g}{C_{gb}} \frac{\epsilon_{gb}}{\epsilon_g} \quad (2.6)$$

onde X_{gb} é a fração volumétrica de contornos de grão.

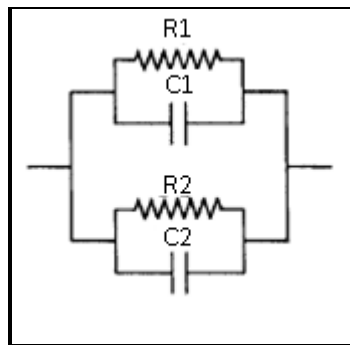
Substituindo a [Equação 2.5](#) na [Equação 2.6](#) se tem:

$$X_{gb} = 3 \frac{d}{D} \quad (2.7)$$

Caso (ii). $\sigma_g \ll \sigma_{gb}$, o BLM é equivalente ao modelo de camadas em paralelo, mas com $2/3$ da condutância do contorno de grão. Uma amostra cerâmica mostrará, então, um só semicírculo no diagrama de impedância ou módulo elétrico, revelando pouco ou nada acerca da sua microestrutura. A condutividade total, σ_{ov} , está dada pela [Equação 2.8](#).

$$\sigma_{ov} = \left(\sigma_g + \frac{2}{3} X_{gb} \sigma_{gb} \right) \quad (2.8)$$

O circuito equivalente para este caso é representado na [Figura 2.6](#):



[Figura 2.6](#) Circuito equivalente para o modelo de camadas em paralelo. O circuito $R_1 \parallel C_1$ e $R_2 \parallel C_2$ representam a contribuição do grão e contorno de grão, respectivamente.

Caso (iii). Combina os casos (i) e (ii) em uma só expressão e é válida em altas ou baixas razões entre as condutividades do grão e contorno grão.

$$\sigma_{ov} = \left(\sigma_g^{-1} + \frac{X_{gb}}{3} \sigma_{gb}^{-1} \right)^{-1} + \frac{2}{3} X_{gb} \sigma_{gb} \quad (2.9)$$

Assim seria possível, em teoria, baseados no diagrama de impedância, diferenciar entre duas situações: grãos condutores com contornos de grãos bloqueantes ou grãos pouco condutores com contornos de grão altamente condutores [37].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para se atingir os objetivos da pesquisa apresentada na presente tese de doutorado, foi seguido o fluxograma de atividades que se mostra a seguir:

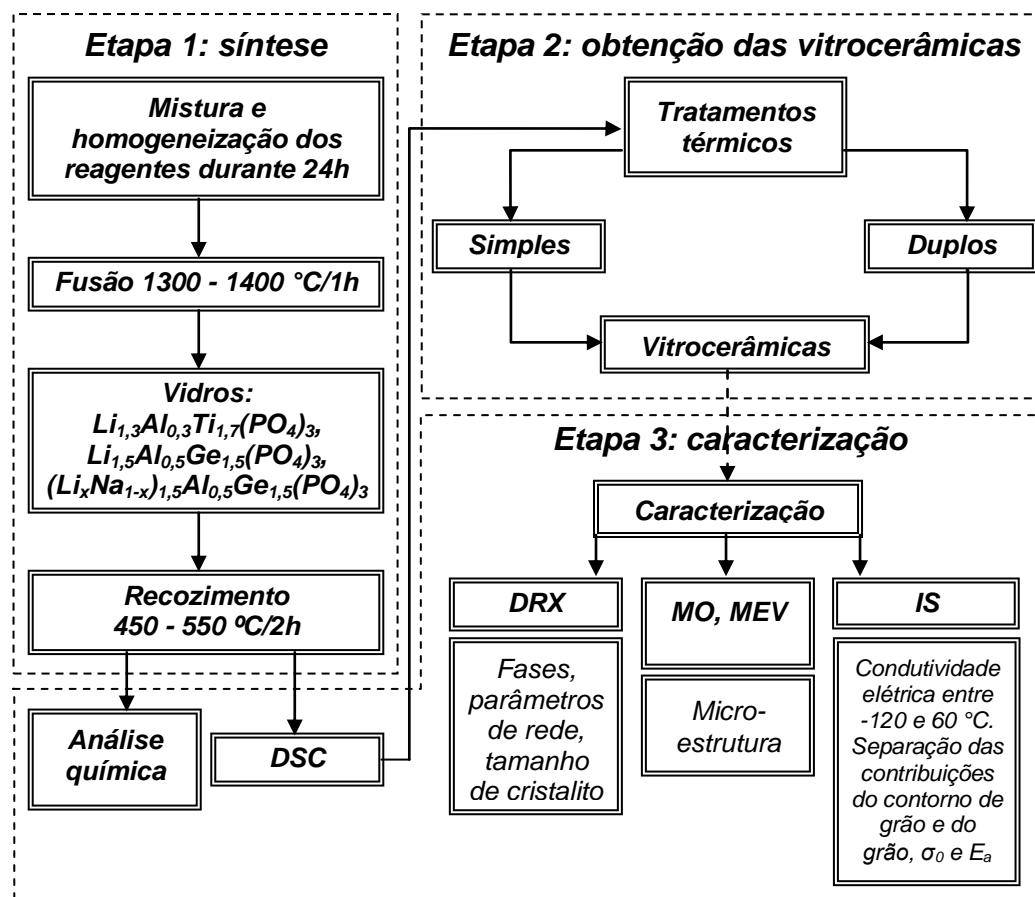


Figura 3.1 Fluxograma mostrando as etapas do procedimento experimental para síntese e caracterização dos materiais em estudo.

A parte experimental desta pesquisa pode ser dividida em três etapas: a primeira correspondente à obtenção dos vidros precursores, incluindo a pesagem e mistura dos reagentes de partida, a fusão, o resfriamento rápido e o tratamento térmico de recozimento; a segunda visando à obtenção de vitrocerâmicas com diferentes microestruturas usando tratamentos térmicos simples e duplos; e uma terceira relativa à caracterização química, estrutural, microestrutural e elétrica.

3.1 Etapa um: Síntese dos Vidros Precursores

Os vidros precursores, cujas composições são $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) e $(\text{Li}_x\text{Na}_{1-x})_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LNAGP), com $x = 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$, foram obtidos usando a técnica de resfriamento rápido conhecida como *Splat Cooling*, que consiste em verter o líquido fundido em uma placa metálica e prensá-lo rapidamente com outra, obtendo-se assim uma chapa vítrea entre 1 e 2 mm de espessura, ver [Figura 3.2](#) (a) e (b). Como reagentes foram usados óxidos e carbonatos de tipo analítico, apresentados na [Tabela 3.1](#), os quais foram pesados usando uma balança digital Chyo JEX-200. Para garantir um material homogêneo os pós foram misturados durante 24h usando moinho de jarro giratório. O programa de aquecimento até a fusão foi realizado em forno elétrico (Furnace CM Inc. Bloomfield N.J.), utilizando uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e consistiu, basicamente, de dois passos: um primeiro patamar em $700\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1h, para permitir a liberação de CO_2 e NH_3 decorrente da decomposição dos reagentes carbonato de lítio ou de sódio, e di-hidrogenofosfato de amônio, e um segundo patamar entre 1300 e $1400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1h onde ocorreu a fusão em cadinho de alumina. Os materiais no seu estado vítreo foram recozidos entre 450 e $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2h para aliviar tensões térmicas residuais. Após recozimento os vidros foram lixados e polidos, utilizando lixas e óxido de cério e, posteriormente cortados em paralelepípedos utilizando uma serra elétrica, ver [Figura 3.2](#) (c).

[Tabela 3.1](#) Reagentes utilizados na síntese dos diferentes vidros.

Reagente	Marca	Referência	Pureza (%)
Li_2CO_3	Synth	C1006.01.AE	99
Na_2CO_3	Vetec	CAS 0497-19-8	99,9
Al_2O_3	Alcoa	A16	>99,5
TiO_2	Aldrich	CAS 1317-80-2	$\geq 99,9$
GeO_2	Aldrich	CAS 1310-53-8	$\geq 99,99$
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Aldrich	CAS 7722-76-1	≥ 98

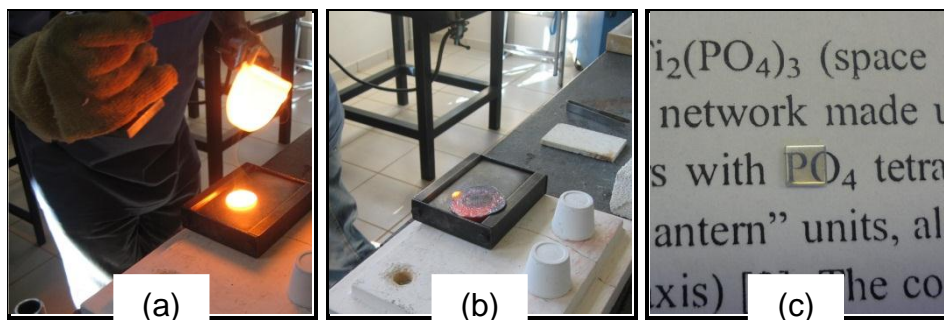


Figura 3.2 (a) e (b) exemplo do processo de obtenção dos vidros por *Splat Cooling*. (c) amostra cortada em formato paralelepipedal após recozimento.

Embora na etapa um (após recozimento dos vidros) sejam realizadas análises térmica e química para conferir a obtenção das composições desejadas, elas serão mais bem descritas na etapa três, pois são técnicas de caracterização e não parte necessária da síntese dos vidros.

3.2 Etapa dois: Tratamentos Térmicos para obtenção das vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas com diferentes microestruturas foram obtidas empregando-se tratamentos térmicos simples e duplos em forno elétrico tubular com controle de temperatura, com estabilidade de ± 1 °C. Os tratamentos térmicos simples foram realizados em temperaturas na faixa de 700 até 1000 °C durante 20 minutos no caso de amostras com composição LATP', e no caso de amostras de composição LAGP' entre 675 e 850°C durante 20 minutos. Este tipo de tratamento permite crescer os núcleos atérmicos, ou seja, aqueles que se formaram durante o processo de resfriamento rápido para a obtenção do vidro.

Os tratamentos térmicos duplos, que consistem de uma etapa de nucleação seguida de uma etapa de crescimento de cristais, foram realizados conforme os seguintes parâmetros: amostras LATP foram nucleadas (tratamento um) em 606 °C ($T_g - 10$ °C) durante 10, 30, 60, 120, 240 e 480 minutos com posterior crescimento dos cristais (tratamento dois) em 900 °C durante 20 minutos. Amostras LAGP foram tratadas em 520 °C ($T_g + 10$ °C) durante 10, 30, 60, 120, 240 e 480 minutos com posterior crescimento em 675

°C durante 20 minutos. As amostras LATP são nucleadas 10° abaixo de T_g porque a estabilidade térmica do vidro frente à cristalização é baixa, enquanto as amostras LAGP são nucleadas 10° acima de T_g porque o vidro é mais estável frente à cristalização.

3.3 Etapa três: Caracterização do Vidro Precursor e das Vitrocerâmicas

3.3.1 Análise química

Foi realizada análise química para determinar a composição e quantidade porcentual dos elementos no vidro. Resultados anteriores de Narváez-Semanate *et al.* [11,40] mostraram que se perdem pequenas quantidades de alguns reagentes durante a fusão. Assim, deve-se ter um bom controle das condições de síntese e da composição do produto obtido. Os vidros LATP e LAGP foram analisados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) usando um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido com configuração axial, modelo VISTA, da marca Varian (IT AQ-199).

No caso das amostras LLAGP, as análises foram realizadas no Silicate Chemistry Institute (SCI), na Rússia. Os elementos fósforo e germânio foram determinados por método gravimétrico, lítio e sódio por fotometria de chama e o alumínio por trilonometria.

3.3.2 Análise térmica

Foi realizada análise térmica dos vidros para obter as temperaturas características, *i.e.*, a temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão, T_g , T_x e T_m , respectivamente, e assim conhecer os parâmetros de estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização. Para isso foram utilizadas amostras paralelepipedais. Os resultados de análise térmica permitem, também, melhor planejar as condições (temperatura) de tratamentos térmicos, que levem a diferentes microestruturas.

As temperaturas características permitem obter parâmetros importantes dos vidros, que regem o comportamento térmico frente à cristalização dos mesmos e incluem o parâmetro de Hrubý (K_{gl}) e a temperatura de transição vítrea reduzida ou parâmetro de Kauzman (T_{gr}), dados pelas relações:

$$K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (3.1)$$

$$T_{gr} = \frac{T_g}{T_m} \quad (3.2)$$

Outro parâmetro importante é a diferença $T_x - T_g$, que será comentado a seguir.

O parâmetro de Hrubý é um parâmetro que indica a estabilidade do vidro frente à cristalização durante o aquecimento, valores maiores de K_{gl} indicam maior estabilidade [41]. A temperatura de transição vítrea reduzida indica se o vidro tende a nuclear homoganeamente no volume ou não, pois vidros com nucleação homogênea possuem T_{gr} menor ou igual a 0,60 [42]. A diferença entre T_x e T_g é um indicativo da habilidade de formação de vidro; quanto maior essa diferença mais fácil será a obtenção do vidro [43].

O Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) dispõe de um Calorímetro Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry – DSC) DSC 404 NETZSCH. Os ensaios foram realizados empregando-se cadinhos de platina, em atmosfera de ar, usando a taxa de aquecimento de 10 ou 20 K/min em uma faixa de temperatura entre 25 e 1200 °C.

3.3.3 Difração de raios X

Para confirmar a natureza amorfa dos vidros precursores e para determinar as fases presentes nas vitrocerâmicas das composições estudadas, ensaios de difração de raios X (X-Ray Diffraction – XRD) de amostras em pó foram realizados. Dois tipos de corridas foram adotados: uma corrida rápida, para identificação de fases, entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo angular de $0,02^\circ$ e

um tempo de contagem de 1 s por passo. Outra corrida lenta entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ com passo angular de $0,01^\circ$ e um tempo de contagem de até 6 s por passo para estudos estruturais mais detalhados usando o método de refinamento Rietveld. Os refinamentos foram realizados pelo Professor Dr. Francisco Serbena da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) com a ajuda do software livre GSAS + EXPGUI. Foram realizados dois experimentos: o primeiro foi estimar as concentrações em peso diretamente dos refinamentos; o segundo foi misturar os pós vitrocerâmicos com pó de alumina em uma relação 1:1 em peso. A fração volumétrica de cada fase foi estimada por refinamento Rietveld, onde foi considerado que a contribuição amorfa faz parte do background. Uma regra simples de misturas permitiu o cálculo das concentrações em peso da fase amorfa usando uma quantidade conhecida de alumina adicionada ao pó vitrocerâmico. Pó de alumina foi utilizado como padrão para estimar o alargamento instrumental.

A partir dos difratogramas de raios X foram calculados os tamanhos de cristalito das diferentes vitrocerâmicas usando a equação de Scherrer [44]. O pico principal da fase NASICON e o perfil Gaussiano do pico foram utilizados:

$$cs = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3.3)$$

onde cs é o tamanho médio de cristalito que pode ser menor ou igual ao tamanho de grão, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (no caso dessa tese é o comprimento de onda do $\text{CuK}\alpha$, 0,154 nm), β é a largura à meia altura depois de o alargamento instrumental ter sido subtraído (nessa tese o alargamento instrumental foi determinado utilizando alumina como padrão) e θ é o ângulo de Bragg. A constante 0,89 é o fator de forma adimensional.

3.3.4 Espectroscopia de Impedância

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas por espectroscopia de impedância complexa (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) em uma faixa de temperaturas entre -120 e 20 °C,

frequências de 1 MHz até 0,01 Hz e uma amplitude até 500 mV. O LaMaV dispõe do equipamento Solartron modelo SI 1260 Impedance/Gain Phase Analyzer, acoplado à interface dielétrica modelo 1296 assim como também um sistema de resfriamento de ciclo fechado (Janis Research CCS-400H/204) e um controlador de temperatura (LakeShore 331 Temperature Controller). A combinação destes aparelhos permite obter medidas confiáveis nas diferentes faixas de temperatura escolhidas para trabalhar. Previamente foram depositados, nas superfícies paralelas das amostras, eletrodos de ouro por *Sputtering* (BALTEC LZ 02224 KN, disponível no CCDM) como eletrodos de contato. Os parâmetros geométricos, área dos eletrodos (na maioria dos casos a mesma superfície das amostras) e espessura foram determinados utilizando microscopia óptica e paquímetro, respectivamente.

Os diagramas de impedância obtidos com a ajuda destes equipamentos foram analisados usando os circuitos equivalentes propostos nos modelos vistos na [seção 2.10](#) e usando os diagramas espectroscópicos, [Figura 3.3](#) (b). O uso de circuitos equivalentes permite separar a impedância do grão e do contorno de grão da impedância total das vitrocerâmicas, podendo assim ser comparados com as suas características microestruturais. Deve-se tomar especial cuidado ao escolher o circuito equivalente, já que, de modo geral existe mais de um que pode descrever adequadamente o sistema em estudo. Porém, deve-se escolher aquele que seja simples e consistente com os processos físicos que podem ocorrer no sistema.

Tendo os valores de resistência de cada contribuição, foi calculada a condutividade. O gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura é uma linha reta, cuja inclinação é proporcional à energia de ativação para a condução e o intercepto com o eixo y fornece o fator pré-exponencial. Tendo o fator pré-exponencial e a energia de ativação é possível calcular a condutividade em uma grande faixa de temperaturas.

A espectroscopia de impedância é um método poderoso para a caracterização elétrica de materiais e suas interfaces com eletrodos condutores

por elétrons. A ideia básica é aplicar um estímulo elétrico (uma voltagem ou corrente conhecida) alternado e com frequência variável (que é a maior característica da EI) aos eletrodos e observar a resposta (a corrente ou voltagem resultante). Um sinal alternado de entrada, $V(\omega) = V_0 \exp(i\omega t)$, é aplicado à célula e o sinal alternado de saída, $I(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \theta)$, é medido. Nas expressões anteriores $i \equiv \sqrt{-1}$, t é o tempo, θ é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente e ω é a frequência angular que se define como $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência. A razão entre o sinal de entrada e de saída define a impedância complexa, Z^* : $Z(\omega) = V(t)/I(t)$ ou $Z(\omega) = |Z| \exp(i\theta)$, que também pode ser escrito em coordenadas cartesianas como $Z(\omega) = \mathbf{Re}(Z) + i\mathbf{Im}(Z)$ ou $Z^* = Z' - iZ''$.

Os dados medidos por esta técnica podem ser apresentados com vários formalismos, que genericamente podem ser chamados de imitâncias, e encontram-se resumidos na [Tabela 3.2](#). Nesse trabalho foram utilizados os formalismos da impedância e do módulo elétrico (destacados em vermelho). Por exemplo, $M = \mu Z$ e $Z = \mu^{-1} M$.

[Tabela 3.2](#) Relação entre os formalismos da espectroscopia de impedância. M: módulo elétrico, ou simplificadaamente, módulo, Z: impedância, Y: admitância, ϵ constante dielétrica [37].

Formalismos	M	Z	Y	ϵ
M	M	μZ	μY^{-1}	ϵ^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \epsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \epsilon$
ϵ	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ϵ

$\mu \equiv j\omega C_0$, onde C_0 é a capacitância da célula vazia.

Os dados de impedância podem ser representados em planos complexos, no qual o eixo y, ou ordenada representa a parte imaginária da imitância em questão, e o eixo x, ou abscissa representa a parte real da imitância. No caso da impedância, o seu plano complexo é muitas vezes chamado de diagrama de Nyquist.

Os dados de impedância podem também ser apresentados nos chamados diagramas espectroscópicos, no qual as partes imaginárias da impedância e/ou do módulo elétrico, Z'' e M'' , são graficadas em função do logaritmo da frequência. Materiais eletricamente heterogêneos, em que a resistência do contorno de grão pode, em certas circunstâncias, dominar a impedância total, mostram somente um semicírculo no diagrama de Nyquist, [Figura 3.3 \(a\)](#). Se os mesmos dados são apresentados usando o formalismo do Módulo Elétrico, $M^* = i\omega C_0 Z^*$, (C_0 é a capacitância da célula vazia $C_0 \equiv \epsilon_0 A/l$, ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, A a área do eletrodo e l a separação entre os eletrodos) a resposta do grão e do contorno de grão podem então ser visualizadas, [Figura 3.3 \(b\)](#). A vantagem de apresentar os dados usando os dois diagramas espectroscópicos, Z'' e M'' , é que eles dão pesos diferentes aos dados, destacando desse modo, diferentes características da amostra. Assim, diagramas de impedância ou de Nyquist destacam os elementos mais resistivos na amostra, pois a altura do pico, Z''_{max} , é igual a $R/2$ para esse elemento particular enquanto os diagramas do módulo elétrico destacam aqueles elementos com a menor capacitância, pois M''_{max} é igual a $\epsilon_0/2C$ para aquele elemento particular. Resumindo, tem-se:

$$\frac{M''_{max}}{\epsilon_0} = \frac{1}{2C} \quad (3.4)$$

$$Z''_{max} = \frac{R}{2} \quad (3.5)$$

onde M''_{max} e Z''_{max} são o máximo da parte imaginária do módulo elétrico e da impedância, respectivamente. C e R são a capacitância e a resistência.

Assim, utilizando-se os diagramas espectroscópicos, a capacitância e resistência podem ser determinadas pelas [Equações 3.4](#) e [3.5](#), respectivamente.

A resistência e capacitância podem também ser determinados através de fitting dos dados apresentados no plano complexo, utilizando-se um software adequado.

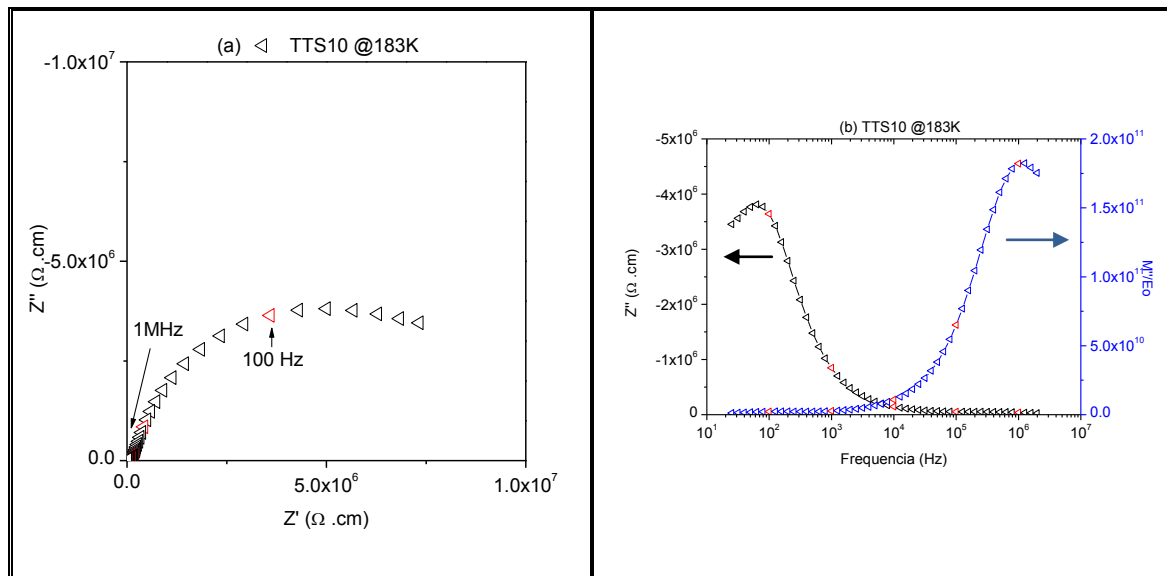


Figura 3.3 Exemplo de (a) diagrama de Nyquist e (b) diagrama espectroscópico de Z'' e M'' em função da frequência. Nota-se que, no diagrama espectroscópico, o pico a baixas frequências (representativo do contorno de grão) é definido somente em Z'' e o pico a altas frequências (relativo ao grão) é definido somente em M'' .

Diferentes regiões ou fases, de uma amostra cerâmica, correspondentes a diferentes semicírculos são caracterizadas por uma resistência R e uma capacitância C que, usualmente, são representadas por circuitos RC em paralelo. O produto RC define o tempo de relaxação característico, τ , de cada elemento RC em paralelo. A frequência em que o módulo de Z'' é máxima (no ápice do semicírculo mostrado na [Figura 3.3](#) (a)), ou no pico do diagrama espectroscópico, é chamada de frequência de relaxação (f_0), é uma característica de cada material em uma dada temperatura e é independente do fator geométrico ou dimensões da amostra [37]. Essa frequência é a única que satisfaz a condição $\omega RC = 1$, onde $\omega = 2\pi f_0$. Assim, a resistência ou a capacitância podem ser determinadas quando se utiliza o gráfico de módulo ou impedância, respectivamente.

Uma vez obtidos os valores dos componentes R e C (da [Figura 3.3](#)), seja a partir dos diagramas complexos e software de análise, seja a partir dos diagramas espectroscópicos, o passo a seguir é atribuí-los aos diferentes

componentes da amostra. No caso de grão e contorno de grão, já é conhecido que a resposta do grão aparece em mais altas frequências, enquanto a resposta do contorno de grão, em mais baixas frequências. Atribuições de valores de capacitâncias são também sugeridas na [Tabela 3.3](#). Assim, a análise e interpretação dos diagramas de Nyquist e espectroscópicos fornecem informações sobre a evolução das características elétricas dos sistemas estudados. O diagrama de Nyquist fornece também o ângulo de descentralização, que pode estar relacionado à homogeneidade elétrica da amostra ou da fase correspondente, a uma dispersão local da condutividade ou a interações locais entre portadores de carga e íons vizinhos [45].

O uso dos diagramas espectroscópicos permite, em muitos casos, uma melhor definição das frequências de relaxação e portanto da capacitância de alguns componentes da amostra. No presente trabalho, o uso destes gráficos permitiu, muitas vezes, a determinação da resistência e capacitância do grão com melhor precisão em relação à análise dos diagramas de planos complexos mesmo utilizando-se softwares disponíveis comercialmente. Esses resultados serão apresentados no [Capítulo 4](#).

[Tabela 3.3](#) Valores de capacitância medidos por Espectroscopia de Impedância e a sua possível interpretação [46].

<i>Capacitância (F)</i>	<i>Fenômeno responsável</i>
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^{-4}	Reações eletroquímicas

A caracterização microestrutural por MEV, microscopia ótica e difração de raios X será importante para complementar o estudo da variação de condutividade elétrica dessas amostras parcialmente cristalizadas.

3.3.5 Caracterização microestrutural

Amostras previamente cristalizadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy – SEM). O LaMaV possui um microscópio eletrônico de varredura de bancada PHENOM FEI Company que pode atingir um aumento de até 25000X. Para maiores aumentos foi utilizado o microscópio Philips XL30 FEG que pertence ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa). Nenhuma preparação superficial foi utilizada para observar as amostras nos microscópios. O procedimento empregado para realizar a análise quantitativa das imagens pode ser encontrado no trabalho publicado por Narváez-Semanate [40].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)

O vidro obtido apresentou-se transparente com cor arroxeadada. A cor é atribuída à presença de Ti^{3+} [7]. A redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} algumas vezes é atribuída à presença de amônia oriunda da decomposição do reagente de partida $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, que poderia atuar como agente redutor durante a síntese de vidro [7]. Porém uma síntese utilizando P_2O_5 ao invés de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ também gerou vidros de mesma cor. Assim, é mais provável que a presença de íons Ti^{3+} seja devido ao equilíbrio redox envolvendo oxigênio em altas temperaturas, como é observado em vidros óxidos contendo metais de transição [47,48]. Mais detalhes podem ser lidos na publicação de Narváez-Semanate *et al.* [11].

4.1.1 Análise química

A composição química do vidro foi caracterizada por espectrometria de emissão óptica cujos resultados, em porcentagem em peso e molar, encontram-se resumidos na Tabela 4.1. Pode se observar um aumento significativo na quantidade de alumina proveniente do ataque químico ao cadinho utilizado durante a fusão. A perda por evaporação dos outros constituintes é pequena. Observe-se especialmente aquela do Li_2O (7,4%), pois é quem proporcionará os portadores de carga para a condução iônica.

Tabela 4.1 Resultados da análise química do vidro LATP.

Constituintes	Valor nominal esperado		Valor experimental	
	% em peso	% em mol	% em peso	% em mol
Li_2O	5,06	16,25	4,66	15,05
Al_2O_3	3,99	3,75	8,08	7,65
TiO_2	35,42	42,50	34,06	41,14
P_2O_5^*	55,52	37,50	53,20*	36,16

* Valor calculado por diferença.

Com os resultados obtidos desta análise a composição do vidro foi recalculada, sendo esta $\text{Li}_{1,20}\text{Al}_{0,61}\text{Ti}_{1,63}(\text{PO}_4)_{2,87}$. Daqui para frente, chamaremos esta composição de LATP'. Como será visto mais adiante, a perda de Li_2O é pequena e não afeta significativamente as propriedades de condução iônica.

4.1.2 Calorimetria diferencial de varredura

A [Figura 4.1](#) apresenta os termogramas coletados usando diferentes taxas de aquecimento, α , quais sejam 3, 5, 8, 10, 12, 15 e 20 K/min. São observados três eventos térmicos para todas as taxas. O primeiro como uma mudança sutil na linha de base na direção endotérmica (ver inset superior), correspondente à temperatura de transição vítrea, T_g . O segundo como um pico bastante intenso na direção exotérmica, correspondente à temperatura de cristalização do vidro, T_x (início do pico - onset). O terceiro e último, como uma “banda” na direção endotérmica, entre 1160 e 1260 °C, T_m , onde ocorre a fusão do material (ver inset inferior). Foi observado que a temperatura de transição vítrea varia muito pouco com a taxa de aquecimento. No entanto o pico de cristalização vai se deslocando para temperaturas maiores conforme a taxa vai aumentando. Essa dependência é resultado direto de uma menor concentração de núcleos, devido ao menor tempo de nucleação em taxas maiores, o que faz com que o início do pico de cristalização ocorra em temperaturas maiores (lembrando que $1/T_x$ é proporcional à densidade de núcleos) [49]. Este comportamento está de acordo com resultados teóricos [49,50] e experimentais [51,52]. No entanto, para vidros, como por exemplo, diopsídio, que não apresentam nucleação significativa no volume (em condições de laboratório), e portanto, apenas a cristalização superficial é detectada, esse efeito também pode ser observado. Neste caso deve-se levar em consideração que em elevadas taxas de aquecimento e em baixas temperaturas, não há crescimento significativo dos cristais em superfície. Assim sendo, a fração cristalizada é muito pequena para causar resposta no DSC, observando-se, então, o mesmo efeito, *i.e.*, o pico de cristalização é deslocado para altas temperaturas.

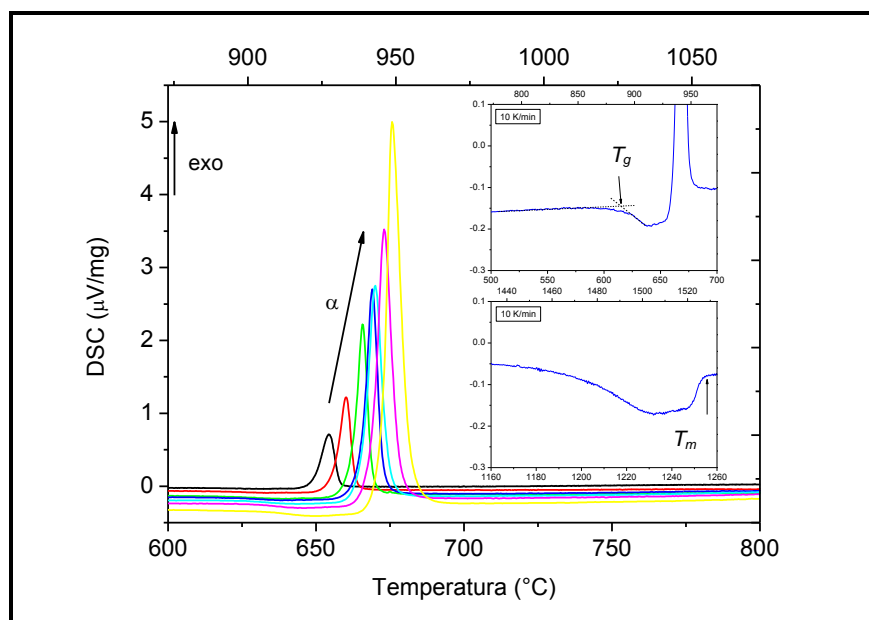


Figura 4.1 Termogramas obtidos utilizando diferentes taxas de aquecimento ($\alpha = 3, 5, 8, 10, 12, 15$ e 20 K/min) para o vidro LATP'. O inset superior mostra a T_g enquanto o inset inferior mostra o evento de fusão, T_m , medidos a 10 K/min.

A partir das temperaturas características obtidas dos termogramas é possível calcular parâmetros de estabilidade térmica do vidro frente à cristalização. A diferença entre T_x e T_g é um indicativo da habilidade de formação de vidro, quanto maior essa diferença mais fácil será a obtenção do vidro [43]. O parâmetro de Hrubý, $K_{gl} = (T_x - T_g)/(T_m - T_x)$, é um parâmetro que indica a estabilidade do vidro frente à cristalização durante o aquecimento, *i.e.*, a sua resistência a cristalizar enquanto aquecido; valores maiores de K_{gl} indicam maior estabilidade [41]. A temperatura de transição vítrea reduzida, $T_{gr} = T_g/T_m$, indica se o vidro tende a nuclear homogeneamente no volume ou não, pois vidros com nucleação homogênea possuem T_{gr} menor ou igual a $0,60$ [42]. Os parâmetros de estabilidade térmica do vidro aquecido a uma taxa de 10 K/min (ver Tabela 4.2) sugerem que a composição apresenta baixa habilidade para vitrificar, pois $T_x - T_g = 47$ K é pequeno quando comparado com outras composições consideradas boas formadoras de vidro [42]; a estabilidade térmica frente à cristalização é baixa, $K_{gl} = 0,08$; no entanto apresenta nucleação homogênea no volume, o que é um fator importante para possibilitar o controle da microestrutura das vitrocerâmicas.

Tabela 4.2 Temperaturas características, medidas a 10 K/min, e parâmetros de estabilidade térmica frente à cristalização do vidro LATP'.

Temperaturas características			Parâmetros de estabilidade		
T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	$T_x - T_g$ (K)	K_{gl}	T_{gr}
889	936	1530	47	0,08	0,58

Para comparação a [Figura 4.2](#) mostra a T_g e T_x obtida por diferentes autores. Cabe notar que, com exceção deste trabalho, os outros autores partiram de uma composição com excesso de Al_2O_3 .

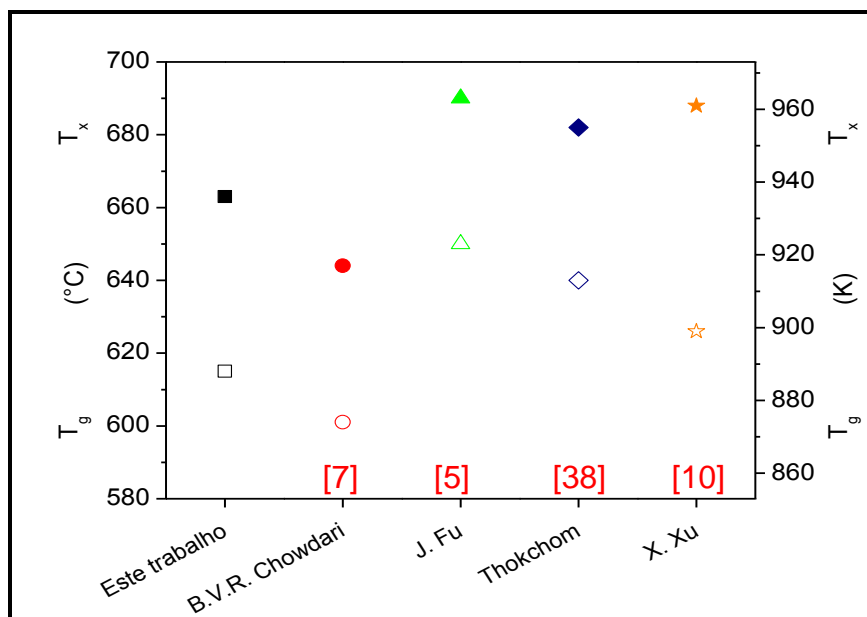


Figura 4.2 Temperaturas de transição vítrea e de cristalização obtidas por diferentes autores [5,7,10,38]. Símbolos abertos correspondem ao T_g , enquanto os símbolos fechados à T_x .

4.1.3 Difração de raios X

4.1.3.1 Vidro precursor

A natureza amorfa dos vidros precursores foi também conferida utilizando esta técnica de caracterização. Embora essa composição não apresenta uma boa habilidade para formar vidro, nenhum cristal foi detectado por difração de raios X. A [Figura 4.3](#) mostra o difratograma de raios X

característico do vidro precursor. O halo amorfo entre $15^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ apresenta-se, na maioria de vidros óxidos, nesta faixa de 2θ . O halo amorfo para vidros silicatos encontra-se entre $30^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$, como mostrado por Romero *et al.* [53] em composições com alto conteúdo de SiO_2 .

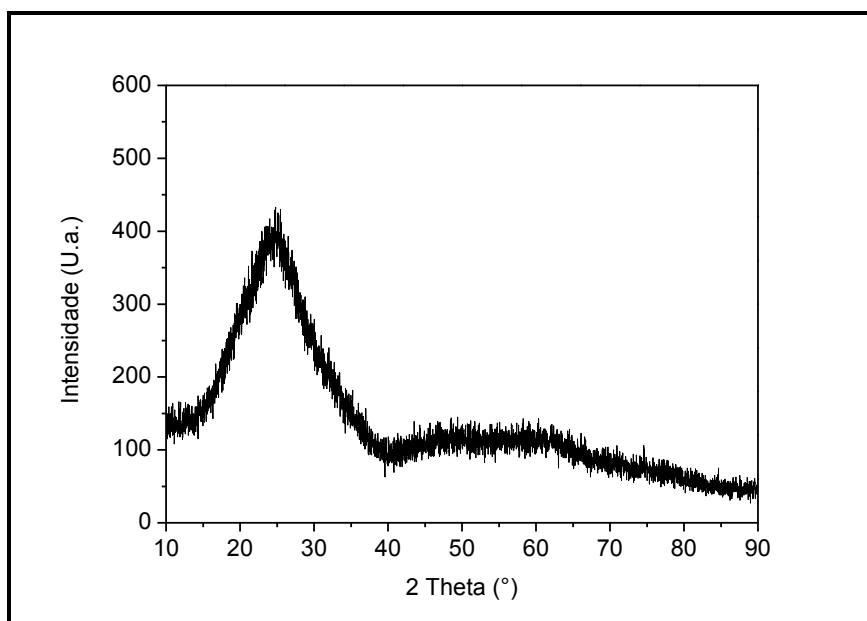


Figura 4.3 Difratograma de raios X da amostra vítrea LAMP' em pó.

4.1.3.2 Caracterização estrutural das vitrocerâmicas obtidas por tratamentos térmicos simples

A Figura 4.4 mostra a evolução estrutural das vitrocerâmicas em função da temperatura de tratamento térmico. Fica claro que a temperatura de tratamento térmico favorece a cristalinidade das vitrocerâmicas, entendendo-se por esta como o grau de ordenamento estrutural no sólido, mas também como a razão entre as concentrações volumétricas de fase cristalizada e fase amorfa, pois a intensidade dos picos aumenta (observe-se o pico de difração em $2\theta \approx 15^\circ$ e em $2\theta \approx 25^\circ$), e a fase vítrea residual diminui, como será visto mais adiante com o estudo por refinamento Rietveld. A indexação dos picos de difração, realizada utilizando-se o software Search-Match, mostrou a presença da fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS 35-754 [54], círculos abertos) com estrutura tipo NASICON, como fase majoritária em todas as vitrocerâmicas obtidas nas

temperaturas de tratamento térmico utilizadas. Traços de fases secundárias tais como TiO_2 (JCPDS 21-1276) e AlPO_4 (JCPDS 50-302) foram claramente detectadas na vitrocerâmica obtida a 1000 °C. Best *et al.* [55] explicaram que mudanças estequiométricas parecem favorecer a formação de tais fases. Mariappan *et al.* [12] obtiveram por análise Rietveld uma porcentagem de 91% em massa da fase principal e de 9% em massa de fases secundárias para vitrocerâmicas LATP.

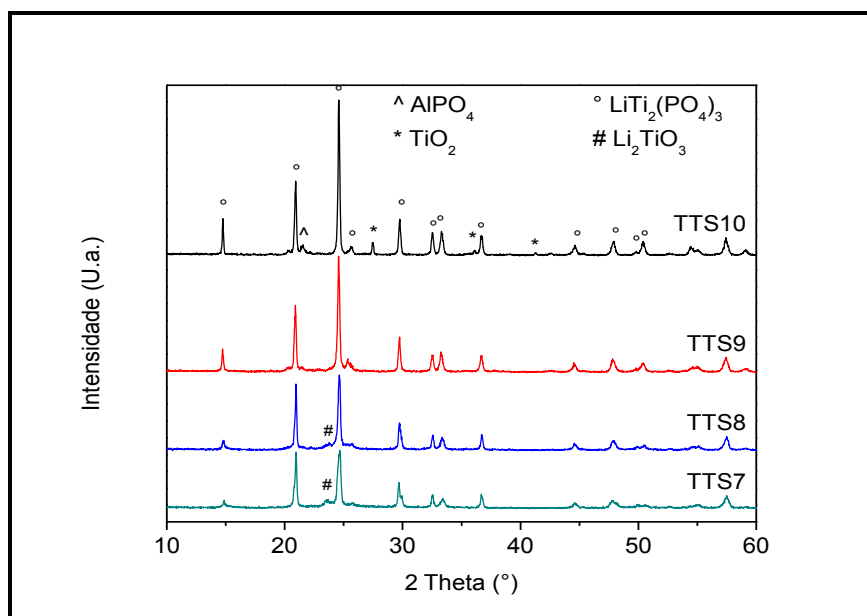


Figura 4.4 Difratogramas de raios X de vitrocerâmicas LATP' obtidas por tratamentos térmicos simples em 700, 800, 900 e 1000 °C durante 20 minutos.

Uma análise mais detalhada dos difratogramas de raios X, a partir do refinamento por Rietveld, permitiu obter informações quantitativas relacionadas à evolução estrutural das vitrocerâmicas com a temperatura de tratamento térmico. A **Figura 4.5** apresenta os refinamentos realizados a partir dos difratogramas de raios X das amostras tratadas termicamente a 700, 800, 900 e 1000 °C durante 20 minutos. A figura indica os difratogramas observados (obs), calculados (calc) e a diferença entre os observados e os calculados (obs-calc). Como pode ser visto, o refinamento a 700 °C não é muito bom, existem diferenças marcadas no difratograma observado e calculado.

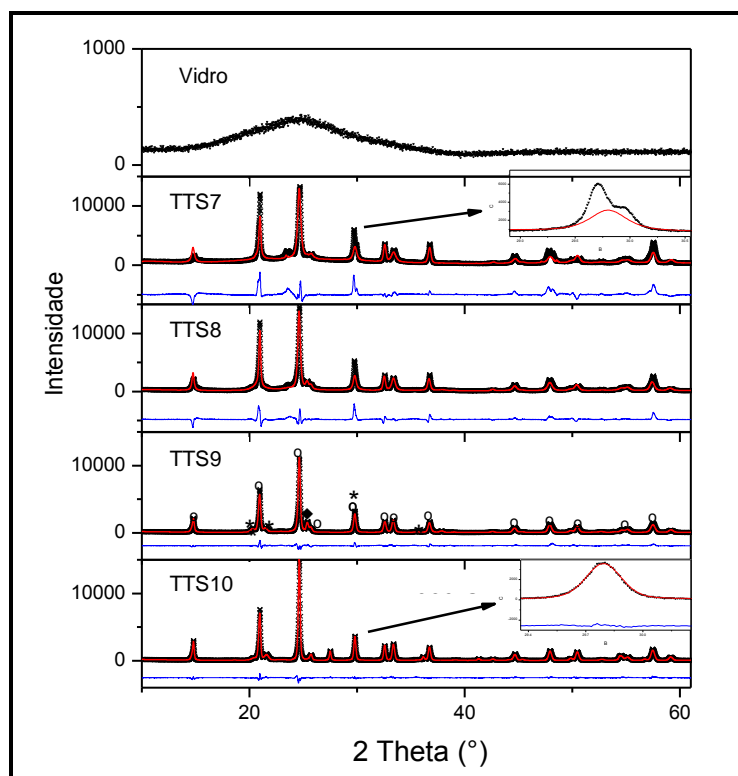


Figura 4.5 Refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X das vitrocerâmicas TTS7, TTS8, TTS9 e TTS10. Pontos pretos correspondem ao difratograma observado (obs), a linha vermelha ao calculado (calc) e a linha azul à diferença entre obs e calc.

O pico $2\theta \approx 30^\circ$, da reflexão $(20\bar{4})$ da fase principal (**Figura 4.5**), mostra um ajuste muito bom para amostras tratadas em alta temperatura, mas à medida que a temperatura de tratamento térmico diminui o pico vai se dividindo em dois, sugerindo uma deformação da célula unitária, pois tanto χ^2 quanto $R(F^2)$, **Tabela 4.3**, aumentam com a diminuição da temperatura de tratamento térmico **[56]**.

Este estudo permitiu determinar os parâmetros de rede e fração em peso das fases presentes. A **Tabela 4.3** resume os resultados e como informação adicional, mostra-se χ^2 , um dos critérios utilizados para avaliar a qualidade do refinamento e que deve estar próximo de 1 **[56]**.

Tabela 4.3 Fração em peso de cada fase, fator de qualidade do refinamento (χ^2) e fator de estrutura $R(F^2)$, em vitrocerâmicas LATP' tratadas termicamente em diferentes temperaturas, calculados por refinamento Rietveld.

Amostra	χ^2	$R(F^2)$	$LiTi_2(PO_4)_3$	$AlPO_4$	TiO_2 - anatase	TiO_2 - rutilo	Li_2TiO_3	Fase vítrea %
TTS7	27,9	24,7	97,0(1)	-	-	-	2,6(2)	-
TTS8	15,0	12,7	70,21(6)	12,2(3)	2,54(9)	-	2,8(2)	12,3
TTS9	3,8	8,2	86,60(2)	9,16(7)	4,24(5)	-	-	-
TTS10	2,9	7,2	80,56(2)	10,7(2)	-	6,02(4)	-	2,6

Como pode ser visto, tanto da [Figura 4.5](#) quanto da [Tabela 4.3](#), os refinamentos são muito bons, com exceção da amostra tratada termicamente a 700 °C, pois χ^2 é muito alto. As fases secundárias estão presentes em todas as vitrocerâmicas obtidas na faixa de temperatura entre 700 e 1000 °C, no entanto a fase $LiTi_2(PO_4)_3$ é sempre a que se encontra em maior proporção (entre 70 e 97%).

Best *et al.* [55] concluíram que fases secundárias atuam como regiões altamente resistivas e afetam as propriedades elétricas, no entanto esse não parece ser o caso no presente trabalho de pesquisa, pois temos encontrado uma condutividade iônica total tão alta quanto $1,1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ à temperatura ambiente, com ~19% de fases secundárias na amostra tratada a 1000 °C. Esse resultado contrasta com aquele encontrado por Mariappan *et al.* [12], $1,0 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ à temperatura ambiente, com ~9% de fases secundárias. Cabe lembrar que o material estudado por Mariappan foi obtido a partir da sinterização de pós de vidro comercial, gerando grande quantidade de poros.

Também foi calculada a porcentagem de fase vítrea residual (usando padrão de alumina) nas amostras TTS8 e TTS10 e encontrou-se que esta é de 12,3 e 2,6%, respectivamente. Esse dado não pôde ser comparado com a literatura, pois no melhor do nosso entendimento é a primeira vez que se estima esse parâmetro. Pode ser visto que, como esperado, essa porcentagem

de fase vítrea residual diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

O refinamento também permitiu monitorar a evolução dos parâmetros de rede (a , b , c) e do volume da célula unitária em função da temperatura de tratamento térmico. Foi encontrado que os parâmetros a , b e c da célula permanecem quase constantes ($\sim 8,48$ e $20,84$ Å, respectivamente) com a temperatura de tratamento térmico. No entanto, entre 800 e 1000 °C o volume da célula diminui de $\sim 1302,76$ até $\sim 1300,03$ Å³, ver [Figura 4.6 \(a\)](#) e [Tabela 4.4](#). Conforme resultados de Aono [\[2\]](#), a introdução de mais alumínio na célula unitária causa uma diminuição de seu volume. Por sua vez, o aumento da concentração de alumínio implica no aumento da concentração dos íons lítio, e consequentemente, em uma maior condutividade, como será visto mais adiante na [Figura 4.14](#). Esses parâmetros estão em bom acordo com aqueles reportados por Aono *et al.* [\[2\]](#) e Best *et al.* [\[55\]](#). No entanto, Cretin *et al.* [\[17\]](#) encontraram um comportamento contrário ao nosso estudo, aumento do volume da célula unitária com x . Ele atribuiu a expansão da célula unitária a uma nova ocupação dos sítios de condução quando acontece a substituição do Al³⁺. Durante a substituição, os íons adicionais de Li⁺ localizar-se-ia nos sítios M2, o que levaria a uma ocupação mínima dos sítios M1 e, consequentemente, a uma repulsão máxima ao longo do eixo c , como acontece em materiais Na⁺-NASICON [\[57\]](#).

A [Figura 4.6 \(b\)](#) apresenta a variação do volume da célula unitária em função da composição (quantidade de alumínio, x) a partir dos dados publicados por Aono *et al.* [\[2,58\]](#). Aos volumes da célula unitária calculados por refinamento Rietveld para as amostras obtidas nas diferentes temperaturas de tratamento térmico foram sobrepostos resultados de Aono, estimando-se assim a quantidade de alumínio nas vitrocerâmicas TTS7, TTS8, TTS9 e TTS10. Excetuando-se a amostra TTS7 cujo refinamento Rietveld não foi satisfatório, [Figura 4.5 \(b\)](#), pode ser visto que a quantidade de alumínio (x) aumenta com a temperatura de tratamento térmico.

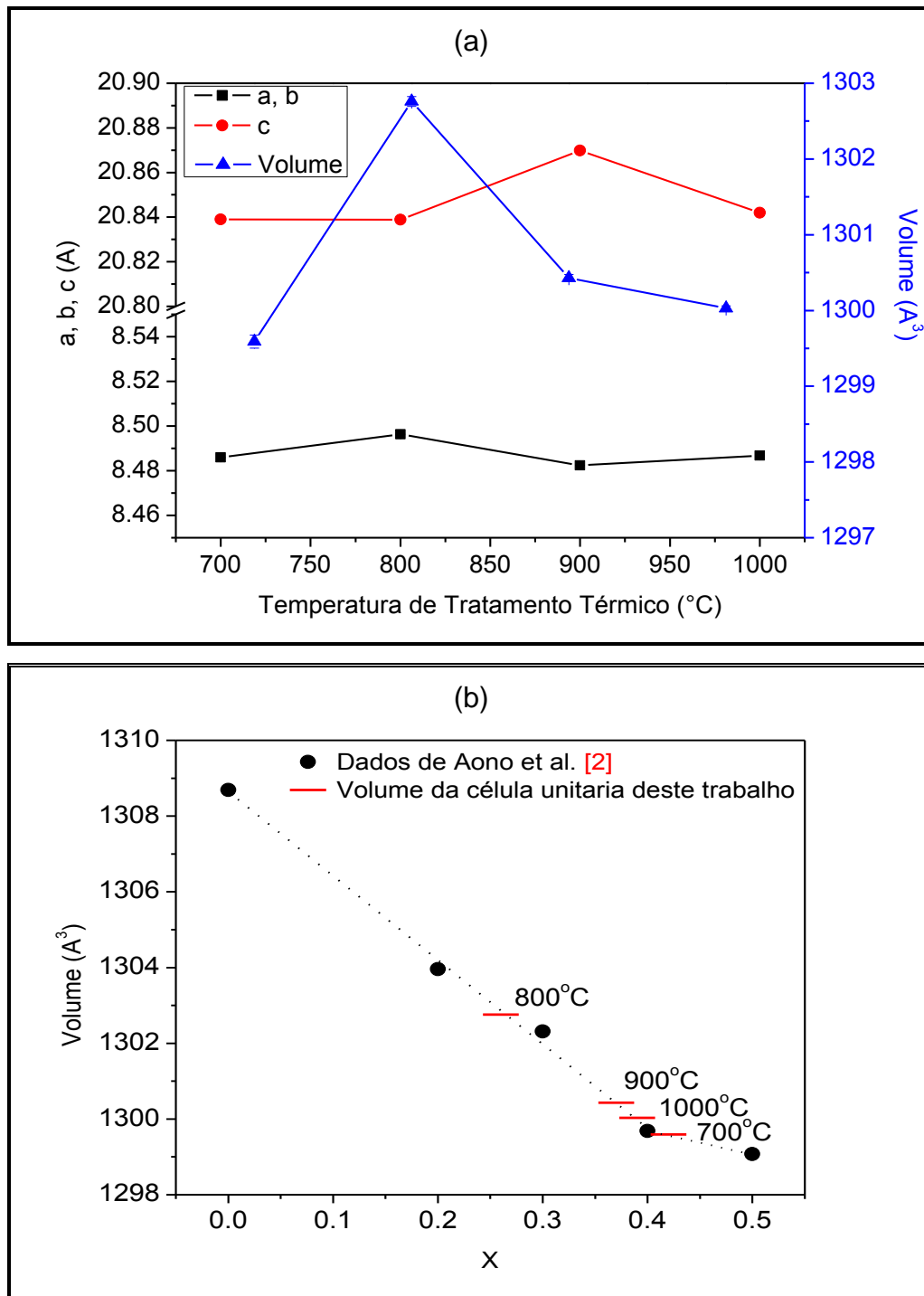


Figura 4.6 (a) Parâmetros de rede a , b , c e volume da célula unitária em função da temperatura de tratamento térmico e (b) volume em função da composição, pontos pretos correspondem aos dados de Aono *et al.* [2] e as linhas vermelhas à nossa estimativa.

A [Tabela 4.4](#) apresenta juntamente com os parâmetros de rede e volume da célula unitária, o tamanho de cristalito e quantidade de alumínio (x) na célula (deduzidos a partir dos dados de Aono, [Figura 4.6](#) (b)) em função da temperatura de tratamento térmico.

[Tabela 4.4](#) Parâmetros refinados usando-se o programa GSAS. Qualidade do refinamento χ^2 , parâmetros de rede *a*, *b* e *c*. O volume da célula unitária, o tamanho de cristalito (*cs*) e a estimativa da quantidade de alumínio (Al_x) também se encontram indicados.

<i>Amostra</i>	χ^2	<i>a, b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>Volume</i> (Å ³)	<i>cs</i> (nm)**	Al_x
TTS7*	27,9	8,4859(2)	20,8390(1)	1299,59(8)	57 ± 1	0,42
TTS8	15,0	8,4963(1)	20,8388(7)	1302,76(5)	85 ± 2	0,26
TTS9	3,8	8,4824(1)	20,8699(5)	1300,43(4)	115 ± 2	0,37
TTS10	2,9	8,4867(8)	20,8419(4)	1300,03(3)	241 ± 3	0,39

* O refinamento nessa temperatura não foi preciso. ** Para o seu cálculo levou-se em conta o alargamento instrumental e o perfil Gaussiano do pico.

Vale a pena lembrar o refinamento em 700 °C não é bom, então podemos dizer que a quantidade de alumínio (Al_x) aumenta com a temperatura de tratamento térmico. Isso deverá ver-se refletido na condutividade elétrica, pois implica maior quantidade de íons lítio.

Por outro lado, com ajuda do software Origin® para tratamento estatístico de dados, foi calculado o tamanho de cristalito utilizando a equação de Scherrer [44] ([Equação 2.3](#)) e cujos valores encontram-se em função da temperatura de tratamento térmico na [Figura 4.7](#).

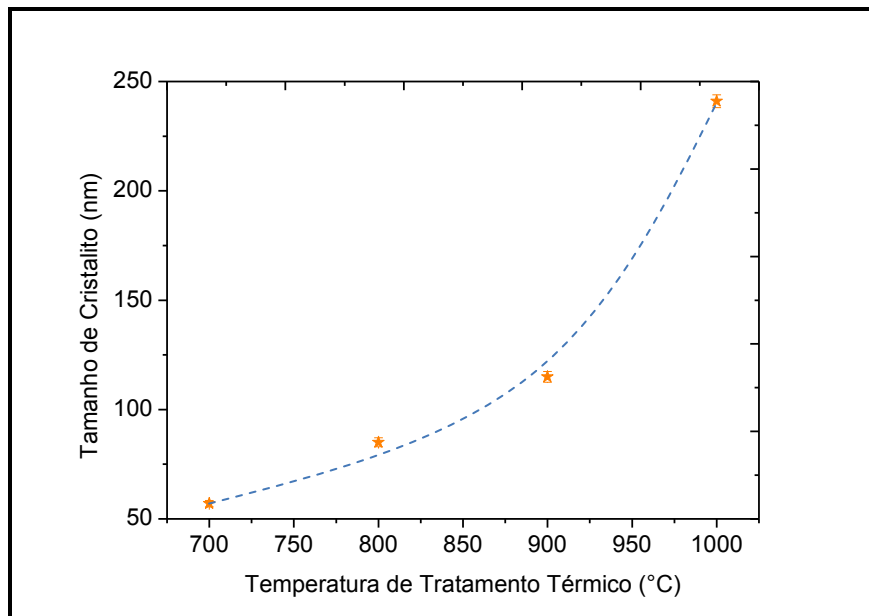


Figura 4.7 Tamanho de cristalito em função da temperatura de tratamento térmico, calculado empregando-se a fórmula de Scherrer. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.

Na **Figura 4.7** foi possível observar que o tamanho de cristalito aumenta sistematicamente de 50 até 240 nm com a temperatura de tratamento térmico. Esse comportamento, como será visto mais adiante (**Figura 4.14**), segue muito de perto aquele mostrado pela condutividade total. De fato, um incremento no tamanho de cristalito poderia estar associado a um incremento da cristalinidade das vitrocerâmicas com a temperatura [11,59], pois representa um ordenamento de longo alcance, o que leva a um aumento da condutividade [60]. O aumento da cristalinidade pode também ser avaliado pelo aumento da intensidade e da diminuição da largura à meia altura dos picos de difração. Os resultados do tamanho de cristalito calculados neste trabalho diferem um pouco daqueles reportados por Vijayan *et al.* [61] que obtiveram valores entre 60 e 90 nm, em amostras sinterizadas contendo uma pequena quantidade de V_2O_5 para aumentar, segundo o autor, a condutividade. A diferença pode ser devida à rota de síntese e reagentes de partida empregados pelo autor.

4.1.3.3 Caracterização estrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos

A Figura 4.8 (a) e (b) apresentam a evolução dos difratogramas de raios X das vitrocerâmicas e do tamanho de cristalito, calculado usando a equação de Scherrer, em função do tempo de nucleação, respectivamente.

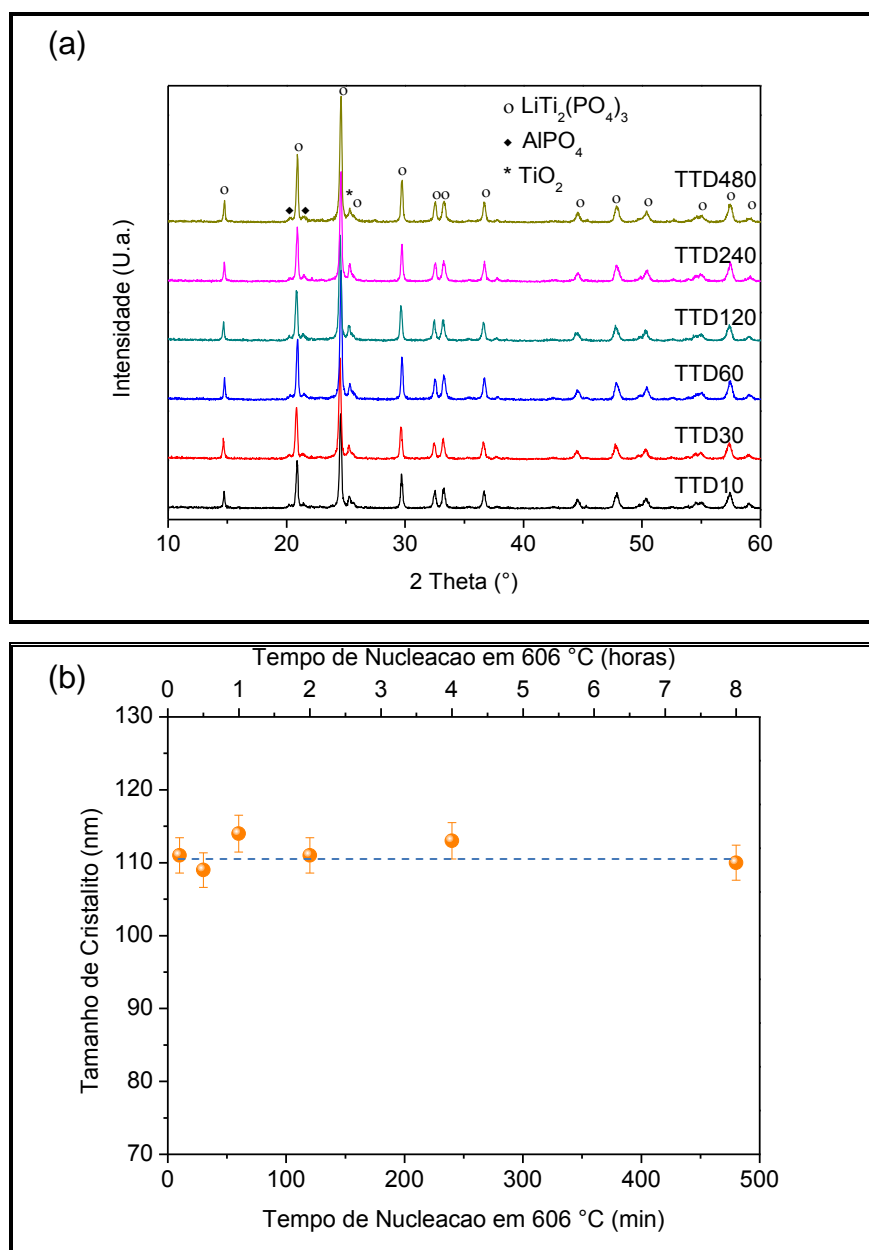


Figura 4.8 (a) Evolução dos difratogramas de raios X das vitrocerâmicas e (b) do tamanho de cristalito em função do tempo de nucleação em 606 °C ($T_g - 10$ °C). Após o tratamento de nucleação, as amostras foram posteriormente

tratadas a 900 °C/20min, para crescimento de grão, visando-se atingir 100% de fração cristalizada. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.

Em todos os difratogramas foi detectada a presença da fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, ver [Figura 4.8](#) (a), como fase majoritária, e das fases secundárias TiO_2 e AlPO_4 , fases também reportadas por outros autores [8,9]. Dado que a temperatura de tratamento térmico final foi a mesma para estas amostras, *i.e.*, 900 °C durante 20 minutos, era de se esperar pouca ou nenhuma diferença entre os difratogramas. Assim, foi calculado o tamanho de cristalito aplicando-se a fórmula de Scherrer e graficado em função do tempo de nucleação, como mostrado na [Figura 4.8](#) (b), que mostra o tamanho de cristalito manteve-se praticamente constante com o tempo de nucleação. Porém, vale a pena mencionar que esse tamanho médio de cristalito (~111 nm) é similar àquele calculado para a vitrocerâmica obtida por tratamento térmico simples na mesma temperatura final de 900 °C (~115 nm). Cabe lembrar também que o tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer pode não ser o mesmo que o tamanho de grão observado por microscopia eletrônica, podendo ser uma sub-estrutura deste. Resultados de microscopia eletrônica encontram-se no [item 4.1.6](#).

4.1.4 Densidade

4.1.4.1 Densidade das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples

A densidade das vitrocerâmicas foi medida pelo princípio de Arquimedes e comparada com a densidade teórica (ρ_{th}) do cristal $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (2,948 g/cm³ [54]). Observe-se que o cristal não leva em consideração o alumínio, porém, cálculos realizados (não mostrados na tese) mostraram que não há grande diferença entre o cristal sem e com alumínio. Na [Tabela 4.5](#) encontram-se resumidos os resultados, onde ρ_1 e ρ_7 correspondem, respectivamente, ao maior e menor valor de densidade medida e que foram descartados. ρ_m corresponde à média das medidas de ρ_2 até ρ_6 . O desvio padrão (σ_p) também

está reportado. Pode ser visto que estas vitrocerâmicas apresentaram uma densidade relativa experimental ($\rho_{r.exp}$) alta, ao redor de 98% da densidade teórica. Esses resultados estão de acordo com os resultados dos refinamentos dos difratogramas de raios X que mostraram um aumento do volume da célula unitária com a temperatura de tratamento térmico o que faz com que a densidade diminua. Cretin *et al.* [62] obtiveram uma densidade menor daquela obtida neste trabalho, ~92%, em uma amostra obtida por co-moagem e sinterizada em 1000 °C durante 2 horas, no entanto uma amostra obtida por sol-gel e sinterizada em 950 °C durante 2 horas apresentou uma densidade de ~93%, mostrando que o método de síntese e as condições de processamento influenciam grandemente as características físicas das amostras. Aono *et al.* [3] também obtiveram uma densidade ao redor de 96% em cerâmicas sinterizadas entre 980 e 1000 °C. Aono mostrou que à medida que o Al^{3+} vai substituindo o Ti^{4+} , a porosidade diminui, favorecendo a densidade dos compactos. No caso dessas vitrocerâmicas, a densidade relativa experimental calculada ($\rho_{r.exp} = \rho_m/\rho_{th}$), não tem a ver apenas com a porosidade, pois existe também fase vítrea residual e outras fases cristalinas minoritárias.

Tabela 4.5 Densidade de vitrocerâmicas LATP' obtidas por tratamento térmicos simples. ρ_m é a densidade média, σ_p seu desvio padrão, e $\rho_{r.exp}$ a densidade relativa.

Amostra	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	ρ_6	ρ_7	ρ_m	σ_p	$\rho_{r.exp}$
	$g/cm^3 (\pm 0,005)^{**}$									$\%$ $(\pm 0,2\%)^*$
TTS7	2,964	2,935	2,935	2,907	2,964	2,854	2,830	2,919	0,05	99,3
TTS8	2,951	2,888	2,950	2,909	2,888	2,888	2,850	2,905	0,03	98,8
TTS9	2,914	2,873	2,873	2,872	2,866	2,866	2,859	2,870	0,02	97,6
TTS10	2,977	2,888	2,917	2,946	2,917	2,917	2,831	2,917	0,04	99,2

* Indica o desvio padrão, ** indica a precisão do instrumento de medida.

4.1.4.2 Densidade das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos

Na [Tabela 4.6](#) são mostradas as densidades experimentais das vitrocerâmicas obtidas por tratamentos térmicos duplos. As densidades relativas são igualmente elevadas. Vale a pena comparar essas densidades com aquela da vitrocerâmica obtida por tratamento térmico simples (TTS9 – 97,6%) na mesma temperatura de tratamento térmico final, 900 °C. Pode-se observar que, de modo geral, essas vitrocerâmicas apresentaram uma densidade maior, ou seja, o tratamento térmico duplo de certa maneira favorece a densidade das vitrocerâmicas. Não foram encontrados na literatura, trabalhos de pesquisa que tenham utilizado tratamentos térmicos duplos na obtenção de cerâmicas ou vitrocerâmicas com a composição de estudo.

[Tabela 4.6](#) Densidade de vitrocerâmicas LATP' obtidas após tratamentos térmicos duplos. ρ_m é a densidade média, σ_p seu desvio padrão, e $\rho_{r.exp}$ a densidade relativa.

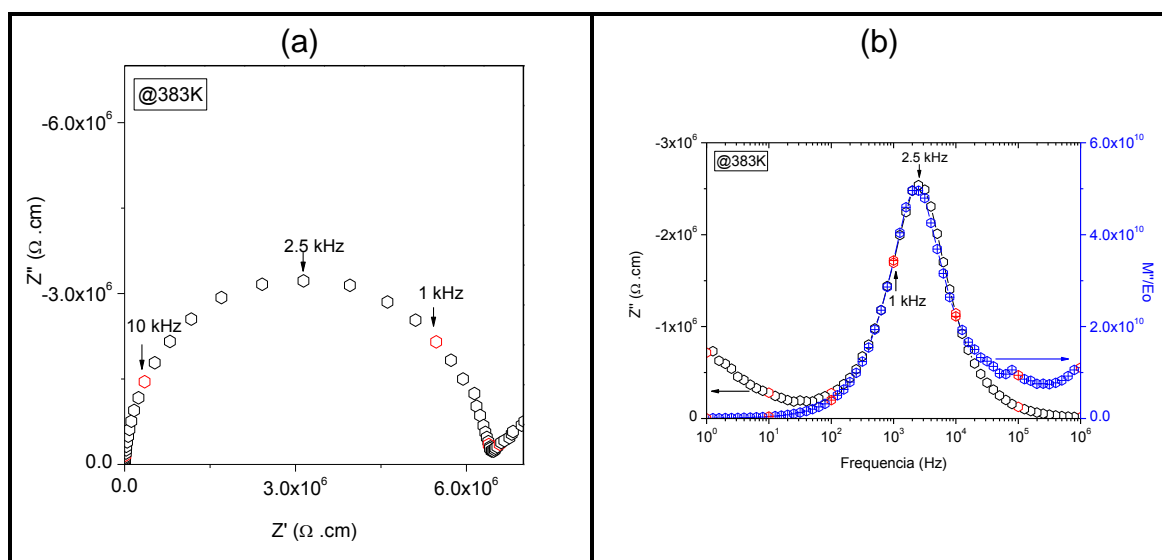
Amostra	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	ρ_6	ρ_7	ρ_m	σ_p	$\rho_{r.exp}$
	$g/cm^3 (\pm 0,005)^{\blacksquare}$									% ($\pm 0,2\%$) [*]
TTD10	2,934	2,878	2,934	2,904	2,904	2,904	2,875	2,905	0,02	98,8
TTD30	2,895	2,875	2,858	2,895	2,895	2,839	2,804	2,872	0,03	97,7
TTD60 *	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TTD120	2,992	2,859	2,799	2,893	2,893	2,958	2,767	2,880	0,07	98,0
TTD240	2,874	2,78	2,874	2,810	2,763	2,857	2,763	2,823	0,05	96,0
TTD480	2,992	2,843	2,892	2,992	2,940	2,940	2,843	2,921	0,06	99,4

* amostra não medida, * Indica o desvio padrão e [■] indica a precisão do instrumento de medida.

4.1.5 Espectroscopia de impedância

4.1.5.1 Vidro precursor

A caracterização elétrica do vidro precursor foi realizada com espectroscopia de impedância. A [Figura 4.9](#) (a) apresenta um exemplo do diagrama de Nyquist obtido a uma temperatura de 110 °C (383 K). Nesse diagrama pode ser visto um semicírculo que se estende desde a região de frequências altas até as médias, correspondente à resposta elétrica do vidro, seguido de uma linha reta, em frequências baixas, correspondente ao bloqueio dos portadores de carga (Li^+) na interface eletrodo/amostra. Dado que a inclinação daquela reta é de aproximadamente 45°, significa que o eletrodo não é completamente bloqueante e que existe difusão parcial, porém fenômenos de eletrodo estão fora do escopo deste estudo e não serão abordados em detalhe. O ângulo de descentralização do semicírculo é próximo de zero (-1,0), o que sugere que se trata de um vidro quimicamente homogêneo, com comportamento ideal. A representação das componentes complexas Z'' e M'' em função da frequência, [Figura 4.9](#) (b), mostram um único pico de Debye para cada formalismo que coincidem na sua respectiva frequência de relaxação, o que também indica a resposta elétrica de um eletrólito sólido ideal [63].



[Figura 4.9](#) (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagramas espectroscópicos característicos do vidro LATP'.

Tomando a resistência ($Z' = R$ quando $Z'' = 0$ no diagrama de impedância, lado de baixas frequências) em função da temperatura, constrói-se o gráfico de Arrhenius mostrado na [Figura 4.10](#), e calcula-se a energia de ativação de condução, o logaritmo do fator pré-exponencial e a condutividade elétrica (iônica) à temperatura ambiente. O ajuste dos dados é bastante bom pois o coeficiente de correlação da reta foi de 0,9998. A energia de ativação para condução calculada foi de $0,597 \pm 0,002$ eV, o logaritmo do fator pré-exponencial de $1,112 \pm 0,005 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e a condutividade à temperatura ambiente de $1,0\text{E-}9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. O fator pré-exponencial (σ_0), de acordo com a descrição de um mecanismo por saltos, é função da distância de salto (λ), da frequência de vibração (ν_0), e da concentração total de íons de lítio (n):

$$\sigma_0 \approx \frac{F^2 n \lambda^2 \nu_0}{6RT} \quad (2.4)$$

onde F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Como mostrado por Narváez-Semanate *et al.* [11], o valor estimado de $\log \sigma_0$ é de $2,2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, comparável com o valor obtido para o vidro em estudo.

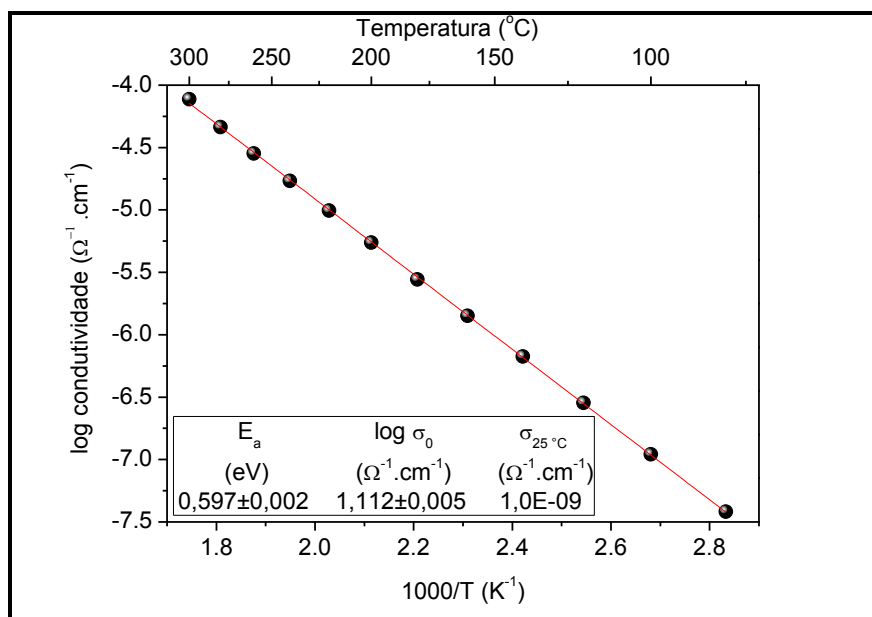


Figura 4.10 Gráfico de Arrhenius para o vidro LATP'.

Os erros indicados no fator pré-exponencial e em sigma zero são erros matemáticos fornecidos pelo programa Origin®.

Antes de começar a análise das propriedades elétricas das vitrocerâmicas, que são materiais policristalinos que contém grãos e contornos de grão, vale a pena notar que o parâmetro geométrico do grão pode ser aproximado ao parâmetro geométrico da amostra, enquanto o parâmetro geométrico do contorno de grão dificilmente pode ser medido, conseqüentemente, no presente trabalho, a condutividade do contorno de grão será referida como condutividade aparente.

4.1.5.2 Caracterização elétrica das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples

A [Figura 4.11](#) mostra os diagramas de Nyquist coletados nas temperaturas de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (253 K) para a vitrocerâmica obtida em $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (183 K) para as vitrocerâmicas obtidas em 800, 900 e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. O diagrama de impedância da vitrocerâmica obtida na temperatura de tratamento térmico mais baixa, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, mostra um semicírculo achatado na faixa de frequências analisada. Porém, é claro que existe um semicírculo em altas frequências que não pode ser facilmente deconvoluído por esse formalismo. Os diagramas de impedância das vitrocerâmicas obtidas nas temperaturas de tratamento térmico seguintes, 800, 900 e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostram somente um semicírculo com nitidez, no entanto, fazendo-se uma ampliação na região de alta frequência pode ser observado um outro semicírculo. Baseados na [Tabela 3.3](#), atribuímos cada semicírculo conforme: a componente em frequências altas, médias e baixas à resposta elétrica do grão, contorno de grão e eletrodo, respectivamente. A reta correspondente à resposta da interface eletrodo/amostra somente é visível na vitrocerâmica cristalizada em $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, nas outras vitrocerâmicas este fenômeno está fora da faixa de frequências analisadas naquela temperatura. Esses diagramas de impedância, especialmente aquele da [Figura 4.11](#) (c), são bastante similares àqueles apresentados por Mariappan *et al.* [12], coletados em temperaturas de -100 e $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde se observa dois semicírculos

atribuídos ao grão e contorno de grão e a reta correspondente à resposta elétrica da interface eletrodo/eletrólito.

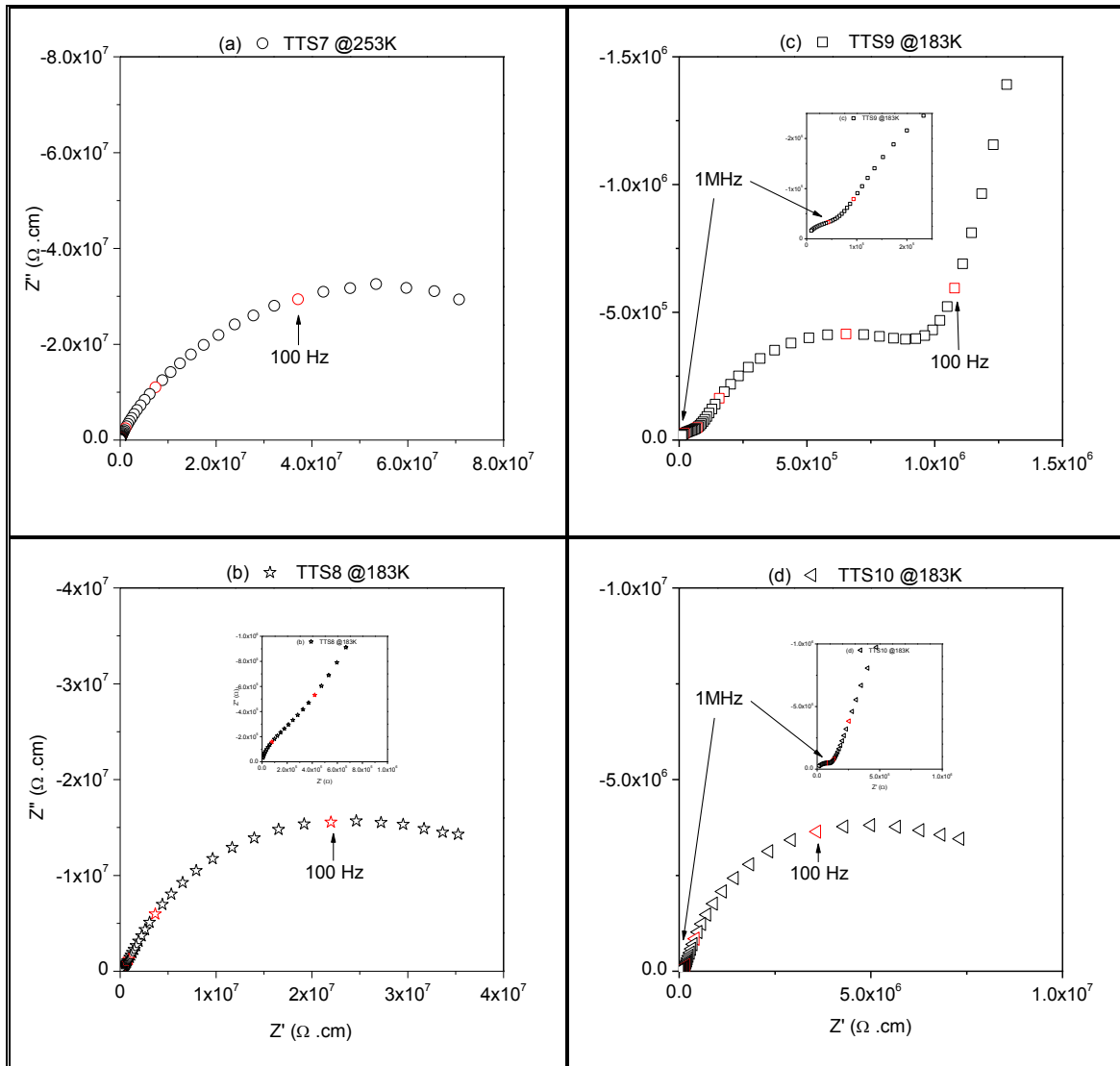
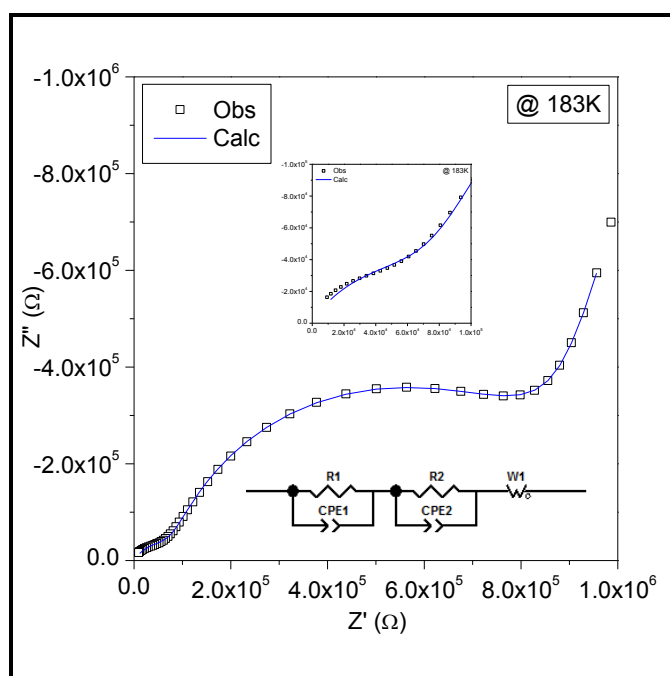


Figura 4.11 Diagramas de Nyquist característicos de vitrocerâmicas LATP' obtidas em (a) 700, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C/20min. Os insets mostram a resposta do grão em altas frequências.

A **Figura 4.11** (a-d) mostra também que o semicírculo relativo ao contorno de grão é bem maior que o do grão, sendo então a resistência do contorno de grão quem governa a condutividade total no material em estudo.

Esses dados foram ajustados empregando-se circuitos equivalentes. A **Figura 4.12** apresenta, a título de exemplo, o ajuste dos dados coletados em -

90 °C (183 K) do diagrama de Nyquist referente à vitrocerâmica tratada em 900 °C. No inset inferior da [Figura 4.12](#) pode ser observado o circuito equivalente utilizado para ajustar os dados experimentais. Esse consiste de um circuito paralelo R1CPE1 (CPE – Constant Phase Element), que descreve a resposta elétrica do grão, em série com outro circuito paralelo R2CPE2, que descreve a resposta do contorno de grão, e por último um elemento tipo Warburg (W1) que descreve a resposta da interface eletrodo/amostra. Aparentemente, o circuito equivalente utilizado ajusta-se bem, de modo geral, aos dados experimentais na faixa de frequências estudada. No entanto, um zoom na região de frequências altas (ver inset superior) mostra que o ajuste não é tão bom, pois existe certa dispersão.



[Figura 4.12](#) Ajuste dos dados experimentais do diagrama de impedância da vitrocerâmica obtida em 900 °C/20min ao circuito equivalente mostrado no inset.

Com os dados extraídos dos ajustes foram construídos os gráficos de Arrhenius para determinar a energia de ativação de migração, o logaritmo do fator pré-exponencial e a condutividade elétrica à temperatura ambiente do grão, contorno de grão e total, ver [Figura 4.13](#).

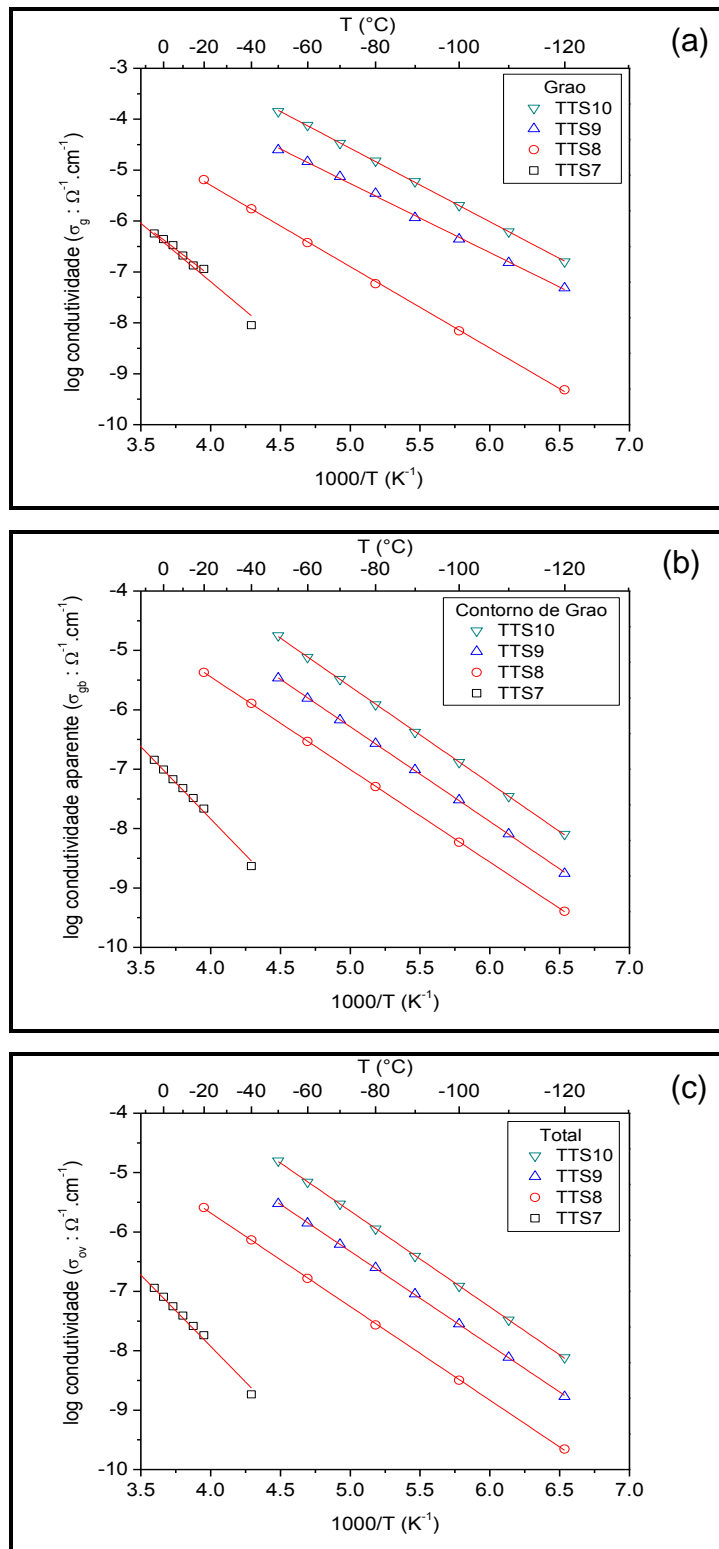
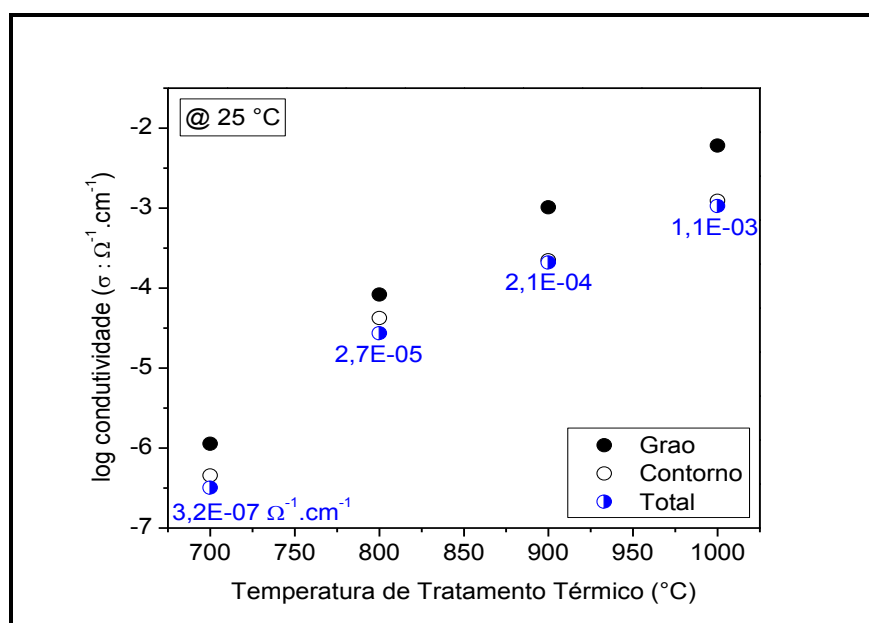


Figura 4.13 Logaritmo da condutividade do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total em função do inverso da temperatura de vitrocerâmicas LATP⁺.

A regressão linear das retas de Arrhenius mostradas na [Figura 4.13](#) permitiu determinar os valores de energia de ativação, logaritmo do fator pré-exponencial e condutividade elétrica à temperatura ambiente das respectivas contribuições, *i.e.*, do grão e contorno de grão na condutividade total. Os dados obtidos são bastante precisos, pois as retas apresentaram um coeficiente de correlação muito bom, na grande maioria > 0,999.

A [Figura 4.14](#) permite visualizar e resumir melhor os resultados calculados dos gráficos de Arrhenius apresentados na [Figura 4.13](#).



[Figura 4.14](#) Condutividade do grão, contorno de grão e total em função da temperatura de tratamento térmico.

Como dito anteriormente ([Figura 4.7](#)), o tamanho de cristalito e a condutividade aumentam com a temperatura de tratamento térmico.

A [Tabela 4.7](#) resume os dados obtidos da regressão linear dos diagramas de Arrhenius.

Tabela 4.7 Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão, contorno de grão e total. O erro matemático também é mostrado.

Amostra	$E_{a.g}$	$E_{a.gb}$	$E_{a.ov}$	\log			$\sigma_{25^\circ\text{C}.g}$	$\sigma_{25^\circ\text{C}.gb}$	$\sigma_{25^\circ\text{C}.ov}$
				$\sigma_{0.g}$	$\sigma_{0.gb}$	$\sigma_{0.ov}$			
	$\pm 0,003 \text{ (eV)}$			$\pm 0,008 \text{ (}\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}\text{)}$			$\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$		
TTS7	0,442	0,475	0,471	1,491	1,854	1,484	1,1E-6	4,5E-7	3,2E-7
TTS8	0,353	0,342	0,345	1,895	1,337	1,233	8,3E-5	4,2E-5	2,7E-5
TTS9	0,278	0,321	0,327	1,553	1,702	1,617	1,0E-3	2,2E-4	2,1E-4
TTS10	0,281	0,323	0,326	2,588	2,522	2,412	6,0E-3	1,2E-3	1,1E-3

Johnson *et al.* [64] obtiveram valores de condutividade do grão muito similares com aquelas apresentadas na Tabela 4.7, em cerâmicas sinterizadas, no entanto a condutividade aparente do contorno de grão e a condutividade total foram, de modo geral, uma ordem de grandeza menor daquelas obtidas neste trabalho. O autor explicou que segundas fases e baixa densificação das cerâmicas são os responsáveis pelas baixas condutividades atingidas.

Destes resultados pode-se dizer que a energia de ativação para condução dos componentes envolvidos, *i.e.*, grão e contorno de grão, diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico utilizada para a obtenção das vitrocerâmicas. Observe-se que as energias de ativação para migração do Li^+ no grão e contorno de grão foram similares, para a mesma temperatura de tratamento térmico. Isso sugere que a origem da resistência intergranular é pela constrição da corrente devido, provavelmente, a um contato limitado entre grãos [20]. O contato imperfeito entre grãos cria também “air gaps” entre grãos.

O logaritmo do fator pré-exponencial e a condutividade à temperatura ambiente aumentam com a temperatura de tratamento térmico. O comportamento descrito é atribuído a uma maior cristalinidade ou maior ordenamento de longo alcance das vitrocerâmicas conforme a temperatura de obtenção das mesmas aumenta, porém, sobretudo ao aumento da quantidade

de alumínio (x), conforme resultados de difração de raios X, [seção 4.1.3.2](#), o que aumenta também a quantidade de lítio na célula unitária, justificando o acentuado aumento de condutividade elétrica (ver [Figura 4.6](#)).

4.1.5.2.1 Formalismo de módulo elétrico

Como visto no zoom (inset superior) da [Figura 4.12](#), o circuito equivalente não ajusta tão bem a região de alta frequência, o que pode levar ao erro na determinação da resistência e capacitância do grão, conseqüentemente, faz-se necessário adotar outra estratégia para a sua determinação. Fazendo uso dos diagramas espectroscópicos (Z'' e M'' em função do logaritmo da frequência) é possível distinguir e/ou separar com maior precisão as contribuições em frequências altas e médias, pois cada um desses formalismos dá um peso diferente aos fenômenos que ocorrem no interior do material em determinada frequência (conforme [Equação 2.9](#) e [Equação 2.10](#)). Essas contribuições são mostradas como picos de Debye. Assim, o pico de Debye no formalismo da impedância é diretamente proporcional a R, portanto dá informação sobre o componente mais resistivo do material, no nosso caso o contorno de grão, e no formalismo do módulo elétrico o pico de Debye é inversamente proporcional a C, portanto realça o componente com menor capacitância, ou seja, o grão ([Figura 4.15](#)). Observa-se, na [Figura 4.15](#) (a), (b), (c), e (d) que, enquanto o pico de Debye relativo ao grão (altas frequências) é visível no diagrama de M'' (porém não é visível no diagrama de Z''), o oposto é observado para o pico de Debye relativo ao contorno de grão (baixas frequências): este é visível no diagrama de Z'' , porém não é perceptível no diagrama de M'' . No diagrama de M'' obtido a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (183 K) para a vitrocerâmica obtida com a maior temperatura de tratamento térmico, [Figura 4.15](#) (d), o pico de Debye ocorre no limite da faixa de frequência utilizada, *i.e.*, ao redor de 10^6 Hz.

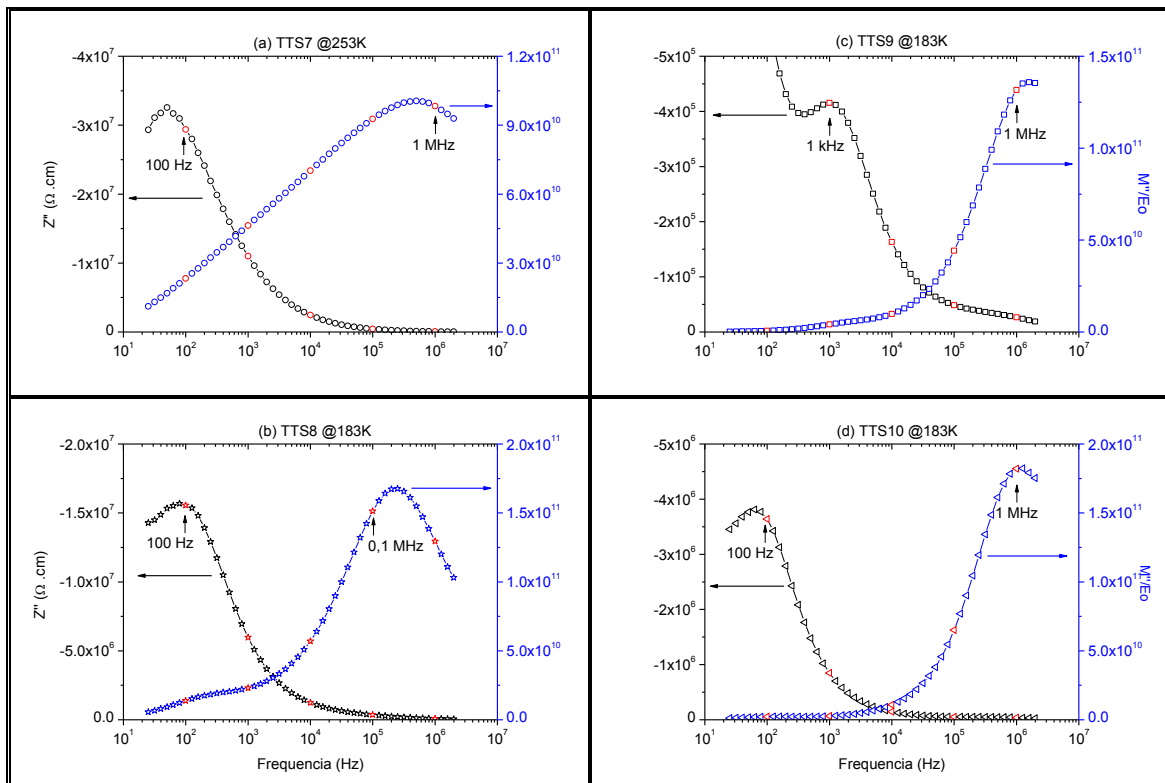


Figura 4.15 Diagramas espectroscópicos, Z'' e M'' em função da frequência, de vitrocerâmicas LTP' obtidas em (a) 700, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C/20min.

A Tabela 4.8 apresenta os dados extraídos usando os diagramas espectroscópicos.

Tabela 4.8 Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão, contorno de grão e total extraídos utilizando os diagramas espectroscópicos. O erro matemático também é mostrado.

Amostra	$E_{a,g}$	$E_{a,gb}$	\log		$\sigma_{25^\circ\text{C},g}$	$\sigma_{25^\circ\text{C},gb}$
			$\sigma_{0,g}$	$\sigma_{0,gb}$		
	$\pm 0,005 \text{ (eV)}$		$\pm 0,026 \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$		$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	
TTS7	0,223	0,430	-0,068	1,116	1,4E-4	6,9E-7
TTS8	0,222	0,302	1,144	1,189	2,4E-3	1,2E-4
TTS9	0,195	0,262	1,179	1,620	7,6E-3	1,6E-3
TTS10	0,235	0,342	1,937	2,661	9,1E-3	7,7E-4

Na [Tabela 4.8](#) pode ser visto que a energia de ativação correspondente ao grão não muda significativamente com a temperatura de tratamento térmico, enquanto a energia de ativação do contorno de grão mostra uma diminuição entre 700 e 900 °C e logo aumenta um pouco. Comparando os valores da energia de ativação do grão obtidos pelo formalismo da impedância ([Tabela 4.7](#)) e do módulo elétrico ([Tabela 4.8](#)) observa-se que são diferentes, fato que não era esperado e que não pôde ser explicado. Os valores do fator pré-exponencial tendem a aumentar com a temperatura do tratamento térmico. Assim, pode-se dizer que a condutividade à temperatura ambiente do grão aumenta com a temperatura de tratamento térmico devido, principalmente, ao fator pré-exponencial. No caso da condutividade do contorno de grão à temperatura ambiente, esta aumenta com a temperatura de tratamento térmico devido à diminuição da energia de ativação. Também vale a pena lembrar que à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, a quantidade de alumínio aumenta (ver [Tabela 4.4](#)), o que sugere que a composição da vitrocerâmica estaria mudando. Para comprovar essa hipótese foi graficada a frequência de relaxação, característica do grão, em função do inverso da temperatura, para as quatro temperaturas de tratamento térmico utilizadas na obtenção das vitrocerâmicas (ver [Figura 4.16](#)), e observou-se que há um deslocamento das retas, isso comprova que a composição química do grão está mudando, pois a frequência de relaxação é a impressão digital do material e é independente dos parâmetros geométricos da amostra.

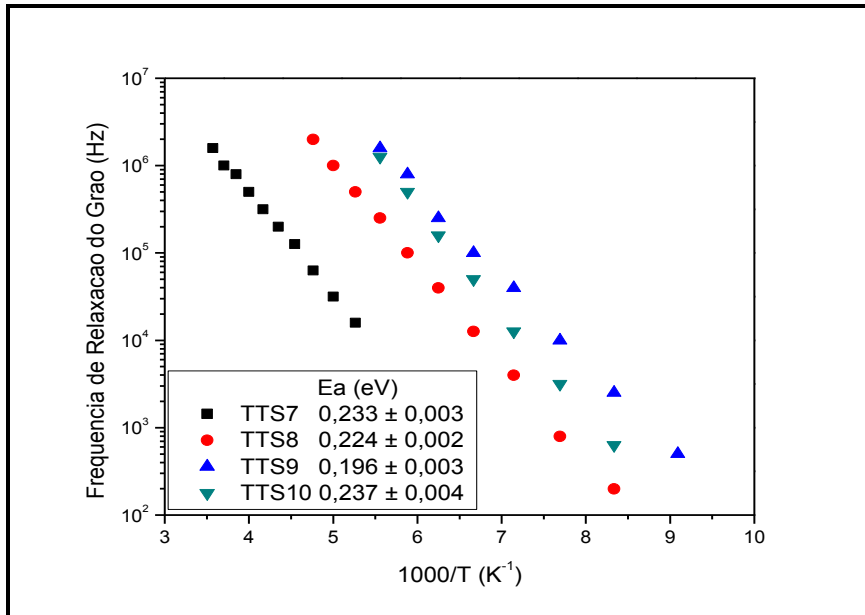


Figura 4.16 Frequência de relaxação do grão em função do inverso da temperatura de vitrocerâmicas LTP' obtidas em 700, 800, 900 e 1000 °C/20min.

4.1.5.2.2 Cálculo da espessura do contorno de grão

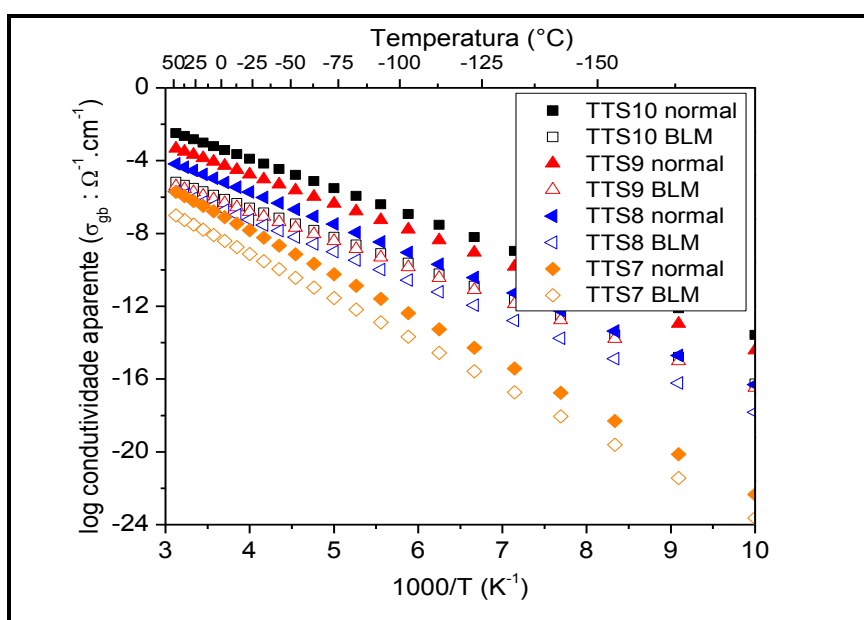
A aplicação das equações derivadas do Brick Layer Model (BLM) (ver [Equação 2.5](#) e [Equação 2.6](#)) aos resultados obtidos do ajuste dos dados experimentais ao circuito equivalente permitiram estimar a espessura do contorno de grão, d , e a fração volumétrica de contornos de grão, X_{gb} , em função da temperatura de tratamento térmico. A [Tabela 4.9](#) apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.9 Valores de tamanho de cristalito (cs), razão das capacitâncias do grão/contorno de grão (C_g/C_{gb}), espessura do contorno de grão (d) e fração volumétrica de contornos de grão (X_{gb}) determinados usando o BLM.

Amostra	cs (nm)	C_g/C_{gb}	d (nm)	X_{gb} (%)
TTS7	57 ± 1	0,099	5,8	17,4
TTS8	85 ± 2	0,052	4,5	11,3
TTS9	115 ± 2	0,019	2,2	3,7
TTS10	241 ± 3	0,008	2,0	1,6

Da [Tabela 4.9](#) pode ser visto que à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, tanto a espessura do contorno de grão quanto a fração volumétrica de contornos de grão diminuem. Consideramos que na X_{gb} está incluída a fase vítrea residual encontrada por refinamento Rietveld. Os valores de espessura do contorno de grão são similares àqueles reportados por Mariappan *et al.* [20] para uma cerâmica de composição similar. Os valores da fração volumétrica de contornos de grão não podem ser comparados pois não foram encontrados trabalhos similares na literatura. Cabe anotar que os valores encontrados podem não ser “absolutos”, mas o que realmente vale ressaltar é a tendência que apresentam os dados a diminuírem com a temperatura de tratamento térmico, tanto a espessura quanto a fração volumétrica de contornos de grão.

Além do anteriormente mencionado, foi possível realizar a correção à condutividade do contorno de grão levando em conta a fração volumétrica de contornos de grão. A [Figura 4.17](#) apresenta os dados de condutividade do contorno de grão corrigidos pelo BLM.



[Figura 4.17](#) Logaritmo da condutividade aparente do contorno de grão em função do inverso da temperatura. Símbolos fechados correspondem à condutividade sem nenhuma correção, símbolos abertos à condutividade corrigida pelo BLM.

Da [Figura 4.17](#) observa-se que todos os valores de condutividade do contorno de grão corrigidos são quase uma ordem de grandeza menores do que aqueles sem correção.

4.1.5.3 Caracterização elétrica das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos

A [Figura 4.18](#) apresenta os diagramas de Nyquist (Z' vs Z''), coletados em uma temperatura de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (183 K), característicos das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos. Em todas as amostras se observa claramente três respostas elétricas. A primeira como um semicírculo, bastante pequeno mas ainda visível, em frequências altas, que corresponde à resposta do grão. A segunda como um semicírculo bem maior em frequências intermediárias que representa a resposta do contorno de grão. A terceira como uma linha inclinada em frequências baixas e que corresponde à resposta do acúmulo de cargas na interface eletrodo/amostra. Vale a pena mencionar que em todos os diagramas fica evidente que quem determina a resistência elétrica total das vitrocerâmicas é o contorno de grão.

Os diagramas da [Figura 4.18](#) foram também ajustados usando o circuito equivalente mostrado no inset inferior da [Figura 4.12](#), e construídos os gráficos de Arrhenius, como mostrado na [Figura 4.19](#), de onde foi possível calcular a energia de ativação, logaritmo do fator pré-exponencial e a condutividade total à temperatura ambiente.

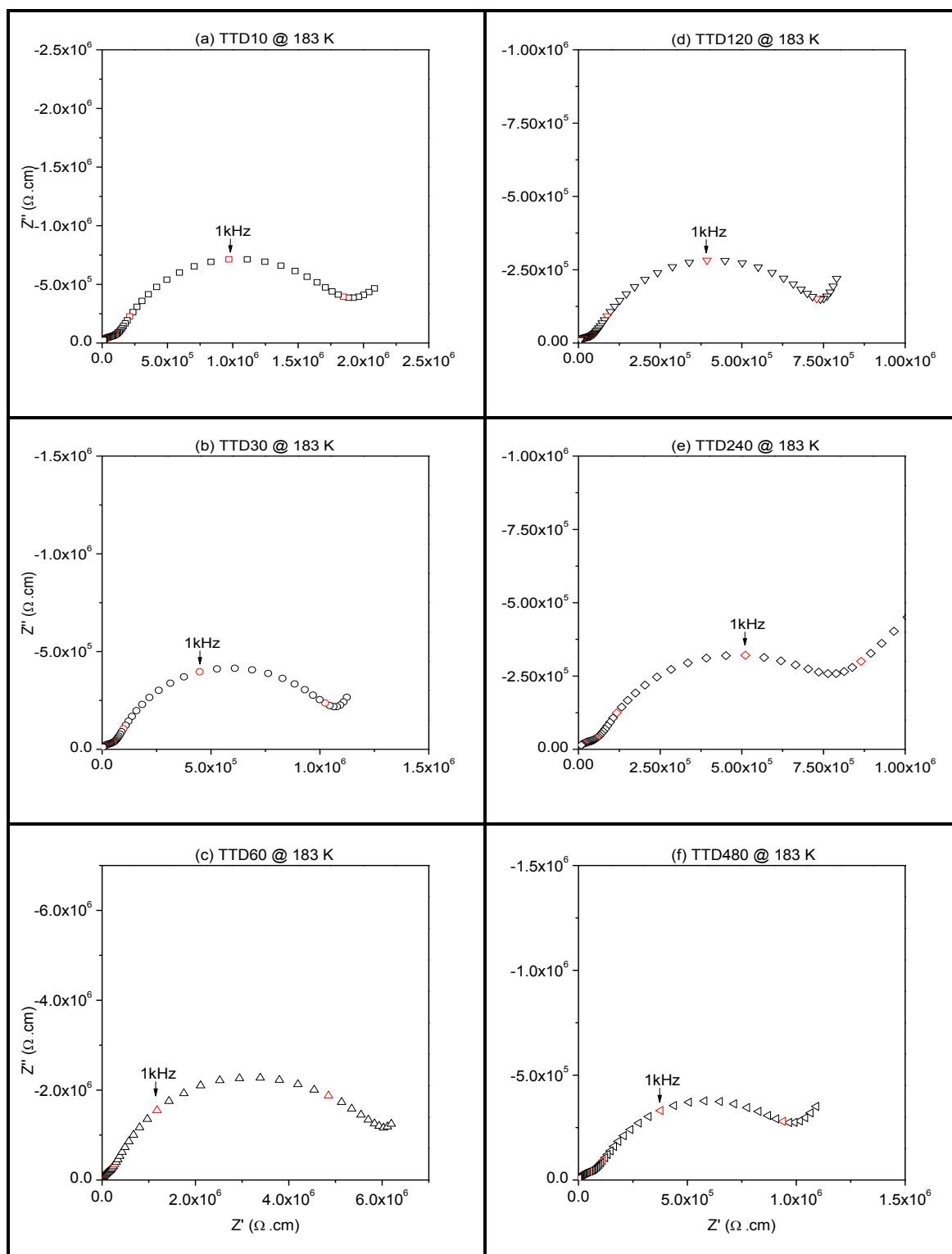


Figura 4.18 Diagramas de Nyquist coletados a uma temperatura de -90°C das vitrocerâmicas com tratamentos térmicos de nucleação de (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 minutos, seguidos de crescimento em $900^\circ\text{C}/20$ min.

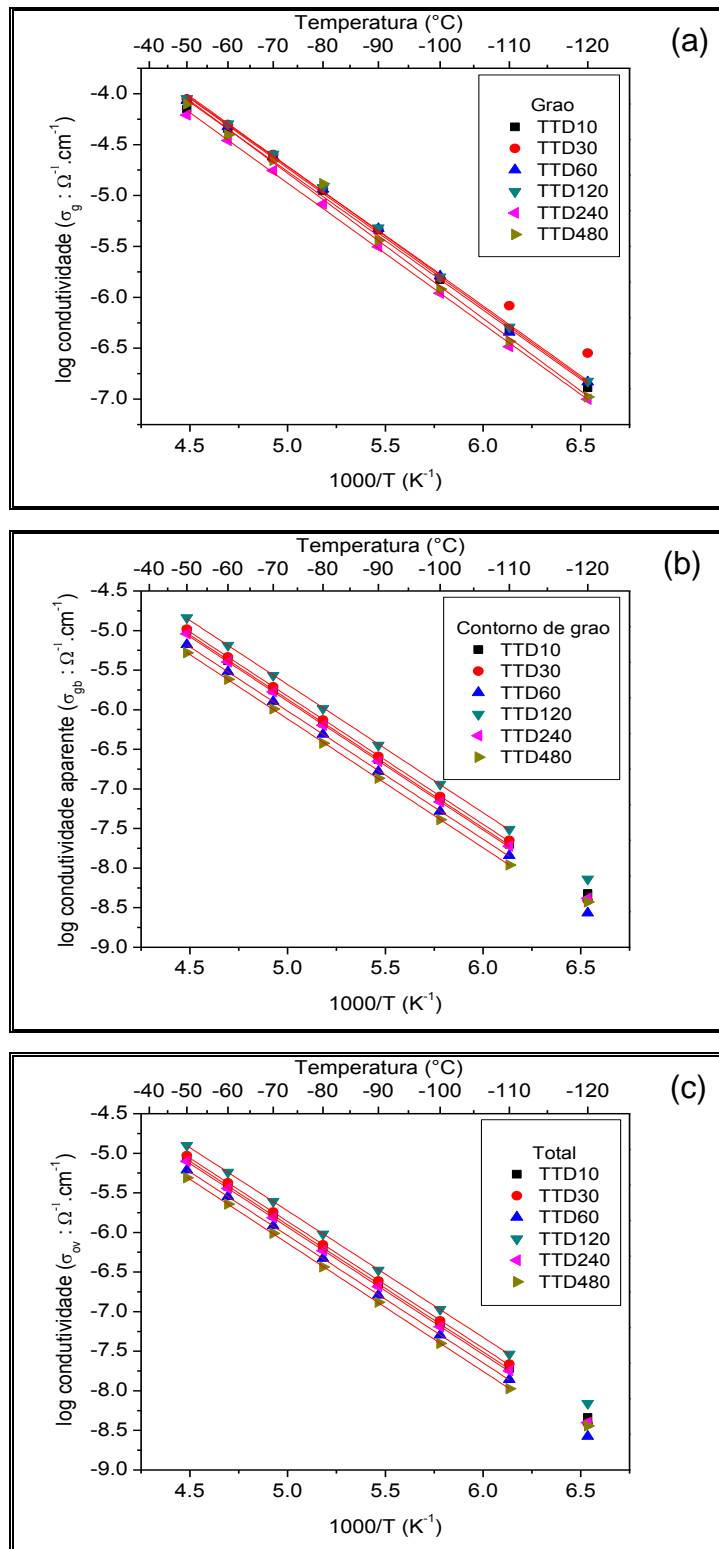


Figura 4.19 Logaritmo da condutividade do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total em função do inverso da temperatura de vitroceraâmicas LTP' obtidas após tratamento térmico duplo.

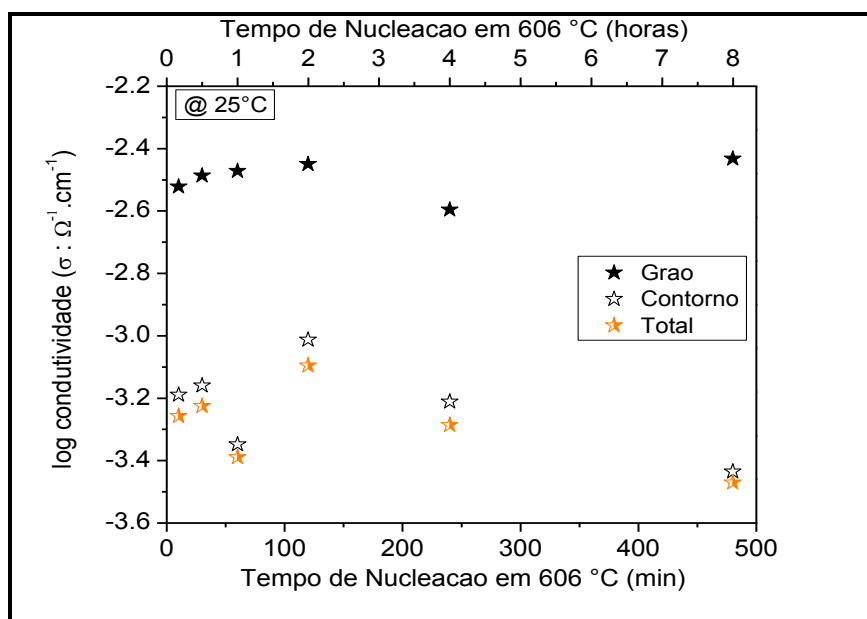
Todas as figuras mostram um comportamento tipo Arrhenius na faixa de temperatura estudada. Como era esperado, não existem grandes diferenças nas retas correspondentes à condutividade do grão, porém na contribuição do contorno de grão e total são observadas diferenças sutis na condutividade, como consequência dos diferentes tempos de nucleação empregados. Os resultados da energia de ativação para migração dos íons Li^+ , o fator pré-exponencial e a condutividade total à temperatura ambiente, para o grão, contorno de grão e total são apresentados na [Tabela 4.10](#).

Tabela 4.10 Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão, contorno de grão e total das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico duplo. O erro matemático também é mostrado.

Amostra	$E_{a.g}$	$E_{a.gb}$	$E_{a.ov}$	\log			$\sigma_{25^\circ\text{C}.g}$	$\sigma_{25^\circ\text{C}.gb}$	$\sigma_{25^\circ\text{C}.ov}$
				$\sigma_{0.g}$	$\sigma_{0.gb}$	$\sigma_{0.ov}$			
	$\pm 0,008 \text{ (eV)}$			$\pm 0,045 \text{ (}\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}\text{)}$			$\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$		
TTD10	0,281	0,314	0,318	2,383	2,081	2,120	4,8E-3	7,5E-4	6,5E-4
TTD30	0,274	0,302	0,317	2,261	1,460	2,131	5,3E-3	2,6E-4	2,5E-4
TTD60	0,280	0,312	0,318	2,340	1,861	1,995	4,3E-3	3,6E-4	3,3E-4
TTD120	0,273	0,304	0,316	2,194	1,951	2,253	4,5E-3	8,2E-4	7,0E-4
TTD240	0,271	0,312	0,318	1,952	1,760	2,095	2,6E-3	3,6E-4	3,2E-4
TTD480	0,292	0,314	0,320	2,461	1,684	1,948	3,9E-3	3,0E-4	2,8E-4

Comparando os valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total dessas vitrocerâmicas com aquela obtida por tratamento térmico simples em 900°C observa-se o seguinte: os valores de energia de ativação do grão são similares, enquanto as energias de ativação do contorno de grão e total são levemente menores. A [Figura 4.20](#) apresenta a condutividade total, à temperatura ambiente, em função do tempo de nucleação das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico duplo. Pode-se ver que a condutividade do grão à temperatura ambiente é praticamente constante até o tempo de nucleação de 120 min. A partir desse tempo de nucleação, a condutividade

parece diminuir com o tempo de nucleação. Seria esse o comportamento esperado pois quanto maior o tempo de nucleação mais núcleos são gerados, deixando menor espaço para eles crescerem, portanto a microestrutura final é de grãos menores, aumentando assim o número ou a fração volumétrica de contornos de grão, que no final diminuem a condutividade total, pois possuem maior resistência. Da [Figura 4.20](#) pode também ser inferido que a condutividade total é governada pelo contorno de grão que é uma ordem de grandeza mais resistivo do que a condutividade do grão.



[Figura 4.20](#) Condutividade elétrica do grão, contorno de grão e total em função do tempo de nucleação em 606 °C.

4.1.5.3.1 Formalismo de módulo elétrico

Como já mencionado, o ajuste não é tão bom na região de frequências altas, por isso faz-se necessário utilizar os diagramas espectroscópicos para obter resultados mais precisos. A [Figura 4.21](#) apresenta os diagramas espectroscópicos (Z'' e M'' vs $\log f$) dos diagramas de Nyquist da [Figura 4.18](#). Nestes diagramas ficam evidentes e definidos dois picos de Debye. Aquele localizado entre 10^5 e 10^6 Hz (frequências altas) corresponde à resposta do grão, visível no gráfico de M'' , e aquele entre 10^2 e 10^3 Hz (frequências baixas) à resposta do contorno de grão, visível no gráfico de Z'' .

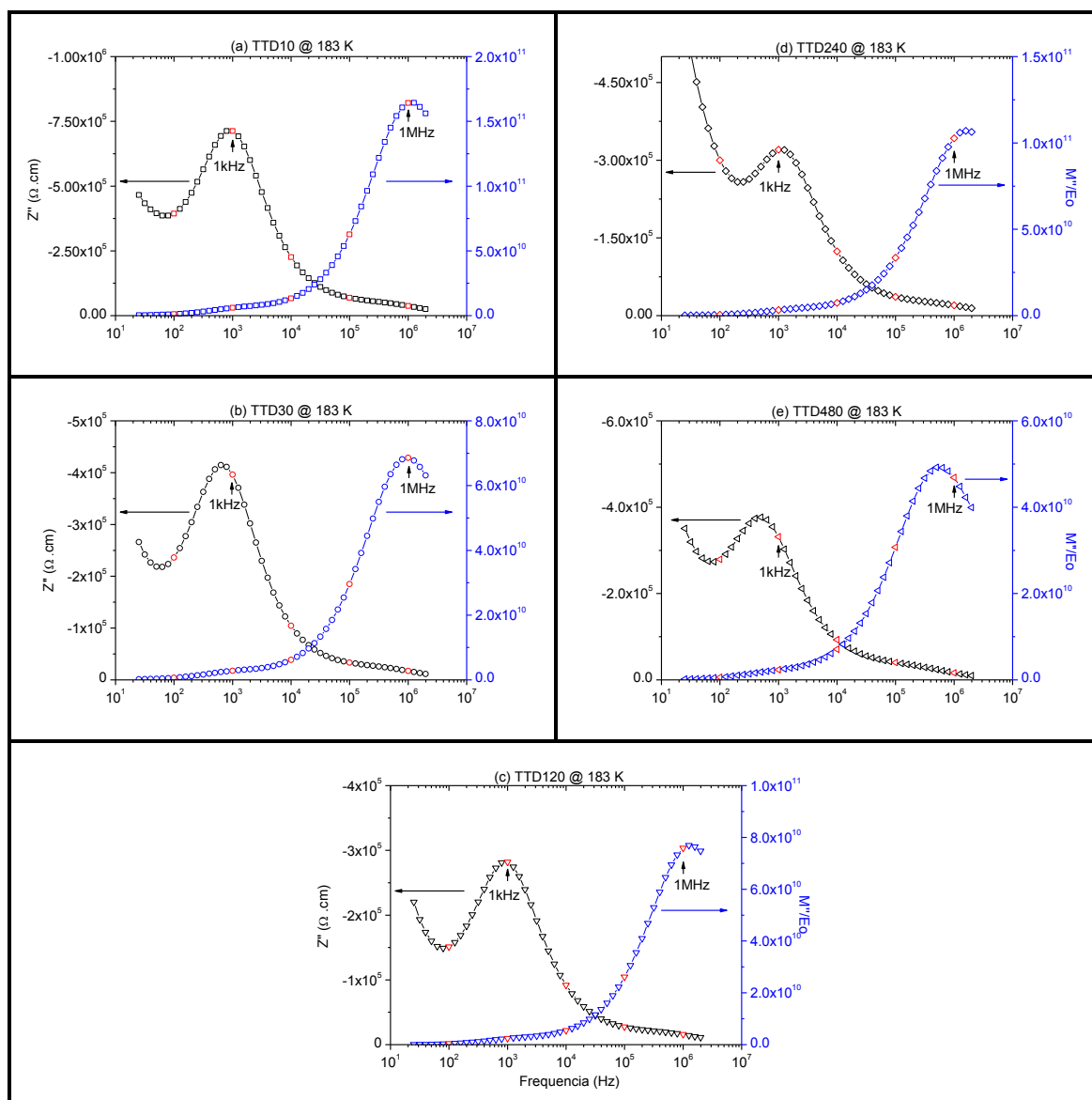


Figura 4.21 Diagramas espectroscópicos, Z'' e M'' em função da frequência, de vitrocerâmicas LTP' nucleadas em $606 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_g - 10 \text{ }^\circ\text{C}$) durante (a) 10, (b) 30, (c) 120, (d) 240 e (e) 480 minutos, seguidos de crescimento em $900 \text{ }^\circ\text{C}/20 \text{ min}$.

A Tabela 4.11 apresenta os dados extraídos usando os diagramas espectroscópicos para as vitrocerâmicas obtidas por tratamentos térmicos duplos.

Tabela 4.11 Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão, contorno de grão e total das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico duplo utilizando os diagramas espectroscópicos. O erro matemático também é mostrado.

Amostra	$E_{a,g}$	$E_{a,gb}$	log		$\sigma_{25^\circ\text{C},g}$	$\sigma_{25^\circ\text{C},gb}$
			$\sigma_{0,g}$	$\sigma_{0,gb}$		
	$\pm 0,004$ (eV)	$\pm 0,025$ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)		$\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$		
TTD10	0,185	0,265	0,938	1,782	6,4E-3	2,0E-3
TTD30	0,205	0,279	1,529	2,070	1,1E-2	2,3E-3
TTD60 *	-	-	-	-	-	-
TTD120	0,190	0,266	1,348	2,074	1,4E-2	3,8E-3
TTD240	0,230	0,295	2,061	2,309	1,5E-2	2,1E-3
TTD480	0,230	0,289	1,769	2,033	7,6E-3	1,4E-3

* amostra não medida por esse formalismo.

Na **Tabela 4.11** pode ser observado que a energia de ativação do grão não muda muito com o tempo de nucleação e são um pouco menores quando comparadas com as calculadas usando o formalismo da impedância, fato que, como já mencionado, ainda não pôde ser explicado. A mesma situação acontece para a energia de ativação do contorno de grão. Quanto à condutividade à temperatura ambiente pode ser visto que no caso do grão permanece quase constante, ao redor de $1,0\text{E-}2 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, e no caso do contorno de grão tende a diminuir com o tempo de nucleação a partir de 120 min de nucleação.

4.1.5.3.2 Cálculo da espessura do contorno de grão

Na **Tabela 4.12** apresenta-se o tamanho de cristalito calculado por difração de raios X, a razão da capacitância do grão/contorno de grão, e a espessura e fração volumétrica de contornos de grão derivados do BLM. Observe-se que, dentro do erro, o tamanho de cristalito é igual e independente do tempo de nucleação. Lembramos, mais uma vez, que o tamanho de

cristalito é menor ou igual que o tamanho de grão observado por microscopia eletrônica, como será visto na [seção 4.1.6](#). Esse resultado faz sentido, pois o tratamento térmico de crescimento é o mesmo em todas as amostras, 900 °C/20min, e o tratamento térmico de nucleação somente controla o número de núcleos na matriz vítrea, que pode alterar o tamanho final do grão, mas não necessariamente o tamanho do cristalito. O cristalito, detectado por raios X, pode ser uma subestrutura dentro do grão.

A espessura dos contornos de grão também se mostrou independente do tempo de nucleação, no entanto a fração volumétrica dos mesmos aumenta com o tempo de nucleação desde TTD10 até TTD120. Esse comportamento era esperado, pois como explicado no parágrafo anterior, quanto maior o tempo de nucleação, menor o tamanho médio do grão e, conseqüentemente, maior o número de contornos de grão na amostra.

Tabela 4.12 Valores de tamanho de cristalito (cs), razão das capacitâncias do grão/contorno de grão (C_g/C_{gb}), espessura do contorno de grão (d) e fração volumétrica de contornos de grão (X_{gb}) determinados usando o BLM.

<i>Amostra</i>	<i>cs (nm)</i>	C_g/C_{gb}	<i>d (nm)</i>	X_{gb} (%)
TTD10	111 ± 1	0,023	2,6	4,2
TTD30	109 ± 2	0,026	2,8	5,8
TTD60 *	114 ± 2	-	-	-
TTD120	111 ± 3	0,023	2,6	6,2
TTD240	113 ± 3	0,021	2,2	4,1
TTD480	110 ± 2	0,023	1,9	5,1

* amostra não medida por esse formalismo.

Posteriormente os dados de condutividade do contorno de grão foram corrigidos usando o cálculo da fração volumétrica de contornos de grão, equação derivada do BLM, [Equação 2.5](#). A [Figura 4.22](#) mostra a condutividade do contorno de grão sem correção (normal) e corrigida pelo BLM.

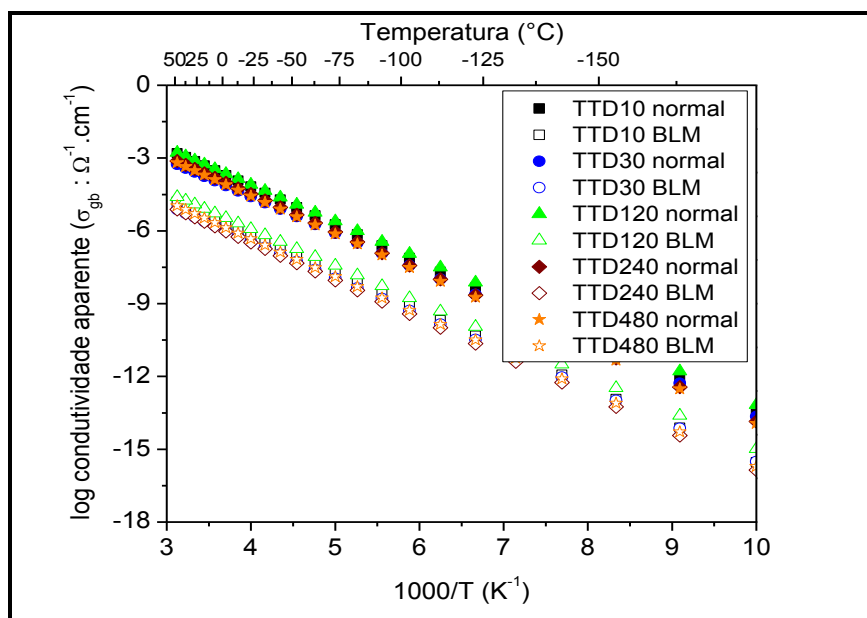


Figura 4.22 Logaritmo da condutividade aparente do contorno de grão em função do inverso da temperatura. Símbolos fechados correspondem à condutividade sem nenhuma correção, símbolos abertos à condutividade corrigida pelo BLM.

Da Figura 4.22 pode ser visto que a condutividade do contorno de grão, à temperatura ambiente, corrigida é $\sim 1,5$ ordens de grandeza menor daquela sem correção.

4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura

4.1.6.1 Caracterização microestrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples

A caracterização microestrutural, como já reportado por Narváez-Semanate [11,40], mostrou a obtenção de vitrocerâmicas com diferentes microestruturas. Dependendo da temperatura de tratamento térmico podemos apreciar, basicamente, três aspectos nas microestruturas. As vitrocerâmicas tratadas termicamente em 700 °C/20 min mostraram uma microestrutura pouco uniforme, com alguma porosidade, de grãos pouco definidos, de baixa interconectividade e de tamanho médio aproximado de ~ 100 nm, Figura 4.23 (a). A porosidade pode ser devida à diferenças de densidade entre os cristais e

a matriz vítrea. As vitrocerâmicas obtidas em 800 e 900 °C/20 min mostraram uma microestrutura com distribuição bimodal de grãos, onde pode ser apreciado que grãos pequenos encontram-se ao redor de grãos maiores. O tamanho médio de grão nestas vitrocerâmicas é de ~120 e ~170 nm, respectivamente. Por último, a vitrocerâmica obtida em 1000 °C/20 min mostrou uma microestrutura mais uniforme, de grãos visivelmente maiores, sendo esses da ordem de ~400 nm, e que mostram um melhor contato entre eles. O contato íntimo entre grãos pode favorecer a mobilidade dos íons Li^+ nos contornos de grão, favorecendo a condutividade total [16]. Como foi mostrado por difração de raios X, esses grãos apresentam a fase condutora de tipo NASICON. Os tamanhos médios de grão medidos por MEV são um pouco maiores do que os tamanhos de cristalito encontrados por medidas de raios X, o que confirma que os cristalitos são subestruturas dentro do grão.

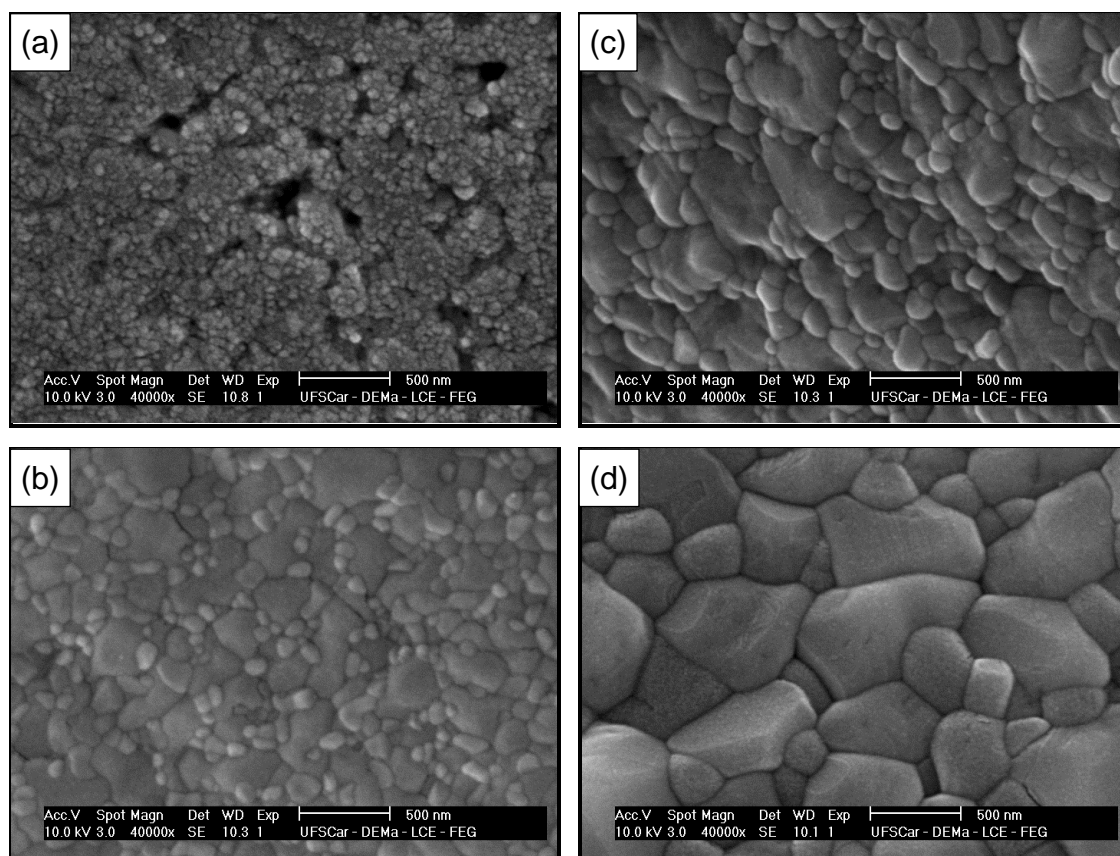


Figura 4.23 Micrografias de MEV da superfície fraturada de vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico simples em (a) 700, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000

°C/20 min. Não foi realizado nenhum processo de ataque superficial nas amostras.

A [Figura 4.24](#) mostra, com maior clareza, a evolução do tamanho médio de grão com a temperatura de tratamento térmico. Fica claro que o tamanho médio de grão cresce com a temperatura de tratamento térmico, pois a temperaturas maiores os processos difusionais são favorecidos.

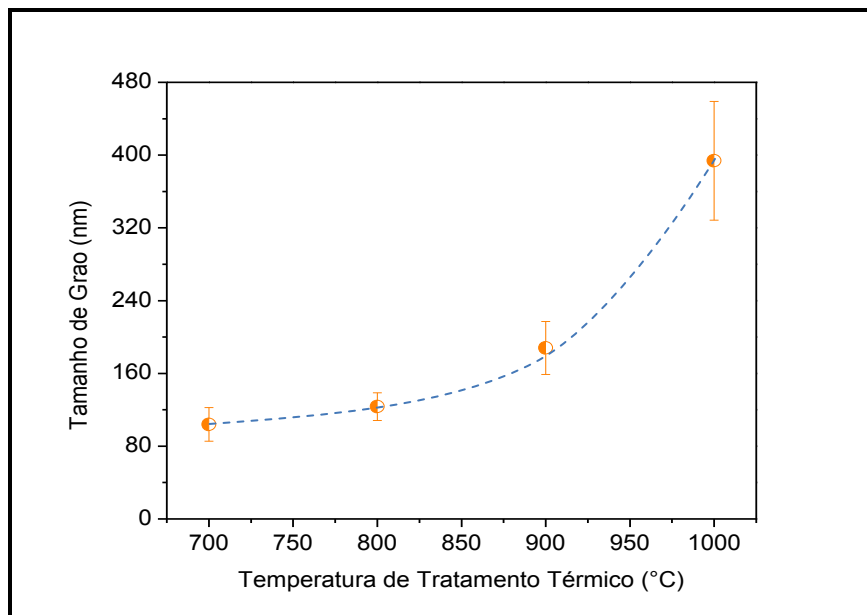


Figura 4.24 Tamanho médio de grão medido por MEV em função da temperatura de tratamento térmico de vitrocerâmicas de composição $\text{Li}_{1,20}\text{Al}_{0,61}\text{Ti}_{1,63}(\text{PO}_4)_{2,87}$ obtidas após tratamento térmico simples. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.

4.1.6.2 Caracterização microestrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos

Essas vitrocerâmicas apresentaram uma faixa mais estreita de tamanho médio de grão quando comparadas com aquelas obtidas após tratamento térmico simples [11,40]. Nota-se também uma distribuição bimodal no tamanho de grão, porém menos acentuada do que no caso das vitrocerâmicas obtidas por tratamento térmico simples. A microestrutura de todas as vitrocerâmicas é

bastante uniforme. Não foi observada porosidade nas condições de uso do microscópio. Também pode ser dito que o contato entre grãos é bastante acentuado. A partir das micrografias é difícil ver se o tratamento térmico duplo foi ou não efetivo para controlar a microestrutura, *i.e.*, obter vitrocerâmicas com diferente tamanho de grão ao se variar o tempo de nucleação.

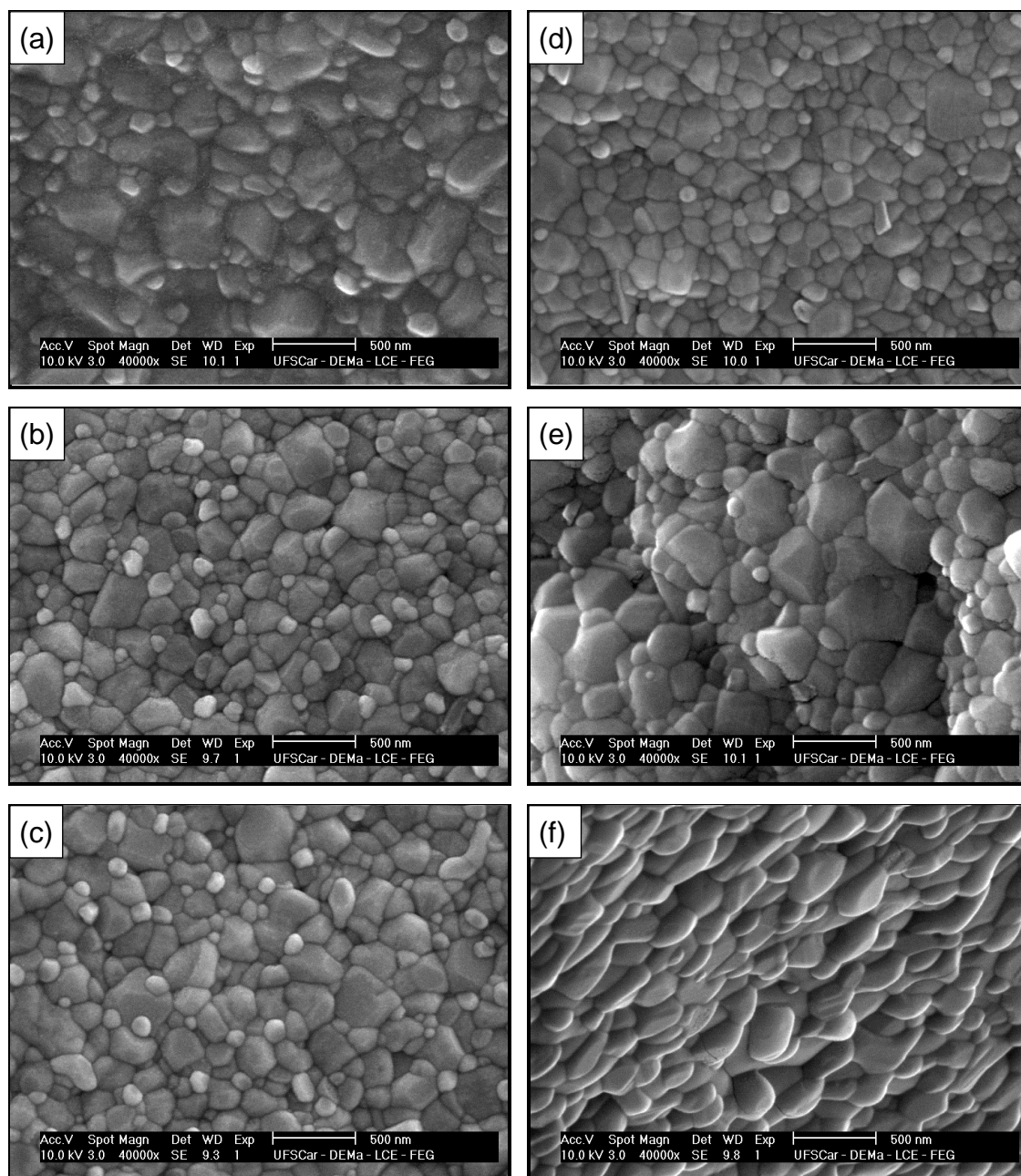
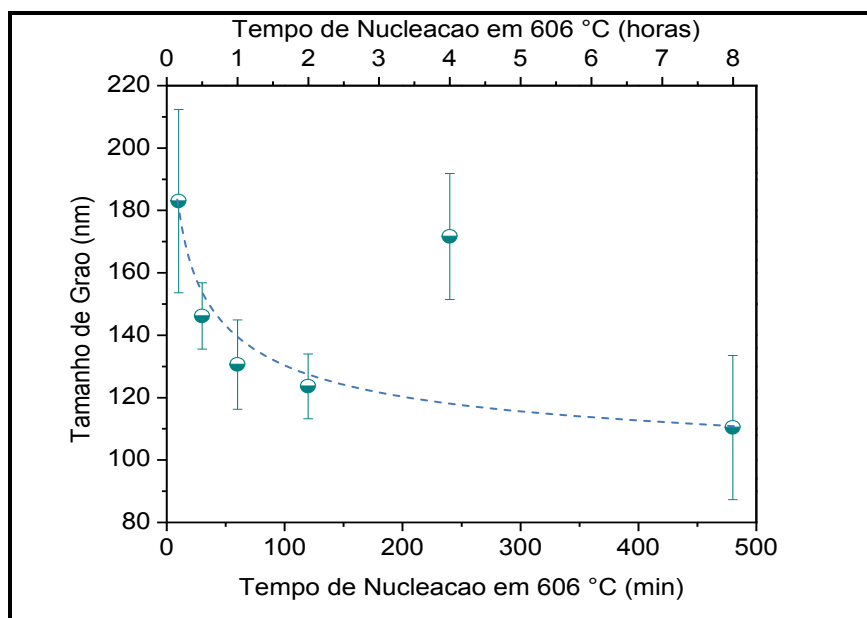


Figura 4.25 Micrografias de MEV da superfície fraturada de vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico duplo, nucleação em 606 °C ($T_g - 10$ °C) durante (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 min, seguido de

crescimento em 900 °C/20 min. Nenhum ataque superficial foi realizado nas amostras.

No entanto, a [Figura 4.26](#) mostra que o tamanho médio de grão variou em uma faixa estreita com o tempo de nucleação, entre ~100 e ~200 nm. Nesse caso também se encontrou que o tamanho médio de grão é maior ou igual ao tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer. Em algumas amostras a barra de erro chega a ser grande, ± 20 nm, devido à dificuldade de processar algumas das imagens por causa da sua resolução. O tamanho médio de grão da vitrocerâmicas TTD240 saiu do comportamento geral, no entanto, como foi visto na [Figura 4.20](#), o seu comportamento elétrico está dentro do esperado, *i.e.*, segue a tendência quando colocado na curva de condutividade elétrica em função do tempo de nucleação.



[Figura 4.26](#) Tamanho médio de grão em função do tempo de nucleação em 606 °C ($T_g - 10$ °C) de vitrocerâmicas de composição $\text{Li}_{1,20}\text{Al}_{0,61}\text{Ti}_{1,63}(\text{PO}_4)_{2,87}$ obtidas após tratamento térmico duplo. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.

Resumo dos resultados obtidos com a vitrocerâmica LATP'

Os estudos de calorimetria permitiram concluir que o vidro apresenta nucleação homogênea no volume, fator importante que indica a possibilidade de controle microestrutural do material por tratamento térmico duplo.

Foi detectada fase vítrea residual por refinamento Rietveld nas amostras TTS8 e TTS10, 12,3 e 2,6 %, respectivamente. Portanto, pode se dizer que a fase vítrea residual diminui com a temperatura de tratamento térmico. No melhor do nosso entendimento é a primeira vez que se estima esse parâmetro. A presença de fase vítrea residual nas vitrocerâmicas obtidas por TTD, embora não tenha sido determinada, não é descartada.

Quanto ao comportamento elétrico tem-se: a condutividade elétrica total, σ_{ov} das vitrocerâmicas obtidas por TTS aumentou com a temperatura de tratamento térmico, enquanto nas amostras obtidas por TTD diminui com o tempo de nucleação a partir da amostra TTD120. As energias de ativação para migração do Li^+ no grão e contorno de grão, quando calculados por dados extraídos dos gráficos espectroscópicos, foram similares nos TTS. Porém, quando se trata os dados nos diagramas de impedância, encontrou-se que a energia de ativação do grão diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Nas amostras obtidas por tratamento térmico duplo observou-se o mesmo comportamento das amostras obtidas por TTS o que sugere que a condutividade entre grãos se vê afetada pelo contato imperfeito entre os mesmos. Em qualquer caso, é a resistência do contorno de grão quem governa a condutividade total das vitrocerâmicas.

Comparando a condutividade da amostra TTS9 com aquelas das amostras TTD (tratamento térmico final em 900 °C/20min), pode se concluir que o TTD tem um efeito benéfico sobre a condutividade, pois esta é maior nas amostras com TTD. Além disso observou-se que as densidades obtidas nas amostras TTD (tratamento térmico final em 900 °C/20min) foram maiores do que as obtidas para TTS9.

Foram estimados a espessura (d) e fração volumétrica (X_{gb}) dos contornos de grão nas vitrocerâmicas, para o qual se considerou que essa fase vítrea residual faz parte dos contornos de grão. No caso das vitrocerâmicas obtidas por TTS, tanto d quanto X_{gb} diminuem com a temperatura de tratamento térmico. No caso das amostras obtidas por TTD, d mostrou-se virtualmente constante enquanto X_{gb} variou pouco com o tempo de nucleação.

Mostrou-se também, por refinamento Rietveld, no caso das amostras obtidas por TTS, que com a temperatura de tratamento térmico o volume da célula unitária diminui, pois mais alumínio é introduzido na célula, conseqüentemente têm-se mais íons lítio que contribuem na condutividade. Esta seria a principal causa do acentuado aumento da condutividade com a temperatura de tratamento térmico.

4.2 Composição $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)

4.2.1 Análise química

A composição química do vidro foi caracterizada por espectrometria de emissão óptica. Os resultados, em porcentagem em peso e molar, encontram-se resumidos na [Tabela 4.13](#). Pode ser observado que o vidro apresenta um aumento na quantidade de alumina proveniente, provavelmente, do ataque químico ao cadinho utilizado, embora essa corrosão não tenha sido observada a olho nu. Existe uma perda por evaporação de Li_2O , não significativa e de P_2O_5 um pouco maior.

Tabela 4.13 Resultados da análise química do vidro LAGP.

<i>Constituintes</i>	<i>Valor nominal esperado</i>		<i>Valor experimental</i>	
	<i>% em peso</i>	<i>% em mol</i>	<i>% em peso</i>	<i>% em mol</i>
Li_2O	5,36	18,75	5,25	18,05
Al_2O_3	6,10	6,25	8,25	8,31
GeO_2	37,56	37,50	42,75	41,98
P_2O_5^*	50,97	37,50	43,75*	31,66

* Valor calculado por diferença.

Com os resultados obtidos desta análise a composição do vidro foi recalculada, sendo esta $\text{Li}_{1,47}\text{Al}_{0,68}\text{Ge}_{1,71}(\text{PO}_4)_{2,58}$. Daqui para frente, chamaremos esta composição de LAGP'.

4.2.2 Calorimetria diferencial de varredura

A [Figura 4.27](#) apresenta os termogramas coletados usando diferentes taxas de aquecimento, α , quais sejam 3, 5, 8, 10, 12, 15 e 20 K/min. Assim como o observado para a composição LATP, os termogramas deste vidro também mostraram três eventos térmicos. A temperatura de transição vítrea, $T_g = 505$ °C, (ver inset superior), a temperatura de cristalização do vidro, $T_x = 646$ °C, e a temperatura de fusão, $T_m = 1120$ °C, (ver inset inferior). Observou-se um aumento da temperatura de transição vítrea de 490 até 500 °C quando a

taxa de aquecimento aumentou de 3 até 5 K/min. Entre 5 e 20 K/min a T_g continua aumentando, porém menos acentuadamente. O aumento em T_g com a taxa de aquecimento é um resultado esperado. O pico de cristalização apresentou o mesmo comportamento que no caso do vidro LATP, *i.e.*, a T_x vai se deslocando para temperaturas maiores conforme a taxa vai aumentando.

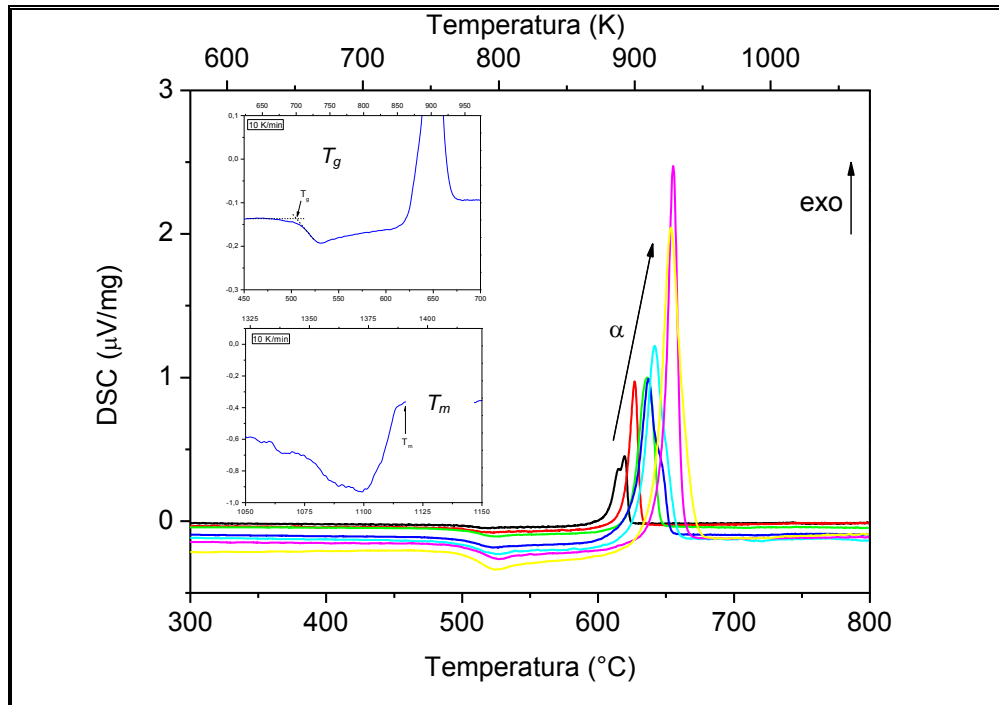


Figura 4.27 Termogramas obtidos utilizando diferentes taxas de aquecimento ($\alpha = 3, 5, 8, 10, 12, 15$ e 20 K/min) para o vidro de composição LAGP'. O inset superior mostra a T_g enquanto o inset inferior mostra o evento de fusão, T_m , medidos a 10 K/min.

A partir das temperaturas características obtidas dos termogramas foram também calculados os parâmetros de estabilidade térmica do vidro frente à cristalização, que se encontram resumidos na [Tabela 4.14](#). Esses resultados sugerem que a composição apresenta maior habilidade para vitrificar ou maior estabilidade frente à cristalização, quando comparado com o vidro LATP, pois $T_x - T_g = 141$ K, e $K_{gl} = 0,30$ (para o LATP, $T_x - T_g = 47$ K e $K_{gl} = 0,08$). Essa maior estabilidade frente à cristalização foi também verificada experimentalmente, já que foi possível obter placas de vidro mais espessas.

Por último é importante também mencionar que este vidro apresenta nucleação homogênea no volume, pois $T_{gr} \leq 0,6$.

Esta composição, de maior estabilidade térmica frente à cristalização, possui, assim como o LATP, interesse tecnológico devido às suas propriedades elétricas e potencial aplicação como eletrólito sólido em baterias de íon lítio. Por esse motivo, foi realizado um estudo para a determinação de alguns parâmetros cinéticos de cristalização do vidro LAGP, resultados publicados na revista Materials Research [65], ver Apêndice A.

Tabela 4.14 Temperaturas características medidas a 10 K/min e parâmetros de estabilidade térmica frente à cristalização do vidro de composição LAGP'.

<i>Temperaturas características</i>			<i>Parâmetros de estabilidade</i>		
T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	$T_x - T_g$ (K)	K_{gl}	T_{gr}
778	919	1393	141	0,30	0,56

A [Figura 4.28](#), compara as temperaturas T_g e T_x do vidro em estudo com as encontradas por outros autores para uma composição igual ou muito próxima da estudada neste trabalho. Pode ser visto que a T_g do vidro é menor do que a encontrada pelos outros autores, no entanto a T_x é muito similar. Essas diferenças podem ser devidas a pequenas variações de composição. É interessante notar que a diferença entre T_x e T_g (141 K) do vidro obtido no presente trabalho é maior que aquela obtida pelos outros autores (~90 K). [Fu \[16\]](#) também mostrou que a estabilidade térmica do vidro aumenta com a substituição de Ge^{4+} por Al^{3+} .

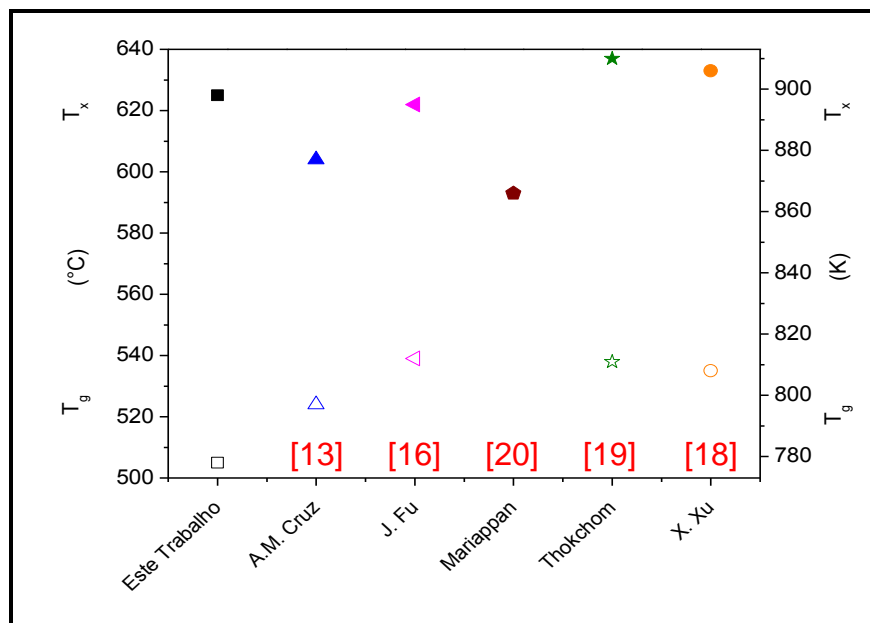


Figura 4.28 Temperaturas de transição vítrea e de cristalização obtidas por diferentes autores a 10 K/min [13,16,18–20]. Símbolos abertos correspondem ao T_g , enquanto os símbolos fechados à T_x .

4.2.3 Difração de raios X

4.2.3.1 Vidro precursor

A natureza amorfa deste vidro também foi conferida por esta técnica de caracterização. A **Figura 4.29** mostra o difratograma de raios X característico do vidro precursor. Um halo amorfo entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ é visível neste difratograma. Mariappan *et al.* [20] mostraram também o difratograma do pó amorfo LAGP adquirido da companhia Hosokawa Micron Corporation. No entanto, é possível ver naquele difratograma alguns picos de difração indicando que já existe material cristalizado, contrário ao nosso material que não mostra evidências de cristalização.

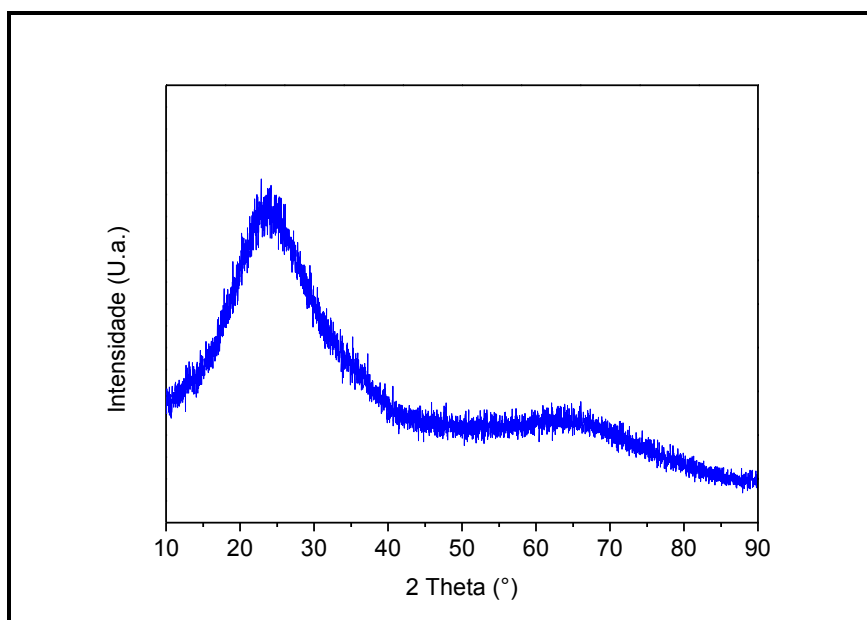


Figura 4.29 Difratoograma de raios X da amostra vítrea em pó de composição LAGP'.

4.2.3.2 Caracterização estrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples

A Figura 4.30 mostra os padrões de difração, coletados à temperatura ambiente, de vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico simples nas temperaturas indicadas durante 20 minutos. Os picos de difração correspondem à fase cristalina majoritária, com estrutura tipo NASICON e grupo espacial R-3C, e foram observados quando as amostras vítreas foram tratadas termicamente entre 675 e 850 °C. A indexação da fase tipo NASICON ($\text{LiGe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$) correspondeu à ficha JCPDS 80-1924 [66]. Thokchom [19] e Xu et al. [67] também indexaram a fase mencionada, mas também GeO_2 , AlPO_4 e Li_2O como fases secundárias. Na Figura 4.30 pode ser visto também que a temperatura de tratamento térmico favorece o desenvolvimento das fases secundárias mencionadas, pois os picos correspondentes àquelas fases vão ficando cada vez mais intensos, exceto o Li_2O . Nas temperaturas mais baixas essas segundas fases não são tão evidentes.

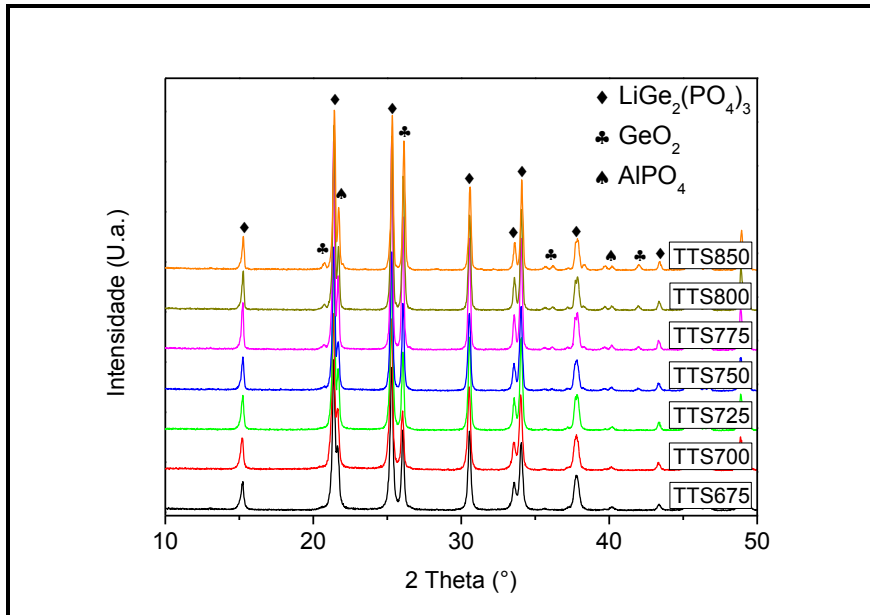


Figura 4.30 Difratomogramas de raios X de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas nas temperaturas indicadas durante 20 minutos.

Foi realizado também o cálculo do tamanho médio de cristalito a partir dos difratogramas de raios X, utilizando a equação de Scherrer [44], conforme Equação 3.3 do capítulo de materiais e métodos. A Figura 4.31 apresenta os resultados obtidos com uma porcentagem de erro de 3% [68].

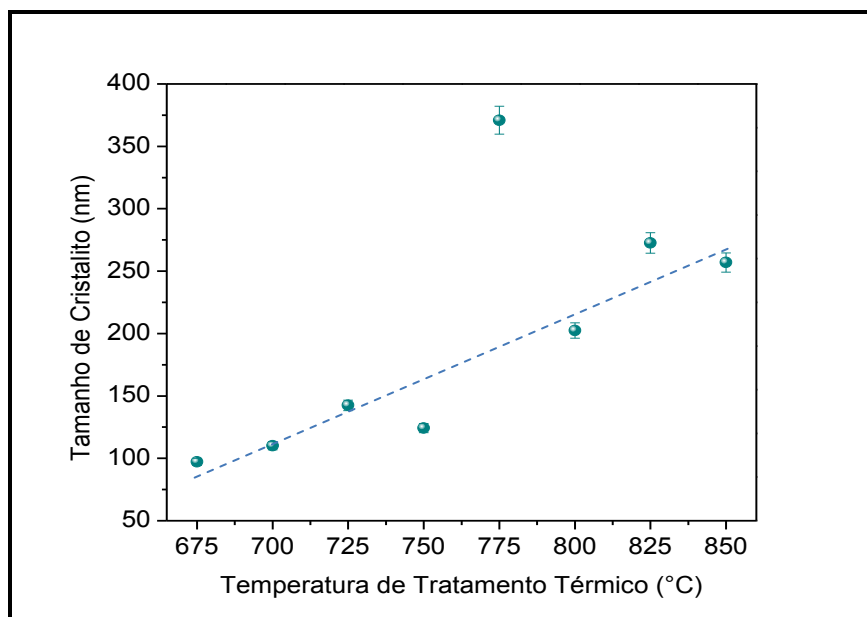


Figura 4.31 Tamanho médio de cristalito em função da temperatura de tratamento térmico correspondente às vitrocerâmicas obtidas após tratamento

térmico simples. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.

Os tamanhos de cristalito calculados oscilam entre ~90 e ~370 nm e mostram uma tendência clara a crescerem com o aumento da temperatura de tratamento térmico na faixa de temperatura estudada. Esses resultados mostram cristalitos relativamente maiores do que aqueles reportados por Mariappan *et al.* [20], que obtiveram valores entre 30 e 194 nm.

4.2.3.3 Caracterização estrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos

A Figura 4.32 apresenta os difratogramas de raios X característicos das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico duplo, nucleação em 520 °C ($T_g + 10$ °C) durante 10 a 240 min, e crescimento em 675 °C por 20 min. Não existem grandes diferenças entre os difratogramas mostrados, pelo menos não são apreciáveis a olho nu, porém quando comparados com aqueles mostrados pelas vitrocerâmicas obtidas por tratamento térmico simples (Figura 4.30), a grande diferença é que não existe a fase secundária AlPO_4 , somente o GeO_2 cujo pico (~26°) é bem menos intenso que no caso das amostras obtidas por tratamento térmico simples. Não foram observados traços de Li_2O nem de AlPO_4 como reportado por Thokchom *et al.* [19] que consideraram que as duas fases estão concentradas nos contornos de grão. Por outro lado, Fu [16] obteve o $\text{LiGe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ como única fase precipitada pela mesma rota de síntese empregada neste trabalho, utilizando tratamentos térmicos simples acima de T_g por 12 h.

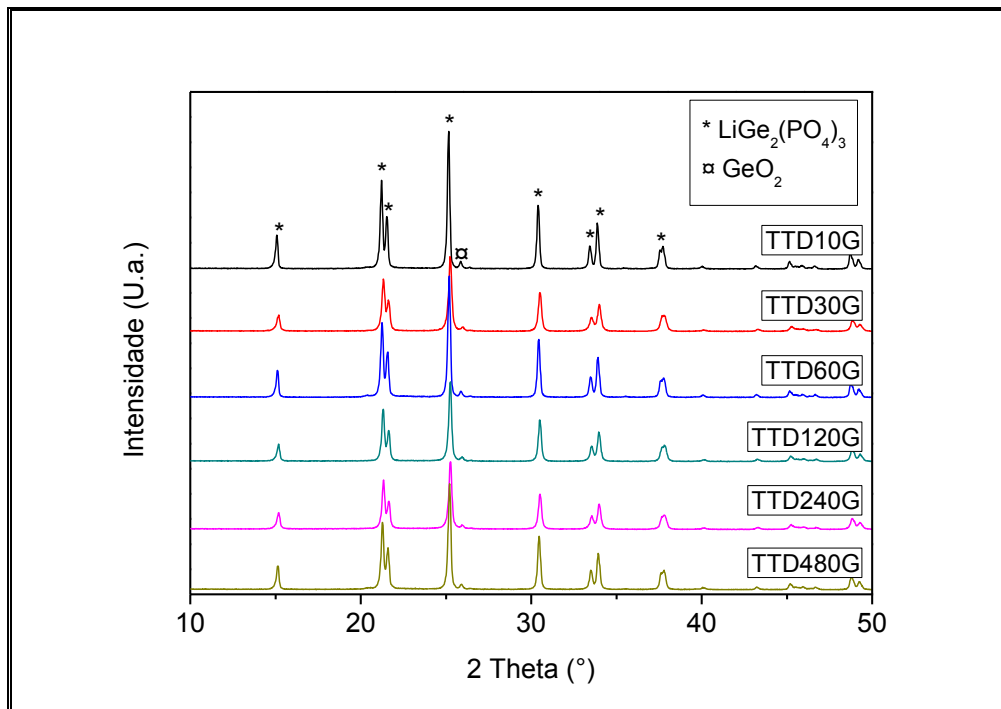


Figura 4.32 Difratoogramas de raios X de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas após tratamento térmico duplo, nucleação em 520 °C ($T_g + 10$ °C) durante os tempos mostrados (em min) e crescimento em 675 °C/20min.

O tamanho de cristalito também foi calculado usando a equação de Scherrer e os resultados mostrados na [Figura 4.33](#). Os valores calculados (entre 80 e 400 nm) são semelhantes aos valores reportados por Mariappan *et al.* [20], que obtiveram um tamanho de cristalito de 76 nm para uma vitrocerâmica sinterizada (tratamento térmico simples) a 700 °C.

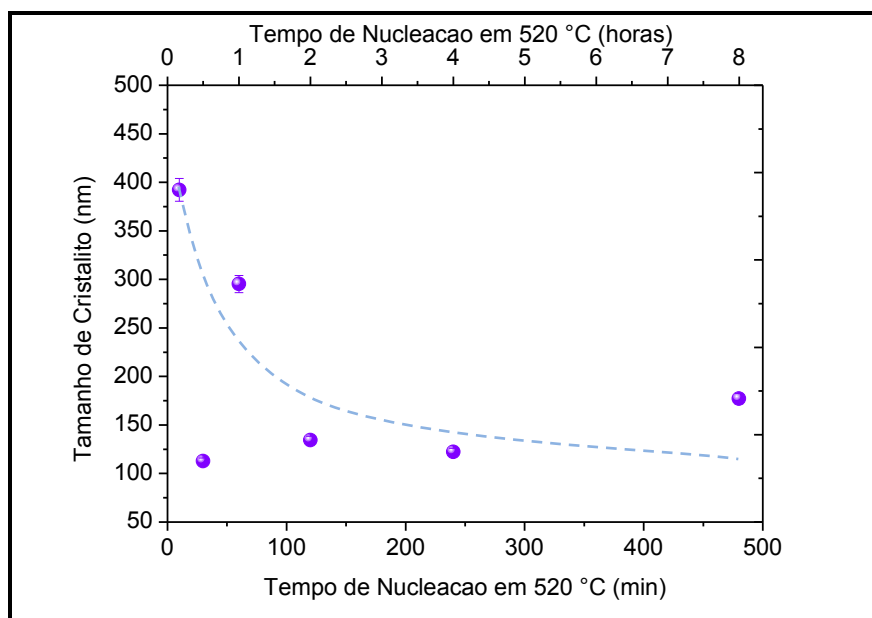


Figura 4.33 Tamanho de cristalito em função do tempo de nucleação em 520 °C. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.

4.2.4 Densidade

4.2.4.1 Densidade das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples

A densidade das vitrocerâmicas foi medida e comparada com a densidade teórica do cristal $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($3,56 \text{ g/cm}^3$ [66]) (não foram encontradas referências à densidade do cristal com alumínio, *i.e.*, o LAGP). Na [Tabela 4.15](#) encontram-se resumidos os resultados, e pode ser visto que estas vitrocerâmicas apresentaram uma densidade ao redor de 82% da densidade teórica. Estas densidades relativas são claramente menores do que as das vitrocerâmicas que contem titânio (LATP), mas é evidente que estas vitrocerâmicas apresentam grande porosidade, conforme será visto no [capítulo 4.2.6.1](#). No entanto essas densidades são similares com as reportadas por Mariappan *et al.* [20] para vitrocerâmicas sinterizadas na faixa de 600 a 800 °C.

Tabela 4.15 Densidade de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas após tratamento térmicos simples. ρ_m é a densidade média, σ_p seu desvio padrão, e $\rho_{r.exp}$ a densidade relativa.

Amostra	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	ρ_6	ρ_7	ρ_m	σ_p	$\rho_{r.exp}$
	$g/cm^3 (\pm 0,005)^{**}$									% ($\pm 0,2\%$) [*]
TTS675	3,124	3,039	3,106	3,073	3,023	3,073	3,023	3,063	0,04	86,0
TTS700	3,051	3,011	2,934	2,991	2,991	2,934	2,934	2,972	0,04	83,5
TTS725	2,900	2,715	2,836	2,836	2,836	2,878	2,552	2,820	0,11	79,2
TTS750	2,973	2,955	2,973	2,920	2,920	2,920	2,819	2,938	0,05	82,5
TTS775	3,133	3,109	3,056	2,991	2,991	3,109	2,902	3,051	0,08	85,7
TTS800	2,931	2,874	2,854	2,911	2,837	2,873	2,784	2,870	0,05	80,6
TTS850	2,991	2,861	2,861	2,945	2,861	2,783	2,783	2,862	0,07	80,4

* Indica o desvio padrão, ** indica a precisão do instrumento de medida.

A [Figura 4.34](#) mostra a variação da densidade em função da temperatura de tratamento térmico. Como tendência, pode-se afirmar que o aumento da temperatura de tratamento térmico desfavorece a densificação das vitrocerâmicas. Observando a [Figura 4.31](#) onde o tamanho de cristalito aumenta com a temperatura de tratamento térmico, a diminuição da densidade pode ser explicada, pois para um mesmo volume, cristais maiores levam a densidades menores, já que os poros entre cristais maiores são também maiores.

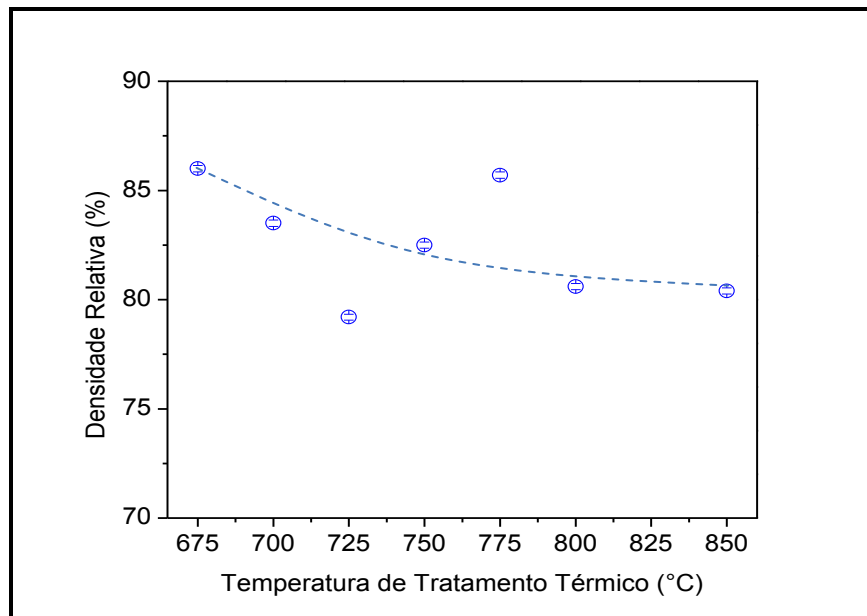


Figura 4.34 Densidade relativa em função da temperatura de tratamento térmico de vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.

Assim como para as vitrocerâmicas LATP, a densidade relativa experimental da composição LAGP ($\rho_{r.exp} = \rho_m/\rho_{th}$) calculada não tem a ver apenas com a porosidade, pois também pode existir fase vítrea residual e outras fases cristalinas minoritárias.

4.2.4.2 Densidade das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos

Na [Tabela 4.16](#) são mostradas as densidades das vitrocerâmicas obtidas por tratamentos térmicos duplos. Pode-se observar que, de modo geral, essas vitrocerâmicas apresentaram uma densidade maior do que as obtidas por tratamento térmico simples, ou seja, o tratamento térmico duplo de certa maneira favorece a densificação das vitrocerâmicas.

Tabela 4.16 Densidade de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas por tratamento térmicos duplos. ρ_m é a densidade média, σ_p seu desvio padrão, e $\rho_{r.exp}$ a densidade relativa.

Amostra	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	ρ_6	ρ_7	ρ_m	σ_p	$\rho_{r.exp}$
	$g/cm^3 (\pm 0,005)**$									$\% (\pm 0,2\%)*$
TTD10G	3,081	3,020	2,991	2,934	2,991	2,961	2,934	2,979	0,05	83,7
TTD30G	3,115	3,011	2,991	3,072	3,052	2,932	2,932	3,012	0,06	84,6
TTD60G	3,218	2,991	3,046	3,129	3,071	3,127	2,991	3,073	0,08	86,3
TTD120G	3,160	3,011	3,139	3,139	3,053	3,074	2,991	3,083	0,06	86,6
TTD240G	3,150	3,130	3,088	3,130	3,130	3,130	3,088	3,122	0,02	87,7
TTD480G	3,231	3,090	3,197	3,090	3,090	3,090	2,990	3,111	0,07	87,4

* Indica o desvio padrão, ** indica a precisão do instrumento de medida.

A [Figura 4.35](#) mostra de maneira mais clara a tendência da densidade em função do tempo de nucleação. O aumento do tempo de nucleação favorece a densificação das vitrocerâmicas até o tempo de 120 min, com posterior tendência à estabilização. É interessante notar que o tamanho de cristalito calculado por raios X ([Figura 4.33](#)) diminuiu até este mesmo tempo de nucleação, *i.e.*, 120 min. Essa diminuição da densidade pode estar também relacionada com o tamanho de grão medido por MEV, que, como será visto na [Figura 4.51](#), diminuiu com o tempo de nucleação, pois para um maior tempo de nucleação menor o tamanho dos cristais, o que pode levar a uma microestrutura mais compacta.

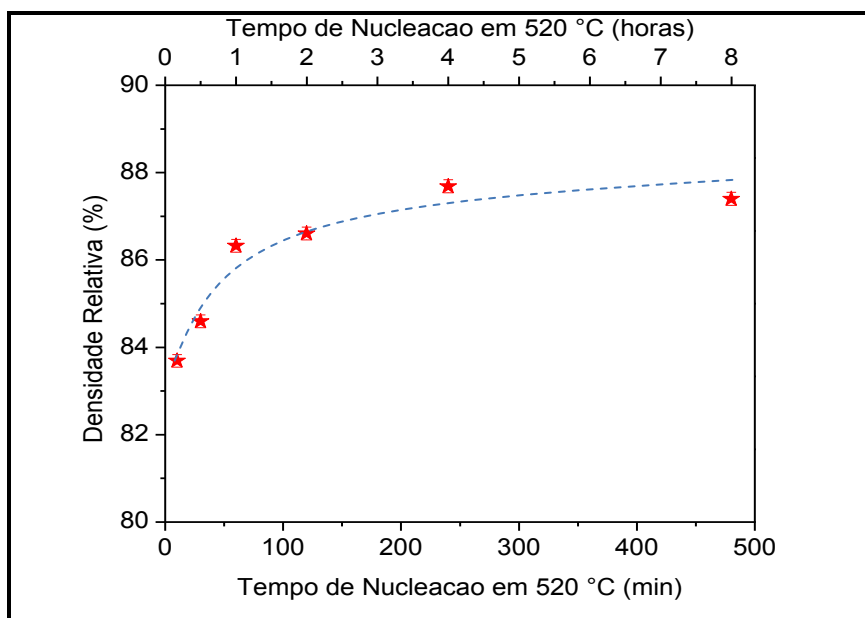


Figura 4.35 Densidade relativa em função do tempo de nucleação em 520 °C de vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. A linha azul é uma guia para os olhos.

Considera-se que a porosidade das amostras obtidas por TTS e TTD pode ser causada por diferenças na densidade dos cristais e da matriz vítrea.

4.2.5 Espectroscopia de impedância

4.2.5.1 Vidro precursor

A **Figura 4.36** apresenta o diagrama de Nyquist e os diagramas espectroscópicos característicos do vidro LAGP' em uma temperatura de 220 °C. Em alguns vidros, como nos silicatos de lítio, são encontradas frequentemente camadas superficiais (hidratada/carbonatada) [69] que se formam durante o resfriamento e que aparecem no diagrama de impedância como semicírculos pobremente resolvidos. Um vidro sem essa camada mostra somente um semicírculo, como aquele mostrado na **Figura 4.36** (a), cuja resistência e capacitância nessa temperatura são $2,8 \times 10^6 \Omega$ e $7,8 \times 10^{-12} \text{ F}$, respectivamente, e que corresponde à condução iônica do lítio através do

vidro. O valor da capacitância do vidro em estudo é similar àquela reportada por West *et al.* [46] para um vidro silicato de lítio ($4,0 \times 10^{-12}$ F). A representação espectroscópica, Figura 4.36 (b), também mostra somente um pico de Debye, correspondente à resposta elétrica do vidro. A frequência de relaxação dos dois picos é muito próxima, o que indica um comportamento de eletrólito sólido ideal.

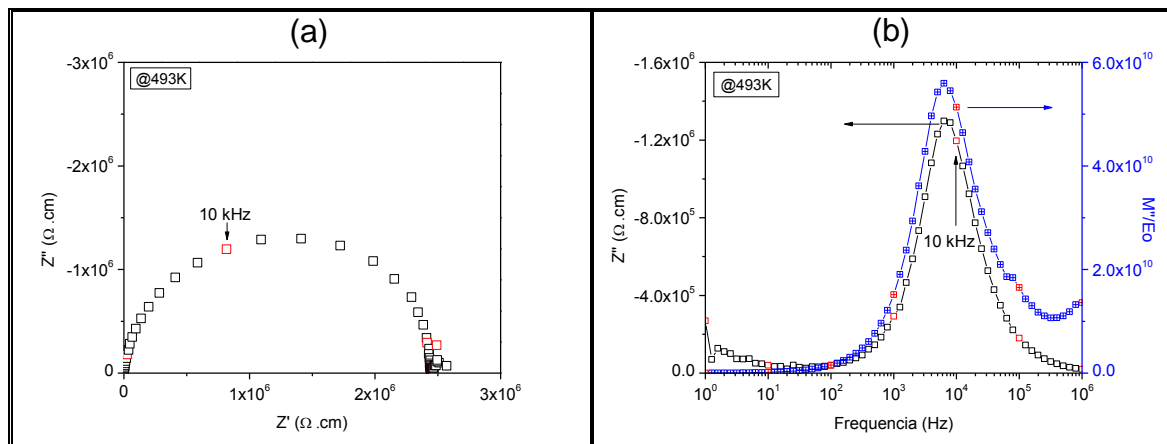


Figura 4.36 (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagramas espectroscópicos característicos do vidro de composição LAGP¹.

A dependência da condutividade com a temperatura tem um comportamento tipo Arrhenius e é mostrada na Figura 4.37. Pode ser visto que a dependência do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura é linear na faixa de temperatura estudada. O coeficiente de regressão linear foi de 0,999, a energia de ativação para migração dos íons de lítio foi de $0,757 \pm 0,001$ eV, o logaritmo do fator pré-exponencial e a condutividade à temperatura ambiente de $1,641 \pm 0,003$ e $6,9 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente. Ao se comparar a energia de ativação deste vidro com aquela obtida para o vidro LATP ($0,597 \pm 0,002$ eV) pode se apreciar que esta é maior. Como consequência, a condutividade à temperatura ambiente do vidro LAGP é menor do que a do vidro LATP, já que o fator pré-exponencial nos dois casos são semelhantes, $1,112 \pm 0,005 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para o LATP.

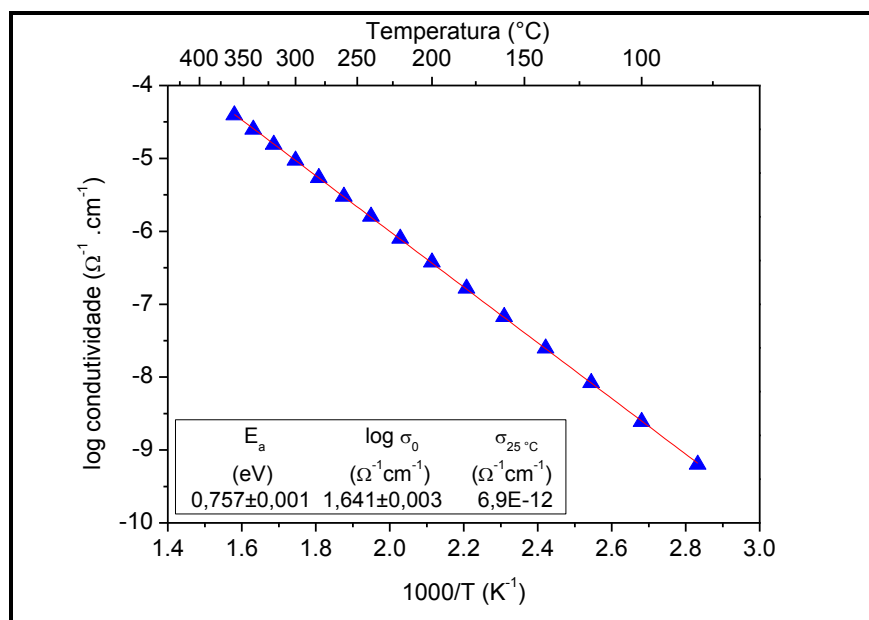


Figura 4.37 Dependência do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura para o vidro de composição LAGP'.

4.2.5.2 Caracterização elétrica das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples

A Figura 4.38 apresenta os diagramas de Nyquist coletados em -60°C (213 K) de vitrocerâmicas LAGP' obtidas após tratamentos térmicos simples em (a) 675, (b) 700, (c) 725, (d) 750, (e) 800 e (f) 850 $^\circ\text{C}$ durante 20 minutos. São visíveis três características nos diagramas de impedância: um semicírculo pequeno em alta frequência, um outro semicírculo maior em frequências intermediárias e uma reta em baixas frequências que correspondem à contribuição do grão, contorno de grão e bloqueio dos portadores de carga na interface amostra/eletrodo, respectivamente. Os diagramas da Figura 4.38 (a) e (f) mostram que a resistência do grão e do contorno de grão para amostras cristalizadas em 675 e 850 $^\circ\text{C}$ são comparáveis em magnitude. (Resistências semelhantes de grão e contorno de grão foram também reportadas por Mariappan *et al.* [20] para algumas temperaturas de sinterização). Porém, as amostras obtidas nas outras temperaturas de tratamento térmico mostram resistência do contorno de grão uma ordem de grandeza maior do que a

resistência do grão, isso significa que o contorno de grão é quem governa a condutividade total das vitrocerâmicas, fato observado por outros autores [13,16,33,70].

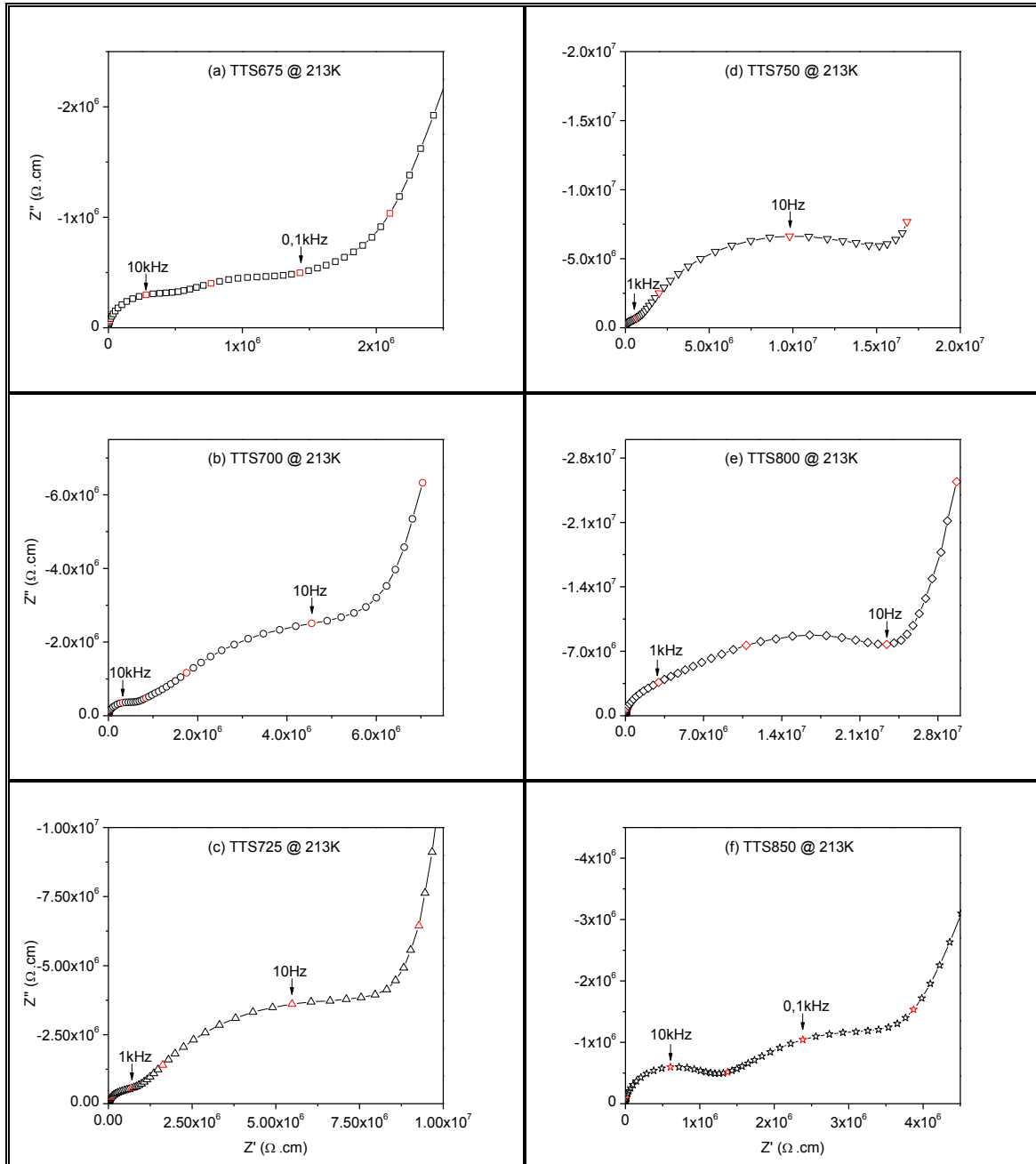


Figura 4.38 Diagramas de Nyquist coletados em $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (213 K) de vitrocerâmicas LAGP' obtidas após tratamentos térmicos simples em (a) 675, (b) 700, (c) 725, (d) 750, (e) 800 e (f) 850 $^{\circ}\text{C}$ durante 20 minutos.

Os diagramas de Nyquist foram ajustados utilizando o circuito equivalente mostrado no inset da [Figura 4.39](#).

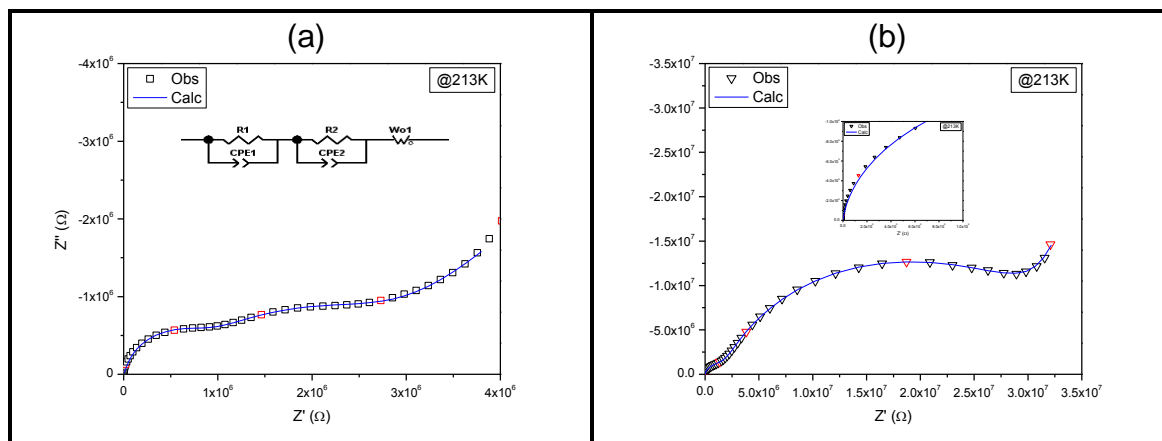


Figura 4.39 Exemplo de ajuste dos dados experimentais dos diagramas de impedância de vitrocerâmicas LAGP' obtidas em (a) 675 e (b) 750 °C/20min ao circuito equivalente mostrado no inset.

É claro que o circuito equivalente escolhido ajusta bem aos dados experimentais, pois a linha azul coincide com os pontos em quase toda a faixa de frequências analisada, ver [Figura 4.39](#) (a). No entanto, no caso da [Figura 4.39](#) (b), nota-se que os pontos experimentais estão um pouco deslocados da linha calculada, o que indica um ajuste não tão perfeito. Esse fato justifica o uso dos diagramas espectroscópicos. Vale a pena também anotar que o circuito equivalente utilizado é amplamente usado para explicar o comportamento elétrico de condutores iônicos. A condução iônica de longo alcance ocorre por saltos de íons de um sítio a outro. Esse processo de saltos pode ser utilizado para explicar a resistência elétrica da amostra. Uma alta resistência significaria que o processo de saltos ocorre pouco frequentemente [71]. Por sua vez, a capacitância pode representar a polarização da rede ou sua resposta ao campo elétrico aplicado [71]. Assim, a resposta elétrica da amostra pode ser representada por circuitos RCPE, como aquele mostrado no inset da [Figura 4.39](#) (a).

Com os dados extraídos dos ajustes foram construídos os gráficos de Arrhenius da [Figura 4.40](#).

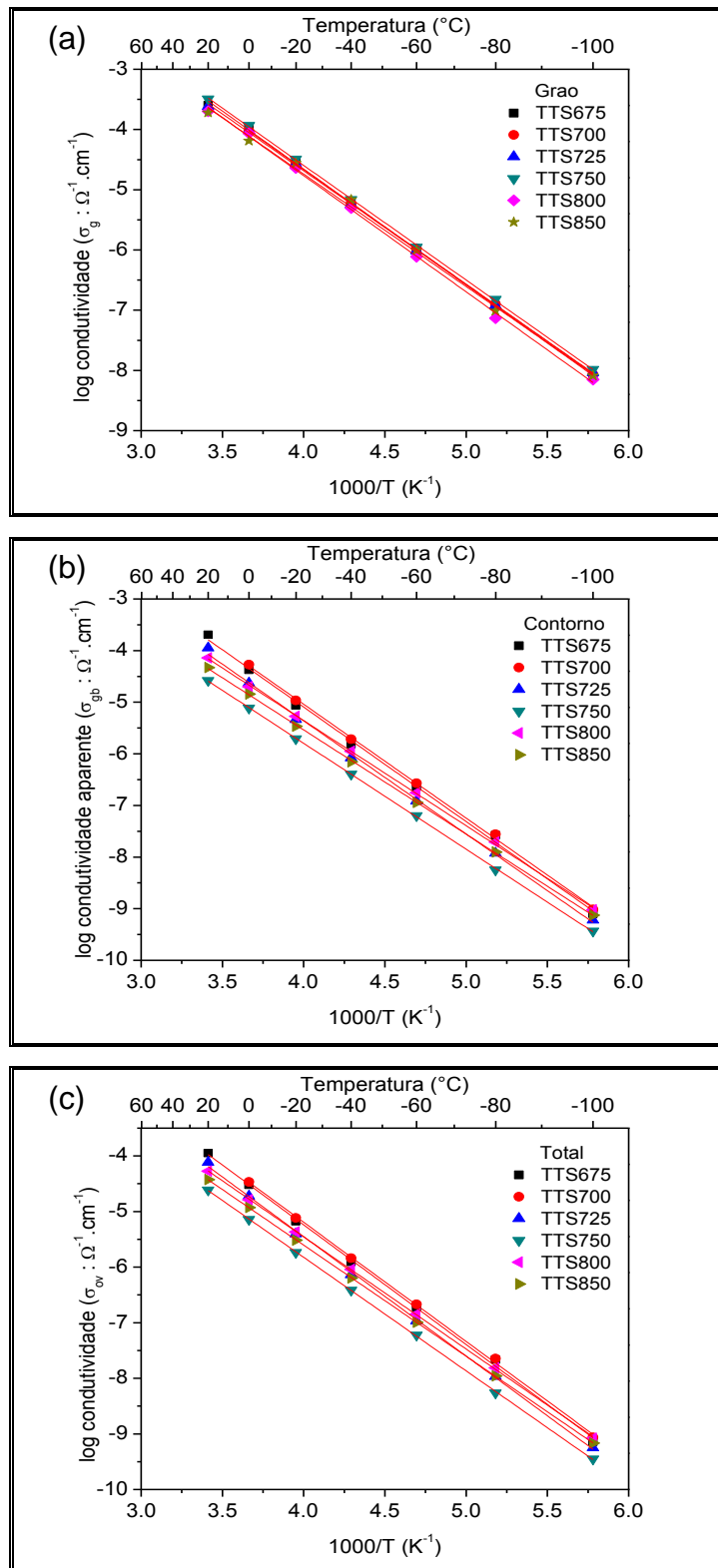
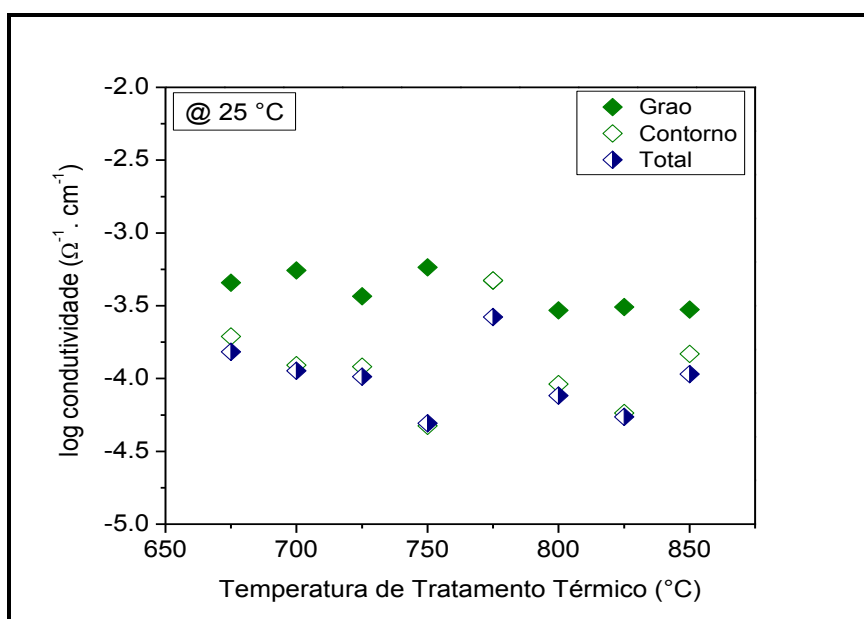


Figura 4.40 Logaritmo da condutividade do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total em função do inverso da temperatura de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas após tratamento térmico simples.

Os resultados apresentados na [Figura 4.40](#) mostram um comportamento linear na faixa de temperaturas estudada. A [Figura 4.40](#) (a) mostra que não existe grande diferença na condutividade do grão com a temperatura de tratamento térmico. Qualitativamente as inclinações das retas são similares consequentemente espera-se energias de ativação similares. Mariappan *et al.* [20] encontraram que a condutividade do grão e a sua energia de ativação é independente da temperatura de sinterização. Segundo este autor o volume da célula unitária depende fracamente da temperatura de obtenção das cerâmicas porém, o transporte iônico nos grãos não é influenciado significativamente por esse efeito [20]. Na [Figura 4.40](#) (b) observa-se que a condutividade do contorno de grão é influenciada pela temperatura de tratamento térmico das amostras e é aproximadamente uma ordem de grandeza menor do que a condutividade do grão. A [Figura 4.40](#) (c) mostra que a condutividade total é, basicamente, a mesma do contorno de grão. Este resultado é esperado, pois, como já foi dito, a condutividade total é dominada pelo contorno de grão. Na [Figura 4.41](#) pode ser visto o logaritmo da condutividade elétrica dessas vitrocerâmicas em função da temperatura de tratamento térmico.



[Figura 4.41](#) Condutividade do grão, contorno e total em função da temperatura de tratamento térmico vitrocerâmicas LAGP¹.

A [Figura 4.41](#) mostra que a condutividade do grão e contorno de grão diminuem sutilmente com a temperatura de tratamento térmico.

Na [Tabela 4.17](#) encontram-se resumidos os valores da energia de ativação, fator pré-exponencial e condutividade à temperatura ambiente do grão, contorno de grão e total das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico simples.

[Tabela 4.17](#) Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão, contorno de grão e total das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico simples. O erro matemático também é mostrado.

Amostra	$E_{a.g}$	$E_{a.gb}$	$E_{a.ov}$	log			$\sigma_{25^\circ\text{C}.g}$	$\sigma_{25^\circ\text{C}.gb}$	$\sigma_{25^\circ\text{C}.ov}$
				$\sigma_{0.g}$	$\sigma_{0.gb}$	$\sigma_{0.ov}$			
	$\pm 0,008 \text{ (eV)}$			$\pm 0,008 \text{ (}\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}\text{)}$			$\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$		
TTS675	0,389	0,427	0,418	3,238	3,509	3,203	5,1E-4	2,2E-4	1,5E-4
TTS700	0,396	0,424	0,420	3,445	3,261	3,108	6,2E-4	1,4E-4	1,1E-4
TTS725	0,378	0,440	0,430	2,964	3,528	3,232	4,1E-4	1,4E-4	1,0E-4
TTS750	0,382	0,410	0,409	3,225	2,612	2,562	6,4E-4	5,3E-5	4,9E-5
TTS775	0,392	0,396	0,395	3,303	3,378	3,046	5,2E-4	5,3E-4	2,6E-4
TTS800	0,388	0,401	0,398	3,023	2,736	2,567	3,2E-4	1,0E-4	7,6E-5
TTS825	0,380	0,399	0,397	2,916	2,514	2,398	3,4E-4	6,5E-5	5,5E-5
TTS850	0,369	0,379	0,376	2,706	2,571	2,346	3,2E-4	1,6E-4	1,1E-4

Como descrito qualitativamente na [Figura 4.40](#), a diferença entre a energia de ativação do grão e contorno de grão é pequena. Os resultados de condutividade apresentados na [Figura 4.41](#) parecem diminuir com a temperatura de tratamento térmico. A maior condutividade total à temperatura ambiente, $2,6\text{E-}4 \text{ }\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, foi encontrada para a vitrocerâmica tratada termicamente em $775 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos, comparável com a melhor condutividade obtida por Fu, $4,0\text{E-}4 \text{ }\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [16]. Não foi possível fazer a correção desses dados usando o BLM pois, como será visto na [seção 5.2.6.1](#),

foi difícil determinar um tamanho médio de grão através das micrografias obtidas por MEV.

4.2.5.2.1 Formalismo de módulo elétrico

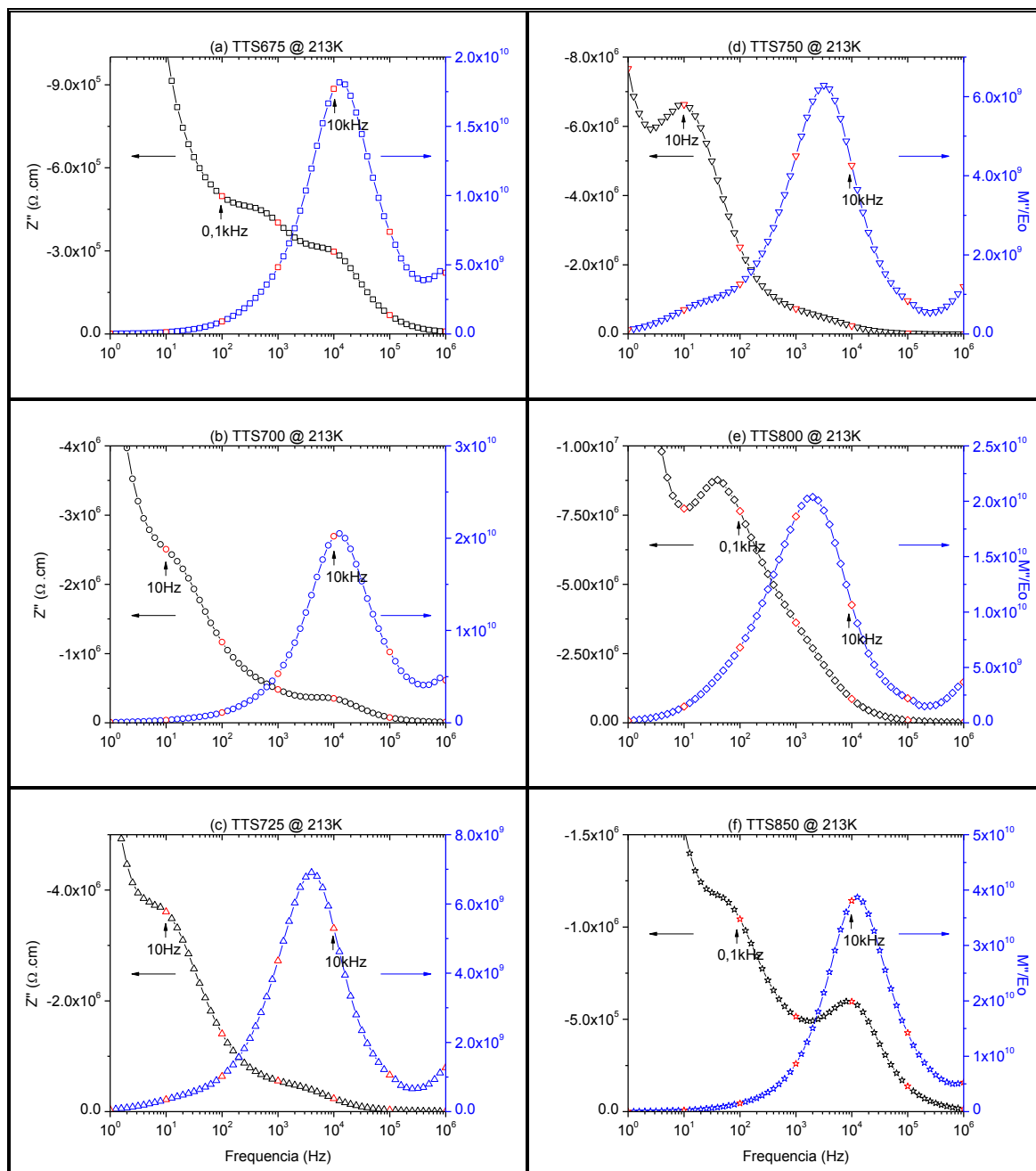


Figura 4.42 Diagramas espectroscópicos, Z'' e M'' em função da frequência, de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas por tratamentos térmicos simples em (a) 675, (b) 700, (c) 725, (d) 750, (e) 800 e (f) 850 °C durante 20 minutos.

Como foi dito e mostrado novamente na [Figura 4.39](#) (b), o circuito equivalente ajusta bem os dados na faixa de frequência estudada, porém, há uma divergência de dados na região de alta frequência, por isso foi aplicado o formalismo do módulo elétrico aos dados. A [Figura 4.42](#) apresenta os diagramas espectroscópicos relativos aos dados de impedância reportados na [Figura 4.38](#).

Em alguns casos são claramente visíveis dois picos de Debye separados por aproximadamente três décadas de frequência. Como já mencionado, o pico em altas frequências, que aparece na representação em módulo, é atribuído à resposta do grão enquanto o pico em frequências menores, representação em impedância, à resposta do contorno de grão. Em outros casos o pico de baixa frequência não se encontra bem resolvido. A [Tabela 4.18](#) resume os dados extraídos dos diagramas espectroscópicos.

[Tabela 4.18](#) Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão e contorno de grão das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico simples. O erro matemático também é mostrado.

Amostra	$E_{a,g}$	$E_{a,gb}$	log		$\sigma_{25^\circ\text{C},g}$	$\sigma_{25^\circ\text{C},gb}$
			$\sigma_{0,g}$	$\sigma_{0,gb}$		
	$\pm 0,007$ (eV)	$\pm 0,028$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)		$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$		
TTS675	0,289	0,393	1,162	2,322	2,0E-4	5,3E-5
TTS700	0,312	0,371	1,399	2,016	1,4E-4	6,1E-5
TTS725	0,310	0,412	1,527	3,043	2,1E-4	1,3E-4
TTS750	0,311	0,376	1,457	1,959	1,7E-4	4,4E-5
TTS775	0,290	0,330	2,076	1,774	1,6E-3	1,7E-4
TTS800	0,309	0,340	2,329	1,851	1,4E-3	1,4E-4
TTS850	0,316	0,397	2,914	2,907	4,0E-3	1,7E-4

4.2.5.3 Caracterização elétrica das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos

Os diagramas de impedância das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico duplo, obtidas a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (233 K) encontram-se na [Figura 4.43](#).

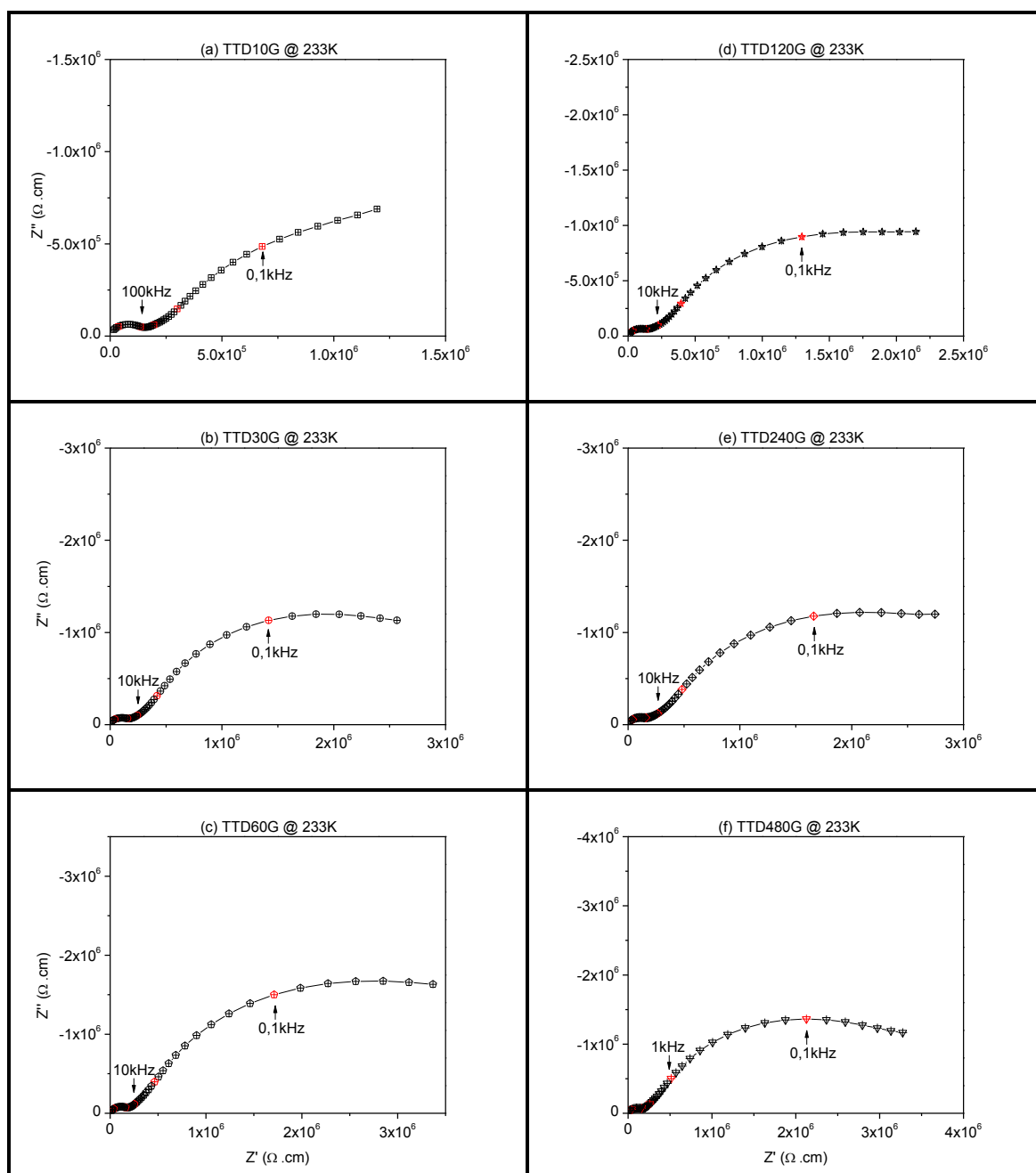


Figura 4.43 Diagramas de Nyquist coletados a uma temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ de vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos, nucleação em $520\text{ }^{\circ}\text{C}$

durante (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 minutos, seguidos de crescimento em 675 °C/20 min.

Na temperatura de -40 °C (233 K), os diagramas de impedância mostram dois semicírculos. O semicírculo pequeno na região de alta frequência é atribuído à contribuição do grão e um semicírculo maior na região de baixa frequência é atribuído à contribuição do contorno de grão. O valor de capacitância na região de alta frequência situa-se entre 1,3 e 5,9E-12 F e o valor de capacitância em baixa frequência entre 6,6E-10 e 1,1E-9 F. Esses valores estão em bom acordo com aqueles reportados por Maldonado-Manso *et al.* [70] 2,1E-12 e 1,9E-10 F para o grão e contorno de grão, respectivamente, com dados coletados em -50 °C (223 K). Os valores de resistência do grão e contorno de grão são de 1,3E5 e 1,9E6 Ω a 233 K, respectivamente e também estão em bom acordo com os resultados de Maldonado-Manso *et al.* [70], 3,0E5 e 7,0E6 Ω a 223 K. Dos diagramas de impedância fica claro que é o contorno de grão quem domina a resistência total das vitrocerâmicas e, conseqüentemente, limita o valor da condutividade total. Fu [16] também observou a presença de dois semicírculos em alta e baixa frequência atribuídos à contribuição do grão e contorno de grão, respectivamente, porém os diagramas de impedância foram obtidos à temperatura ambiente para uma vitrocerâmica de composição $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,2}\text{Ge}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$.

Uma vez extraídos os dados de resistência do grão e contorno de grão, após o ajuste dos dados ao circuito equivalente mostrado no inset da Figura 4.39, calculou-se a condutividade e logaritmo da condutividade e graficou-se em função do inverso da temperatura, como mostrado na Figura 4.44.

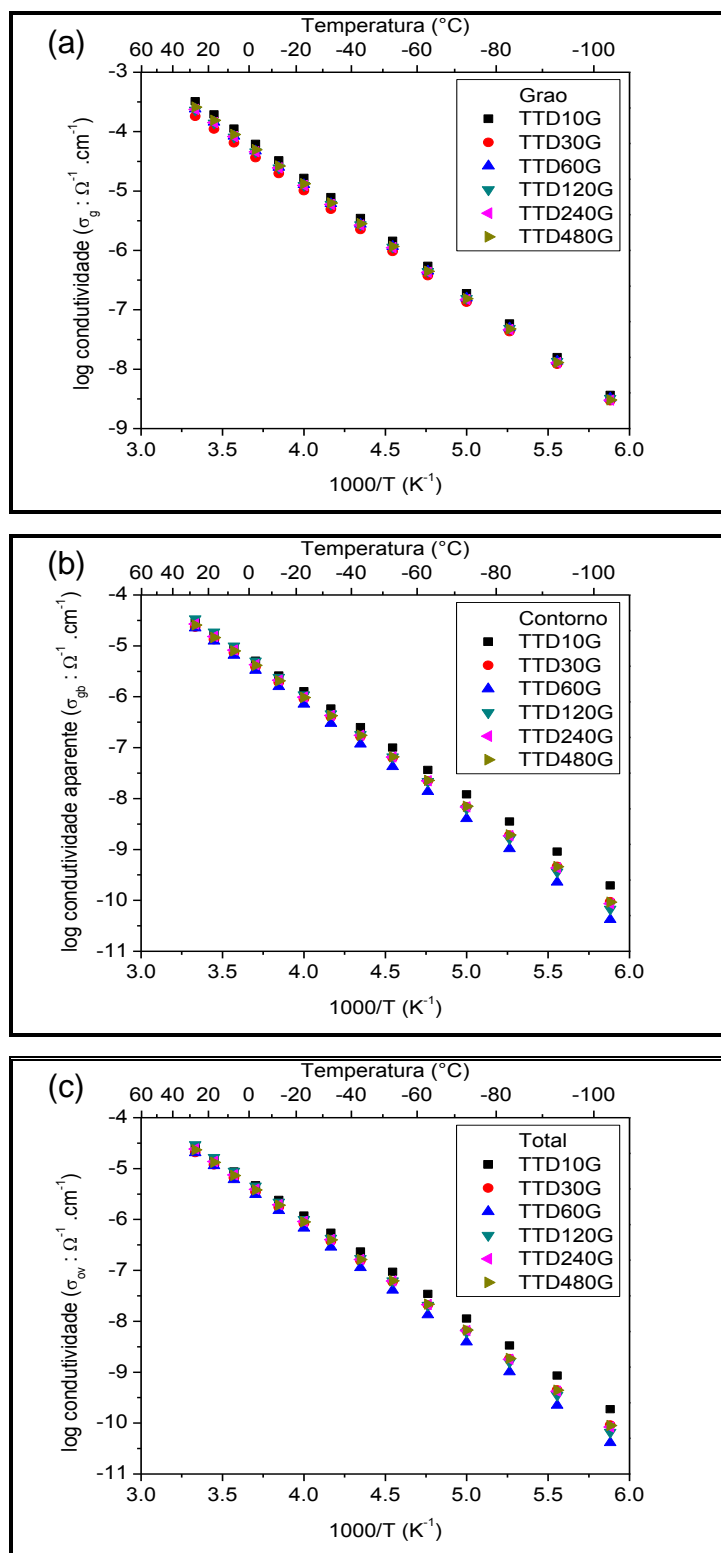


Figura 4.44 Logaritmo da condutividade do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total em função do inverso da temperatura de vitrocerâmicas de composição LAGP' obtidas após tratamento térmico duplos.

Como pode ser visto na [Figura 4.44](#), o comportamento é totalmente Arrheniano na faixa de temperatura estudado. Na [Tabela 4.19](#) encontram-se resumidos os resultados da análise dos gráficos de Arrhenius. A energia de ativação para a migração do Li^+ no grão é de $\sim 0,30$ eV enquanto no contorno de grão é de $\sim 0,40$ eV. Essa última energia de ativação, a do contorno de grão, encontra-se em bom acordo com os dados reportados por Mariappan *et al.*, 0,42 eV [20].

[Tabela 4.19](#) Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão, contorno de grão e total das vitrocerâmicas LAGP' obtidas após tratamento térmico duplos. O erro matemático também é mostrado.

Amostra	$E_{a.g}$	$E_{a.gb}$	$E_{a.ov}$	log			$\sigma_{25^\circ\text{C}.g}$	$\sigma_{25^\circ\text{C}.gb}$	$\sigma_{25^\circ\text{C}.ov}$
				$\sigma_{0.g}$	$\sigma_{0.gb}$	$\sigma_{0.ov}$			
	$\pm 0,005$ (eV)			$\pm 0,013$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)			$\Omega^{-1}.cm^{-1}$		
TTD10G	0,385	0,402	0,394	2,978	2,208	2,156	3,2E-4	2,9E-5	2,6E-5
TTD30G	0,373	0,420	0,418	2,523	2,42	2,328	1,8E-4	2,3E-5	2,1E-5
TTD60G	0,379	0,446	0,443	2,745	2,841	2,772	2,4E-4	2,2E-5	2,0E-5
TTD120G	0,378	0,444	0,429	2,713	2,987	2,770	2,3E-4	3,4E-5	3,0E-5
TTD240G	0,381	0,428	0,434	2,771	2,618	2,831	2,4E-4	2,7E-5	2,4E-5
TTD480G	0,384	0,424	0,422	2,861	2,529	2,455	2,6E-4	2,6E-5	2,3E-5

Na [Tabela 4.19](#) observa-se que, os valores de energia de ativação do grão são um pouco inferiores àqueles das vitrocerâmicas obtidas por TTS (ambos foram calculados usando circuito equivalente).

A [Figura 4.45](#) apresenta a condutividade do grão, contorno e total em função do tempo de tratamento térmico de nucleação e permite ver melhor o comportamento da condutividade elétrica em função do tempo de nucleação.

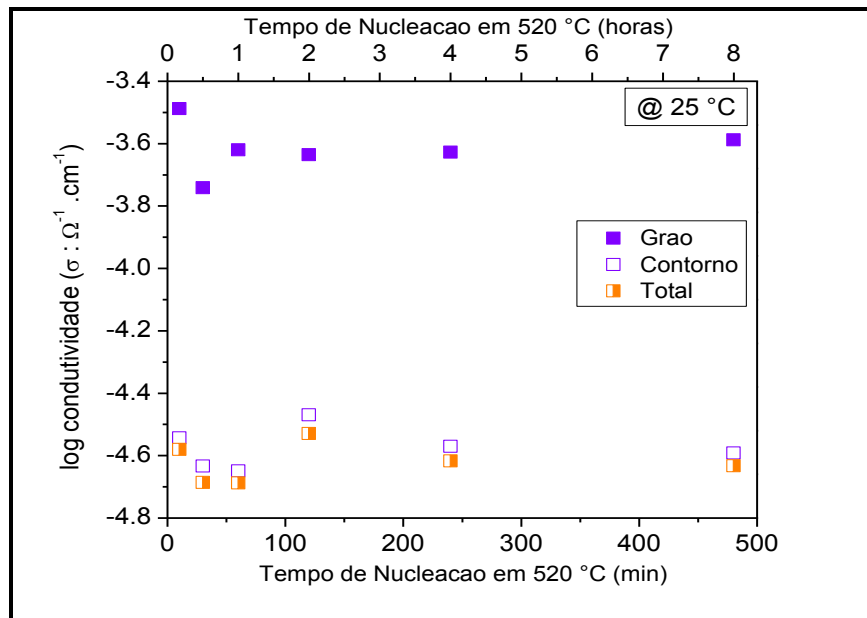


Figura 4.45 Condutividade do grão, contorno e total em função do tempo de tratamento térmico de nucleação de vitrocerâmicas LAGP'.

Pode ser visto que a condutividade do grão é, de modo geral, uma ordem de grandeza maior daquela do contorno de grão. O fato da condutividade do contorno de grão ser menor já foi visto por Mariappan *et al.* [20] que observaram a evolução dessa diferença em função da temperatura de sinterização do pó do vidro precursor. No caso do presente estudo, pode ser visto que a condutividade do grão mantém-se praticamente constante, ou seja, independe do tempo de nucleação. A condutividade do contorno de grão parece não ter um comportamento sistemático com o tempo de nucleação. São observadas duas regiões, a primeira desde 10 até 60 minutos de nucleação onde a condutividade diminui, porém os tempos são ainda muito próximos. A segunda região desde 120 até 480 minutos, onde também se observa uma diminuição da condutividade do contorno de grão e total com o tempo de nucleação.

4.2.5.3.1 Formalismo de módulo elétrico

De novo os dados foram tratados usando o formalismo do módulo elétrico. A [Figura 4.46](#) apresenta os diagramas espectroscópicos correspondentes aos diagramas apresentados na [Figura 4.43](#).

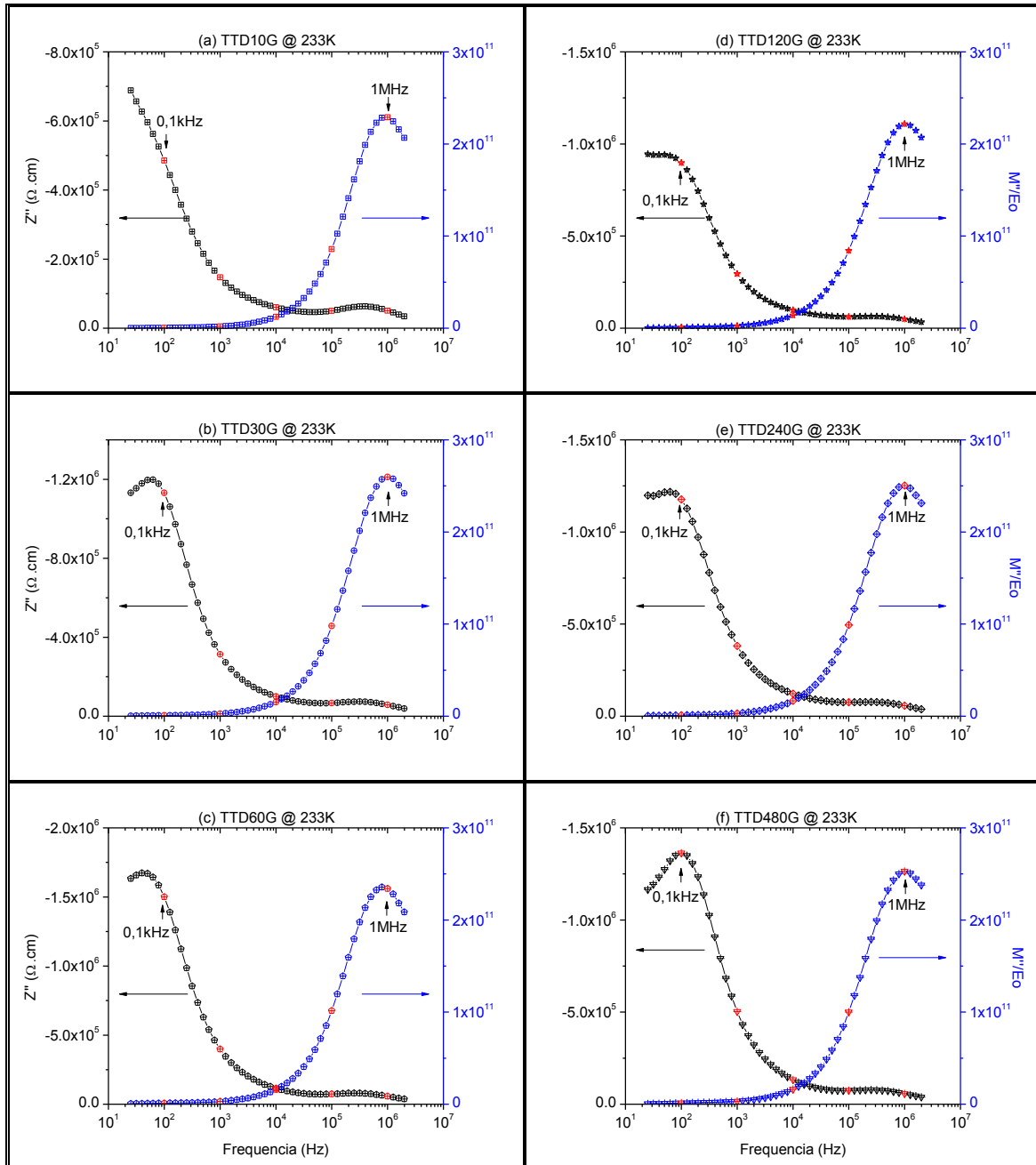


Figura 4.46 Diagramas espectroscópicos, Z'' e M'' em função da frequência, de vitrocerâmicas LAGP' nucleadas em 520 °C durante (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 minutos, seguidos de crescimento em 675 °C/20 min.

Na [Figura 4.46](#), com exceção da [Figura 4.46 \(a\)](#), são claramente visíveis dois picos de Debye, separados por mais de três décadas em frequência, atribuídos à resposta do grão (região de alta frequência) e do contorno de grão (baixa frequência). Uma situação similar observou Maldonado-Manso *et al.* [70] ao utilizar a representação espectroscópica, *i.e.*, uma grande separação entre os dois máximos. A frequência de relaxação do grão é da ordem de 1 MHz enquanto a do contorno de grão é da ordem de 0,1 kHz. A [Tabela 4.20](#) resume os dados extraídos utilizando os diagramas espectroscópicos.

[Tabela 4.20](#) Dados de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente, $\sigma_{25^\circ\text{C}}$, do grão e contorno de grão tirados dos diagramas espectroscópicos. O erro matemático também é mostrado.

Amostra	$E_{a,g}$	$E_{a,gb}$	log		$\sigma_{25^\circ\text{C},g}$	$\sigma_{25^\circ\text{C},gb}$
			$\sigma_{0,g}$	$\sigma_{0,gb}$		
	$\pm 0,005$ (eV)	$\pm 0,037$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)		$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$		
TTD10G	0,326	0,398	2,035	2,442	3,6E-4	5,7E-5
TTD30G	0,308	0,422	2,254	3,282	1,2E-3	1,6E-4
TTD60G	0,323	0,449	2,075	3,304	4,5E-4	5,8E-5
TTD120G	0,323	0,415	2,641	3,247	1,6E-3	1,9E-4
TTD240G	0,332	0,434	2,781	3,544	1,6E-3	1,8E-4
TTD480G	0,322	0,439	2,213	3,262	6,4E-4	7,8E-5

Novamente observam-se diferenças nas energias de ativação do grão e contorno de grão calculadas pelo formalismo da impedância quando comparadas com aquelas calculadas pelo formalismo do módulo elétrico, mas não encontramos explicação para esse fato. É um resultado que fica em aberto para discussão.

4.2.5.3.2 Cálculo da espessura do contorno de grão

Por último vale a pena analisar e comparar os resultados de condutividade aplicando o BLM. A [Tabela 4.21](#) apresenta esses resultados.

Tabela 4.21 Tamanho de cristalito (cs), razão das capacitâncias grão/contorno de grão (C_g/C_{gb}), espessura (d) e fração volumétrica de contornos de grão (X_{gb}).

Amostra	cs^* (nm)	C_g/C_{gb}	d (nm)	X_{gb} (%)
TTD10G	392 ± 1	0,001	0,382	0,01
TTD30G	113 ± 2	0,002	0,202	0,01
TTD60G	295 ± 2	0,002	0,524	0,07
TTD120G	134 ± 3	0,002	0,226	0,04
TTD240G	122 ± 3	0,002	0,235	0,07
TTD480G	177 ± 2	0,003	0,606	0,19

* No caso de vitrocerâmicas LAGP' também foi considerado o perfil Gaussiano dos picos.

Da **Tabela 4.21** pode ser visto que a fração volumétrica de contornos de grão aumenta com o tempo de tratamento térmico. A **Figura 4.47** apresenta a condutividade do contorno de grão corrigida pelo BLM.

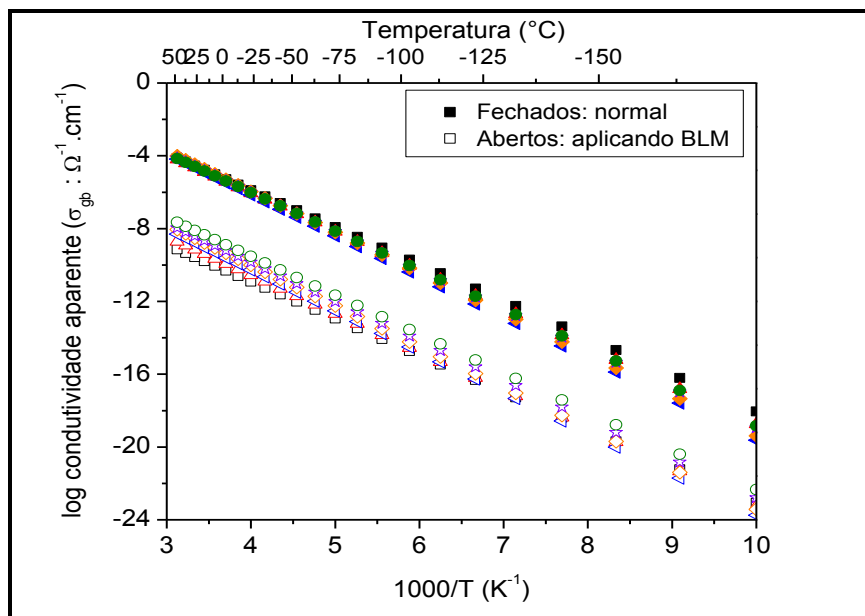


Figura 4.47 Logaritmo da condutividade do contorno de grão em função do inverso da temperatura. Símbolos fechados correspondem à condutividade sem nenhuma correção, símbolos abertos à condutividade corrigida pelo BLM.

Da [Figura 4.47](#) pode ser visto que a condutividade do contorno de grão corrigida é aproximadamente quatro ordens de grandeza menor daquela sem correção, já que a fração volumétrica de contorno de grão, calculada pelo BLM, é pequena (por exemplo, 0,003%) para a amostra TTD10G.

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

4.2.6.1 Caracterização microestrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos simples

A [Figura 4.48](#) apresenta as micrografias da superfície fraturada de vitrocerâmicas LAGP' obtidas após tratamento térmico simples nas temperaturas indicadas. Pode ser visto claramente que as vitrocerâmicas são porosas independentemente da temperatura de tratamento térmico empregada. Xu *et al.* [18] e Cruz *et al.* [13] também obtiveram vitrocerâmicas porosas utilizando a mesma rota de síntese. Como já mencionado, a porosidade pôde surgir de diferenças na densidade dos cristais e da matriz vítrea. Por outro lado, as micrografias mostram que as microestruturas são homogêneas e uniformes, com grãos esféricos da ordem de micras, que por sua vez estão formados por subestruturas menores, da ordem dos nanômetros e com formato de paralelepípedos, como poderão ser observados na [Figura 4.49](#).

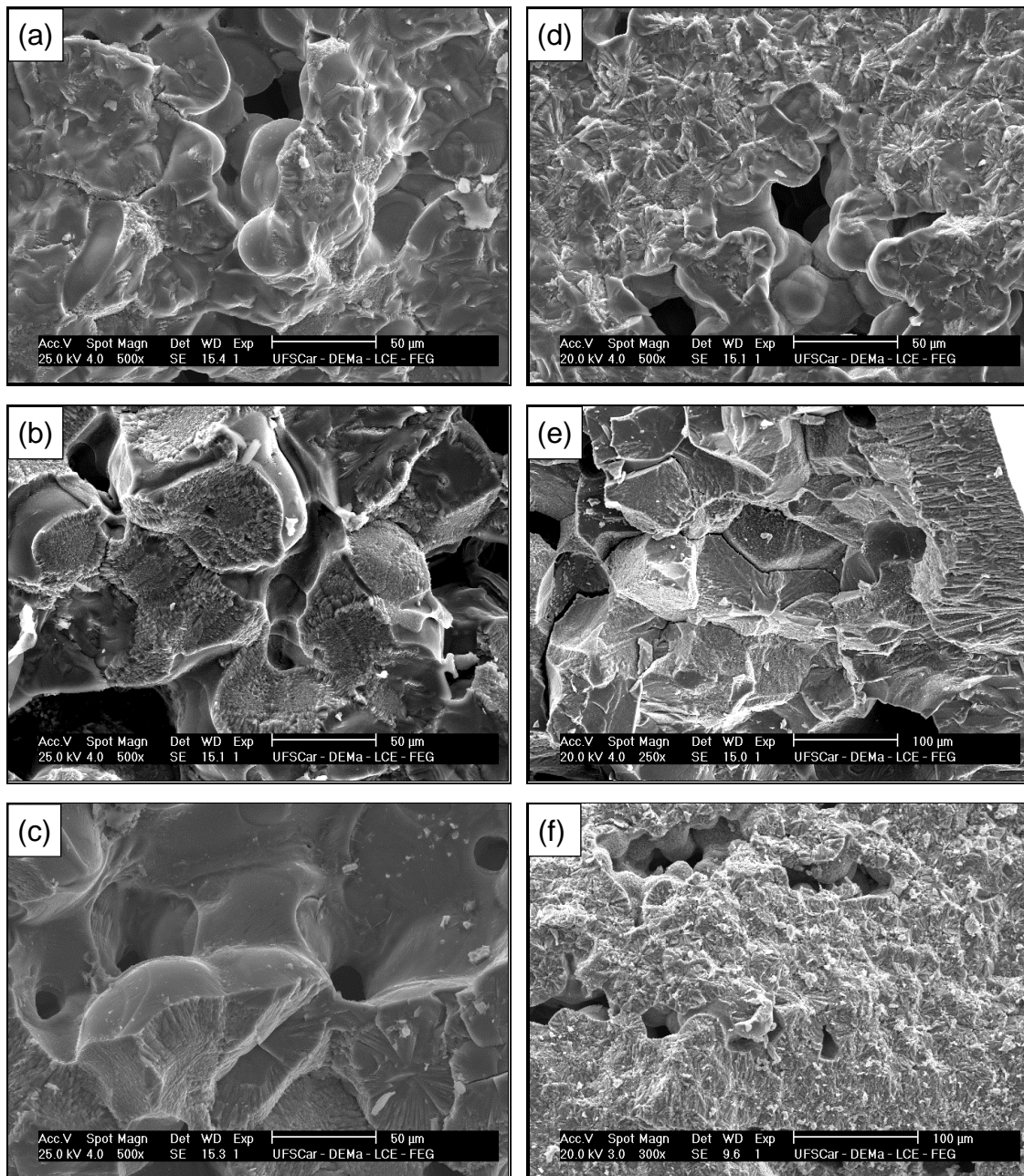
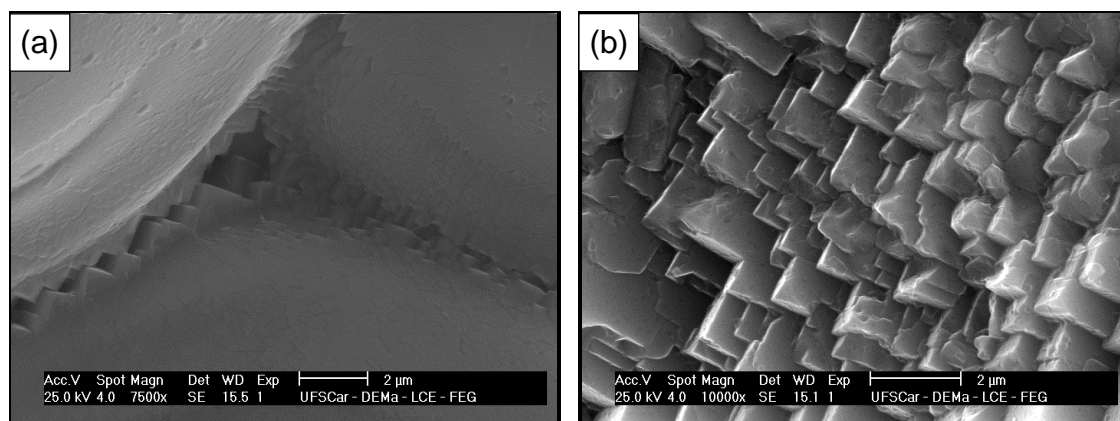


Figura 4.48 Micrografias de MEV da superfície fraturada (sem ataque superficial) de vitrocerâmicas LAGP' obtidas após tratamento térmico simples em (a) 675, (b) 700, (c) 750, (d) 775, (e) 825 e (f) 850 °C durante 20 min.

Na **Figura 4.49** pode ser observado um zoom das micrografias (a) e (b) apresentadas na **Figura 4.48**, ou seja, as obtidas em 675 e 700 °C durante 20 minutos. Nestas, observa-se que os grãos micrométricos na verdade estão formados por subgrãos nanométricos que apresentam formatos regulares. Ao contrário dos grãos menores, que mostram uma grande interconexão entre

eles, os grãos maiores apresentam um contato pontual (discreto, mas não contínuo) entre eles. Alguns autores [20,71,72] tinham mencionado que o efeito de bloqueio iônico nos contornos de grão não é causado por altas energias de ativação, mas, principalmente, por efeitos de constrição geométricos, consequência do contato não homogêneo ou imperfeito entre grãos, e é exatamente esse efeito o que está sendo mostrado na microestrutura da [Figura 4.49](#) (a). Mariappan *et al.* [20] mostraram esse efeito de constrição utilizando imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Até onde temos pesquisado, essa seria a primeira vez que esse efeito é visto por MEV.



[Figura 4.49](#) Magnificação das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico simples em (a) 675 e (b) 700 °C durante 20 minutos.

Não foi possível realizar um processamento digital das imagens correspondentes às microestruturas das vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico simples ([Figura 4.48](#)) para calcular o tamanho médio de grão, conseqüentemente trabalhou-se unicamente com o tamanho médio de cristalito já calculado e mostrado na [Figura 4.31](#).

4.2.6.2 Caracterização microestrutural das vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos

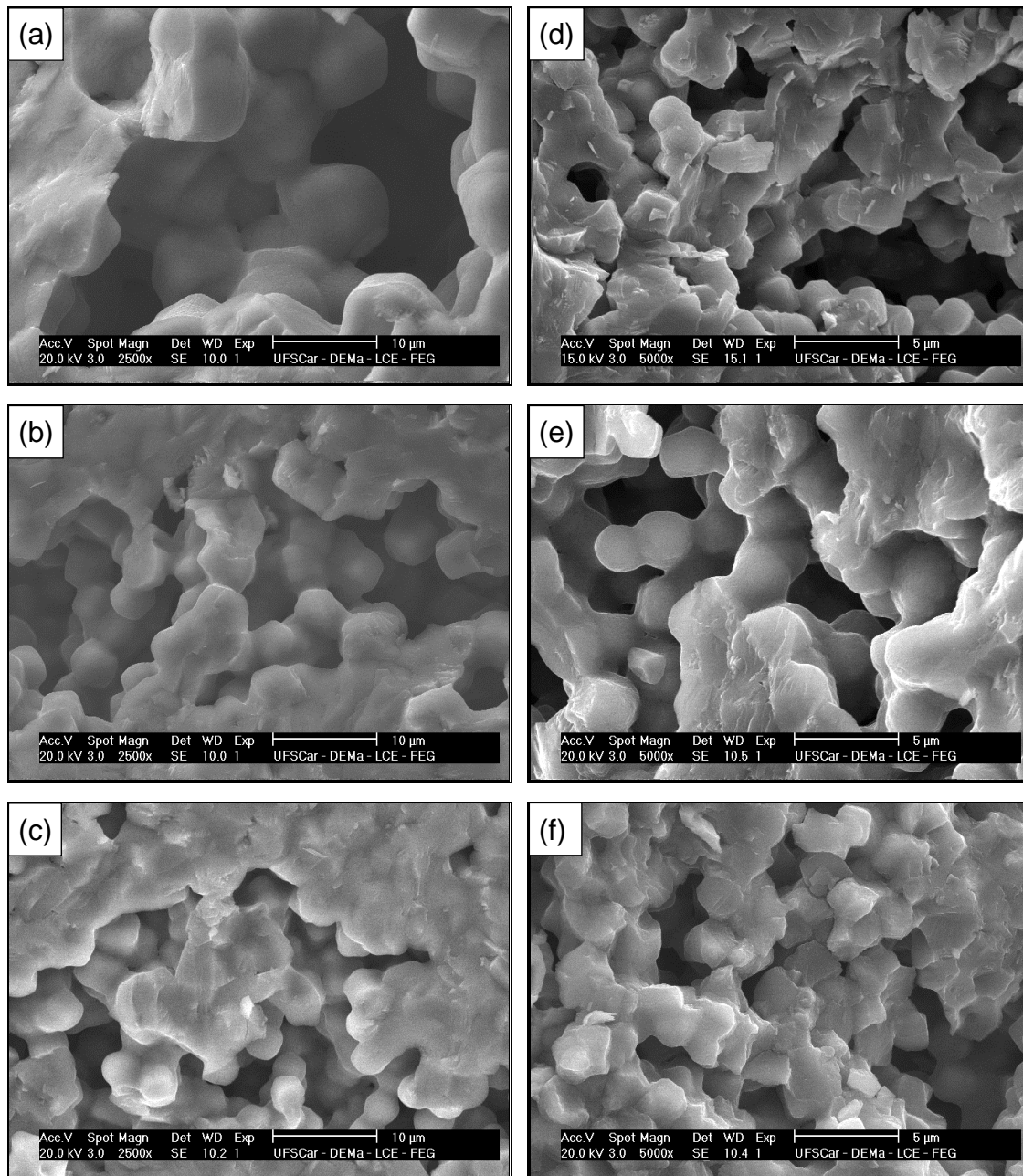
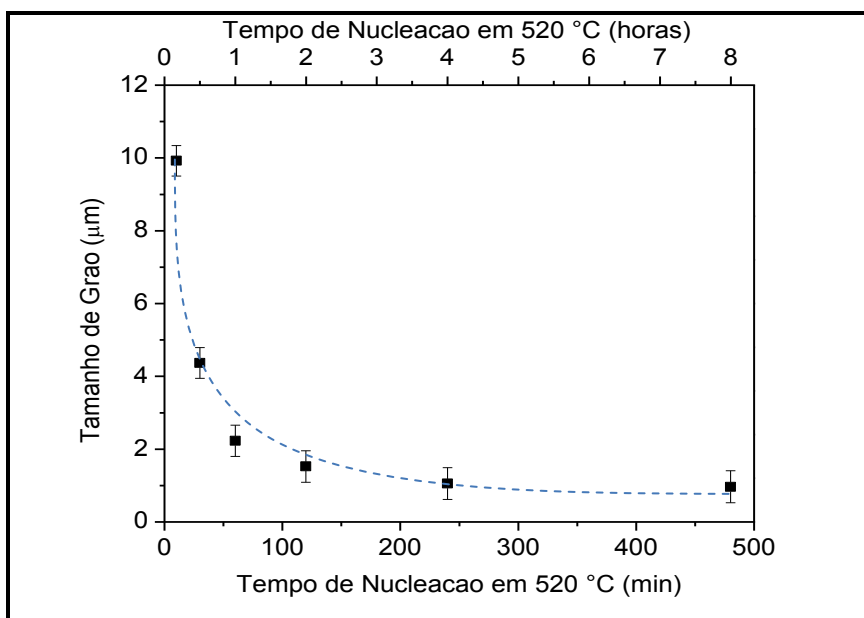


Figura 4.50 Micrografias de MEV da superfície fraturada (sem ataque superficial) de vitrocerâmicas LAGP' obtidas após tratamento térmico duplo, nucleação em 520 °C ($T_g + 10$ °C) durante (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 min, seguido de crescimento em 675 °C/20 min.

As vitrocerâmicas obtidas após tratamentos térmicos duplos também se mostraram porosas, porém, com microestruturas mais regulares e uniformes (ver [Figura 4.50](#)).

Essas imagens puderam ser processadas digitalmente para calcular o tamanho médio de grão, conseguindo-se os resultados mostrados na [Figura 4.51](#).



[Figura 4.51](#) Dependência do tamanho médio de grão com o tempo de nucleação em vitrocerâmicas LAGP'. A linha azul é uma guia para os olhos.

Como era esperado, a [Figura 4.51](#) mostra que o tamanho médio de grão diminui com o tempo de nucleação, para tempos de até 120 min, parecendo estabilizar em tempos maiores. Dito de outra forma, foi possível modificar o número de núcleos com esse primeiro tratamento térmico, permitindo assim controlar a microestrutura final das vitrocerâmicas.

Resumo dos resultados obtidos com a vitrocerâmica LAGP'

Esta composição também apresentou nucleação homogênea no volume, pois $T_{gr} \leq 0,6$.

Os tratamentos térmicos duplos permitiram controlar a microestrutura em uma faixa ampla de tamanho de grão, no entanto, a influência sobre a condutividade não foi muito pronunciada.

Quanto à caracterização estrutural das vitrocerâmicas obtidas por tratamentos térmicos simples observou-se que em todas as amostras foi obtida a fase tipo NASICON além de fases secundárias como GeO_2 e AlPO_4 . Nas amostras obtidas por tratamentos térmicos duplos somente foi obtido GeO_2 como fase secundária, além da fase principal.

A densidade das vitrocerâmicas obtidas por TTD mostrou uma clara tendência a aumentar com o tempo de nucleação, enquanto aquelas TTS mostraram diminuição com a temperatura de tratamento térmico.

Quanto à condutividade do vidro, também foi visto um comportamento de eletrólito sólido ideal. Por outro lado, comparando as vitrocerâmicas obtidas por TTS e TTD na mesma temperatura final de tratamento térmico, *i.e.*, $675\text{ }^\circ\text{C}$, observou-se que a condutividade total à temperatura ambiente das amostras obtidas por TTS é maior do que aquela obtida por TTD. Também se observou que a condutividade total em função do tempo de nucleação começa diminuir a partir dos 120 min de nucleação.

Somente foi possível estimar a espessura (d) e fração volumétrica (X_{gb}) dos contornos de grão nas vitrocerâmicas obtidas por tratamentos térmicos duplos. A fração volumétrica de contornos de grão aumentou com o tempo de nucleação o que está de acordo com as micrografias, que mostraram grãos menores. A espessura dos contornos de grão também aumentou com o tratamento de nucleação.

4.3 Sistema $(\text{Li}_x\text{Na}_{1-x})_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LNAGP)

Este sistema foi escolhido para ser estudado no seu estado vítreo e cristalino com o intuito de se determinar se existe ou não efeito de alcalino misto, *i.e.*, se se observa uma diminuição da condutividade elétrica quando se substitui parcialmente um íon alcalino (Li^+) por outro, no caso Na^+ , mantendo-se constante a concentração total de álcalis. Esse efeito é bastante conhecido em vidros [21,22], tendo sido já reportado no caso de algumas cerâmicas [73,74]. No entanto, vale a pena mencionar que não foram encontrados documentos na literatura reportando esse efeito para vidros e materiais cristalinos em solução sólida de mesma composição [21,22,34,74–76]. É importante notar que a estequiometria básica desses vidros é a mesma do LAGP, pois é um sistema que forma vidro facilmente. As composições estudadas foram:

1. $\text{Na}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ou (NAGP), chamada de $x = 0,00$,
2. $(\text{Li}_{0,25}\text{Na}_{0,75})_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ou (L0,25NAGP), ou $x = 0,25$,
3. $(\text{Li}_{0,50}\text{Na}_{0,50})_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ou (L0,50NAGP), ou $x = 0,50$,
4. $(\text{Li}_{0,75}\text{Na}_{0,25})_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ou (L0,75NAGP), ou $x = 0,75$,
5. observe-se que a composição resultante LAGP, ou $x = 1,00$, já foi apresentada.

4.3.1 Análise química

Para monitorar a substituição parcial de Li^+ por Na^+ foram realizadas análise química dos vidros em estudo. A Tabela 4.22 mostra os resultados da análise química realizada nas amostras vítreas no Silicate Chemistry Institute (SCI), na Rússia. Os elementos nos vidros foram analisados na sua totalidade para os extremos da série (NAGP e LAGP) e somente a razão de álcalis nas composições intermediárias.

Tabela 4.22 Análise química dos vidros LNAGP. Apresentam-se os resultados em porcentagem peso experimental (*exp*) e nominal (*nom*).

Constituintes	% em peso exp % em peso nom				
	$x = 0,00$	$x = 0,25$	$x = 0,50$	$x = 0,75$	$x = 1,00$
Li ₂ O	-	1,28 <u>1,29</u>	2,55 <u>2,61</u>	3,94 <u>3,96</u>	5,47 <u>5,36</u>
Na ₂ O	9,92 <u>10,52</u>	8,45 <u>8,00</u>	5,25 <u>5,41</u>	2,84 <u>2,74</u>	-
Al ₂ O ₃	7,10 <u>5,77</u>	-	-	-	7,48 <u>6,10</u>
GeO ₂	35,30 <u>35,52</u>	-	-	-	36,86 <u>37,56</u>
P ₂ O ₅	47,25 <u>48,19</u>	-	-	-	50,10 <u>50,97</u>

É possível observar na [Tabela 4.22](#) que em todos os casos a composição experimental encontra-se muito próxima da composição nominal ou teórica. Em alguns casos existe perda de reagentes por evaporação. Um estudo similar foi realizado por Mouahid *et al.* [34] utilizando reação de troca iônica entre Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃ e LiNO₃ para preparar amostras Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃. No entanto, os seus resultados de análise química mostraram que a troca iônica não é completa, além do que, a distribuição dos íons trocados não é homogênea na amostra, *i.e.*, fica uma concentração maior do segundo íon (íon “novo”) na superfície, daí o grande interesse em fazer via vitrocerâmica.

4.3.2 Calorimetria diferencial de varredura

A [Figura 4.52](#) apresenta os termogramas característicos das composições estudadas. A taxa de aquecimento utilizada em todos os casos foi de 20 K/min.

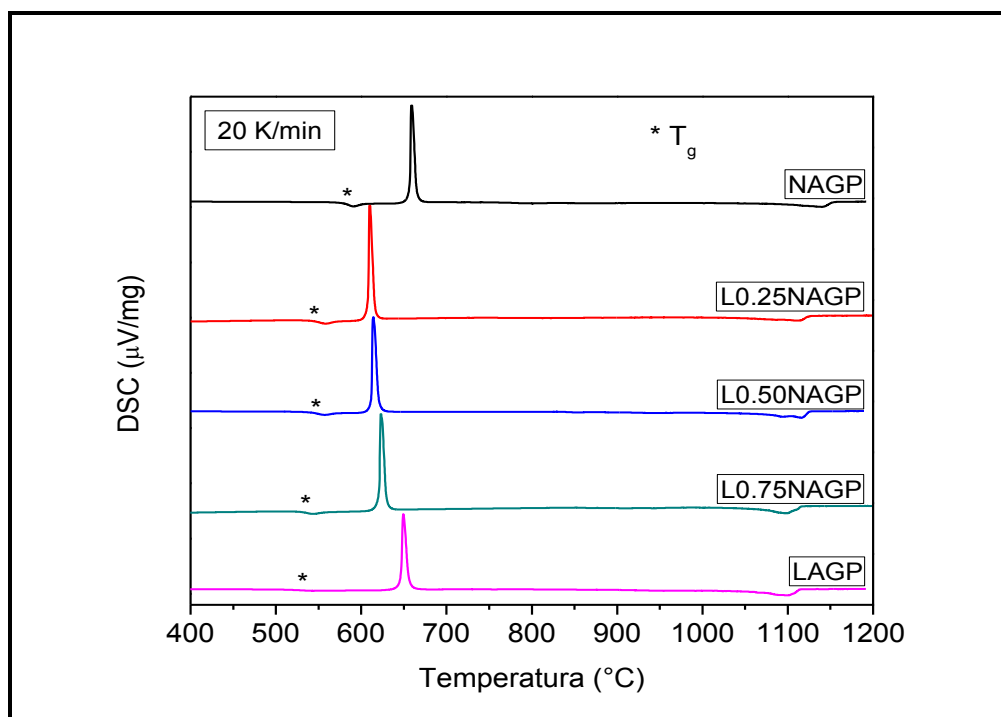


Figura 4.52 Termogramas de DSC (20 K/min) mostrando as temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão (liquidus) para o sistema $(\text{Li}_x\text{Na}_{1-x})_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$.

Na Figura 4.52 pode ser claramente visto que as temperaturas características, T_g , T_x e T_m , apresentam variações como consequência da substituição de Li^+ por Na^+ . A T_g mais baixa corresponde à composição sem sódio, e a mais alta à composição sem lítio. O pico de cristalização também sofre deslocamento conforme ocorre a substituição parcial de um cátion por outro.

A Figura 4.53 mostra as dependências das temperaturas características T_g , T_x , T_m , e dos parâmetros de estabilidade térmica, T_{gr} e K_{gl} , em função da composição, x .

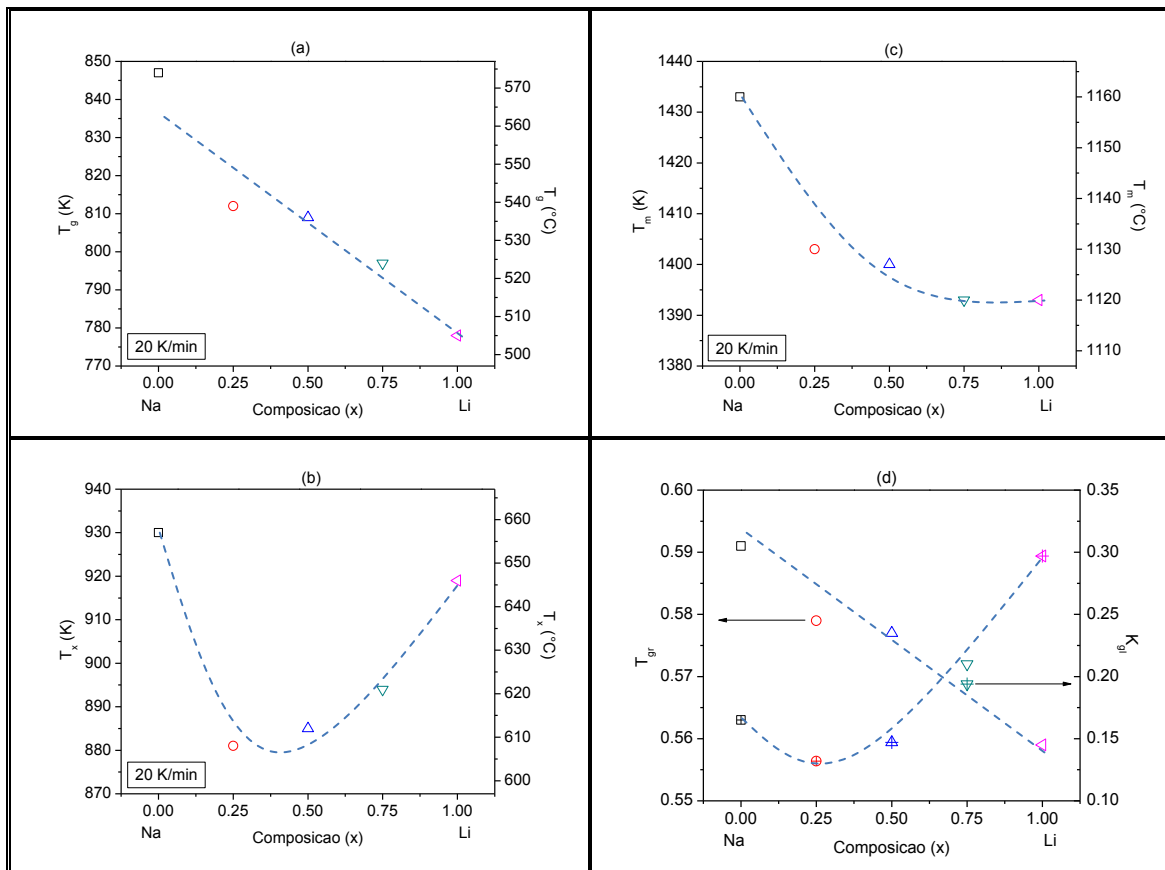


Figura 4.53 Gráficos mostrando a dependência de (a) T_g , (b) T_x , (c) T_m , e (d) T_{gr} e K_{gl} em função da composição, x , para vidros do sistema $(Li_xNa_{1-x})_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$. Taxa de aquecimento de 20 K/min. A linha azul é uma guia para os olhos.

Na **Figura 4.53** (a) observa-se que não existe um máximo para a temperatura de transição vítrea, ela diminui continuamente à medida que a quantidade de Li^+ aumenta desde ~ 850 até ~ 780 °C, ou seja, quase 70 °C de diferença. No entanto a **Figura 4.53** (b) apresenta um mínimo em T_x em $x = 0,25$. Não é visível mínimo para T_m . Na **Figura 4.53** (d) pode ser visto que a temperatura de transição vítrea reduzida, T_{gr} , diminui com a adição de Li^+ , ou seja, acentua-se a tendência do vidro a nuclear no volume. Quanto ao parâmetro de Hrubý, K_{gl} , este mostra um mínimo em $x = 0,25$, ou seja, a estabilidade térmica do vidro frente à cristalização é menor quando há mistura de alcalinos nessa relação.

A [Tabela 4.23](#) resume as temperaturas características e parâmetros de estabilidade térmica dos vidros em estudo.

[Tabela 4.23](#) Temperaturas características, medidas a 20 K/min, e parâmetros de estabilidade térmica frente à cristalização de vidros do sistema LNAGP.

Composição	Temperaturas características			Parâmetros de estabilidade		
	T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	$T_x - T_g$ (K)	K_{gl}	T_{gr}
NAGP	847	930	1433	83	0,16	0,59
L0,25NAGP	812	881	1403	69	0,13	0,58
L0,50NAGP	809	885	1403	76	0,15	0,58
L0,75NAGP	797	894	1393	97	0,19	0,57
LAGP	778	919	1393	141	0,30	0,56

Os dados apresentados na [Tabela 4.23](#) já foram comentados tendo-se como base a [Figura 4.53](#). No entanto, pode-se destacar também que a estabilidade térmica do vidro frente à cristalização ($T_x - T_g$) aumenta conforme aumenta o teor de lítio e possui o mínimo para $x = 0,25$. Esse resultado é condizente com o parâmetro de Hrubý, *i.e.*, existe um mínimo quando $x = 0,25$, o que confirma a baixa estabilidade térmica do vidro frente à cristalização para este valor de x .

4.3.3 Difração de raios X

As composições LNAGP foram cristalizadas em 800 °C durante 1 h. A [Figura 4.54](#) mostra que os difratogramas das vitrocerâmicas apresentaram fases do tipo NASICON.

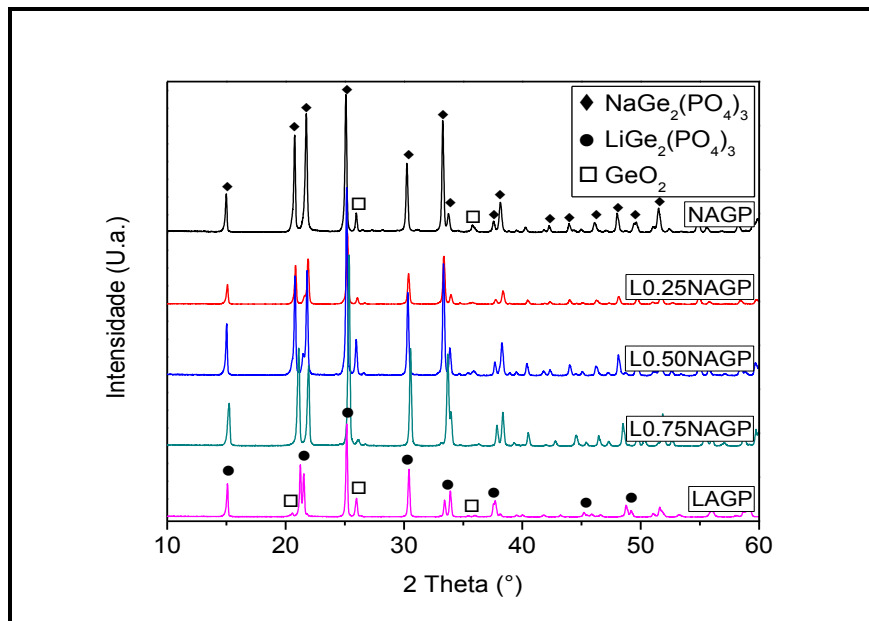


Figura 4.54 Difractogramas de raios X de vitrocerâmicas do sistema LNAGP obtidas por tratamento térmico dos vidros precursores em 800 °C durante 1 hora.

Da **Figura 4.54** pode ser visto que em todos os casos, para todos os valores de x estudados neste trabalho, foi encontrada a fase tipo NASICON, que pode ser $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (*JCPDS* 35-1245), $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (*JCPDS* 80-1924) ou uma mistura das duas fases dependendo do valor de x , mas também a fase minoritária GeO_2 (*JCPDS* 36-1463) encontra-se presente na série estudada independente do valor de x .

4.3.4 Espectroscopia de impedância

Tanto os vidros quanto as vitrocerâmicas do sistema LNAGP foram caracterizados por espectroscopia de impedância. A **Figura 4.55** apresenta os gráficos de Arrhenius tanto dos vidros quanto das vitrocerâmicas LNAGP obtidas por tratamento térmico em 800 °C durante 1 hora.

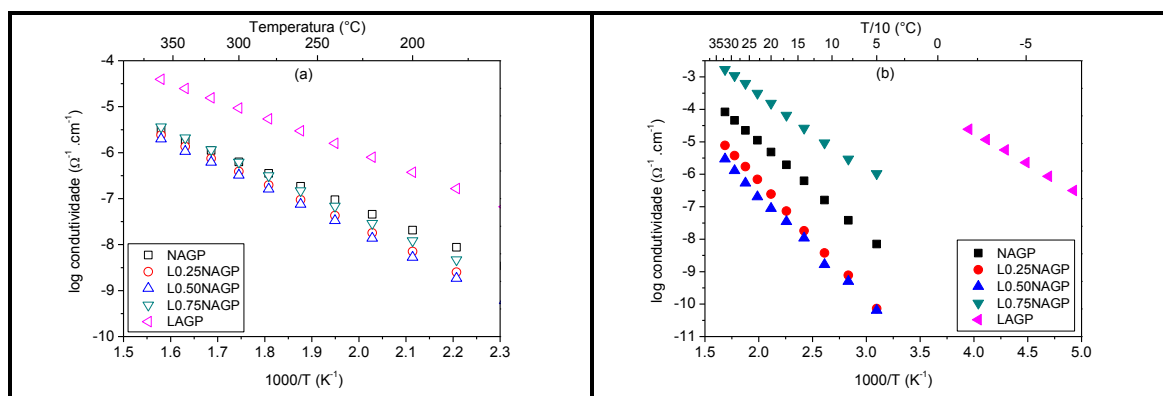


Figura 4.55 Gráficos de Arrhenius de (a) vidros do sistema LNAGP e (b) vitrocerâmicas LNAGP obtidas por tratamento térmico em 800 °C durante 1 hora.

A **Figura 4.55** (a) mostra que a série de vidros apresentou um comportamento tipo Arrhenius na faixa de temperatura estudada. O mesmo comportamento foi visto no caso das amostras cristalizadas, ver **Figura 4.55** (b). A baixa condutividade quando $x = 0,50$ era já esperada e segundo a literatura pode ser atribuída à forte interação entre portadores de carga que levam à formação de complexos de baixa mobilidade, como sugerido por Kone *et al.* [76]. Os dados extraídos da regressão linear dos gráficos de Arrhenius encontram-se apresentados na **Tabela 4.24**.

Tabela 4.24 Dados de energia de ativação E_a , logaritmo do fator pré-exponencial $\log \sigma_0$, e condutividade à temperatura ambiente ($\sigma_{25^\circ\text{C}}$) dos vidros e vitrocerâmicas LNAGP estudados. O erro matemático também é mostrado.

Composição	Vidro			Vitrocerâmica		
	E_a	$\log \sigma_0$	$\sigma_{25^\circ\text{C}}$	E_a	$\log \sigma_0$	$\sigma_{25^\circ\text{C}}$
	$\pm 0,003$ (eV)	$\pm 0,006$ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\pm 0,003$ (eV)	$\pm 0,007$ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$
NAGP	0,787	0,783	2,4E-13	0,573	0,820	1,4E-09
L0,25NAGP	0,938	1,857	9,8E-15	0,705	0,895	9,6E-12
L0,50NAGP	0,954	1,905	6,0E-15	0,655	0,266	1,6E-11
L0,75NAGP	0,918	1,872	4,6E-14	0,485	1,364	1,5E-07
LAGP	0,757	1,641	6,9E-12	0,381	2,878	3,0E-04

Os dados da Tabela 4.24 são mostrados na Figura 4.56 (a), (b) e (c).

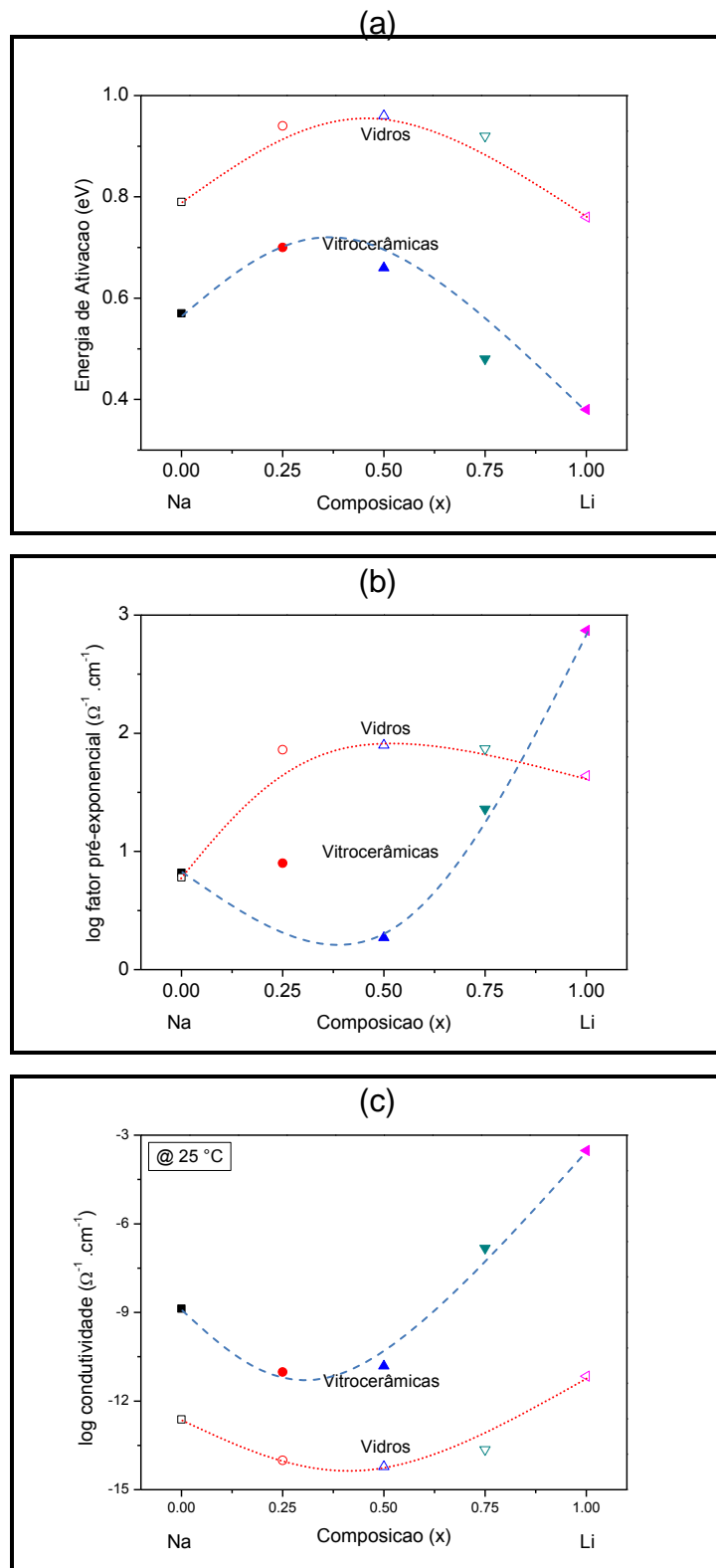


Figura 4.56 (a) Energia de ativação, (b) logaritmo do fator pré-exponencial, e (c) logaritmo da condutividade total à temperatura ambiente em função da

composição (x). Para vidros e vitrocerâmicas, símbolos abertos e fechados, respectivamente. As linhas pontilhadas são uma guia para os olhos.

Dos resultados apresentados na [Tabela 4.24](#) e na [Figura 4.56](#) (a), (b) e (c) pode-se destacar:

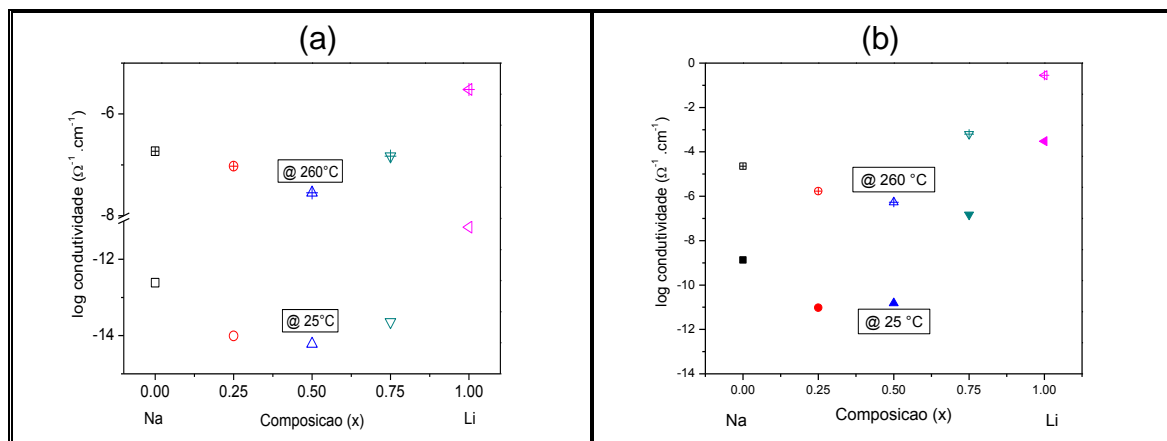
- a) quanto aos vidros: as energias de ativação são bastante altas, desde 0,76 até 0,95 eV, além disso a energia de ativação vai aumentando conforme o teor de Li^+ aumenta até $x = 0,50$, onde se encontra o máximo, logo diminui novamente. O fator pré-exponencial também apresenta o comportamento anteriormente descrito, mas as diferenças são mais sutis. Quanto à condutividade à temperatura ambiente observa-se que existe um mínimo ao redor de $x = 0,50$ com uma condutividade de $6,0\text{E-}15 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ e a máxima condutividade de $6,9\text{E-}12 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ para $x = 1,00$. Muitas teorias têm sido propostas para explicar esse efeito, no entanto não existe consenso, pois nenhuma teoria explica a totalidade dos efeitos. Day [22] atribui os efeitos na condutividade às características estruturais da rede vítrea, colocando bastante ênfase na distribuição e tamanho dos álcalis, mas também, como mencionado anteriormente, à formação de complexos de baixa mobilidade [77].
- b) quanto às vitrocerâmicas: observa-se que a energia de ativação apresenta um máximo ao redor de $x = 0,25$. Ao contrario dos vidros, o fator pré-exponencial das vitrocerâmicas apresenta um mínimo ao redor de $x = 0,50$. Finalmente a condutividade à temperatura ambiente, apresenta o mínimo ao redor de $x = 0,25$. Esse efeito de alcalino misto tanto nos vidros quanto nas vitrocerâmicas é, no melhor de nosso conhecimento, a primeira vez que essa comparação poder ser realizada. É interessante também notar que o efeito de alcalino misto é mais intenso no caso das vitrocerâmicas do que nos vidros.

A [Figura 4.56](#) (a) mostra o máximo na energia de ativação para os vidros (linha vermelha pontilhada) ao redor de $x = 0,50$. Schreiber *et al.* [75] obtiveram

resultados similares, ao realizar estudos por troca iônica de Na^+ por Ag^+ em β'' -aluminas.

Quanto à condutividade dos vidros, na [Figura 4.56 \(c\)](#) pode ser visto que o mínimo encontra-se ao redor de $x = 0,50$, como tinha sido mencionado e reportado por Isard [21], *i.e.*, que o mínimo geralmente encontra-se ao redor desse valor de x . Quanto à condutividade das vitrocerâmicas, a [Figura 4.56 \(c\)](#) mostra o mínimo ao redor de $x = 0,25$. Schreiber *et al.* [75] obtiveram o mínimo na condutividade ao redor de $x = 0,60$ a uma temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ nas cerâmicas de β'' -aluminas. Mouahid *et al.* [34] estudaram a troca iônica de Na-Li em $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, mas não apresentou resultados de condutividade em função da composição, simplesmente explicou a baixa condutividade das suas amostras como a dificuldade do Li^+ para passar dos sítios M1 a M2 da estrutura NASICON, pois o Na^+ ocupa principalmente os sítios M1 bloqueando a passagem dos íons Li^+ .

A [Figura 4.57](#) mostra o efeito de alcalino misto em diferentes temperaturas para os vidros e as vitrocerâmicas.



[Figura 4.57](#) Comportamento do efeito de alcalino misto com a temperatura em (a) vidros e (b) em vitrocerâmicas.

Da [Figura 4.57](#) pode ser visto que tanto nos vidros quanto nas vitrocerâmicas o efeito de alcalino misto é menor a temperaturas mais elevadas, *i.e.*, as diferenças na condutividade se fazem menores ao aumentar

a temperatura. Por exemplo, no caso dos vidros a diferença entre a maior e menor condutividade, à temperatura ambiente, é de aproximadamente três ordens de grandeza, porém, a 260 °C, a diferença é de duas ordens de grandeza. Esse fato se deve às diferenças observadas na energia de ativação. De fato, se observarmos a expressão de Arrhenius (Equação 2.2) para a variação da condutividade iônica com a temperatura, vemos que a condutividade depende tanto da energia de ativação quanto do fator pré-exponencial. Já que a energia de ativação está dentro da exponencial, este parâmetro tem um maior efeito na condutividade elétrica que o fator pré-exponencial. No caso das vitrocerâmicas o efeito é mais pronunciado, a diferença da condutividade à temperatura ambiente é de oito ordens de grandeza, enquanto a 260 °C é de seis ordens de grandeza. De fato a condutividade é uma das propriedades que mostra maior variação no efeito de alcalino misto, como também mencionado e mostrado por Day [22].

Resumo dos resultados obtidos com vidros e vitrocerâmicas LNAGP

Foi observado um efeito de alcalino misto ao se substituir parcialmente Li^+ por Na^+ no sistema $(\text{Li}_x\text{Na}_{1-x})_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, tanto nos vidros quanto nas vitrocerâmicas. Evidenciou-se um mínimo ao redor de $x = 0,25$ para a temperatura de cristalização, T_x , e para o parâmetro de Hrubý, K_{gl} , e em $x = 0,75$ para T_m . As temperaturas T_g e T_{gr} não mostraram um mínimo, mas uma diminuição gradual com o aumento no teor de Li^+ . Foram obtidas as fases tipo NASICON em todas as composições. Quanto à condutividade encontrou-se um máximo na energia de ativação e um mínimo na condutividade iônica à temperatura ambiente tanto nos vidros quanto nas vitrocerâmicas, fato que ao nosso entendimento, é mencionado pela primeira vez na literatura. O fator pré-exponencial, mostrou um máximo para os vidros e um mínimo para as vitrocerâmicas.

5 CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos nesta pesquisa e a discussão dos mesmos têm-se as seguintes conclusões:

Composição **LATP'**: os estudos de calorimetria de varredura diferencial, permitiram determinar que o vidro precursor apresenta nucleação homogênea no volume, característica importante para o controle microestrutural das vitrocerâmicas preparadas. De fato a rota de síntese empregada nessa tese mostrou-se útil na obtenção de vitrocerâmicas LATP' com microestrutura controlada, *i.e.*, diferentes tamanhos de grão. No entanto, foram encontradas diferenças em condutividade elétrica e tamanho de grão mais acentuadas entre as amostras obtidas por TTS do que na série obtida por TTD.

Os estudos de caracterização estrutural por difração de raios X e refinamento Rietveld mostraram que as vitrocerâmicas apresentam a fase principal com estrutura NASICON, mas também fases secundárias, dependendo da temperatura de tratamento térmico. No caso das vitrocerâmicas obtidas por TTS, conclui-se que essas fases secundárias, na fração calculada, não influenciam negativamente a condutividade. No caso das amostras LATP obtidas por TTS, os resultados mostram que o aumento da temperatura de tratamento térmico leva a um aumento da quantidade de alumínio na célula unitária, o que, por sua vez, leva a um aumento na concentração de íons lítio, justificando assim o aumento de condutividade elétrica observado.

As medidas de condutividade elétrica por espectroscopia de impedância abaixo da temperatura ambiente permitiram separar as contribuições do grão e contorno de grão à condutividade total. Foi observado que a alta resistência do contorno de grão é o fator limitante na condutividade total, porém a energia de ativação das duas contribuições foi similar, o que sugere a existência de um

efeito de constrição de corrente devido ao contato imperfeito entre grãos. O vidro apresentou comportamento de eletrólito sólido ideal.

A estimativa da espessura (d) e da fração volumétrica de contornos de grão (X_{gb}) usando o Brick Layer Model (BLM) mostrou, no caso das vitrocerâmicas obtidas por TTS, a diminuição de d e X_{gb} com a temperatura de tratamento térmico o que favorece a condutividade, pois a temperatura favorece o crescimento do grão e a diminuição de fase vítrea residual (assume-se que esta se encontra nos contornos de grão). Nas vitrocerâmicas obtidas por TTD, d mostrou-se quase constante com o tempo de nucleação (~2 nm).

Os resultados apontam que o comportamento elétrico das vitrocerâmicas é sensível aos tratamentos térmicos, *i.e.*, à microestrutura (tamanho de grão e contato entre grãos) e aos parâmetros estruturais, *i.e.*, parâmetros de rede que definem o volume da célula e, portanto, a concentração de portadores de carga.

A composição **LAGP'** também apresenta nucleação homogênea no volume, além disso, essa composição mostrou-se mais estável frente à cristalização. Foi possível controlar a microestrutura após tratamentos térmicos simples e duplos, de forma mais efetiva que no caso da composição LATP. No caso das vitrocerâmicas obtidas por TTS não foi possível estimar o tamanho de grão em função da temperatura de tratamento térmico, mas sim o tamanho de cristalito, que tende a aumentar com a temperatura. No entanto, no caso das vitrocerâmicas obtidas por TTD conseguiu-se essa medida, obtendo-se uma maior variação entre tamanhos de grão em função do tempo de nucleação, de 1 até 10 μm , para maior e menor tempo de nucleação, respectivamente, quando comparado com os tamanhos obtidos nas amostras LATP obtidas por TTD. Igualmente, o tamanho de cristalito mostrou tendência a diminuir com o tempo de nucleação.

A caracterização estrutural por difração de raios X mostrou que as vitrocerâmicas apresentam a fase principal com estrutura NASICON, mas também fases secundárias dependendo da temperatura de tratamento térmico. No caso de vitrocerâmicas obtidas por TTS, têm-se GeO_2 e AlPO_4 como fases secundárias e no caso das obtidas por TTD somente o GeO_2 .

Quanto à caracterização elétrica por espectroscopia de impedância, foi possível também separar as contribuições do grão e contorno de grão à condutividade total. Nestas vitrocerâmicas a resistência do contorno de grão também é o fator limitante da condutividade total. No caso das vitrocerâmicas obtidas por TTS, a energia de ativação do grão e contorno de grão não se mostraram similares, dessa forma o efeito de constrição não seria aplicável, assim, acredita-se que o a baixa condutividade do contorno de grão deve-se mais ao desalinhamento cristalográfico nessa zona. A maior condutividade total à temperatura ambiente obteve-se para a vitrocerâmica tratada em 675 °C durante 20 minutos. No caso das vitrocerâmicas obtidas por TTD, a condutividade total à temperatura ambiente foi menor quando comparada com aquela obtida por TTS na mesma temperatura de tratamento térmico final (675 °C/20 min). Nessas vitrocerâmicas a porosidade pode estar influenciando a condutividade elétrica, e por essa razão é possível que não se tenha uma correlação clara entre condutividade elétrica e o tempo de nucleação.

Quanto à espessura (d) e fração volumétrica de contornos de grão (X_{gb}) observou-se que nas vitrocerâmicas obtidas por TTD a tendência foi muito clara, a fração volumétrica de contornos de grão aumentou com o tempo de nucleação. Esse resultado é coerente com a ideia de que em um maior tempo de nucleação mais núcleos são gerados na matriz vítrea resultando em uma microestrutura de grãos menores. Assim, tem-se uma fração maior de contornos de grão.

Finalmente, no caso dos vidros do sistema **LNAGP** e das vitrocerâmicas correspondentes, foi verificado o efeito de alcalino misto, tanto nos vidros quanto nas vitrocerâmicas. No melhor do nosso entendimento, é a primeira vez que se observa o efeito de alcalino misto nas fases amorfa e cristalizada de materiais de mesma composição química.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Aplicar refinamento Rietveld em amostras LAGP para estudar a evolução estrutural em função da temperatura de tratamento térmico (no caso das vitrocerâmicas obtidas por TTS) e do tempo de nucleação (no caso das vitrocerâmicas obtidas por TTD).

Realizar prensagem à quente nas amostras LATP procurando reduzir o efeito do contorno de grão na condutividade total.

Separar grão e contorno de grão nos resultados de espectroscopia de impedância das amostras LNAGP.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. Hagman and P. Kierkegaard, "The crystal structure of $\text{NaMe}_2(\text{PO}_4)_3$; Me = Ge, Ti, Zr," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 22, pp. 1822–1832, 1968.
- [2] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, "Ionic Conductivity of the Lithium Titanium Phosphate ($\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, M = Al, Sc, Y, and La) Systems," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 136, pp. 590–591, 1989.
- [3] H. Aono, "Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, no. 4, p. 1023, 1990.
- [4] H. Aono, N. Imanaka, and G. Adachi, "High Li^+ Conducting Ceramics," *Accounts of Chemical Research*, vol. 27, no. 9, pp. 265–270, Sep. 1994.
- [5] J. Fu, "Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$," *Solid State Ionics*, vol. 96, no. 3–4, pp. 195–200, 1997.
- [6] J. Fu, "Fast Li^+ ion conduction in $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3)-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics," *Journal of Materials Science*, vol. 33, no. 6, pp. 1549–1553, 1998.
- [7] B. Chowdari, "XPS and ionic conductivity studies on $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{TiO}_2$ or $\text{GeO}_2)-\text{P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 136–137, no. 1–2, pp. 1067–1075, Nov. 2000.
- [8] K. Arbi, S. Mandal, J. M. Rojo, and J. Sanz, "Dependence of Ionic Conductivity on Composition of Fast Ionic Conductors $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.7$. A Parallel NMR and Electric Impedance Study," *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 3, pp. 1091–1097, Mar. 2002.
- [9] M. Forsyth, "NMR studies of modified nasicon-like, lithium conducting solid electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 124, no. 3–4, pp. 213–219, Sep. 1999.
- [10] X. Xu, Z. Wen, X. Yang, J. Zhang, and Z. Gu, "High lithium ion conductivity glass-ceramics in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ from nanoscaled glassy powders by mechanical milling," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 26–32, pp. 2611–2615, Oct. 2006.

- [11] J. L. Narváez-Semanate and A. C. M. Rodrigues, "Microstructure and ionic conductivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON glass-ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 25–26, pp. 1197–1204, Aug. 2010.
- [12] C. R. Mariappan, M. Gellert, C. Yada, F. Rosciano, and B. Roling, "Grain Boundary Resistance of Fast Lithium Ion Conductors: Comparison between a Lithium-Ion Conductive Li-Al-Ti-P-O-type Glass Ceramic and a $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ Ceramic," *Electrochemistry Communications*, vol. 14, no. 1, pp. 25–28, Oct. 2012.
- [13] A. M. Cruz, E. B. Ferreira, and A. C. M. Rodrigues, "Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO_4 glass-ceramic," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, no. 45–47, pp. 2295–2301, Nov. 2009.
- [14] A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, and T. Minami, "Preparation of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Amorphous Solid Electrolytes by Mechanical Milling," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 2, pp. 477–79, Dec. 2001.
- [15] M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries*. New York, NY: Springer New York, 2009.
- [16] J. Fu, "Fast Li^+ ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$," *Solid State Ionics*, vol. 104, no. 3–4, pp. 191–194, Dec. 1997.
- [17] M. Cretin and P. Fabry, "Comparative study of lithium ion conductors in the system $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{A}_{2-x}\text{IV}(\text{PO}_4)_3$ with $\text{AIV}=\text{Ti}$ or Ge and $0 \leq x \leq 0.7$ for use as Li^+ sensitive membranes," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 16, pp. 2931–2940, Dec. 1999.
- [18] X. Xu, Z. Wen, X. Wu, X. Yang, and Z. Gu, "Lithium Ion-Conducting Glass-Ceramics of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3-x\text{Li}_2\text{O}$ ($x = 0.0-0.20$) with Good Electrical and Electrochemical Properties," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 9, pp. 2802–2806, Sep. 2007.
- [19] J. Thokchom and B. Kumar, "Composite effect in superionically conducting lithium aluminium germanium phosphate based glass-ceramic," *Journal of Power Sources*, vol. 185, no. 1, pp. 480–485, Oct. 2008.
- [20] C. R. Mariappan, C. Yada, F. Rosciano, and 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," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 15, pp. 6456–6464, Aug. 2011.

- [21] J. O. Isard, "The mixed alkali effect in glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 1, pp. 235–261, 1969.
- [22] D. E. Day, "Mixed alkali glasses - Their properties and uses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 21, pp. 343–372, 1976.
- [23] M. D. Ingram, "Ionic Conductivity in glass," *Physical Chemical Glasses*, vol. 28, pp. 215–234, 1987.
- [24] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries.," *Chemical reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–417, Oct. 2004.
- [25] C. N. R. Rao and J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry*. Cambridge University Press, 1997.
- [26] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*. 1984.
- [27] L. Smart and E. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*. 1993.
- [28] J. L. Souquet and M. Duclot, "Thin film lithium batteries," vol. 148, no. 5631, pp. 375–379, 2002.
- [29] C. Julien and G. A. Nazri, *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*, vol. 183. 1994.
- [30] G. A. Nazri and G. Pistoia, *Lithium Batteries, Science and Technology*, vol. 623. 2004.
- [31] M. Tatsumisago, T. Minami, M. Wakihara, C. Iwakura, S. Kohjiya, and I. Tanaka, *Solid State Ionics for Batteries*. Tokyo: Springer-Verlag, 2005.
- [32] P. G. Bruce, *Solid State Electrochemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [33] P. Maldonado-Manso, E. R. Losilla, M. Martínez-Lara, M. a. G. Aranda, S. Bruque, F. E. Mouahid, and M. Zahir, "High Lithium Ionic Conductivity in the $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ NASICON Series," *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 9, pp. 1879–1885, May 2003.
- [34] F. E. Mouahid, M. Zahir, P. Maldonado-manso, S. Bruque, E. R. Losilla, D. Chimie, C. Doukkali, and E. Jadida, "Na–Li exchange of $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (0.6<x<0.9) NASICON series: a Rietveld and impedance study," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, pp. 3258–3263, 2001.
- [35] S. P. S. Badwal and S. Rajendran, "Effect of micro- and nano-structures on the properties of ionic conductors," *Solid State Ionics*, vol. 70–71, pp. 83–95, 1994.

- [36] M. J. Verkerk, B. J. Middelhuis, and A. J. Burggraaf, "Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ZrO₂-Y₂O₃ ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 6, pp. 159–170, 1982.
- [37] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: theory, experiment, and applications*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [38] J. S. Thokchom and B. Kumar, "Ionically Conducting Composite Membranes from the Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-P₂O₅ Glass-Ceramic," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 2, pp. 462–466, Feb. 2007.
- [39] N. V. Kosova, D. I. Osintsev, N. F. Uvarov, and E. T. Devyatkina, "Lithium Titanium Phosphate as Cathode, Anode and Electrolyte for Lithium Rechargeable Batteries," *Chemistry for Sustainable Development*, vol. 13, no. 2, pp. 253–260, 2005.
- [40] J. L. Narváez-Semanate, "Obtenção e Condutividade Elétrica de Vitrocerâmica Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ com Diferentes Microestruturas," Universidade Federal De São Carlos, 2009.
- [41] A. Hrubý, "Evaluation of Glass-forming Tendency by Means of DTA," *Czech. J. Phys. B*, vol. 22, pp. 1187 – 1193, 1972.
- [42] M. L. F. Nascimento, L. a. Souza, E. B. Ferreira, and E. D. Zanotto, "Can glass stability parameters infer glass forming ability?," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, no. 40–42, pp. 3296–3308, Oct. 2005.
- [43] L. Zhang, L. Ghussn, M. L. Schmitt, E. D. Zanotto, R. K. Brow, and M. E. Schlesinger, "Thermal stability of glasses from the Fe₄(P₂O₇)₃–Fe(PO₃)₃ system," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, no. 52–54, pp. 2965–2968, Dec. 2010.
- [44] P. Scherrer, "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," *Göttinger Nachrichten Gesell*, vol. 2, pp. 98 – 100, 1918.
- [45] S. R. Elliott, "Frequency-dependent conductivity in ionic glasses: a possible model," *Solid State Ionics*, vol. 27, pp. 131–149, 1988.
- [46] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West, "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy," *Advanced Materials*, vol. 2, no. 3, pp. 132–138, Mar. 1990.
- [47] W. D. Johnston, "Oxidation-Reduction Equilibria in Molten Na₂O.2SiO₂ Glass," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 48, no. 4, pp. 184–190, Apr. 1965.

- [48] H. D. Schreiber, T. Thanyasiri, J. J. Lach, and R. A. Legere, "Redox Equilibria of Ti, Cr, and Eu in Silicate Melts: Reduction Potentials and Mutual Interactions," *Physical Chemical Glasses*, vol. 19, no. 6, pp. 126–139, 1978.
- [49] M. C. Weinberg, "Interpretation of DTA Experiments Used for Crystal Nucleation Rate Determinations," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, no. 8, pp. 1905–1909, Aug. 1991.
- [50] K. F. Kelton, "Estimation of the Nucleation Rate by Differential Scanning Calorimetry," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, no. 9, pp. 2449–2452, Sep. 1992.
- [51] A. M. Rodrigues, A. M. C. Costa, and A. a. Cabral, "Effect of Simultaneous Nucleation and Crystal Growth on DSC Crystallization Peaks of Glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 9, pp. 2885–2890, Sep. 2012.
- [52] V. M. Fokin, A. a. Cabral, R. M. C. V. Reis, M. L. F. Nascimento, and E. D. Zanotto, "Critical assessment of DTA–DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, no. 6–8, pp. 358–367, Mar. 2010.
- [53] M. Romero, J. M. Rincón, S. Mûsik, and W. Kozhukharov, "Caracterización estructural de vidrios con altos contenidos de óxidos de hierro obtenidos a partir de un residuo de la hidrometalurgia del zinc," *Revista de Metalurgia*, vol. 33, no. 5, pp. 317–323, Sep. 2010.
- [54] "Joint Commission on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF#: 35-754, International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA USA."
- [55] A. Best, "Stoichiometric changes in lithium conducting materials based on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: impedance, X-ray and NMR studies," *Solid State Ionics*, vol. 136–137, no. 1–2, pp. 339–344, Nov. 2000.
- [56] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, and P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, pp. 36–50, 1999.
- [57] J. B. Goodenough, H. -P. Hong, and J. A. Kafalas, "Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures," *Materials Research Bulletin*, vol. 11, no. 2, pp. 203–220, Feb. 1976.
- [58] H. Aono and E. Sugimoto Yoshihiko, "Ionic conductivity and sinterability of lithium titanium phosphate system," *Solid State Ionics*, vol. 40, pp. 38–42, 1990.

- [59] C. R. Mariappan, C. Galven, M.-P. Crosnier-Lopez, F. Le Berre, and O. Bohnke, "Synthesis of nanostructured $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ powder by a Pechini-type polymerizable complex method," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, no. 2, pp. 450–456, Feb. 2006.
- [60] T. Minami, a Hayashi, and M. Tatsumisago, "Recent progress of glass and glass-ceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 26–32, pp. 2715–2720, Oct. 2006.
- [61] L. Vijayan and G. Govindaraj, "Structural and electrical properties of high-energy ball-milled NASICON type $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_2.9(\text{VO}_4)_{0.1}$ ceramics," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, no. 6, pp. 613–619, Jun. 2011.
- [62] M. Cretin, P. Fabry, and L. Abello, "Study of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ for Li^+ potentiometric sensors," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 15, no. 11, pp. 1149–1156, Jan. 1995.
- [63] I. M. Hodge, M. D. Ingram, and A. R. West, "Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 74, no. 2, pp. 125–143, Dec. 1976.
- [64] P. Johnson, N. Sammes, N. Imanishi, Y. Takeda, and O. Yamamoto, "Effect of microstructure on the conductivity of a NASICON-type lithium ion conductor," *Solid State Ionics*, vol. 192, no. 1, pp. 326–329, Jun. 2011.
- [65] A. M. Rodrigues, J. L. Narváez-Semanate, A. A. Cabral, and A. C. M. Rodrigues, "Determination of crystallization kinetics parameters of a $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) glass by differential scanning calorimetry," *Materials Research*, vol. 16, no. 4, pp. 811–816, Aug. 2013.
- [66] "Joint Commission on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF#: 80-1924, International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA USA."
- [67] X. Xu, "Lithium ion conductive glass ceramics in the system $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0\text{--}1.0$)," *Solid State Ionics*, vol. 171, no. 3–4, pp. 207–213, Jul. 2004.
- [68] F. C. Serbena, "Refinamento Rietveld," *Comunicação Oral*, 2012.
- [69] W. B. Reid and A. R. West, "Atmospheric attack on lithium silicate glass," *Solid State Ionics*, vol. 28–30, pp. 681–686, Sep. 1988.
- [70] P. Maldonado-Manso, M. C. Martín-Sedeño, S. Bruque, J. Sanz, and E. R. Losilla, "Unexpected cationic distribution in tetrahedral/octahedral sites

- in nominal $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON series,” *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 1–2, pp. 43–52, Jan. 2007.
- [71] A. R. West, T. B. Adams, F. D. Morrison, and D. C. Sinclair, “Novel high capacitance materials:- $\text{BaTiO}_3\text{:La}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 6, pp. 1439–1448, Jan. 2004.
- [72] J. Fleig, “The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances,” *Solid State Ionics*, vol. 131, no. 1–2, pp. 117–127, Jun. 2000.
- [73] J. Fleig and J. Maier, “Point contacts in solid state ionics: finite element calculations and local conductivity measurements,” *Solid State Ionics*, vol. 86, no. 96, pp. 1351–1356, 1996.
- [74] M. Meyer, V. Jaenisch, P. Maass, and A. Bunde, “Mixed alkali effect in crystals of beta - and beta"-alumina structure,” *Physical Review Letters*, vol. 76, no. 13, pp. 2338–2341, Mar. 1996.
- [75] M. M. Schreiber, P. Linhardt, and M. W. Breiter, “Characterisation and properties of mixed (Ag, Na) polycrystalline beta"-aluminas*,” *Solid State Ionics*, vol. 23, pp. 131–135, 1987.
- [76] A. Kone, J. C. Reggiani, and J. L. Souquet, “Thermodynamic approach of the mixed alkali effect in inorganic glasses,” *Solid State Ionics*, vol. 10, pp. 709–716, 1983.
- [77] B. Carette, M. Ribes, and J. L. Souquet, “The effects of mixed anions in ionic conductive glasses,” *Solid State Ionics*, vol. 10, pp. 735–738, 1983.

APÊNDICE A

DETERMINATION OF THE CRYSTALLIZATION KINETIC PARAMETERS OF A $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) GLASS BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

A. M. Rodrigues¹, J. L. Narváez-Semanate¹, A. C. M. Rodrigues^{2*}, A. A. Cabral³

1: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-CEM – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brazil

2: Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV), Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brazil

3: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – PPGEM – Instituto Federal do Maranhão, São Luís, MA, Brazil

* e-mail: acmr@ufscar.br

ABSTRACT

The crystallization kinetic parameters of a stoichiometric glass with the composition $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ were investigated by subjecting parallelepipedal samples (3x3x1.5 mm) to heat treatments in a differential scanning calorimeter at different heating rates (3, 5, 8 and 10 °C/min). The data were analyzed using Ligeró's and Kissinger's methods to determine the activation energy (E) of crystallization. Ligeró's method was also employed to calculate the Avrami coefficient (n), which was found to be $n = 3.0$. A second set of samples were heat-treated in a tubular furnace at temperatures above the glass transition temperature, T_g , to induce crystallization. The x-ray diffraction analysis of these samples indicated the presence of $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ which displays a NASICON-type structure. An analysis by optical microscopy revealed the presence of disk-shaped crystals located primarily in the bulk. This result is in agreement with the crystallization mechanism predicted by the Avrami coefficient.

Keywords: Crystallization, Nucleation, DSC, Ligeró's method, Kissinger's method, Activation energy, Avrami coefficient.

1. INTRODUCTION

Knowledge about crystallization kinetics is essential for the production of glass-ceramics. The glass-ceramic obtained from the stoichiometric $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) glass composition presents a NASICON (acronym of Na Super Ionic Conductor)-type structure, which is well-known for its high ionic conductivity. Furthermore, LAGP compounds are also chemically stable when in contact with metallic lithium. Because of these characteristics, LAGP compounds are of technological interest, since they are good candidates to be used as solid-electrolytes in lithium ion batteries [1-3], or as membranes in electrochemical sensors [4]. Since electrical and mechanical properties are dependent on the microstructure [5], which may be tailored by controlled crystallization, knowledge about the crystallization kinetics of this family of glasses is of fundamental interest.

Recently, Kun *et al.* [6] investigated the crystallization mechanism and conductivity of $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ge}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) glass-ceramics, with x varying from 0 to 0.7. The activation energy for crystallization, E , and the Avrami coefficient, n , of each composition were calculated using the Kissinger and Augis-Bennet models, respectively. These authors found that the values of E increase while n decreases as the Al_2O_3 content increases. In fact, they obtained values of E and n varying from 270 to 330 kJ/mol, and from 3.7 to 2.8, respectively. They obtained $E = 300$ kJ/mol and $n = 3.0$ for the glass with $x = 0.5$.

It is worth noting that the Avrami coefficient may vary between 1 and 4 [7]. A value close to 1 indicates a tendency for surface crystallization, while n equal to 3 indicates either volume crystallization of spherical crystals starting from athermal nuclei (i.e., a limited number of nuclei) or spontaneous (homogeneous) nucleation of two-dimensional (disc-like) crystals.

Despite the absence of any information about particle size, which could alter the influence of surface crystallization, the results obtained by Kun *et al.* [6] point to

a tendency for volume crystallization in these glass compositions. In fact, Cruz *et al.* [8] provided strong evidence that the $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass presents volume, supposedly homogeneous, crystallization.

Accordingly, in this study, we determined the activation energy for crystallization and the Avrami coefficient in a stoichiometric glass of composition $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, based on the non-isothermal models proposed by Ligeró [9] and Kissinger [10], respectively. While Kissinger's method is widely employed, Ligeró's method has been little applied to study the crystallization kinetics of glass systems that present internal nucleation, such as the LAGP composition investigated here. In fact, as far as we know, this model has only been applied to metallic [9] and silicate systems [11,12] that nucleate heterogeneously.

Parallelepipedonal samples (3x3x1.5 mm) were used in order to minimize the effect of surface crystallization, ensuring that differential scanning calorimetry (DSC) curves reflect predominantly the volume crystallization.

2. THEORETICAL BACKGROUND

The crystallization process in a glass occurs via a combination of nucleation and crystal growth. Under isothermal conditions, the kinetics of these phenomena can be described by Equation 1, which was developed independently by Johnson, Mehl, Avrami and Kolmogorov (JMAK) and which expresses the crystallized volume fraction as follows [7]:

$$x = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad (1)$$

where x is the transformed volume fraction at a given temperature and at a certain time (t); n is the Avrami coefficient, which is associated with the dimensionality of the crystal [7], and K is a reaction constant that can be expressed by Equation 2.

$$\ln K = \ln K_o - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

In Equation 2, R is the gas constant, T is the absolute temperature, E is the activation energy for the overall crystallization process, i.e., nucleation and

crystal growth, and K_o is a parameter independent of temperature, known as the frequency factor, which is related to the probability of a molecule participating in the process of crystallization [7,9].

Because they provide rapid results, thermal analysis techniques such as differential scanning calorimetry (DSC) have become an attractive option for the determination of the kinetic parameters n and E . However, the use of such techniques depends on mathematical models for the interpretation of experimental data. In this regard, several models based on Equation 1 have been proposed and successfully applied to characterize the kinetics of glass crystallization [9,10,13-15].

If one differentiates Equation 1 with respect to t and applies the logarithm, it is possible to obtain the following expression:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[K_o f(x)] - \frac{E}{RT} \quad (3a)$$

$$f(x) = n \cdot (1-x) \cdot [-\ln(1-x)]^{\frac{n-1}{n}} \quad (3b)$$

where $f(x)$ is a function of the crystallized volume fraction (x) and the Avrami coefficient (n) [7,9]. Taking into account the range of crystallized volume fractions in which $f(x)$ is constant, one can observe that there is a linear relationship between $\ln(dx/dt)$ and the reciprocal of the absolute temperature. Therefore, E and $\ln[K_o f(x)]$ can be determined from the slope and the intercept to the ordinate of the plot of $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ vs. $1/T$, respectively.

Taking two given values of the crystallized volume fraction, x_1 and x_2 , chosen such as $\ln[K_o f(x_1)] = \ln[K_o f(x_2)]$, it is possible to calculate the Avrami coefficient (n) through the following expression [9]:

$$n = \ln\left[\frac{\ln(1-x_2)}{\ln(1-x_1)}\right] \cdot \left[\ln\left[\frac{(1-x_2)\ln(1-x_2)}{(1-x_1)\ln(1-x_1)}\right]^{-1}\right] \quad (4)$$

The activation energy of overall crystallization can also be estimated from the Kissinger method [10], through Equation 5:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + C \quad (5)$$

where T_p is the crystallization peak temperature, ϕ is the DSC heating rate and C is a constant.

3. EXPERIMENTAL PROCEDURE

3.1. Glass Preparation

A 18.8Li₂O·6.2Al₂O₃·37.5GeO₂·37.5P₂O₅ glass was synthesized, starting from the analytical reagents Li₂CO₃ (Synth-C1006.01.AE), Al₂O₃ (Pc Alcoa A16), GeO₂ (Aldrich-CAS 1310-53-8) and NH₄H₂PO₄ (Aldrich-7722-76-1). The powders were mixed for 24 h to render them homogeneous. Subsequently, the powder mixture was heated to 700 °C for 1 h to allow for the decomposition of Li₂CO₃ and NH₄H₂PO₄. The mixture was then placed in an alumina crucible and melted in an electrical furnace at 1350 °C for 30 minutes. The viscous liquid was poured and cooled by “splat cooling” (pressing the hot liquid between two metal plates, at room temperature, to increase the cooling rate and prevent crystallization). Annealing was performed at 450 °C for 2 h to relieve the residual thermal stresses, and to enable cutting of the sample. The annealing temperature was chosen based on previous knowledge of the glass transition temperature, $T_g = 505$ °C, which was obtained by DSC at a heating rate of 10 °C/min.

3.2. X-Ray Diffraction

Vitreous samples were heat-treated at 610 °C for 20 minutes and ground in an agate mortar. X-ray diffraction analysis was carried out in a Siemens Ultimate IV X-ray diffractometer with CuK α radiation in a 2 theta range from 10° to 80°, an angular step of 0.02 and a counting time of 1/2 s. Data were collected at room temperature. The diffraction peaks obtained were indexed using the Search Match[®] program.

3.3. Optical Microscopy

Optical microscopy was employed to ascertain the occurrence of volume nucleation and to observe the crystal morphology. To render the crystals visible by optical microscopy, single heat treatments at 590 and 610 °C were conducted for 50 and 20 minutes, respectively. These chosen temperatures are lower than that corresponding to the crystallization peak, in order to prevent rapid crystallization and allow for the detection of the crystals by optical microscopy. The samples were then polished with cerium oxide. Subsequent etching was applied with a solution of 50/50 HCl/HF for 15 seconds to reveal the crystals. The crystals were then observed under 100X magnification using a Neophot Carl Zeiss Jena microscope.

3.4. Differential Scanning Calorimetry

To determine the kinetic parameters for crystallization (E and n), annealed parallelepipedal-shaped samples (3x3x1.5 mm) with a mass of approximately 50 mg were heat-treated in platinum crucibles at different heating rates (3, 5, 8 and 10 °C/min) in a NETZSCH 404 differential scanning calorimeter. The data were processed by the Proteus-Thermal Analysis program [16]. The dependence of the glass transition temperature, T_g , and the crystallization temperature, T_c , on the heating rate was then evaluated.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Structural Characterization by X-Ray Diffraction

Figure 1 shows the X-ray diffractogram of the glass-ceramic $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, which was obtained by heat-treating the glass at 610 °C for 20 minutes. As can be observed, the peaks match the NASICON-type structure (space group R-3C) $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ corresponding to the *JCPDS* 80-1924 card index file. Note that because there is no aluminum in the $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ structure described by the *JCPDS* card, it can be stated that aluminum is in solid solution within the structure. In fact, the similar ionic radii of Ge^{4+} (0.53 Å) and Al^{3+} (0.54 Å) allows for the formation of a solid solution while maintaining the same NASICON structure. The substitution of Ge^{4+} by Al^{3+} was investigated by Aono

et al. [17], who found that this substitution leads to a decrease in the cell volume.

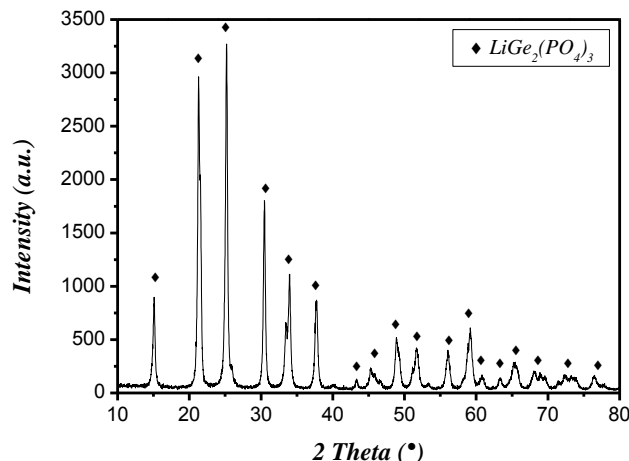


Figure 1. X-ray diffractogram of the $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramic obtained at 610 °C after 20 minutes.

4.2. Characterization by Optical Microscopy

The micrographs of samples heat-treated at 590 and 610 °C for 50 and 20 minutes, respectively, showed circular crystals homogeneously distributed in the vitreous matrix, see Figure 2a and 2b. As observed in section 4.1, these crystals correspond to a NASICON-type phase. The crystals in Figure 2a have a mean size of 3 μm while those in Figure 2b show an average size of 10 μm . This fact suggests that the crystal growth rate at 610 °C is higher than that at 590 °C. This assumption is corroborated by the fact that the maximum crystal growth rates usually occurs at temperatures close to the melting temperature, as was demonstrated by Fokin *et al.* [18] for several silicate glasses. In the case of LAGP, the melting point of the crystals is 1130 °C [8].

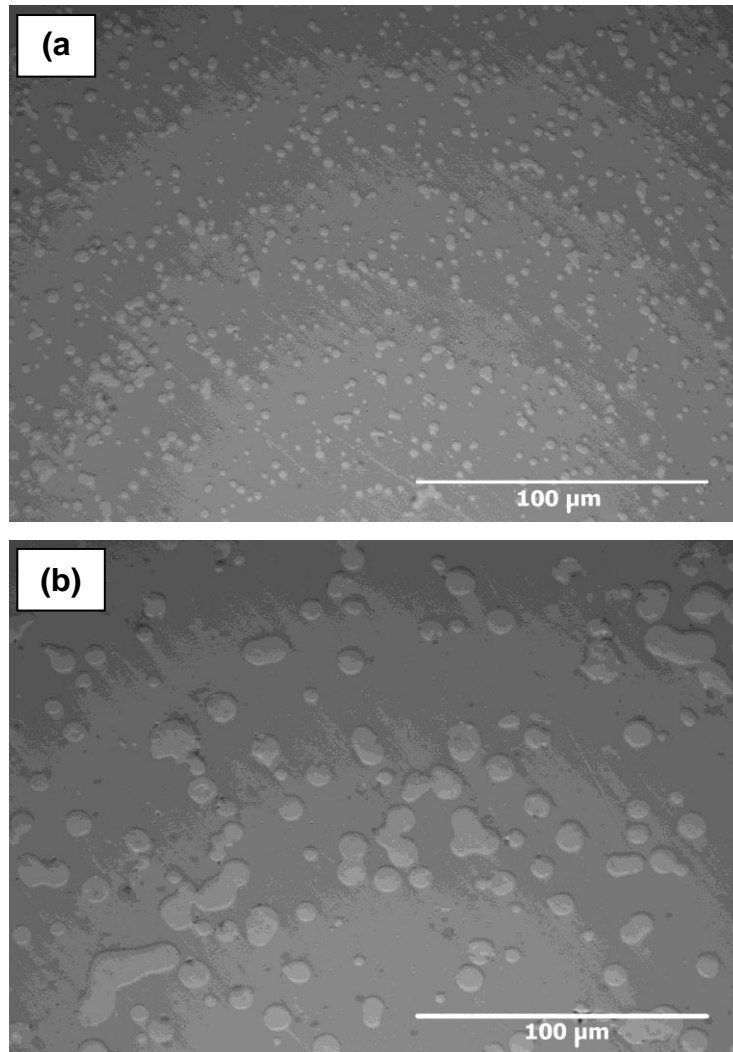


Figure 2. Micrographs of glass-ceramics obtained from $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass heat-treated at 590 °C for 50 minutes (a) and heat-treated at 610 °C for 20 minutes (b). The images were obtained by reflected-light optical microscopy.

The images in Figure 2 show disc-like crystals and confirm that the crystallization of the $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ phase occurs mainly in the volume, as already predicted by Cruz *et al.* [8].

4.3. Determination of E

Figure 3a shows the thermograms obtained by subjecting 50 mg samples to different heating rates (3, 5, 8 and 10 °C/min). As expected, the temperature of the crystallization peak increases with the heating rate. In fact, this dependence is a direct result of a higher concentration of nuclei, due to a longer time for

nucleation at lower heating rates, which results in the shift of the onset of crystallization toward lower temperatures. This behavior is consistent with theoretical [19,20] and experimental [15,21] investigations.

The dependence of T_g on the heating rate is shown in Figure 3b. As the heating rates applied here are relatively low and close to each other (3, 5, 8 and 10 °C/min), T_g does not increase markedly from 5 °C/min.

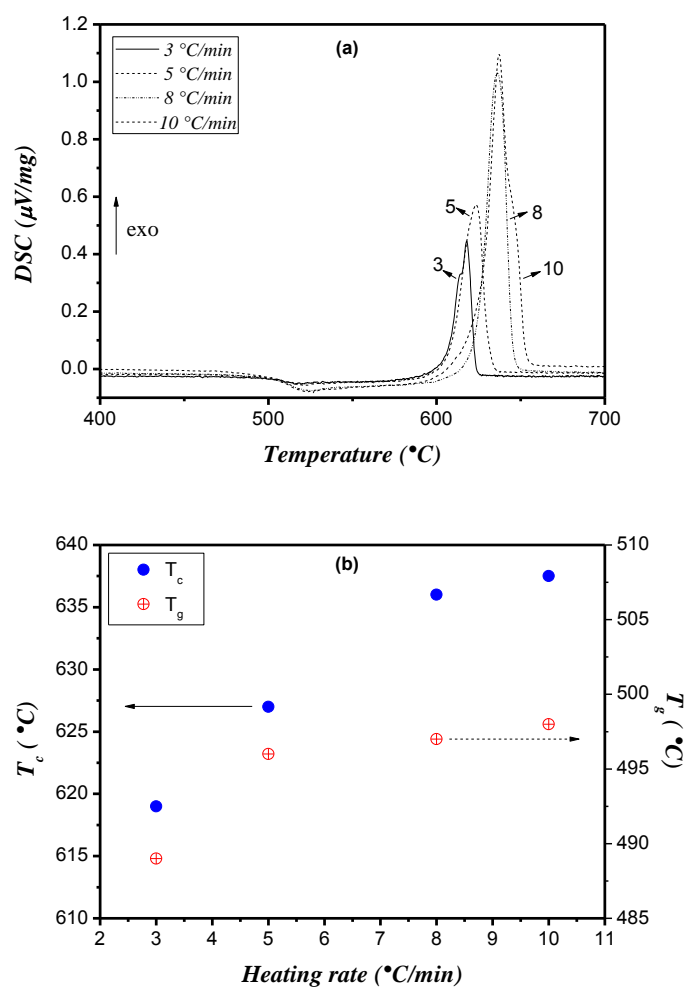


Figure 3. (a) Thermograms of samples subjected to heating rates of 3, 5, 8 and 10 $^{\circ}\text{C/min}$. (b) Crystallization peak temperature, T_c , and glass transition temperature, T_g , as a function of heating rate.

To evaluate dx/dt , the partial area under the crystallization peak and the related temperature for which the partial area of the peak corresponds to each analyzed volume fraction (0.08, 0.10, etc..) was estimated using the Proteus

program [16]. Figure 4 indicates that the variation of $\ln(dx/dt)$ with the reciprocal of temperature is linear for crystallized volume fractions of 0.08 to 0.14.

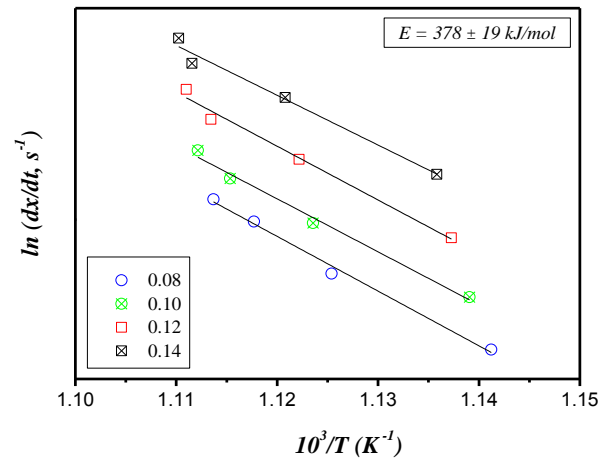


Figure 4. $\ln(dx/dt)$ as a function of inverse temperature for the indicated crystallized volume fractions. The straight lines have been displaced on the y axis for clarity. Note that for each crystallized volume fraction, different points were obtained at a different heating rate.

Using Ligeró's method, an average activation energy for overall crystallization of $378 \pm 19 \text{ kJ/mol}$ was obtained from the slope of the straight lines shown in Figure 4.

For the sake of discussion, the activation energy, E , was also calculated using Kissinger's method (Equation 5). Figure 5 shows the plot of $\ln(\phi/T_p^2)$ versus $1/T_p$.

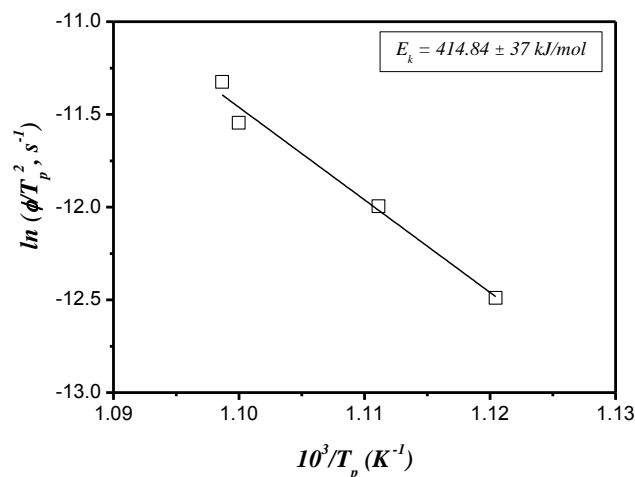


Figure 5. Plot of $\ln(\phi/T_p^2)$ versus $1/T_p$, used to calculate E by Kissinger's method.

As indicated in Figure 5, the calculated activation energy is equal to 415 ± 37 kJ/mol. Taking into account the standard deviation, and comparing the activation energy calculated by the models of Ligeró and Kissinger, one can observe that these values are very close. This fact indicates that Ligeró's model can provide reliable values of activation energy for crystallization, as was also suggested by Silva *et al.* [11] and Teixeira *et al.* [12].

On the other hand, both values are higher than the activation energy ($E = 300$ kJ/mol) obtained by Kun *et al.* [6], using Kissinger's method. Nevertheless, it should be kept in mind that these authors did not provide information about the particle sizes of the glassy powders used in their experiment. In fact, it is known that the temperature of the crystallization peak (T_p) increases logarithmically with particle size [22]. Therefore, as the values of E calculated from Ligeró's and Kissinger's equations depend on T_p , a dependence of these parameters on particle size is also expected.

The difference between the activation energy obtained in this study by Kissinger's method and that obtained by Kun *et al.* [6] may also be due to a possible difference in the real chemical composition of each investigated glass. Such a difference can be inferred from the discrepancy in the glass transition temperatures, since at 5 °C/min the T_g of the glass studied in this work is 496 °C, while the one prepared by Kun *et al.* [6] is 537 °C.

4.4. Determination of n

The crystallized volume fraction and the activation energy estimated in item 4.3 were employed to calculate $\ln[K_0f(x)]$ using Equation 3a. Thus, $\ln[K_0f(x)]$ values were plotted as a function of the crystallized volume fraction at each heating rate. As an example, Figure 6 shows the plot of $\ln[K_0f(x)]$ versus the crystallized volume fraction obtained at a heating rate of 3 °C/min. From this plot, it is possible to determine a pair of crystallized volume fractions (x_1 and x_2), where $\ln[K_0f(x_1)] = \ln[K_0f(x_2)]$, as indicated by the dotted lines. The same procedure was performed for all the heating rates investigated here to obtain x_1 and x_2 pairs. Using Equation 4 and crystallized volume fractions of x_1 and x_2 pairs, an average value of the Avrami coefficient equal to 3.0 ± 0.3 was obtained. As mentioned earlier, n equal to 3 indicates volume crystallization starting either from sporadic (in this case the crystals are two-dimensional, for instance disk-shaped) or athermal (in this case the crystals are spherical, i.e., tri-dimensional) nuclei [7]. Nevertheless, combined with the micrographs presented in Figure 2, which shows disc-like crystals, it is possible to conclude that the $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass crystallizes mainly in the volume, presenting homogeneous nucleation.

Furthermore, an Avrami coefficient of 3.0 is in accordance with that determined by Kun *et al.* [6] for the same glass composition.

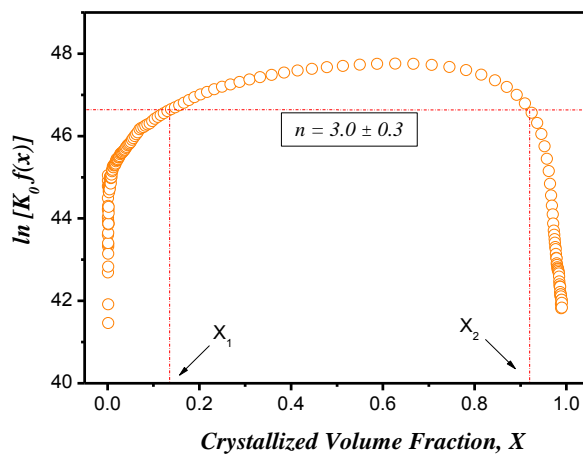


Figure 6. $\ln[K_0f(x)]$ versus x at a heating rate of 3 °C/min. The dotted lines indicate the pair of volume fractions (x_1 and x_2), for which $\ln[K_0f(x)]$ has the

same value. From these x_1 and x_2 values, the Avrami coefficient was calculated using Equation 4.

5. CONCLUSIONS

Crystals with NASICON-type structure homogeneously distributed in a vitreous matrix were obtained by heat-treating the stoichiometric $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass. Using DSC at different heating rates and applying Ligeró's and Kissinger's methods, the values of activation energy obtained for overall crystallization were 378 ± 19 kJ/mol and 415 ± 37 kJ/mol, respectively. The calculated Avrami coefficient (3.0 ± 0.3) indicates two-dimensional crystal growth, starting from sporadic nuclei in the bulk, which is indicative of homogeneous nucleation. This result is consistent with the micrographs of partially crystallized samples, which show internal growth of disc-like crystals. Internal crystallization is a relevant finding, since it allows for control of the glass-ceramic microstructure.

6. ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to FAPESP and CNPq (Brazil) for their financial support of this work.

7. REFERENCES

- [1]. Fu J, "Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ", *Solid State Ionics*, v. 96, p. 195-00, (1997).
- [2]. Narváez-Semanate JL, Rodrigues ACM, "Microstructure and ionic conductivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON glass-ceramics", *Solid State Ionics*, v. 181, p. 1197-04, (2010).
- [3]. Mariappan CR, Gellert M, Yada C, Rosciano F, Roling B, "Grain boundary resistance of fast lithium ion conductors: comparison between a lithium-ion conductive Li-Al-Ti-P-O-type glass ceramic and a $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ceramic", *Electrochemistry Communications*, v. 14, p. 25-28, (2012).
- [4]. Créatin M, Fabry P, "Comparative study of lithium ion conductors in the system $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{A}_{2-x}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ with $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ti}$ or Ge and $0 \leq x \leq 0.7$ for use as Li^+

- sensitive membranes”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, p. 2931-40, (1999).
- [5]. Badwal SPS, Rajendran S, “Effect of micro- and nano-structures on the properties of ionic conductors”, *Solid State Ionics*, v. 70-71, p. 83-95, (1994).
- [6]. Kun H, Yanhang W, Chengkui Z, Huifeng Z, Yonghua L, Jiang C, Bin H, Juanrong M, “Influence of Al_2O_3 additions on crystallization mechanism and conductivity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ge}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ glass–ceramics”, *Physica B*, v. 406, p. 3947-50, (2011).
- [7]. Gutzow IS, Mazurin OV, Schmelzer JWP, Todorova SV, Petroff BB, Priven AI, “Glasses and the glass transition”, Wiley-VCH, (2011).
- [8]. Cruz AM, Ferreira EB, Rodrigues ACM, “Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO_4 glass–ceramic”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, p. 2295-01, (2009).
- [9]. Ligeró RA, Vázquez J, Villares P, Jiménez-Garay R, “A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses”, *Journal of Materials Science*, v. 26, p. 211–15, (1991).
- [10]. Kissinger HE, “Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 57, p. 217–21, (1956).
- [11]. Silva RA, Teixeira SR, Souza AE, Santos DI, Romero M, Rincón JM, “Nucleation kinetics of crystalline phases from a kaolinitic body used in the processing of red ceramics”, *Applied Clay Science*, v. 52, p. 165-70, (2011).
- [12]. Teixeira SR, Romero M, Rincón JM, “Crystallization of $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ glass using sugarcane bagasse ash as silica source”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, p. 450-55, (2010).
- [13]. Yinnon H, Uhlmann DR, “Application of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, part I: theory”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 54, p. 253-75, (1983).

- [14]. Matusita K, Sakka S, "Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 38, p. 741-46, (1980).
- [15]. Rodrigues AM, Costa AMC, Cabral AA, "Effect of simultaneous nucleation and crystal growth on DSC crystallization peaks of glasses", accepted for publication on *Journal of the American Ceramic Society*, (2012).
- [16]. Software NETZSCH Proteus – Thermal Analysis. Version 4.8.4.
- [17]. Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, Imanaka N, Adachi G, "Electrical properties and sinterability for lithium germanium phosphate $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, M = Al, Cr, Ga, Fe, Sc, and In systems", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 65, p. 2200-04, (1992).
- [18]. Fokin VM, Nascimento MLF, Zanotto ED, "Correlation between maximum crystal growth rate and glass transition temperature of silicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, p. 789-94, (2005).
- [19]. Weinberg MC, "Interpretation of DTA experiments used for crystal nucleation rate determinations", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, p. 1905-09, (1991).
- [20]. Kelton KF, "Estimation of the nucleation rate by differential scanning calorimetry", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, p. 2449-52, (1992).
- [21]. Fokin VM, Cabral AA, Reis RMCV, Nascimento MLF, Zanotto ED, "Critical assessment of DTA/DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, p. 358-67, (2010).
- [22]. Ray CS, Day DE, Huang W, Narayan KL, Cull TS, Kelton KF, "Non-isothermal calorimetric studies of the crystallization of lithium disilicate glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 204, p. 1-12, (1996).