

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

PROCESSAMENTO ULTRARRÁPIDO DO ELETRÓLITO SÓLIDO
 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ PELA TÉCNICA DE *REACTIVE FLASH SINTERING*

Leonardo Jesus de Campos

São Carlos-SP
2026

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

PROCESSAMENTO ULTRARRÁPIDO DO ELETRÓLITO SÓLIDO
 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ PELA TÉCNICA DE *REACTIVE FLASH SINTERING*

Leonardo Jesus de Campos

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

Orientadora: Dra. Ana Candida Martins Rodrigues

Coorientadora: Dra. Lilian Menezes de Jesus

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.992023/2024-00

São Carlos-SP
2026

VITAE

Bacharel em Química pela Universidade Estadual de Londrina (2024).

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Leonardo Jesus de Campos, realizada em 28/07/2026.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues (UFSCar)

Profa. Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida (UFSCar)

Prof. Dr. Henrik Bradtmüller (USP)

O Relatório de Defesa produzido pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se registrado no sistema direcionado para o PPGCEM Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder saúde, força, sabedoria e perseverança ao longo desta jornada, permitindo que eu superasse os desafios encontrados e chegasse até este momento.

Aos meus pais, Iris e Edmilson, e à minha família por todo o amor, apoio, incentivo e compreensão ao longo de toda a minha trajetória acadêmica. Nada disso seria possível sem os valores que me transmitiram e sem o suporte incondicional que sempre me ofereceram.

À minha namorada, Arielly, agradeço o carinho, paciência, companheirismo e apoio durante todos os momentos deste trabalho. Obrigado por estar ao meu lado nas conquistas e dificuldades, tornando essa caminhada mais leve e especial.

Aos meus amigos, em especial aos colegas que compartilharam comigo a rotina da graduação (João Vitor, Raul Zanchet, Rafael Cavina, Eduardo, Renata e Rolim) e da pós-graduação, agradeço a amizade, pelas conversas, pelas trocas de conhecimento e pelos momentos de descontração que contribuíram para tornar essa trajetória mais agradável.

Às professoras Lilian e Ana, minha sincera gratidão pela orientação, confiança, ensinamentos e apoio ao longo deste trabalho. A dedicação, o conhecimento compartilhado e a constante disposição em auxiliar foram fundamentais para o meu desenvolvimento acadêmico e para a realização desta dissertação.

A todos os integrantes do grupo de pesquisa LaMaV e do grupo MAFA agradeço a convivência, discussões científicas, colaboração e auxílio ao longo deste período. O ambiente de trabalho construído pelo grupo foi essencial para o desenvolvimento desta pesquisa.

Por fim aos órgãos de fomento em especial FAPESP e CAPES.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.992023/2024-00.

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

RESUMO

As baterias de estado sólido baseadas em sódio têm despertado crescente interesse devido à abundância do sódio, baixo custo de produção e ao potencial de maior segurança quando comparadas às baterias com eletrólitos líquidos inflamáveis. Entre os eletrólitos sólidos mais promissores destaca-se o $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP), pertencente à família NaSICON, que apresenta elevada condutividade. Entretanto, seu processamento convencional requer etapas de calcinação e sinterização em altas temperaturas e longos tempos de tratamento térmico, favorecendo a volatilização de sódio e fósforo e aumentando o consumo energético. Neste trabalho foi investigada a técnica de *Reactive Flash Sintering* (RFS) como rota alternativa para promover a formação da fase NaSICON e a densificação em uma única etapa. Foram avaliados os efeitos da potência máxima aplicada, tempo de patamar e taxa de rampa de potência sobre a formação de fases, microestrutura e propriedades elétricas. Os resultados demonstraram que a condição de 150 mW mm^{-3} , com taxa de rampa de $30 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ e patamar de 15 min, possibilitou a obtenção de amostras com densidade relativa de aproximadamente 96%, condutividade total de $1,14 \pm 0,11 \text{ mS cm}^{-1}$ e energia de ativação de $0,30 \pm 0,01 \text{ eV}$. Em comparação, amostras processadas convencionalmente apresentaram menor condutividade ($0,75 \pm 0,02 \text{ mS cm}^{-1}$) e maior energia de ativação ($0,35 \pm 0,01 \text{ eV}$). A utilização de pó de sacrifício durante a sinterização convencional, visando diminuir a perda de voláteis a altas temperaturas, elevou a condutividade para valores equivalentes aos obtidos por RFS, indicando que a principal vantagem do processamento assistido por campo elétrico está associada à redução das perdas de voláteis durante o processamento. Os resultados demonstram, pela primeira vez, a viabilidade da obtenção do eletrólito NZSP por RFS a partir de pós precursores não reagidos, evidenciando o potencial da técnica como uma rota rápida e energeticamente eficiente na obtenção de eletrólitos sólidos.

Palavras-chave: Baterias de estado sólido; condução por íons sódio; Reactive flash sintering; NaSICON; eletrólitos sólidos

ABSTRACT

ULTRAFAST PROCESSING OF THE $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ SOLID ELECTROLYTE VIA REACTIVE FLASH SINTERING

Solid-state sodium batteries have attracted increasing interest due to the abundance and low production cost of sodium, as well as the potential for improved safety compared to batteries employing flammable liquid electrolytes. Among the most promising solid electrolytes is $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP), a member of the NaSICON family, which exhibits high ionic conductivity. However, its conventional processing requires calcination and sintering steps at high temperatures and long dwell times, promoting sodium and phosphorus volatilization and increasing energy consumption. In this work, Reactive Flash Sintering (RFS) was investigated as an alternative route to promote both NaSICON phase formation and densification of NZSP in a single processing step. The effects of the maximum applied power, dwell time, and power ramp rate on phase formation, microstructure, and electrical properties were systematically evaluated. The results demonstrated that the processing condition of 150 mW mm^{-3} , combined with a power ramp rate of $30 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ and a dwell time of 15 min, enabled the production of samples with a relative density of approximately 96%, a total ionic conductivity of $1.14 \pm 0.11 \text{ mS cm}^{-1}$, and an activation energy of $0.30 \pm 0.01 \text{ eV}$. In comparison, conventionally processed samples exhibited lower conductivity ($0.75 \pm 0.02 \text{ mS cm}^{-1}$) and higher activation energy ($0.35 \pm 0.01 \text{ eV}$). The use of sacrificial powder during conventional sintering, aiming to reduce the loss of volatiles, such as sodium or phosphorus, at high temperatures, increased the conductivity to values comparable to those obtained by RFS, indicating that the main advantage of the electric field-assisted process is associated with the reduction of volatile species losses during processing. The results demonstrate, for the first time, the feasibility of producing NZSP electrolytes by Reactive Flash Sintering directly from unreacted precursor powders, highlighting the potential of this technique as a rapid and energy-efficient route for the fabrication of solid electrolytes.

Keywords: Solid-state batteries; sodium-ion conduction; Reactive flash sintering; NaSICON; solid electrolytes

PUBLICAÇÕES

- CAMPOS, L. J.; LEITE, L. P.; LAVAGNINI, I. R.; CAMPOS, J. V.; RODRIGUES, A. C. M.; JESUS, L. M. **Power Ramp Reactive Flash Sintering of the Na⁺ Superionic Conductor Na₃Zr₂Si₂PO₁₂**. *Materialia*, 2026, Art. 102856. ISSN 2589-1529. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2026.102856>.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES.....	vii
SUMÁRIO.....	viii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo geral.....	4
2.2 Objetivos específicos	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Baterias de íons lítio	5
3.2 Baterias de íons sódio	7
3.3 Baterias de estado sólido.....	9
3.4 Eletrólitos sólidos cerâmicos com estrutura NaSICON (<i>Sodium Super Ionic Conductor</i>)	11
3.5 Sinterização assistida por campo elétrico – <i>Flash Sintering</i>	15
3.5.1- <i>Flash Sinter-Crystallization</i> e <i>Reactive Flash Sintering</i>	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Preparação dos pós cerâmicos precursores.....	25
4.2 Sinterização convencional	26
4.3 Processamento <i>via Reactive Flash Sintering</i>	26
4.4 Caracterizações estruturais	28
4.5 Caracterizações elétricas.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 Pós precursores de NZSP e sinterização convencional	31
5.2 Caracterização elétrica das amostras obtidas por sinterização convencional	38
5.3 Processamento <i>via Reactive Flash Sintering</i>	41
5.4 Caracterização elétrica das amostras obtidas por <i>Reactive Flash Sintering</i> e comparação com a sinterização convencional	55

6	CONCLUSÕES.....	64
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	67
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1 INTRODUÇÃO

O aumento da emissão de gases do efeito estufa tem impulsionado uma série de mudanças climáticas preocupantes, que representam diversos desafios globais. Uma parcela significativa dessas emissões é proveniente da geração de energia elétrica e do transporte, setores fortemente dependentes da queima de combustíveis fósseis (FILONCHYK; PETERSON; ZHANG; HURYNOVICH *et al.*, 2024). Reduzir tais emissões é essencial para minimizar os impactos ambientais.

Considerando esse cenário, as baterias possuem um papel estratégico, tanto para a substituição de veículos a combustão por elétricos quanto no suporte a sistemas de energia renovável, permitindo o armazenamento e a distribuição eficiente da eletricidade proveniente de fontes intermitentes, como a solar e a eólica (ZHANG; LI; LUO; FAN *et al.*, 2022).

Atualmente, as baterias de íons lítio são amplamente utilizadas no mercado (GREY; HALL, 2020; ŞEN; ÖZCAN; EKER, 2024), porém apresentam algumas limitações. Entre elas, destaca-se o uso de eletrólitos líquidos orgânicos, que são tóxicos, inflamáveis e podem causar vazamentos com risco de explosão. Além disso, a produção dessas baterias depende de matérias-primas escassas, cuja extração acarreta impactos ambientais relevantes (LI; XU; PAN; WANG *et al.*, 2025; TITIRICI; JOHANSSON; CRESPO RIBADENEYRA; AU *et al.*, 2024).

Como alternativa, o desenvolvimento de baterias de estado sólido tem atraído um crescente interesse. A substituição dos eletrólitos líquidos por condutores sólidos pode aumentar a segurança e viabilizar maiores densidades de energia, possibilitando o uso de eletrodos metálicos de alta capacidade (HUANG; LI; JIANG; GAO *et al.*, 2024). Além disso, a maior estabilidade térmica das baterias de estado sólido favorece sua aplicação em diversas condições climáticas. Entretanto, algumas limitações devem ser superadas para sua utilização em larga escala, como a otimização da condutividade iônica dos eletrólitos, a compatibilidade das interfaces entre eletrólito e eletrodos e a melhoria dos processos de produção (CHEN; LI; YU; CHEN *et al.*, 2020).

Nesse contexto, a escolha por matérias-primas sustentáveis e economicamente viáveis é de suma importância para a viabilidade econômica

desses dispositivos. O sódio desponta como alternativa promissora ao lítio, dada sua abundância e distribuição geográfica (PHOGAT; RAWAT; DEY; WAN, 2025).

Entre os eletrólitos sólidos baseados em sódio, destacam-se os materiais com estrutura do tipo NaSICON (*Sodium Super Ionic Conductor*), em especial o $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP) (GOODENOUGH; HONG; KAFALAS, 1976). O NZSP apresenta alta condutividade iônica à temperatura ambiente ($\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), ampla estabilidade eletroquímica em ambiente atmosférico, além de energia de ativação moderada (0,36 eV), características que o tornam um candidato para aplicações em baterias de estado sólido (SALGUEIRO; VELOSO; VENTURA; DANZI *et al.*, 2024; XIANG; LI; XIAO; ZHU *et al.*, 2024). Contudo, ainda existem limitações relevantes, especialmente com relação à densificação e à ocorrência de microtrincas, fatores que prejudicam a condutividade iônica e limitam o desempenho eletroquímico do material (LI; LI; LIU; SI *et al.*, 2022).

Além desses aspectos microestruturais, o processamento convencional do NZSP geralmente envolve etapas sucessivas de calcinação e sinterização em altas temperaturas e por longos períodos (JOLLEY; COHN; HITZ; WACHSMAN, 2015; TAKAHASHI; KUWABARA; SHIBATA, 1980). Essas condições podem favorecer a volatilização de espécies como sódio e fósforo, a perda de estequiometria e a formação de fases secundárias, como ZrO_2 , que podem dificultar o transporte iônico (LEE; CHANG; LEE; LEE *et al.*, 2004; NARAYANAN; REID; BUTLER; THANGADURAI, 2019). Dessa forma, o desenvolvimento de rotas de processamento capazes de promover a formação da fase NaSICON e a densificação do NZSP em condições mais brandas de tempo e temperatura torna-se um ponto central para o avanço desse eletrólito sólido (NAQASH; MA; TIETZ; GUILLON, 2017; TIEU; MAHAYONI; LI; DENG *et al.*, 2023).

Uma estratégia promissora para superar esses desafios é o uso da técnica de *flash sintering*, na qual um campo elétrico é aplicado simultaneamente ao aquecimento da amostra cerâmica. Em uma determinada combinação de temperatura e campo elétrico, dependente do material, ocorre um aumento abrupto da corrente elétrica, resultando no aquecimento da amostra por efeito Joule. Esse fenômeno pode promover a densificação da

peça em segundos ou minutos, em contraste às várias horas requeridas no método convencional de reação de estado sólido seguido de sinterização, além de permitir o uso de temperaturas de forno significativamente menores (BIESUZ; SGLAVO, 2019; YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022).

Mais recentemente, essa abordagem foi expandida para integrar reação e sinterização em uma única etapa, por meio da *Reactive Flash Sintering* (RFS). Diferentemente da *flash sintering* tradicional, na qual se parte de um pó previamente reagido, a técnica de RFS é aplicado a misturas precursoras ou não totalmente reagidas, permitindo que a reação química entre os precursores e a densificação da cerâmica ocorram simultaneamente sob a ação do campo elétrico e do aquecimento Joule (MANCHÓN-GORDÓN; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ; BLÁZQUEZ; PEREJÓN *et al.*, 2022; YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022).

Dessa forma, este trabalho propôs avaliar a eficiência da técnica de *Reactive Flash Sintering* como método de reação e sinterização alternativo em uma única etapa do $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, comparando as amostras obtidas por essa rota com amostras produzidas pelo método convencional de reação em estado sólido. Para isso, foram correlacionados os parâmetros de processamento com a formação de fases, a microestrutura e as propriedades elétricas das cerâmicas obtidas, por meio de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência da técnica de *Reactive Flash Sintering* (RFS) como método ultrarrápido de síntese e sinterização em etapa única do eletrólito cerâmico $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP), por meio da otimização dos parâmetros de processamento, visando reduzir o tempo e a temperatura de forno e investigar seus efeitos sobre a densificação, a microestrutura, as fases cristalinas e a condutividade iônica do material.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar a mistura de pós precursores para a síntese do NZSP;
- Produzir amostras de referência pelo método cerâmico convencional, em duas etapas:
 - 1) Calcinação da mistura de reagentes para sintetizar o pó de NZSP via reação em estado sólido.
 - 2) Sinterização de amostras de NZSP previamente calcinadas.
- Realizar a reação e sinterização do eletrólito NZSP em um único passo via *reactive flash sintering* utilizando rampa de potência elétrica, partindo da mistura de pós e avaliando diferentes parâmetros de processamento (potência elétrica, rampa de potência e tempo de patamar);
- Realizar a caracterização microestrutural e de fases das cerâmicas obtidas por ambos os métodos (RFS e convencional);
- Determinar a condutividade total das amostras produzidas via *reactive flash sintering* e pelo método convencional, utilizando Espectroscopia de Impedância;
- Correlacionar os parâmetros de processamento com a densificação, a microestrutura, as fases cristalinas e a condutividade iônica, validando o potencial da técnica de *Reactive Flash Sintering* como rota alternativa para o processamento ultrarrápido de eletrólitos cerâmicos de NZSP.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Baterias de íons lítio

A capacidade de armazenar e converter energia química em energia elétrica de forma controlada remonta ao século XIX, quando, em 1800, Alessandro Volta desenvolveu um dispositivo capaz de fornecer corrente elétrica contínua e estável. Esse dispositivo consistia em discos metálicos empilhados, separados por tecidos embebidos em salmoura (BROCKMAN, 1927). Desde então, os sistemas de armazenamento de energia evoluíram significativamente, levando ao desenvolvimento de baterias modernas capazes de alimentar desde pequenos dispositivos eletrônicos até veículos de grande porte.

Nesse contexto, o desenvolvimento e a comercialização das baterias de íons lítio (BIL), no início da década de 1990, representaram um dos maiores avanços na área de armazenamento eletroquímico de energia, reconhecimento que levou a atribuição do Prêmio Nobel de Química de 2019 a John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham e Akira Yoshino. Convencionalmente, essas baterias utilizam eletrólitos líquidos orgânicos e demonstraram desempenho superior ao de tecnologias anteriores, como os sistemas de níquel-cádmio (Ni-Cd) e níquel-hidreto metálico (NiMH), por apresentarem elevada densidade de energia (250 Wh/kg), longa vida útil (> 2000 ciclos) e estabilidade em diferentes regimes de operação (CRABTREE; KÓCS; TRAHEY, 2015).

A arquitetura fundamental da célula de uma bateria é composta por dois eletrodos, o ânodo e o cátodo, separados por um eletrólito condutor iônico. Nas BIL convencionais, o ânodo é geralmente constituído por grafite, no qual os íons Li^+ são intercalados durante a carga, formando LiC_6 . O cátodo, por sua vez, é comumente composto por óxidos ou fosfatos de metais de transição, como LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC811) ou LiFePO_4 (LFP). O eletrólito é formado por sais de lítio dissolvidos em solventes orgânicos não aquosos, que permitem a migração dos íons Li^+ entre os eletrodos, enquanto os elétrons percorrem o circuito externo (MANTHIRAM, 2017; WULANDARI; FAWCETT; MAJUMDER; POINERN, 2023). Além desses componentes, as células também empregam separadores microporosos, responsáveis por evitar o contato direto

entre os eletrodos e, conseqüentemente, impedir curtos-circuitos e ao mesmo tempo que permitem a passagem dos íons pelo eletrólito (LIU; PAN; WANG; AN *et al.*, 2020; WULANDARI; FAWCETT; MAJUMDER; POINERN, 2023).

Durante a descarga, os íons Li^+ migram do ânodo para o cátodo através do eletrólito, enquanto os elétrons fluem pelo circuito externo, fornecendo energia ao dispositivo. Durante a carga, uma fonte externa força o processo inverso, promovendo o retorno dos íons Li^+ ao ânodo.

O desempenho superior das BIL está diretamente relacionado à combinação entre a baixa massa molar do lítio ($6,94 \text{ g mol}^{-1}$) e o potencial de redução padrão negativo do par Li^+/Li ($E^\circ = -3,04 \text{ V}$ vs. eletrodo padrão de hidrogênio), características que favorecem elevada tensão de operação, geralmente na faixa de $3,2 - 4,2 \text{ V}$, dependendo dos materiais de eletrodo utilizados. Além disso, a elevada capacidade específica teórica associada à intercalação de lítio no grafite (372 mAh g^{-1} para LiC_6) contribui para o desempenho eletroquímico dessas células, embora a densidade de energia final dependa também da composição do cátodo, do eletrólito e da arquitetura da bateria (ROSELIN; JUANG; HSIEH; SAGADEVAN *et al.*, 2019; WARNER, 2019). Essas características explicam a ampla utilização das BIL em dispositivos eletrônicos portáteis, veículos elétricos e sistemas de armazenamento de energia.

No entanto, a utilização de eletrólitos líquidos representa um fator crítico de segurança. Por serem voláteis, tóxicos e inflamáveis, esses eletrólitos podem desencadear falhas em situações de superaquecimento, perfuração ou curto-circuito, levando a reações exotérmicas que podem culminar em combustão ou explosão das células (GOODENOUGH; KIM, 2009; WEN; YU; CHEN, 2012). Um exemplo desse risco foi o caso do Samsung Galaxy Note 7, cujo transporte em aeronaves foi proibido pelo Departamento de Transporte dos Estados Unidos em 2016, após incidentes associados ao superaquecimento e à combustão de suas baterias (TRANSPORTATION, 2016).

Soma-se a esse risco, a preocupação da disponibilidade futura de matérias-primas críticas, especialmente lítio e cobalto. O cobalto, amplamente utilizado em cátodos de baterias de íons lítio, possui alto custo e produção geograficamente concentrada, principalmente na República Democrática do

Congo, enquanto as reservas de lítio concentram-se em países como Chile, Argentina, Bolívia e Austrália. Essa concentração pode gerar instabilidade econômica e política, além de impactos ambientais significativos, incluindo o uso intensivo de água em regiões áridas (TOMASCAK, 2004). A crescente demanda por baterias também pode levar ao aumento do custo desse metal, em função de sua baixa abundância na crosta terrestre, estimada em aproximadamente 0,002 a 0,006% em massa (XU, 2019).

Essas limitações impulsionam o desenvolvimento de novas tecnologias, como as baterias de íons sódio (BIS) e as baterias de estado sólido (BES). Ao substituir eletrólitos líquidos por sólidos e priorizar o uso de materiais mais abundantes e ambientalmente favoráveis como alternativas para superar parte dos riscos e custos associados às BIL, visando sistemas de armazenamento de energia mais seguros, sustentáveis e economicamente viáveis (JANEK; ZEIER, 2023).

3.2 Baterias de íons sódio

Uma frente de pesquisa voltada à redução da dependência de matérias-primas críticas está relacionada ao desenvolvimento de baterias de íons sódio (BIS). Essa tecnologia surge como alternativa promissora devido à ampla disponibilidade do elemento sódio na crosta terrestre e em fontes abundantes, como a água do mar (DOU; ZHAO; LIU; ZHANG *et al.*, 2024; HWANG; MYUNG; SUN, 2017). Estima-se que o sódio seja cerca de 1000 vezes mais abundante que o lítio, o que, aliado ao menor custo de extração e processamento, torna as BIS economicamente atrativas, especialmente para aplicações em sistemas de armazenamento estacionário (ABRAHAM, 2020). Enquanto o lítio é obtido principalmente a partir de salmouras concentradas ou de minérios de rocha dura, como o espodumênio, o sódio é amplamente disponível em fontes como sal-gema, salmouras naturais, água do mar e minerais (XIAO; CAO; GRIDLEY; GOLDEN *et al.*, 2025).

Do ponto de vista químico, o sódio compartilha algumas características com o lítio, como a valência +1 e comportamento eletroquímico semelhante. No entanto, o Na^+ apresenta maior raio iônico que o Li^+ ($\text{Na}^+ = 1,02 \text{ \AA}$; $\text{Li}^+ = 0,76 \text{ \AA}$) e maior massa molar que o lítio metálico ($\text{Na} = 22,99 \text{ g mol}^{-1}$; $\text{Li} = 6,94 \text{ g mol}^{-1}$).

(ABRAHAM, 2020). O maior raio iônico do Na^+ pode dificultar sua difusão em determinados materiais de eletrodo, exigindo estruturas cristalinas com canais de transporte mais amplos e maior estabilidade estrutural para suportar a inserção e extração reversível desses íons ao longo dos ciclos.

Além disso, a maior massa molar do sódio contribui para uma menor densidade de energia gravimétrica em comparação aos sistemas baseados em lítio, enquanto as diferenças estruturais dos materiais ativos também podem impactar a densidade de energia volumétrica (HWANG; MYUNG; SUN, 2017).

Em comparação às BIL comerciais, muitas BIS em desenvolvimento ainda apresentam menor densidade de energia e problemas relacionados à estabilidade cíclica, principalmente devido ao maior raio iônico do Na^+ , às alterações estruturais dos materiais de eletrodo durante os ciclos e à degradação das interfaces. Entretanto, avanços recentes em materiais de cátodo, ânodo e eletrólitos têm permitido melhorar progressivamente esse desempenho. A literatura reporta sistemas capazes de manter elevada retenção de capacidade após centenas ou até milhares de ciclos, evidenciando que a vida útil das BIS depende fortemente da composição dos materiais, da arquitetura da célula e das condições de operação (CHEN; LI; YU; CHEN *et al.*, 2020; HWANG; MYUNG; SUN, 2017; KAUSTHUBHARAM; VISHNUGOPI; SENGUPTA; RAJAGOPALAN KANNAN *et al.*, 2025; O'SULLIVAN; ADEGOKE; RYAN; GEANEY *et al.*, 2025; SHI; GUAN; ZHUANG; CHEN *et al.*, 2024; SONG; ZHOU; ZHANG; JI *et al.*, 2025; YU; LI; DUAN; WU *et al.*, 2023).

Além das baterias de íons sódio convencionais, outras configurações têm sido estudadas, incluindo baterias de sódio em estado sólido, baterias sódio-enxofre e baterias sódio-oxigênio, conforme ilustrado na Figura 3.1 (YU; LI; DUAN; WU *et al.*, 2023). Essas arquiteturas buscam ampliar a aplicabilidade dos sistemas baseados em sódio, explorando diferentes combinações de eletrodos e eletrólitos para melhorar segurança, densidade de energia e estabilidade ao longo dos ciclos.

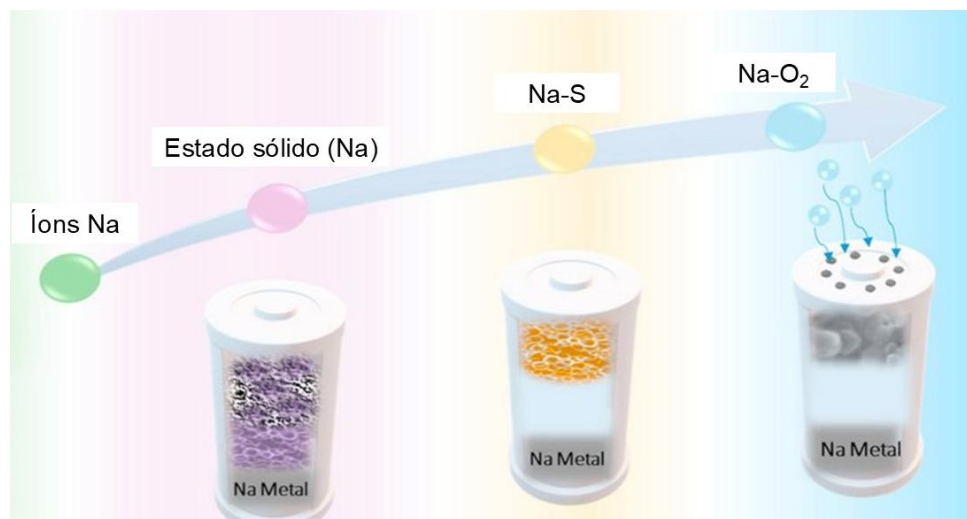


Figura 3.1 – Representação esquemática de diferentes configurações de baterias baseadas em sódio, incluindo baterias de íons sódio, baterias de sódio em estado sólido, baterias sódio-enxofre e baterias sódio-oxigênio.

Fonte: Adaptado de INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. Quando as baterias de sódio começarão a substituir as baterias de lítio? Inovação Tecnológica, 25 fev. 2021. Disponível em: <https://shre.ink/SKpC>

A combinação entre a tecnologia das baterias de íons sódio e o uso de eletrólitos sólidos inorgânicos pode representar uma rota segura e sustentável, dando origem às baterias de estado sólido de sódio (BESS). A integração entre essas tecnologias permite associar as vantagens do sódio, como abundância e baixo custo, à estabilidade química, térmica e mecânica dos eletrólitos sólidos. Além disso, eletrólitos sólidos compatíveis podem viabilizar o uso de ânodos metálicos de sódio, que apresentam elevada capacidade específica teórica ($\sim 1165 \text{ mAh g}^{-1}$), contribuindo para o desenvolvimento de sistemas com maior densidade de energia e segurança (YU; MANTHIRAM, 2019).

3.3 Baterias de estado sólido

As baterias de estado sólido (BES) substituem os eletrólitos líquidos orgânicos e inflamáveis das baterias convencionais por eletrólitos sólidos condutores iônicos, oferecendo maior estabilidade química, térmica e eletroquímica (KALNAUS; DUDNEY; WESTOVER; HERBERT *et al.*, 2023). Essa mudança pode viabilizar o uso de ânodos metálicos de alta capacidade, como lítio ou sódio metálico, favorecendo o aumento da densidade de energia e, conseqüentemente, da capacidade de armazenamento em massa e volume. Além disso, ao substituir componentes líquidos, as BES possibilitam

arquiteturas de célula mais compactas, contribuindo para dispositivos com maior eficiência volumétrica (FAMPRIKIS; CANEPA; DAWSON; ISLAM *et al.*, 2019; HWANG; MYUNG; SUN, 2017; JANEK; ZEIER, 2023), como ilustrado esquematicamente na Figura 3.2.

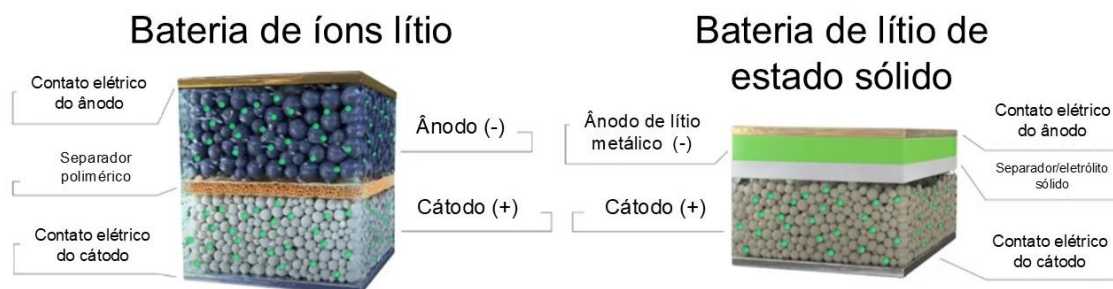


Figura 3.2 – Esquema comparativo de uma bateria convencional de íons lítio em relação a uma bateria de estado sólido.

Fonte: Adaptado de FLASH BATTERY. Solid-state batteries: how they work. 9 mar. 2022. Disponível em: <https://shre.ink/SKp9>

Outro ponto relevante é que muitos eletrólitos sólidos apresentam ampla janela de estabilidade eletroquímica, podendo, em alguns casos, operar em potenciais superiores a 5 V, dependendo da composição e das condições interfaciais. No entanto, a estabilidade efetiva não depende apenas do eletrólito isolado, mas também da sua compatibilidade com os materiais de eletrodo, especialmente durante ciclos prolongados de carga e descarga (FAMPRIKIS; CANEPA; DAWSON; ISLAM *et al.*, 2019).

A contribuição dos cátodos de alta tensão para o aumento da energia armazenada pode ser compreendida a partir da relação entre energia, carga e tensão da célula. De forma simplificada, a energia elétrica fornecida por uma bateria pode ser expressa por:

$$E = Q \times V \quad (1)$$

em que E é a energia fornecida, Q é a capacidade da bateria e V é a tensão da célula. A tensão, por sua vez, está relacionada à diferença entre os potenciais eletroquímicos do cátodo e do ânodo:

$$V = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} \quad (2)$$

em $E_{\text{cátodo}}$ e $E_{\text{ânodo}}$ são os potenciais eletroquímicos do cátodo e ânodo, respectivamente (WINTER; BRODD, 2004).

Assim, para uma mesma quantidade de carga armazenada, o aumento do potencial de operação do cátodo pode elevar a diferença de potencial da célula e, conseqüentemente, aumentar a densidade de energia do dispositivo. No entanto, esse ganho só é viável quando o eletrólito apresenta estabilidade eletroquímica suficiente para suportar esses potenciais sem sofrer decomposição ou formar interfaces resistivas durante os ciclos de carga e descarga (REDDY, 2011).

Logo, embora as BES ainda não tenham atingido plenamente o desempenho tecnológico das baterias de íons lítio convencionais, os avanços recentes evidenciam seu potencial para aplicações futuras em armazenamento de energia (SUN; CHEN; XIE; SHEN *et al.*, 2021; TANG; WANG; TIAN; HUANG *et al.*, 2023; WU; FANG; KUENZEL; DIEMANT *et al.*, 2023). Nesse sentido, as baterias de estado sólido de sódio (BESS) surgem como uma alternativa promissora, ao combinar a maior abundância e menor custo do sódio com a segurança e estabilidade proporcionadas pelos eletrólitos sólidos. Com a superação dos desafios atuais, especialmente aqueles relacionados à condutividade iônica, resistência interfacial, estabilidade eletroquímica e processamento dos eletrólitos, esses sistemas podem contribuir para o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de energia mais seguras, sustentáveis e economicamente viáveis (LI; LI; LIU; SI *et al.*, 2022). Neste trabalho, o foco recai justamente sobre esses desafios, com ênfase no processamento e avaliação de um eletrólito sólido baseado em sódio.

3.4 Eletrólitos sólidos cerâmicos com estrutura NaSICON (*Sodium Super Ionic Conductor*)

A viabilização das BESS depende, entre outros fatores, do desenvolvimento de materiais eficientes para atuar como eletrólitos, que devem apresentar alta condutividade iônica, estabilidade química e mecânica, além de serem processáveis de forma economicamente viável (JANEK; ZEIER, 2023). Dentre as diversas classes de eletrólitos sólidos, como polímeros e sulfetos, os eletrólitos cerâmicos a base de óxidos se destacam por possuírem características favoráveis à produção de baterias (LI; WANG; HE; LI *et al.*, 2021).

Entre os eletrólitos sólidos para BESS, destacam-se os materiais do tipo NaSICON (*Sodium Super Ionic Conductor*), em especial o sistema de fórmula geral $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Esses compostos figuram entre os candidatos mais promissores devido à combinação de algumas características, como a elevada condutividade iônica, alta estabilidade química e eletroquímica e relativa resistência a condições ambiente (JANEK; ZEIER, 2023; LI; WANG; HE; LI *et al.*, 2021).

A estrutura NaSICON foi inicialmente proposta por GOODENOUGH; HONG e KAFALAS (1976) e descreve uma família de compostos com a fórmula geral $\text{AM}_2(\text{XO}_4)_3$. A principal características da estrutura NaSICON é seu arranjo cristalino com canais tridimensionais, formado por uma rede de poliedros, tipicamente octaedros de MO_6 e tetraedros de XO_4 , ligados por seus vértices. Esses canais permitem o transporte de íons Na^+ através da estrutura, sendo que a condução iônica é fortemente influenciada pela conectividade dos sítios disponíveis e pela presença de gargalos estruturais (*bottlenecks*), os quais determinam a barreira energética para difusão dos íons. Dessa forma, o transporte iônico ocorre em uma rede tridimensional interconectada, resultando em alta condutividade iônica, até mesmo à temperatura ambiente (BOGER; BERNGES; AGNE; CANEPA *et al.*, 2024; HOU; LIANG; CHEN; DAI *et al.*, 2020; LI; LI; LIU; SI *et al.*, 2022).

Dentre os materiais dessa família, destaca-se o $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP), que apresenta condutividade iônica da ordem de $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ em temperatura ambiente. Este composto corresponde à série $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$, com $x = 2$, cuja estrutura cristalina é apresentada na Figura 3.3. Sua estrutura foi otimizada a partir do trabalho seminal de Goodenough e colaboradores, que demonstraram que a substituição parcial do fósforo (P^{5+}) por silício (Si^{4+}) na estrutura $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ não apenas era possível, mas também introduzia íons de sódio adicionais na rede para compensação de carga elétrica, aumentando drasticamente a concentração de portadores e a condutividade iônica (GOODENOUGH; HONG; KAFALAS, 1976; HOU; LIANG; CHEN; DAI *et al.*, 2020).

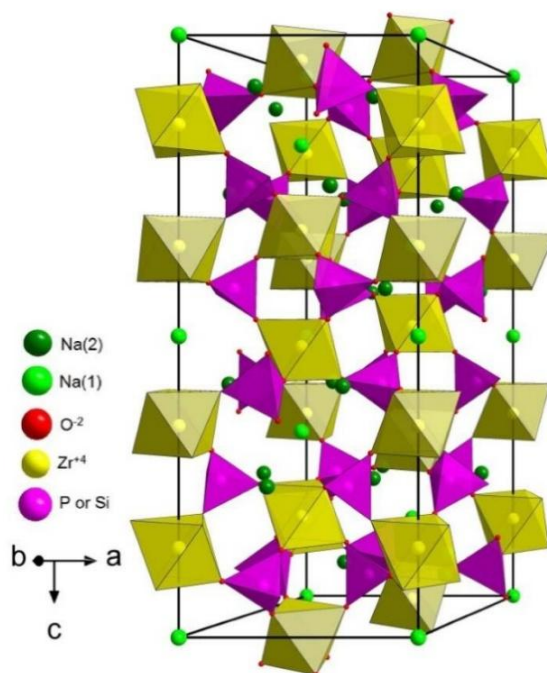


Figura 3.3 – Representação esquemática da estrutura cristalina típica do $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP) em sua fase monoclinica. Fonte: NAQASH; MA; TIETZ e GUILLON (2017).

O desempenho eletroquímico dos materiais NaSICON, em particular do NZSP, depende da composição química, da estrutura cristalina e da microestrutura final do material. Pequenas variações nesses parâmetros podem alterar significativamente a condutividade iônica, uma vez que o transporte de Na^+ é sensível à conectividade dos canais de difusão e à presença de defeitos estruturais (LIU; SU; ZHOU; LIANG *et al.*, 2023).

Além disso, a família $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ apresenta duas fases cristalinas distintas: romboédrica e monoclinica, como apresentado na Figura 3.4. Para valores de x até 1,7, a estrutura é romboédrica, mas entre $x = 1,8$ e 2,2, observa-se a transição para a fase monoclinica, associada a uma reorganização dos sítios de sódio e caminhos de migração iônica. A partir de $x = 2,3$, a estrutura volta a ser romboédrica. Essa transição estrutural está relacionada ao nível de distorção introduzido na rede cristalina pelo aumento da substituição de P^{5+} por Si^{4+} , que modifica a compensação de carga via aumento da concentração de Na^+ (GOODENOUGH; HONG; KAFALAS, 1976; WANG; LIU; WANG; SUN, 2025).

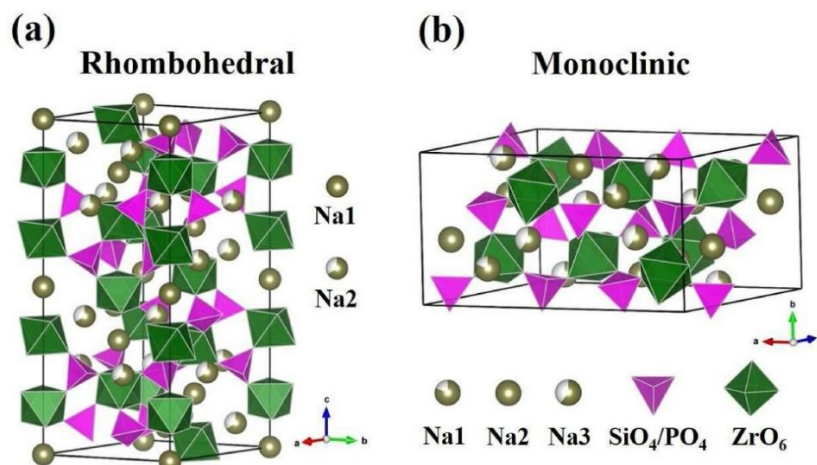


Figura 3.4 – Representação das estruturas cristalinas dos sistemas NaSICON a) Romboédrica e B) Monoclínica.
Fonte: LIU; SU; ZHOU; LIANG *et al.* (2023).

Apesar das vantagens apresentadas pelo NZSP, o seu aproveitamento é limitado por desafios relacionados ao processamento cerâmico convencional. A sinterização tradicional requer temperaturas elevadas (geralmente acima de 1200 °C) e longos tempos de tratamento térmico, condições que favorecem a volatilização de elementos como sódio e fósforo, levando à perda de estequiometria e à formação de fases secundárias, como ZrO₂ frequentemente segregadas nos contornos de grão (NAQASH; MA; TIETZ; GUILLON, 2017; RUAN; SONG; LIU; LIU *et al.*, 2017). Essas fases secundárias e defeitos microestruturais têm impacto direto no transporte iônico, uma vez que regiões de contorno de grão tendem a apresentar maior resistência à migração de íons Na⁺, tornando-se um dos principais fatores limitantes da condutividade total do material.

Além disso, longas exposições a altas temperaturas podem promover um crescimento exagerado dos grãos, levando a anisotropia na expansão térmica entre a fase NaSICON e as fases secundárias, gerando tensões internas durante o resfriamento e resultando na formação de microtrincas e porosidade (NAQASH; GERHARDS; TIETZ; GUILLON, 2018; RUAN; SONG; LIU; LIU *et al.*, 2017; SAMIEE; RADHAKRISHNAN; RICE; DENG *et al.*, 2017).

Diante desses desafios, torna-se essencial o desenvolvimento de rotas de processamento alternativas capazes de promover a densificação do NZSP em tempos reduzidos e a temperaturas mais baixas, preservando sua estequiometria e minimizando a formação de defeitos microestruturais. Entre

essas estratégias, destacam-se métodos não convencionais de sinterização, capazes de controlar simultaneamente a formação de fase e a evolução microestrutural do material.

Nesse contexto, técnicas de sinterização assistida por campo elétrico, como a *flash sintering* e suas variantes, surgem como abordagens promissoras para a obtenção de cerâmicas densas, com redução do tempo e temperatura de forno durante o processamento potencializando suas propriedades elétricas finais.

3.5 Sinterização assistida por campo elétrico – *Flash Sintering*

Levando em consideração os longos tempos e elevadas temperaturas inerentes à sinterização convencional, rotas alternativas são necessárias. Dentre elas, a sinterização assistida por campo elétrico, *Flash Sintering* (FS), representa uma abordagem promissora no processamento de materiais cerâmicos.

A FS pertence ao grupo das técnicas de sinterização assistidas por campo (FAST – *Field-Assisted Sintering Techniques*), embora alguns autores, como BIESUZ e SGLAVO (2019) proponham uma classificação mais específica como um método de sinterização assistida por corrente elétrica (ECAS – *Electric Current-Assisted Sintering*), dado que a corrente elétrica é o agente facilitador do processo (BIESUZ; SGLAVO, 2019; YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022).

Essa técnica foi apresentada pela primeira vez no trabalho realizado por COLOGNA; RASHKOVA e RAJ (2010) que demonstraram a sinterização de zircônia estabilizada com 3% de ítria (3YSZ) em menos de 5 segundos em uma temperatura de forno de 850 °C, utilizando um campo elétrico de 120 V cm⁻¹ e densidade de corrente de 100 mA mm⁻². Esse tempo e temperatura são extremamente inferiores aos necessários na sinterização convencional, que exige 1450 – 1600 °C por várias horas.

A FS consiste na aplicação simultânea de temperatura e campo elétrico na amostra cerâmica. Quando o campo aplicado atinge um valor crítico, ocorre um aumento abrupto da corrente elétrica, desencadeado por um processo de fuga térmica. Esse fenômeno está associado ao coeficiente térmico negativo de

resistividade de muitas cerâmicas, ou seja, a redução da resistividade com o aumento da temperatura, o que intensifica o aquecimento por efeito Joule (BIESUZ; SGLAVO, 2019; DANCER, 2016; YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022). Neste ponto, conhecido como "*evento flash*", a amostra sofre uma contração rápida, densificando-se em poucos segundos/minutos, e emite uma luz intensa. A temperatura de forno crítica na qual o evento ocorre, geralmente bastante inferior à da sinterização convencional, é chamada de temperatura de início do *flash* (*flash onset*). O processo de FS típico pode ser dividido em três estágios principais, conforme ilustrado na Figura 3.5a.

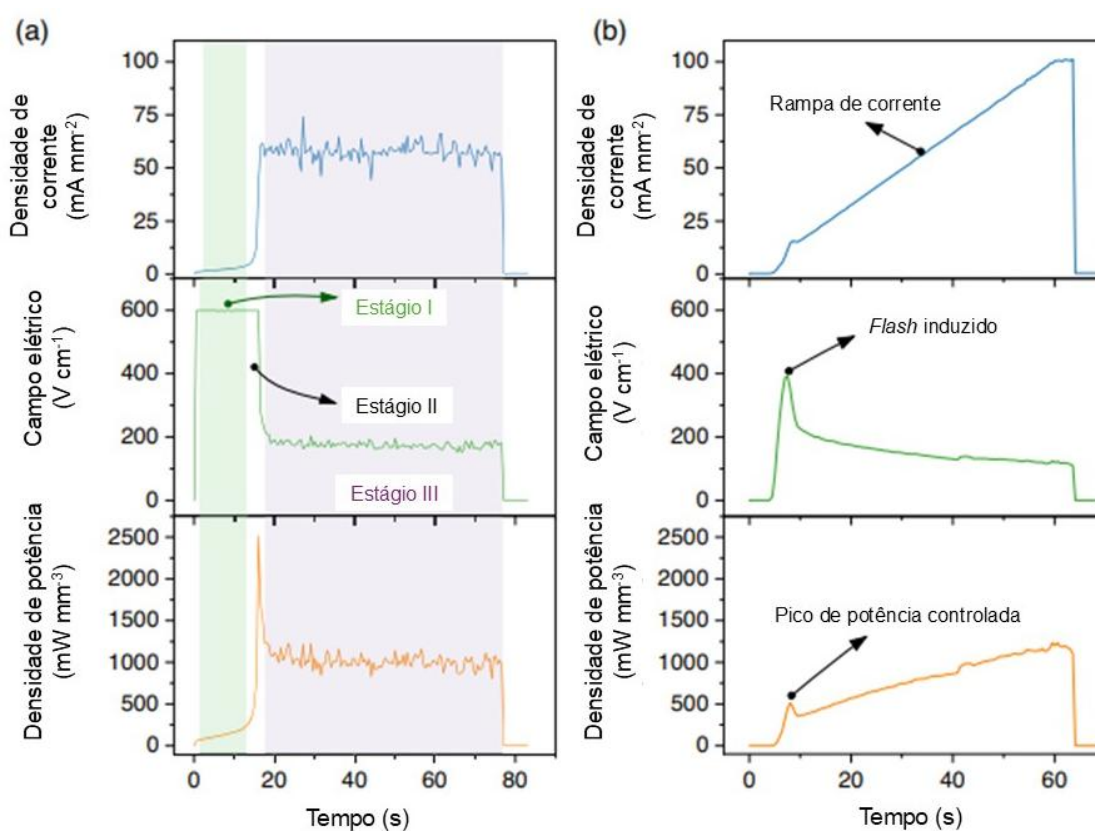


Figura 3.5 - Representação esquemática das curvas de densidade de corrente, campo elétrico e densidade de potência para a) Experimento típico de *flash sintering* e b) Experimento com rampa de corrente.

Fonte: adaptado de YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.* (2022).

No estágio I, conhecido como pré-flash, um campo elétrico constante é aplicado. Neste estágio, a corrente que atravessa a amostra é baixa e a taxa em que o calor é gerado internamente é baixa o suficiente para que ele seja dissipado para o ambiente, logo, ainda não ocorreu o evento de fuga térmica (BIESUZ; SGLAVO, 2019; YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022).

No estágio II, ocorre o evento do flash propriamente dito, desencadeado pelo processo de fuga térmica. Esse estágio é caracterizado pelo aumento súbito da corrente e pela correspondente redução do campo elétrico aplicado, consequência da limitação de corrente imposta pela fonte de alimentação. Essa limitação evita o aumento descontrolado da potência dissipada, reduzindo o risco de destruição ou fusão da amostra (BIESUZ; SGLAVO, 2019; YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022).

Por fim, o processo entra no Estágio III (estado estacionário), onde a corrente é mantida constante no valor máximo pré-estabelecido. Nesse patamar, a potência fornecida à amostra se estabiliza, mantendo-a em uma temperatura elevada e praticamente constante, o que permite a conclusão da densificação de forma controlada e no tempo estabelecido (BIESUZ; SGLAVO, 2019; YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022).

Os parâmetros elétricos aplicados são essenciais no processo de *flash sintering*. Dentre eles, destacam-se o campo elétrico E ($V\ cm^{-1}$), a densidade de corrente J ($mA\ mm^{-2}$) e a densidade de potência $P = JE$ ($mW\ mm^{-3}$). O campo elétrico inicial exerce influência direta sobre a temperatura de *onset* do processo, uma vez que campos mais elevados permitem que o evento *flash* ocorra em temperaturas de forno mais baixas. A densidade de corrente máxima, por sua vez, é um fator crítico para a taxa e o grau de densificação atingido. Valores elevados de densidade de corrente aceleram os mecanismos difusivos e reduzem o tempo total de sinterização, mas, se excessivos, podem induzir degradação ou fusão localizada. Já a potência dissipada, que representa a taxa de conversão de energia elétrica em calor, é um parâmetro que integra a contribuição de tensão e corrente, controlando a velocidade com que a temperatura interna aumenta (BIESUZ; SGLAVO, 2019; DANCER, 2016; YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022).

Em experimentos de FS clássicos, como o apresentado na Fig. 3.5a, um problema comum é a falta de homogeneidade na microestrutura das amostras produzidas devido à localização de corrente elétrica. Para contornar esse problema, surgiram experimentos de FS com a aplicação de rampas de corrente, Figura 3.5b, para otimizar o processo e melhorar a qualidade final do material.

Este método, permite um maior controle da taxa de aquecimento, pois a corrente é proporcional à geração de calor (se a condutividade do material não mudar significativamente). Quando controlada a taxa em que a corrente aumenta, evita-se um aquecimento excessivo e rápido da amostra, que pode levar a choques térmicos, formação de microtrincas ou fusão localizada, especialmente em materiais com condutividade térmica baixa (CAMPOS; LAVAGNINI; DE SOUZA; SILVA *et al.*, 2025; R. LAVAGNINI; CAMPOS; FERREIRA; A. PALLONE, 2020).

Nos casos em que há variação significativa da condutividade da amostra durante o processamento, controlar a corrente pode não ser mais suficiente para controlar a taxa de aquecimento e melhorar a homogeneidade da amostra. Por isso, a FS com rampa de potência foi recentemente desenvolvida (CAMPOS; LAVAGNINI; DE SOUZA; SILVA *et al.*, 2025; YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022) (CAMPOS; LAVAGNINI; DE SOUZA; SILVA *et al.*, 2025; YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022). As rampas de potência envolvem o controle simultâneo da tensão e da corrente para manter a taxa de potência estabelecida (CAMPOS; LAVAGNINI; DE SOUZA; SILVA *et al.*, 2025; YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022).

Visto que os parâmetros elétricos são controlados durante experimentos de FS, o uso de corrente alternada (AC) ou corrente contínua (DC) é outro parâmetro essencial. Nos primeiros estudos, como no caso do realizado por COLOGNA; RASHKOVA e RAJ (2010), utilizavam-se fontes DC, em função de sua simplicidade e alta disponibilidade.

Porém, a aplicação de um campo DC pode levar a fenômenos como reações eletroquímicas e migração de defeitos, na direção de um dos eletrodos. Esse acúmulo de defeitos pode criar barreiras isolantes em uma das interfaces e desestabilizar ou interromper o processo. Por outro lado, o uso de fontes AC tem se tornado cada vez mais comum, pois mitiga esses problemas. A inversão constante da polaridade do campo elétrico previne a migração direcional e o acúmulo de defeitos em um único eletrodo, resultando em um aquecimento por efeito Joule mais uniforme e na preservação da estequiometria e homogeneidade da amostra (REN; CAO; CHEN; SHAO *et al.*, 2020).

Além dos parâmetros elétricos como intensidade do campo elétrico, densidade de corrente e tipo de corrente (AC/DC), o processo de *flash sintering* é significativamente influenciado por uma série de outros fatores que determinam a densificação e a microestrutura final do material, como ilustrado na Figura 3.6.

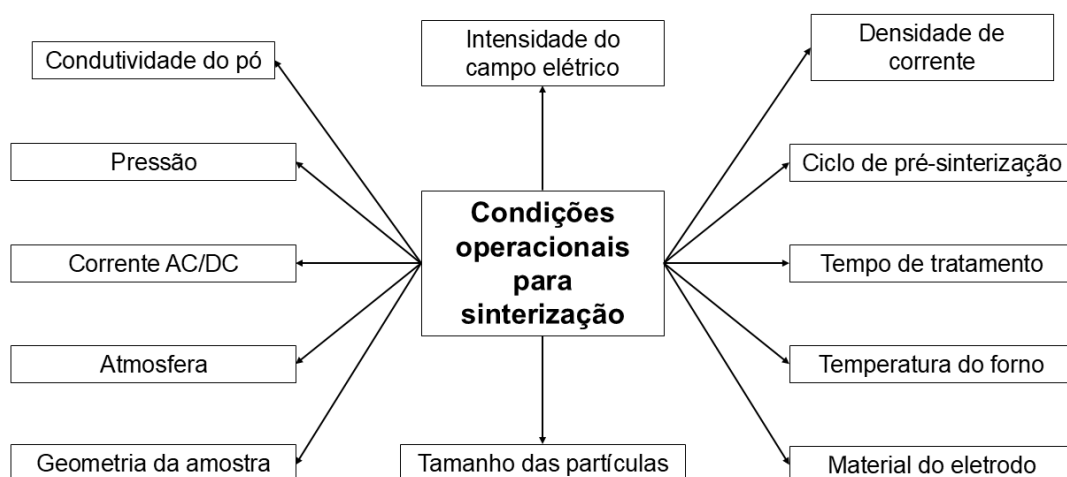


Figura 3.6 - Fatores que influenciam o processo de *flash Sintering*.
Fonte: adaptado de BIESUZ e SGLAVO (2019).

A temperatura do forno é um parâmetro que fornece o aquecimento base necessário para iniciar e sustentar os mecanismos de sinterização. A pressão aplicada durante a conformação do pó favorece o empacotamento das partículas, melhorando o contato entre elas e, conseqüentemente, a condução elétrica e a densificação. Em alguns casos, a aplicação de pressão externa durante o processo pode ainda acelerar a densificação e reduzir a temperatura necessária. A atmosfera de sinterização (oxidante, redutora, inerte ou ambiente) influencia a cinética de difusão, a formação de fases e a estabilidade do material. O tamanho de partícula também é um fator crítico, uma vez que partículas menores aumentam a área superficial e reduzem as distâncias de difusão, facilitando o processo. Além disso, a geometria da amostra afeta a distribuição do campo elétrico e da densidade de corrente, impactando a uniformidade do aquecimento e da densificação. O material dos eletrodos é igualmente relevante, pois influencia a interface com a amostra, a transferência de corrente e pode participar de reações em altas temperaturas. Por fim, o tempo de tratamento e o ciclo de pré-sinterização também influenciam a FS,

uma vez que podem promover rearranjo das partículas e sinterização parcial, contribuindo para uma densificação mais homogênea e redução de defeitos na peça final (BIESUZ; SGLAVO, 2019).

No que diz respeito à parte experimental, a instrumentação básica da *flash sintering* requer um forno, eletrodos metálicos, fios condutores e uma fonte de alimentação, como apresentado na Figura 3.7. Além disso, diversas configurações experimentais foram propostas na literatura e adaptadas para processar uma variedade de geometrias desde as mais comuns, como pastilhas, “osso de cachorro” (utilizada nesse estudo) e barras (Figura 3.8), até geometrias específicas, como amostras triangulares, empregadas em estudos de distribuição de corrente e propriedades mecânicas sob condições particulares (DANCER, 2016; TODD, 2017; YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022).

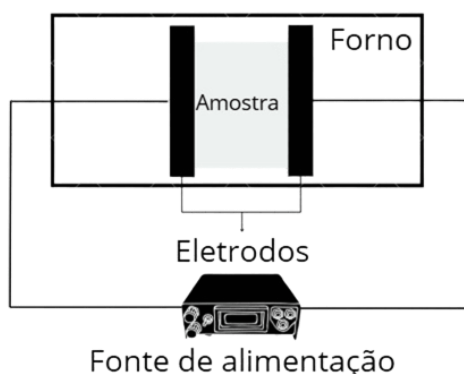


Figura 3.7 – Esquema de um equipamento de *flash sintering*.

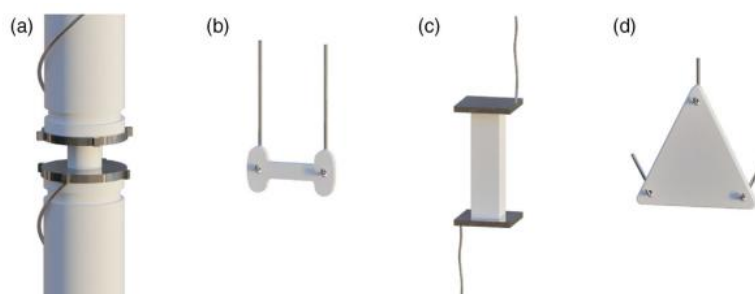


Figura 3.8 – Geometrias de amostras para *flash sintering* e eletrodos utilizados em geometrias de (a) Cilíndrico, (b) *dog bone*, (c) paralelepípedo e (d) triangulares. Fonte: YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.* (2022)

3.5.1- *Flash Sinter-Crystallization e Reactive Flash Sintering*

Considerando as diferentes geometrias que podem ser utilizadas no processo, como apresentado na Figura 3.8, e os diferentes parâmetros que afetam a FS, a técnica pode ser expandida para outras aplicações além da sinterização, como processos de reação e sinterização concomitantes (*Reactive Flash Sintering*) (YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022) e processos de cristalização e sinterização simultâneos (*Flash Sinter-Crystallization*) (CAMPOS; LAVAGNINI; DE SOUZA; SILVA *et al.*, 2025; CAMPOS; LAVAGNINI; ZALLOCCO; FERREIRA *et al.*, 2023; YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022).

No caso da *Flash Sinter-Crystallization* (FSC), são utilizados materiais de partida amorfos ou parcialmente cristalinos, como vidros ou vitrocerâmicas. Está técnica promove simultaneamente a cristalização da fase desejada e a densificação do material, permitindo a formação da estrutura cristalina durante o *flash* (CAMPOS; LAVAGNINI; DE SOUZA; SILVA *et al.*, 2025; CAMPOS; LAVAGNINI; ZALLOCCO; FERREIRA *et al.*, 2023).

Essa abordagem foi introduzida no trabalho realizado por CAMPOS; LAVAGNINI; ZALLOCCO; FERREIRA *et al.* (2023), onde foi demonstrada a aplicação da FSC em vidros baseados em $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP). Nesse estudo, foi possível obter vitrocerâmicas densificadas com condutividade iônica de $2,26 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ em apenas 30 minutos e com densidade de corrente de 50 mA mm^{-2} , desempenho superior ao de amostras aquecidas convencionalmente por 12 horas ($1,36 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). Esses resultados demonstram que, além da significativa economia de tempo e energia, o controle da densidade de corrente e do tempo de processamento influencia diretamente a cinética de cristalização, a microestrutura e, consequentemente, a condutividade do material.

De maneira semelhante ao FSC, outras abordagens assistidas por campo elétrico também exploram a possibilidade de promover simultaneamente transformações químicas e densificação em uma única etapa de processamento. Embora o termo *Reactive Flash Sintering* (RFS) tenha sido consolidado apenas no trabalho proposto por GIL-GONZÁLEZ; PEREJÓN; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ; SAYAGUÉS *et al.* (2018), estudos anteriores indicavam

a possibilidade de integrar reação e sinterização em única etapa assistida por campos elétrico.

Nesse contexto, JESUS (2016) investigou o processamento de pós precursores amorfos de compostos $ACu_3Ti_4O_{12}$ sob aplicação de campo elétrico durante o tratamento térmico. Neste trabalho, foi observada a cristalização de fases intermediárias seguida da formação da fase final (ou seja, reação química) e, dependendo das condições experimentais, a densificação simultânea do material. A autora *et al.* propuseram o conceito denominado FAST O3S (*Fast One-Step Synthesis plus Sintering*), demonstrando que a aplicação do campo elétrico poderia acelerar as etapas de reação e os mecanismos de sinterização, reduzindo drasticamente o tempo e temperatura de forno para o processamento. Esses resultados representaram uma importante evidência experimental da viabilidade de processos que combinam reação e densificação em um único experimento, antecipando conceitos posteriormente incorporados ao desenvolvimento do *Reactive Flash Sintering*.

A consolidação dessa abordagem ocorreu no trabalho de GIL-GONZÁLEZ; PEREJÓN; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ; SAYAGUÉS *et al.* (2018), no qual foi formalmente cunhado o termo *Reactive Flash Sintering*. Nesse trabalho, a partir dos óxidos precursores Bi_2O_3 e Fe_2O_3 , demonstrou-se a síntese e sinterização em única etapa de cerâmicas de $BiFeO_3$. Durante o desenvolvimento do *flash*, os autores indicaram a formação de uma fase intermediária rica em bismuto ($Bi_{25}FeO_{39}$) que posteriormente era transformada em policristais nanoestruturados de $BiFeO_3$ com uma densidade relativa de 87%, onde o campo elétrico utilizado foi de 50 V cm^{-1} e a densidade de corrente de 35 mA mm^{-2} . Na RFS, assim como na FS, a corrente elétrica atua como fonte de calor (por efeito Joule), promovendo reações químicas, acelerando a cinética de reação ao mesmo tempo em que favorecem a densificação do material (YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022).

A partir da demonstração da *Reactive Flash Sintering* no sistema $BiFeO_3$, a técnica passou por um rápido desenvolvimento, ampliando sua aplicação para diferentes classes de materiais cerâmicos. Em 2019, a RFS foi demonstrada no espinélio de aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$), no qual a reação entre pós de MgO e $\alpha\text{-Al}_2O_3$, seguida da sinterização em fase única,

ocorreu em poucos segundos sob a aplicação de campo elétrico (YOON; YADAV; GHOSE; RAJ, 2019). Ainda nesse período, estudos adicionais evidenciaram a viabilidade da RFS na síntese de eletrólitos sólidos contendo múltiplos constituintes elementares, como o $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ dopado com alumínio (Al-LLZO) diretamente a partir de pós precursores de Al_2O_3 , Li_2O , ZrO_2 e La_2O_3 . A formação da fase e a consolidação do material ocorreram simultaneamente em poucos segundos e a temperaturas de forno próximas de 700 °C, evidenciando o papel da corrente elétrica na aceleração dos processos de difusão e reação em estado sólido (AVILA; RAJ, 2019).

Mais recentemente, destacam-se aplicações da RFS em sistemas voltados ao armazenamento de energia, com o objetivo de reduzir ou eliminar etapas longas de calcinação e sinterização convencionais associadas à síntese de condutores iônicos. Um exemplo relevante foi a aplicação da RFS na investigação da evolução de fases e densificação do eletrólito sólido tipo granada condutor de lítio LLZO ($\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), evidenciando o potencial da técnica para sistemas funcionais complexos (AVILA; YOON; GHOSE; RAJ *et al.*, 2021). Nos anos seguintes, a técnica foi expandida para o processamento de óxidos de alta entropia (*High-Entropy Oxides* - HEOs), nos quais foi possível observar densificação e a reação sob condições de *flash*, incluindo configurações assistidas por corrente alternada (YAN; ZHU; CAI; LI *et al.*, 2022).

Em conjunto, esses resultados indicam que a RFS vem se consolidando como uma rota promissora para a reação e sinterização em uma única etapa de materiais cerâmicos avançados, especialmente em sistemas de interesse para dispositivos de armazenamento de energia, como baterias de íons lítio e sódio. Apesar dos avanços, os mecanismos físicos associados às elevadas taxas de reação e densificação ainda não são completamente compreendidos, sendo frequentemente atribuídos à geração de defeitos, aquecimento localizado intenso e possível formação transitória de fases líquidas (YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.*, 2022).

Independentemente dos mecanismos, a RFS apresenta potencial para a produção de eletrólitos sólidos cerâmicos, como o NZSP, cuja síntese convencional requer temperaturas elevadas e longos períodos de calcinação, geralmente provocando volatilização de elementos como Na e P.

Na literatura, até o momento, apenas dois estudos abordaram a sinterização por *flash* aplicada ao $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. No primeiro trabalho, REN; CAO; CHEN; SHAO *et al.* (2020) demonstraram a viabilidade da sinterização flash do NZSP, obtendo a densificação do material em apenas 30 segundos a 700 °C, sob campo elétrico de 45 V cm⁻¹ e densidade de corrente limite de 60 mA mm⁻². Os autores também investigaram a influência do tipo de corrente aplicada, comparando os modos AC e DC. Sob corrente contínua (DC), observou-se a formação de fases secundárias, associadas à migração e ao acúmulo de íons Na⁺ nos eletrodos de Pt, resultando em desbalanceamento local de composição e instabilidade interfacial. Em contrapartida, a aplicação de corrente alternada (AC, ~800 Hz) promoveu a inversão periódica da polaridade, reduzindo a segregação iônica e resultando em um NZSP quase puro, com alta densidade relativa (~91%).

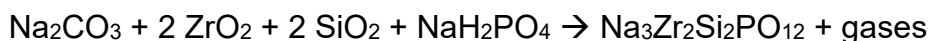
Em um segundo estudo, DAI; NIU; ZUO; LIU *et al.* (2022) reportaram que em condições DC, ocorre a formação de uma camada de depleção de sódio e superaquecimento localizado no ânodo, consequência da migração direcional de Na⁺ e do bloqueio iônico nas interfaces eletrodo/cerâmica. Em conjunto, esses resultados evidenciam que o uso de corrente alternada pode mitigar limitações eletroquímicas associadas ao contato com eletrodos metálicos, contribuindo para maior estabilidade do processo de *flash sintering* em NZSP.

É importante ressaltar que, nesses estudos, foram utilizados um pó cerâmico previamente reagido, ou seja, que já havia passado por uma etapa inicial de calcinação para formação da fase NZSP, focando apenas na sinterização do corpo conformado. Nesse contexto, a aplicação da *Reactive Flash Sintering*, proposta neste trabalho, representa um avanço significativo, pois elimina a necessidade da etapa prévia de calcinação, reduzindo de forma expressiva o tempo total e os custos energéticos associados de processamento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação dos pós cerâmicos precursores

A composição cerâmica objeto de estudo é o eletrólito sólido do tipo NaSICON, com fórmula química $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. Os pós de partida foram preparados a partir da mistura dos precursores. Os reagentes utilizados foram: dióxido de zircônio (ZrO_2) (Sigma-Aldrich, 99%), carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Sigma-Aldrich, $\geq 99,5\%$), dióxido de silício (SiO_2) (Zetasil 2, 99%) e di-hidrogeno fosfato de sódio (NaH_2PO_4) (Êxodo Científica, $\geq 97\%$). As massas de cada reagente foram calculadas com base na reação:



Os pós foram preparados contendo 5% de excesso em massa de Na_2CO_3 e NaH_2PO_4 , considerando a possível volatilização de Na e P durante os tratamentos térmicos de alta temperatura (YANG; TANG; XIE; ZHOU, 2021). As misturas foram realizadas por moagem úmida em moinho rotativo por 24 h, utilizando potes de polietileno Nalgon (100 mL) com aproximadamente 220 g de cilindros de zircônia estabilizada com ítria (Y-TZ, Tosoh, $0,3 \times 0,8$ pol.), álcool etílico como meio dispersante e a carga de pó correspondente para produzir 20 g de $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. A proporção volumétrica do sistema foi de cerca de 20% de pó, 55% de cilindros e álcool até o preenchimento do pote.

Após a moagem, os pós foram separados das esferas por filtração, secos em estufa a 80°C por 24 h para remoção do álcool, homogeneizados em almofariz de ágata e tratados termicamente a 850°C por 6 h (pré-calcinação) em cadinhos de platina (taxa de aquecimento de 5°C min^{-1}) para decomposição dos precursores Na_2CO_3 e NaH_2PO_4 .

Após a pré-calcinação a 850°C por 6 h, o pó foi homogeneizado em almofariz de ágata. Para a *Reactive Flash Sintering* (RFS), esse foi o pó de partida.

Já para a sinterização convencional, fez-se necessária uma etapa prévia de calcinação para a formação da fase NaSICON. Para isso, esse pó pré-calcinado foi tratado termicamente em diferentes temperaturas em cadinhos de platina (taxa de aquecimento de 5°C min^{-1}) para avaliação da evolução das

fases. Temperaturas de calcinação de 950, 1000, 1050 °C e 1100 °C por 6 h foram testadas. Definiu-se a temperatura de calcinação como 1100 °C. Assim, o pó pré-calcinado foi aquecido a 1100 °C por 6 h em cadinhos de platina (taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹), seguido de uma nova etapa de homogeneização por moagem úmida em moinho rotativo por 24 h utilizando álcool etílico como meio dispersante e, em seguida, os pós foram separados das esferas por filtração, secos em estufa a 80 °C por 24 h para remoção do álcool. Os detalhes da sinterização convencional e da RFS são descritos a seguir.

4.2 Sinterização convencional

Amostras de referência foram preparadas por meio de sinterização convencional. Para tal utilizou-se o pó previamente calcinado a 1100 °C por 6 h para formação da fase NaSiCON e moído por 24 h foi conformado por prensagem uniaxial a frio, sob pressão de aproximadamente 200 MPa, na forma de pastilhas com dimensões de ~8 mm de diâmetro e ~2 mm de espessura.

As pastilhas obtidas foram sinterizadas a 1250 °C por 6 h, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, sobre uma base de platina. As sinterizações foram realizadas tanto com a utilização de pó de sacrifício em cadinho tampado quanto sem pó de sacrifício, a fim de avaliar a influência dessas condições nas propriedades finais das cerâmicas produzidas.

4.3 Processamento *via Reactive Flash Sintering*

Para a RFS, o pó de partida, pré-calcinado a 850 °C por 6 h, foi conformado na geometria do tipo “osso de cachorro”, com região útil de aproximadamente 14 mm de comprimento (distância entre os eletrodos), 3,5 mm de largura e 2 mm de espessura. Para os contatos elétricos, fios de platina foram fixados nas extremidades da amostra, conforme ilustrado na Figura 4.1. Além disso, tinta de platina foi aplicada nos dois orifícios em contato com os eletrodos, a fim de melhorar o contato elétrico entre o material cerâmico e os eletrodos.

Os parâmetros iniciais de experimentos para a RFS foram escolhidos com base no trabalho de REN; CAO; CHEN; SHAO *et al.* (2020) (corrente alternada, campo elétrico inicial de 45 V cm^{-1} , densidade de corrente de 60 mA mm^{-2} , temperatura de forno de 700 °C e frequência de 1000 Hz), que descreve experimentos de *flash sintering* clássico realizados em amostras de NaSICON já calcinadas (ou seja, os experimentos envolveram apenas a sinterização).

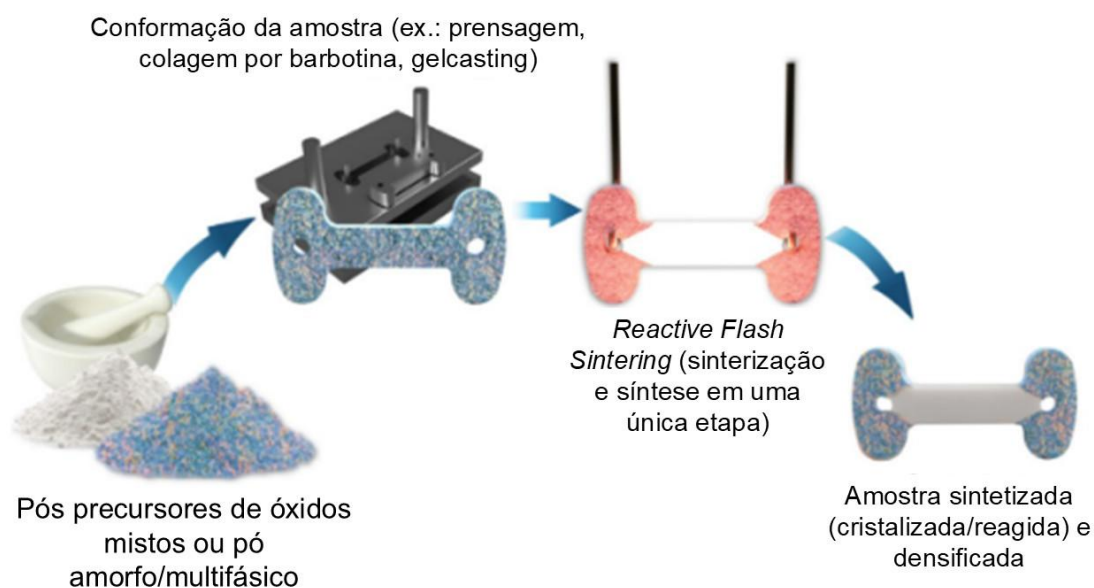


Figura 4.1 – Esquema de RFS, com amostras de geometria do tipo osso de cachorro. Fonte: adaptado de YOON; AVILA; LAVAGNINI; CAMPOS *et al.* (2022).

No presente trabalho, as amostras à verde foram produzidas com um pó de partida composto por uma mistura de óxidos (não reagido). Durante os experimentos de RFS, as reações e variações nas fases presentes pressupõem mudança da condutividade da amostra. Por isso, optou-se por realizar experimentos de RFS com rampa de potência. Essa abordagem inovadora foi desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa para a cristalização de vidros monolíticos (CAMPOS; LAVAGNINI; DE SOUZA; SILVA *et al.*, 2025), nos quais a realização de experimentos de FS clássico ou com rampa de corrente produziam amostras não homogêneas.

Assim, os experimentos de RFS consistiram em aumentar a potência a uma taxa constante até um valor de potência máxima, que foi mantida por um tempo de patamar. Após esse tempo, a fonte de tensão foi desligada, as amostras foram removidas do forno e resfriadas rapidamente em atmosfera ambiente.

Inicialmente, foram realizados experimentos variando a potência máxima aplicada entre 100 e 175 mW mm⁻³ mantendo-se constante a taxa de subida da rampa de potência em 90 mW mm⁻³ min⁻¹ e o tempo de patamar mantido durante 5 minutos. O objetivo dessa etapa foi identificar a potência mínima necessária para promover a formação da fase NZSP.

Após a definição da potência de 150 mW mm⁻³ como a condição mais adequada, foram realizados experimentos para avaliar a influência do tempo de permanência nessa potência máxima. Para isso, foram utilizados tempos de patamar de 5, 10 e 15 minutos, mantendo-se constante a taxa de subida da rampa de potência em 90 mW mm⁻³ min⁻¹.

Posteriormente, investigou-se a influência da taxa de subida da rampa de potência sobre a homogeneidade do processamento. Nessa etapa, foram avaliadas taxas de 30, 60 e 90 mW mm⁻³ min⁻¹, mantendo-se fixos a potência máxima de 150 mW mm⁻³ e o tempo de patamar de 15 minutos.

Vale ressaltar que, durante os experimentos, observou-se a necessidade de aumento do campo elétrico inicialmente aplicado (para ~80 V cm⁻¹), em relação àquele sugerido por REN; CAO; CHEN; SHAO *et al.* (2020) (45 V cm⁻¹). Os autores realizaram apenas a sinterização do NZSP em experimentos de *flash* clássicos enquanto no nosso trabalho partimos de pós não reagidos e *flash* com rampa de potência.

É importante destacar que, no nosso caso (rampa de potência), o campo elétrico inicial não é determinante durante o processo do *flash* em si, uma vez que seu papel principal está associado apenas à etapa inicial de ignição do processo. Uma vez iniciado o *flash*, a evolução do sistema passa a ser governada pelo controle de potência, expressa pelo produto entre campo elétrico e densidade de corrente ($P = E \times J$). Esse controle foi implementado por meio de um programa previamente desenvolvido no grupo de pesquisa pelo Dr. João Vitor Campos (CAMPOS; LAVAGNINI; DE SOUZA; SILVA *et al.*, 2025).

4.4 Caracterizações estruturais

4.4.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difractometria de Raios X (DRX), pelo método do pó, foi empregada para identificar as fases cristalinas formadas em cada etapa do processamento e avaliar a eficácia dos diferentes métodos na obtenção da estrutura NaSICON.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) em um difratômetro Bruker modelo D8 Advance ECO, equipado com tubo de cobre (Cu-K α_1 , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, 8,047 keV). Os dados foram coletados no modo varredura contínua, na faixa de 2θ entre 10° e 70° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo total de varredura de 20 min.

Os difratogramas experimentais foram comparados com padrões do banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*), mantido pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD), por meio do *software X'Pert High Score Plus*, a fim de confirmar a formação da fase NaSICON e identificar possíveis fases secundárias.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para analisar a microestrutura das amostras sinterizadas via rota convencional e RFS.

Para preparação, as amostras foram fraturadas, fixadas em um porta amostras utilizando fita de carbono e, em seguida, metalizadas com ouro por 30 s em um *sputter coater* (Quorum Q150R ES). As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura de bancada JEOL JCM-7000, em modo de elétrons secundários.

4.5 Caracterizações elétricas

A espectroscopia de impedância foi empregada para avaliar as propriedades elétricas dos corpos cerâmicos produzidos. Essa técnica consiste na aplicação de uma tensão alternada à amostra, posicionada entre dois eletrodos, e na medição da corrente alternada resultante, permitindo determinar a impedância complexa em função da frequência.

A impedância complexa é definida pela razão entre a tensão aplicada e a corrente resultante, ou seja, $Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)}$. Por envolver a variação de frequência, a técnica permite distinguir diferentes mecanismos de

transporte e relaxação, sendo amplamente utilizada para correlacionar propriedades elétricas com características microestruturais, como volume (*bulk*), contornos de grão e interface eletrodo/material (MACDONALD, 1992). Para materiais cerâmicos, os espectros de impedância geralmente apresentam dois ou mais semicírculos no plano complexo (Z'' vs. Z'), associados a diferentes microrregiões: grãos, contornos de grãos e interfaces material-eletrodo (MACDONALD, 1992).

Para a realização das medidas, as amostras foram fixadas em um porta amostras com cera e polidas utilizando lixas com diferentes granulometrias (de 400 a 1200 em sequência). Posteriormente, a cera utilizada para a fixação das amostras foi removida utilizando acetona, com o auxílio de um banho ultrassônico.

Após o polimento e limpeza, ambas as faces das amostras foram metalizadas por deposição de ouro em *sputter coater* (Quorum Q150R ES) durante 300 s em cada lado. As medidas de impedância foram realizadas em um analisador de frequência Novocontrol Alpha-A High-Performance, na faixa de temperatura de 35 a 150 °C, intervalo de frequência de 10 MHz a 1 Hz e potencial aplicado de 1 V.

Finalmente, as dimensões das amostras foram medidas com paquímetro para determinar a área dos eletrodos (S) e a espessura (L) da amostra (distância entre eletrodos). Essas dimensões foram utilizadas para determinar a condutividade total das amostras, através da expressão simples:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S}$$

na qual, R é a resistência total.

Além disso, considerando que as condutividades geralmente obedecem a uma lei do tipo Arrhenius: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT)$, em que σ_0 é um fator pré-exponencial, k a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta. A realização de medidas de impedância em uma ampla faixa de temperaturas possibilitou estimar as energias de ativação envolvidas nos processos de condução para a condutividade total.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Pós precursores de NZSP e sinterização convencional

Para avaliar o efeito do tratamento térmico de pré-calcinação realizado a 850 °C por 6 h sobre os pós obtidos após a moagem dos reagentes, foi realizada a caracterização por difratometria de raios X (DRX). Os difratogramas da mistura inicial dos reagentes e do material após a pré-calcinação são apresentados na Figura 5.1, juntamente com os padrões das fases ZrO_2 (PDF 01-083-0944), SiO_2 (PDF 01-087-2096), NaH_2PO_4 (PDF 00-037-0451) e Na_2CO_3 (PDF 01-076-2287).

Observa-se que a mistura inicial apresenta predominantemente os picos característicos dos reagentes de partida, conforme esperado. Após a pré-calcinação, verifica-se o desaparecimento dos picos associados aos precursores Na_2CO_3 e NaH_2PO_4 , além da predominância das fases ZrO_2 e SiO_2 e da presença de um pico de baixa intensidade associado à fase Na_3PO_4 (PDF 00-032-1142). Esses resultados indicam que o tratamento térmico de pré-calcinação a 850 °C por 6 h foi suficiente para promover a decomposição dos precursores contendo sódio e fósforo, levando à formação de um fosfato intermediário Na_3PO_4 . Porém, essa condição de tratamento térmico não foi suficiente para induzir as reações para a formação da estrutura NaSiCON , uma vez que não foram observados picos característicos da fase $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP).

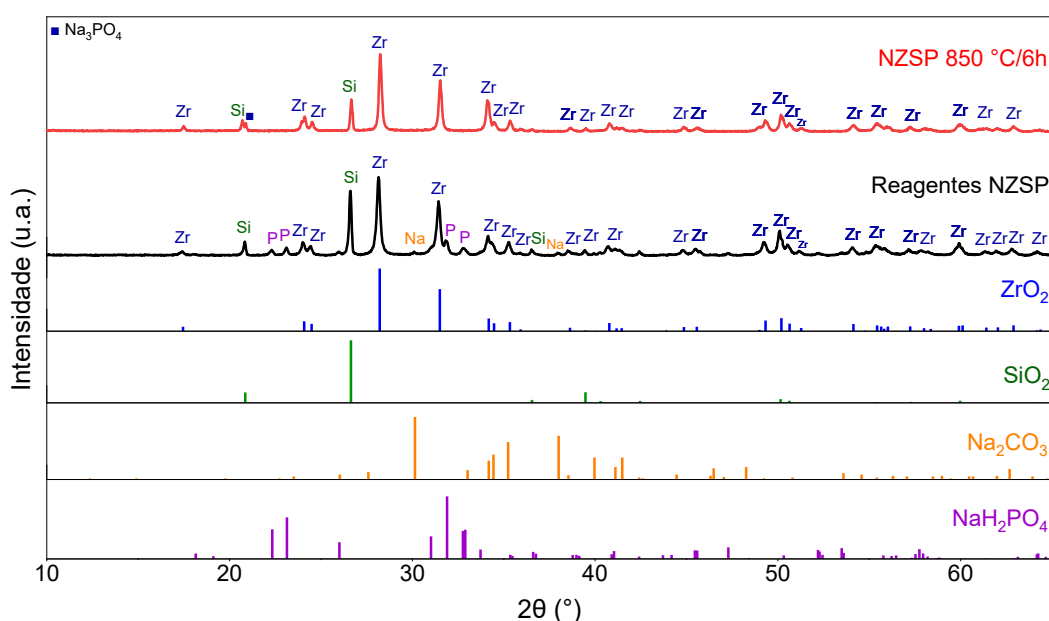


Figura 5.1 – Difratograma de raios X dos pós de partida e calcinados a 850 °C por 6 h.

O pó pré-calcinado a 850 °C por 6 h foi submetido a um segundo tratamento térmico em diferentes temperaturas: 950, 1000, 1050 °C e 1100 °C, com o objetivo de promover as reações para formação da estrutura NaSICON. Em seguida, os materiais foram caracterizados por DRX, para avaliação da evolução das fases cristalinas em função da temperatura de calcinação. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.2, juntamente com os padrões da fase secundária $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (PDF 00-039-0209) e da fase NaSICON monoclinica ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, PDF 01-084-1200).

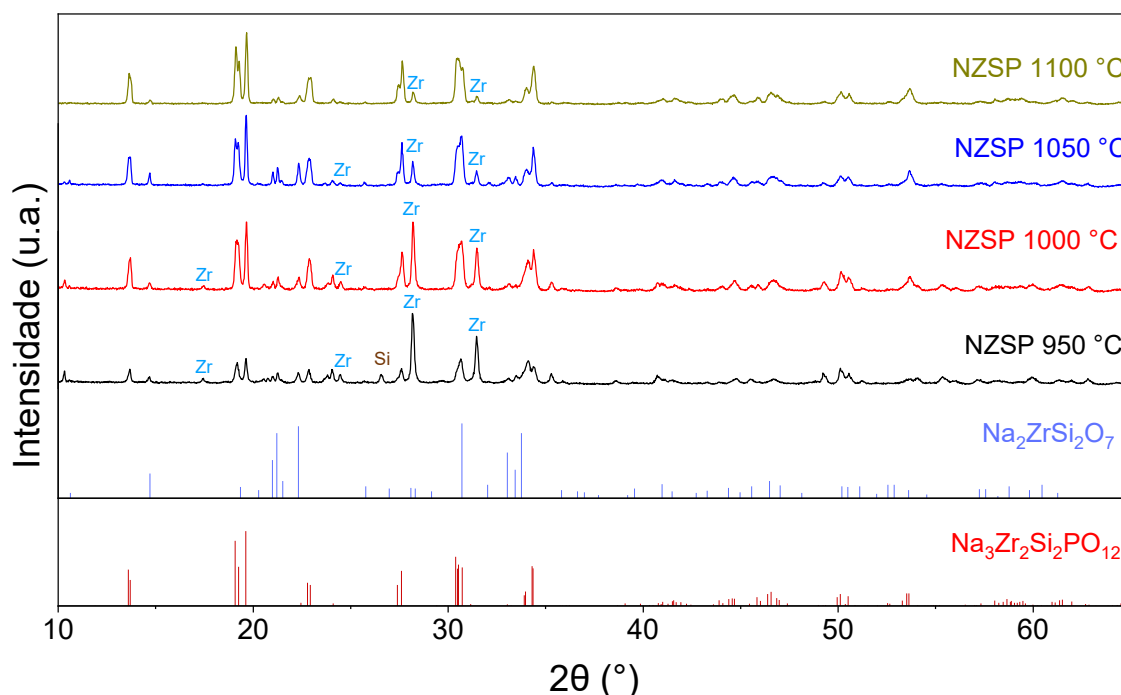
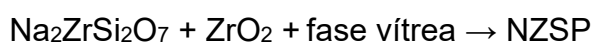
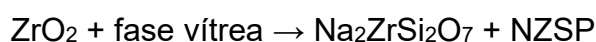


Figura 5.2 – Difratoograma de raios X dos pós calcinados a diferentes temperaturas intermediárias.

A análise dos difratogramas evidencia a evolução gradual das fases presentes durante a formação do NZSP. Na amostra tratada a 950 °C observa-se a presença de fases iniciais, principalmente ZrO_2 e SiO_2 , acompanhada pelo surgimento da fase intermediária $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ e dos primeiros picos associados à estrutura NaSICON, indicando o início das reações de formação do $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. Com o aumento da temperatura para 1000 e 1050 °C, verifica-se o crescimento progressivo dos picos de $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ e da estrutura NaSICON, indicando o avanço das reações e o aumento da fração cristalina da fase desejada. Por fim, a calcinação a 1100 °C promove a formação

predominante da fase NaSICON. Entretanto, ainda são identificadas pequenas quantidades de ZrO_2 e da fase secundária $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$.

Assim, a coexistência das fases $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ e ZrO_2 em temperaturas intermediárias, juntamente com o aumento progressivo da intensidade dos picos de NZSP, sugere que essas fases participam do mecanismo de reação para formação da estrutura NaSICON. Esse comportamento está de acordo com o mecanismo proposto por TSENG; FANG; WANG; VAID *et al.* (2025), para o composto $\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,4}\text{P}_{0,6}\text{O}_{12}$. Nesse trabalho, o NaSICON foi obtido por meio do método SA-SSR (*solution-assisted solid-state reaction*) e, segundo os autores, sua formação ocorre a partir de reações envolvendo inicialmente o ZrO_2 e uma fase vítrea rica em sódio, silício e fósforo, levando à formação da fase intermediária $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ e, posteriormente, à formação da fase NaSICON, de acordo com as reações:



Vale destacar que as fases secundárias ZrO_2 e $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ são frequentemente reportadas na literatura para composições do sistema NZSP (JALALIAN-KHAKSHOUR; PHILLIPS; JACKSON; DUNLOP *et al.*, 2019; PARK; KANG; PARK; JUNG *et al.*, 2018; XING; LI; ZHANG, 2021). Em particular, a persistência de ZrO_2 é um fenômeno recorrente nesse sistema, geralmente associado à volatilização de espécies contendo sódio durante o processamento térmico e aos reagentes de partida. Para minimizar esse efeito, é comum a utilização de excesso estequiométrico de sódio e fósforo, visando compensar as perdas ocorridas durante os tratamentos térmicos em altas temperaturas.

Dessa forma, os resultados obtidos indicam que a formação do NZSP não ocorre de maneira direta a partir dos reagentes precursores, mas envolve etapas intermediárias de reação, incluindo a formação e o posterior consumo da fase $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$. A coexistência de ZrO_2 , $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ e NZSP nas temperaturas intermediárias fornece evidências experimentais consistentes com o mecanismo proposto por TSENG; FANG; WANG; VAID *et al.* (2025). A predominância da fase NaSICON observada após o tratamento a 1100 °C,

observada de forma mais evidente na Figura 5.3, indica que, nessa temperatura, a maior parte dessas reações já foi concluída.

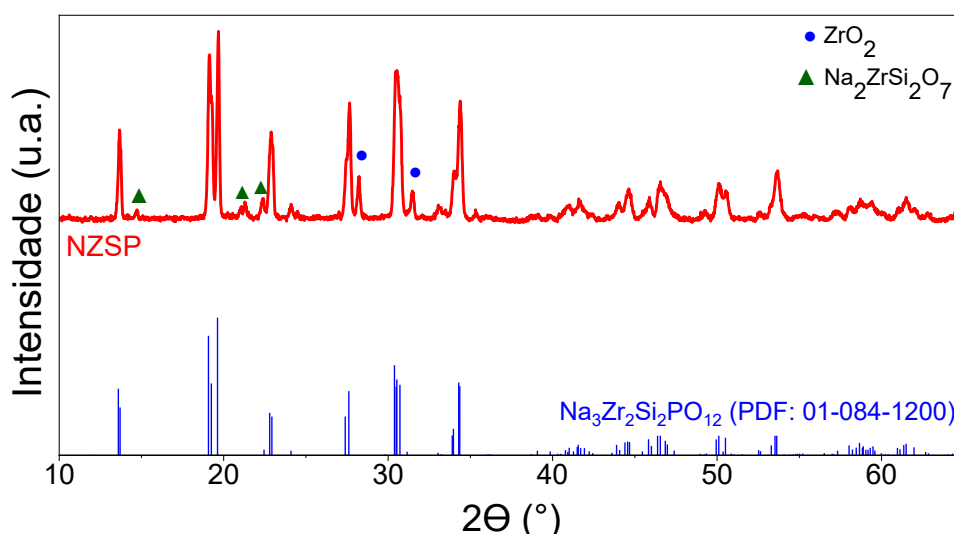


Figura 5.3 – Difratoograma de raios X do pó calcinado a 1100 °C por 6 h.

Uma vez estabelecidas as condições para obtenção da fase NZSP, o pó calcinado a 1100 °C foi submetido à moagem úmida em moinho de bolas por 24 h, em seguida, conformado na forma de pastilhas e sinterizado convencionalmente a 1250 °C por 6 h. Essas condições foram selecionadas após estudos de otimização, por apresentarem os melhores resultados de densificação, formação de fase e propriedades elétricas durante o desenvolvimento do processamento convencional.

A Figura 5.4 apresenta os difratogramas de raios X das amostras após a calcinação a 1100 °C e após a sinterização convencional a 1250 °C, para comparação. Observa-se que o tratamento térmico a 1250 °C promoveu um aumento da pureza de fase NaSICON, evidenciado pela redução da intensidade dos picos associados à fase secundária ZrO_2 e pelo desaparecimento dos picos atribuídos à fase $Na_2ZrSi_2O_7$, identificados após a calcinação a 1100 °C. Esses resultados indicam que, durante a sinterização, as fases intermediárias continuam reagindo e difundem na matriz, contribuindo para a obtenção de uma composição mais próxima da fase NZSP desejada.

Além disso, observa-se uma maior definição e separação dos picos em $2\theta \sim 19^\circ$ no padrão de difração da amostra sinterizada a 1250 °C, sugerindo um aumento no tamanho médio de cristalito, em concordância com os efeitos

esperados para tratamentos térmicos realizados em temperaturas mais elevadas.

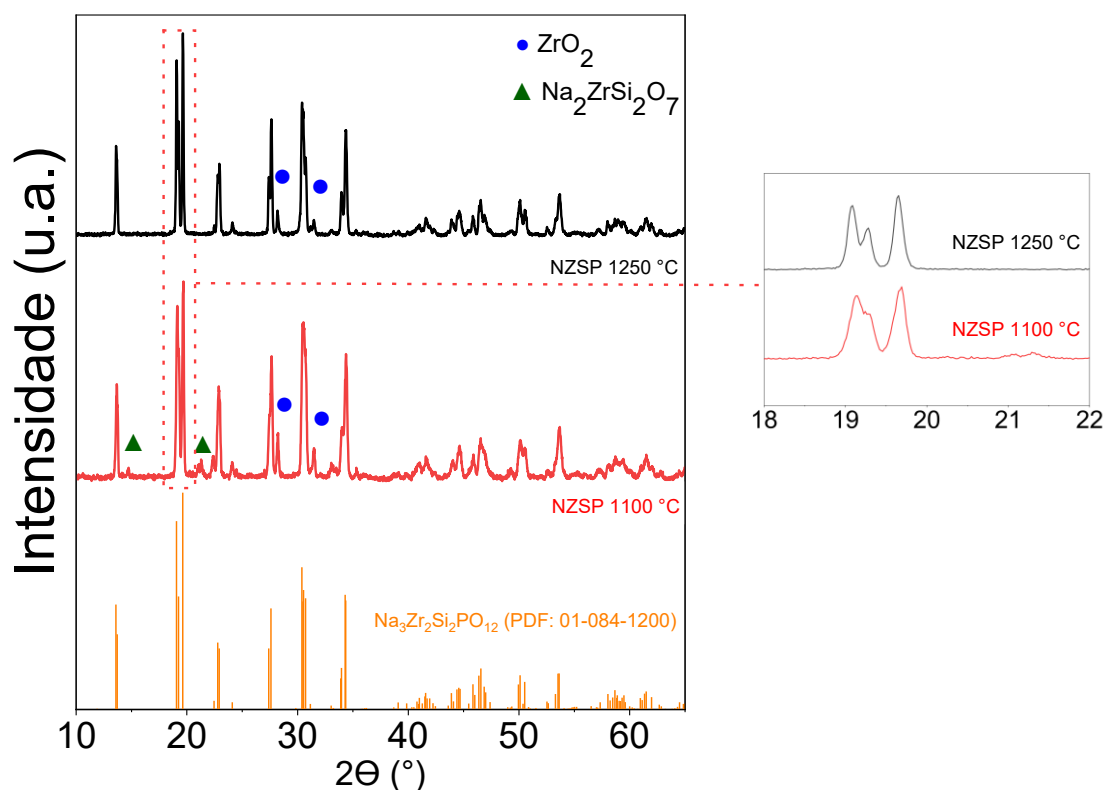


Figura 5.4 - Difratoograma de Raios X do pó após calcinação a 1100 °C, e desse mesmo pó prensado e sinterizado a 1250 °C por 6 h em placa de platina.

Apesar de apresentar um padrão de difração mais próximo da fase desejada, as amostras sinterizadas a 1250 °C por 6 h exibiram irregularidades visíveis a olho nu, caracterizadas pela presença de poros de grandes dimensões na superfície, conforme mostrado na Figura 5.5 A. Por outro lado, a micrografia da superfície fraturada (Figura 5.5 B) apresenta uma microestrutura interna relativamente densa e homogênea, indicando que a sinterização nessa temperatura foi eficiente no processo de densificação do corpo cerâmico.

A diferença observada entre o aspecto superficial e a microestrutura interna sugere a ocorrência de fenômenos predominantemente superficiais durante a sinterização. Entre os possíveis mecanismos responsáveis por esse comportamento, destaca-se a volatilização de espécies contendo sódio e fósforo durante o tratamento térmico.

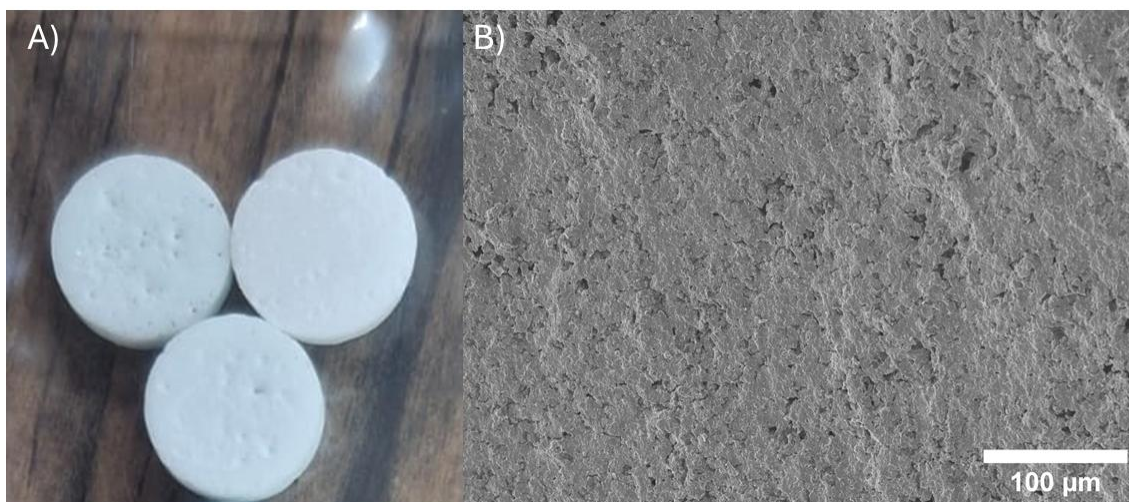


Figura 5.5 – A) Fotografia da pastilha sinterizada a 1250 °C por 6 h sobre Pt e B) micrografia da superfície fraturada.

Visando minimizar esses efeitos, foi avaliada a utilização de pó de sacrifício do próprio material calcinado durante a etapa de sinterização, conforme ilustrado na Figura 5.6. Nessa condição, as amostras foram submetidas ao mesmo processamento anteriormente descrito para a sinterização a 1250 °C por 6 h, diferindo apenas pela presença do pó de sacrifício e do cadinho tampado. Essa abordagem tem como finalidade estabelecer uma atmosfera local enriquecida nas espécies voláteis do sistema, minimizando gradientes de pressão de vapor, reduzindo as perdas de sódio e fósforo durante o aquecimento e prevenindo defeitos superficiais sem comprometer o processo de densificação do corpo cerâmico.



Figura 5.6– Esquema utilizado para a sinterização com pó de sacrifício.

Imagens de MEV da superfície fraturada das amostras sinterizadas com pó de sacrifício são apresentadas na Figura 5.7. Na Figura 5.7A, observa-se uma microestrutura menos porosa em comparação com as amostras tratadas sem essa estratégia (Figura 5.5B). Já na imagem com maior magnificação (Figura 5.7B), é possível visualizar grãos bem definidos e com tamanho relativamente uniforme.

Além disso, não foram observadas irregularidades visíveis a olho nu na superfície das amostras. Portanto, ao criar uma microatmosfera saturada ao redor do corpo cerâmico, o uso do pó de sacrifício ajuda a minimizar uma eventual evaporação de espécies voláteis e a suavizar gradientes de pressão de vapor que favorecem a formação de defeitos na superfície, resultando em amostras mais homogêneas, além de melhorar a densificação, em concordância com observações reportadas na literatura para sistemas cerâmicos suscetíveis à volatilização de espécies durante o processamento térmico (KIM; KIM; CHOI; KIM *et al.*, 2026; WANG; LU; SHEN; WEI *et al.*, 2026).

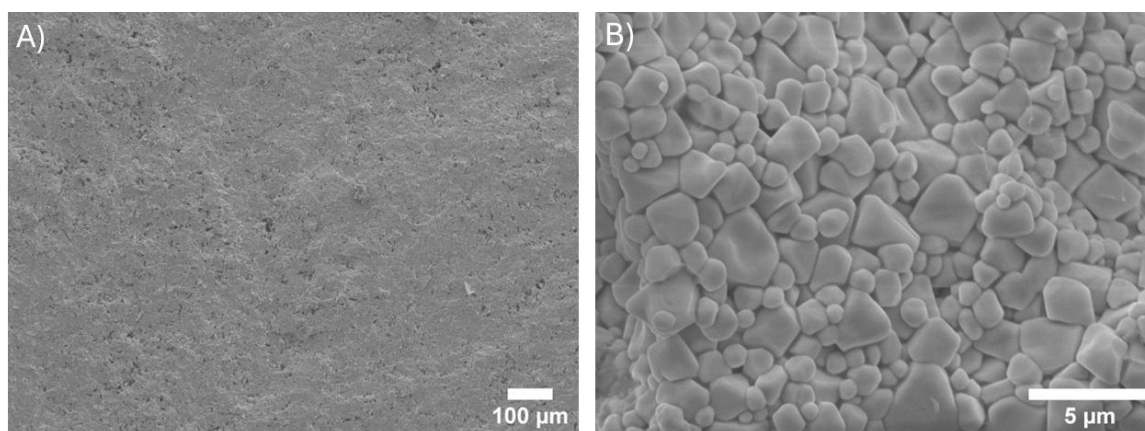


Figura 5.7 – Imagem de MEV de amostras sinterizadas a 1250 °C por 6 h sobre Pt e com pó de sacrifício.

As observações microestruturais obtidas por MEV (Figuras 5.5 e 5.7) corroboram os valores de densidade obtidos pelo método geométrico. As amostras sinterizadas com pó de sacrifício apresentaram densidade relativa média de $95,5 \pm 0,4\%$, enquanto as amostras processadas sem pó de sacrifício atingiram uma densidade de $93,7 \pm 0,6\%$. Embora a diferença absoluta entre as duas condições seja de aproximadamente 2%, os resultados sugerem que a utilização do pó de sacrifício favorece a obtenção de amostras mais

homogêneas e com menor volume aparente de poros, em concordância com as micrografias apresentadas anteriormente.

Além dos efeitos microestruturais, a utilização do pó de sacrifício pode influenciar diretamente as propriedades elétricas do material. Em eletrólitos sólidos do tipo NaSICON, a volatilização de espécies contendo sódio e fósforo durante a sinterização pode provocar a perda da estequiometria local e a segregação de fases secundárias, como ZrO_2 , favorecendo a formação de regiões menos condutoras, particularmente nos contornos de grão. Nesse contexto, a utilização de pó de sacrifício pode contribuir não apenas para a obtenção de uma microestrutura mais homogênea, mas também para a preservação da composição química do material. Como será discutido posteriormente, esse efeito apresenta impacto direto sobre as propriedades de transporte iônico das amostras sinterizadas e constitui um aspecto importante para a comparação entre o processamento convencional e a *Reactive Flash Sintering*.

5.2 Caracterização elétrica das amostras obtidas por sinterização convencional

Após a avaliação de evolução de fases e da microestrutura das amostras produzidas pela rota convencional, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância complexa com o objetivo de investigar as propriedades elétricas do material. Em eletrólitos sólidos cerâmicos a condutividade total é influenciada não apenas pela contribuição do volume cristalino (*bulk*), mas também pela contribuição dos contornos de grão, os quais podem ser influenciados por fatores como composição química, densificação e presença de fases secundárias.

A condutividade total (σ) é obtida a partir do recíproco da resistividade total do material ρ , de acordo com a relação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R \frac{A}{l}} \quad (5.1)$$

em que R é a resistência total do material, obtida pela espectroscopia de impedância, l é a espessura da amostra e A é a área dos eletrodos em contato com a amostra.

Inicialmente, foram avaliadas as amostras produzidas pela rota convencional sem a utilização de pó de sacrifício durante a sinterização. As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em três amostras independentes. Os diagramas de Nyquist obtidos a 35 °C e os gráficos do tipo Arrhenius para a condutividade total são apresentados na Figura 5.8. A resistência total foi obtida pelo intercepto do semicírculo com o eixo real (Z') em baixas frequências e utilizada para o cálculo da condutividade por meio da Equação 5.1. Para essa condição, foi obtida uma condutividade total de $0,75 \pm 0,08 \text{ mS cm}^{-1}$ e uma energia de ativação de $0,35 \pm 0,01 \text{ eV}$, cujos valores correspondem à média das três amostras analisadas e as incertezas representam os respectivos desvios padrão.

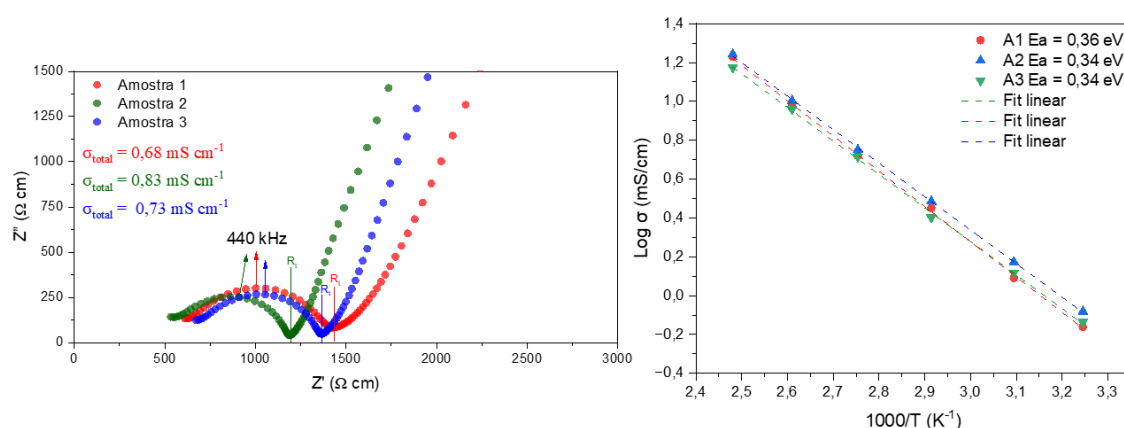


Figura 5.8 – Diagramas de Nyquist obtidos a 35 °C e gráfico de Arrhenius da condutividade total para a amostra NZSP sinterizada convencionalmente processada a 1250 °C por 6 h sem pó de sacrifício.

Embora esses valores estejam de acordo com aqueles reportados na literatura para eletrólitos do sistema NaSICON processados por rotas convencionais (PAL; SAHA; KUMAR; OMAR, 2020; RUAN; FANG; LIU; SONG *et al.*, 2019; SAMPATHKUMAR; ECHEVERRÍA; ZHANG; ARMAND *et al.*, 2022), os resultados estruturais apresentados anteriormente evidenciaram a presença de defeitos superficiais. Esses aspectos motivaram a adoção da estratégia de utilização de pó de sacrifício durante a sinterização, para

minimizar a eventual volatilização de espécies contendo sódio e fósforo, fenômeno que pode influenciar o transporte iônico do material.

Dessa forma, foram também avaliadas as propriedades elétricas das amostras sinterizadas na presença de pó de sacrifício. Conforme discutido na seção anterior, essa estratégia resultou em amostras mais homogêneas e com maior densificação. Os diagramas de Nyquist obtidos a 35 °C e os gráficos de Arrhenius para essa condição são apresentados na Figura 5.9.

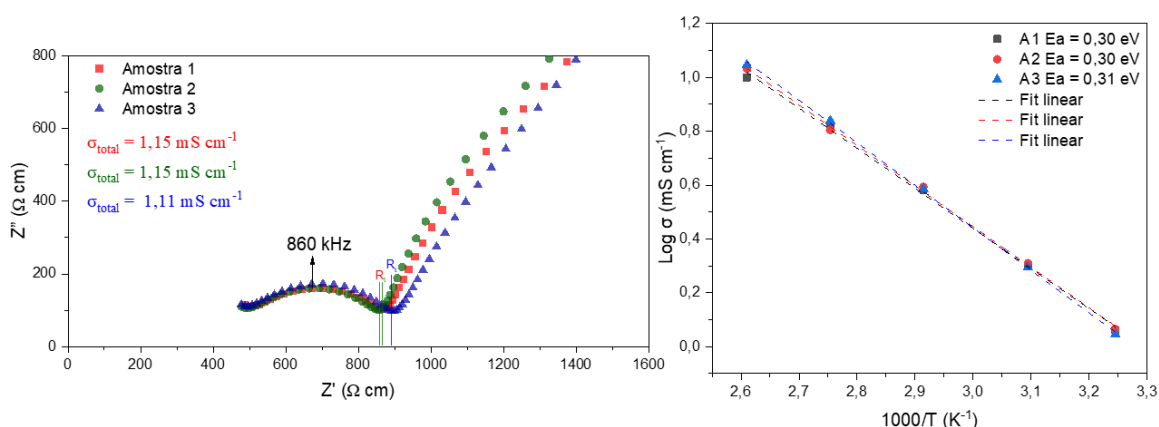


Figura 5.9 - Diagramas de Nyquist medidos a 35 °C e gráfico de Arrhenius da condutividade total para a amostra NZSP sinterizada convencionalmente a 1250 °C por 6 h com pó de sacrifício.

Observa-se que na amostra obtida com pó de sacrifício, além de uma menor dispersão de valores de resistividade, indicados por R1, R2 e R3, nas Fig. 5.8 e 5.9 houve, uma redução significativa da resistência total quando comparada à amostra sinterizada sem pó de sacrifício. Consequentemente, a amostra apresentou uma condutividade total de $1,14 \pm 0,02 \text{ mS cm}^{-1}$ a 35 °C. Paralelamente, a energia de ativação diminuiu de $0,35 \pm 0,01 \text{ eV}$ para $0,30 \pm 0,01 \text{ eV}$, indicando uma menor barreira energética para migração de íons Na^+ .

A combinação entre o aumento da condutividade e a redução da energia de ativação sugere que a volatilização de sódio durante os longos tratamentos térmicos convencionais exerce papel importante no desempenho eletroquímico do NZSP. Esse resultado indica que o controle da atmosfera de sinterização, bem como dos parâmetros de tempo e temperatura, exerce influência direta sobre as propriedades finais do material. Dessa forma, a otimização dessas variáveis mostra-se fundamental para maximizar o desempenho elétrico e eletroquímico do eletrólito e explorar todo o potencial do material.

A condutividade total de $1,14 \pm 0,02 \text{ mS cm}^{-1}$ obtida para a condição com pó de sacrifício encontra-se entre os maiores valores reportados para materiais do sistema $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ produzidos por reação em estado sólido e sinterização convencional, demonstrando que a otimização da etapa de sinterização é capaz de produzir eletrólitos densos e altamente condutores (RUAN; SONG; LIU; LIU *et al.*, 2017; WANG; JIANG; YU; LI *et al.*, 2025; YANG; ZHAI; YAO; SONG *et al.*, 2021; ZHANG; WENZEL; ZHU; SANN *et al.*, 2020).

Por fim, os resultados apresentados estabelecem uma condição convencional de referência para comparação com as amostras produzidas por *Reactive Flash Sintering*, que são apresentadas na próxima seção.

5.3 Processamento via *Reactive Flash Sintering*

O processamento convencional do NZSP demandou elevadas temperaturas (calcinação a 1100°C e sinterização a 1250°C) e longos tempos de tratamento térmico (6 h de patamar em cada etapa), além de uma moagem intermediária, para promover a formação da fase desejada e atingir alta densificação, resultando em cerâmicas com alta condutividade, como foi discutido na Seção 5.2. Como alternativa promissora a esse método, propõe-se a *Reactive Flash Sintering* (RFS), técnica que combina a síntese e a sinterização do material cerâmico em um único estágio, de maneira rápida e energeticamente eficiente.

Com base nos dois estudos disponíveis na literatura para a *flash sintering* do sistema $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, os parâmetros iniciais utilizados nos experimentos de *Reactive Flash Sintering* foram definidos. REN; CAO; CHEN; SHAO *et al.* (2020) demonstraram a viabilidade da sinterização do NZSP, utilizando experimentos de *flash* clássicos (controle de tensão para controle de corrente) em uma temperatura de forno de 700°C , com campo elétrico alternado de 45 V cm^{-1} e uma densidade de corrente limite de 60 mA mm^{-2} . Posteriormente, DAI; NIU; ZUO; LIU *et al.* (2022) aprofundaram a compreensão dos mecanismos envolvidos no processo, demonstrando que, sob corrente contínua, a migração direcional dos íons Na^+ pode resultar na formação de

regiões empobrecidas em sódio e superaquecimento localizado próximo aos eletrodos.

Embora ambos os trabalhos tenham sido realizados utilizando a técnica de *flash sintering*, ou seja, aplicados apenas à densificação de amostras previamente reagidas e já contendo a fase NaSiCON, seus resultados serviram como ponto de partida para o desenvolvimento dos experimentos de RFS realizados neste trabalho. Dessa forma, foram inicialmente adotados os valores de temperatura de forno de 700 °C, campo elétrico inicial de 45 V cm⁻¹ com frequência 1000 Hz e densidade de corrente limite de 60 mA mm⁻².

Como o objetivo da RFS é promover simultaneamente reações e sinterização do material, utilizou-se como pó de partida o pré-calcinado a 850 °C por 6 h (constituído de uma mistura de fases, Figura 5.1). Esse material foi compactado em amostras com geometria do tipo osso de cachorro e processado utilizando uma abordagem de *flash* com controle de potência, denominada *Power Ramp Flash* (PRF), recentemente desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa (CAMPOS; LAVAGNINI; DE SOUZA; SILVA *et al.*, 2025). Nessa técnica, a densidade de potência é aumentada progressivamente a uma taxa constante até atingir um valor limite previamente estabelecido, sendo então mantida por um determinado tempo de patamar. Essa estratégia permite a adaptação dinâmica do processo à resposta elétrica do material, característica particularmente importante em experimentos de RFS, nos quais a condutividade da amostra pode variar significativamente em decorrência das reações químicas em andamento.

Inicialmente, avaliou-se o efeito da potência máxima da RFS na formação da fase NaSiCON. Assim, o tempo de patamar foi mantido em 5 min, a taxa de aumento da potência em 90 mW mm⁻³ min⁻¹ e a potência final foi variada de 100 mW mm⁻³ a 160 mW mm⁻³. As curvas de potência para essas amostras são apresentadas na Figura 5.10.

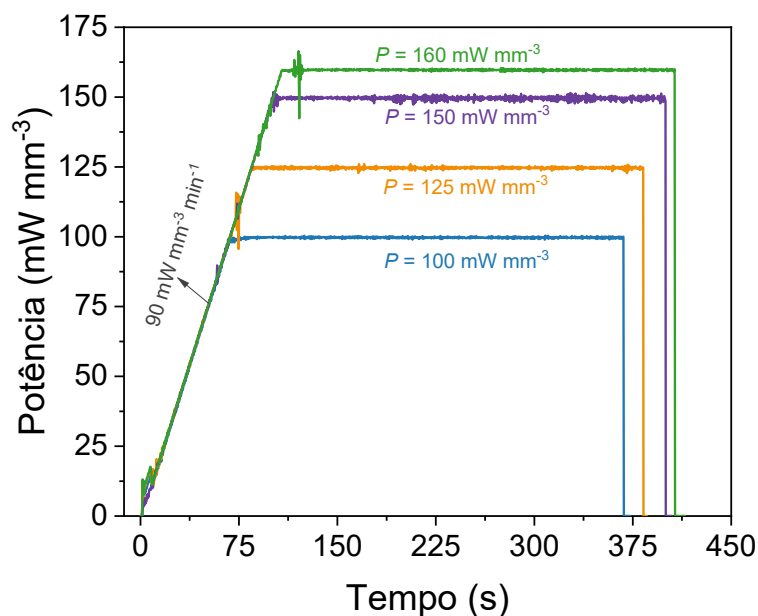


Figura 5.10 - Densidade de potência em função do tempo durante RFS.

Os difratogramas de raios X das amostras processadas via RFS por 5 min em diferentes potências são apresentados na Figura 5.11. A amostra submetida à menor potência (100 mW mm^{-3}) apresentou picos intensos de ZrO_2 , bem como picos da fase NZSP menos intensos e alargados, indicando menor grau de cristalização dessa fase. Assim, apesar de as reações para a formação do NaSICON terem se iniciado, a energia fornecida nessa condição não foi suficiente para promover a reação completa entre os precursores. Ao aumentar-se a potência máxima, nota-se uma redução gradual na intensidade dos picos de ZrO_2 bem como um aumento dos picos da fase NZSP. No entanto, mesmo para a maior potência aplicada, 160 mW mm^{-3} , ainda se observa uma quantidade de ZrO_2 , maior que aquela encontrada nas amostras processadas convencionalmente.

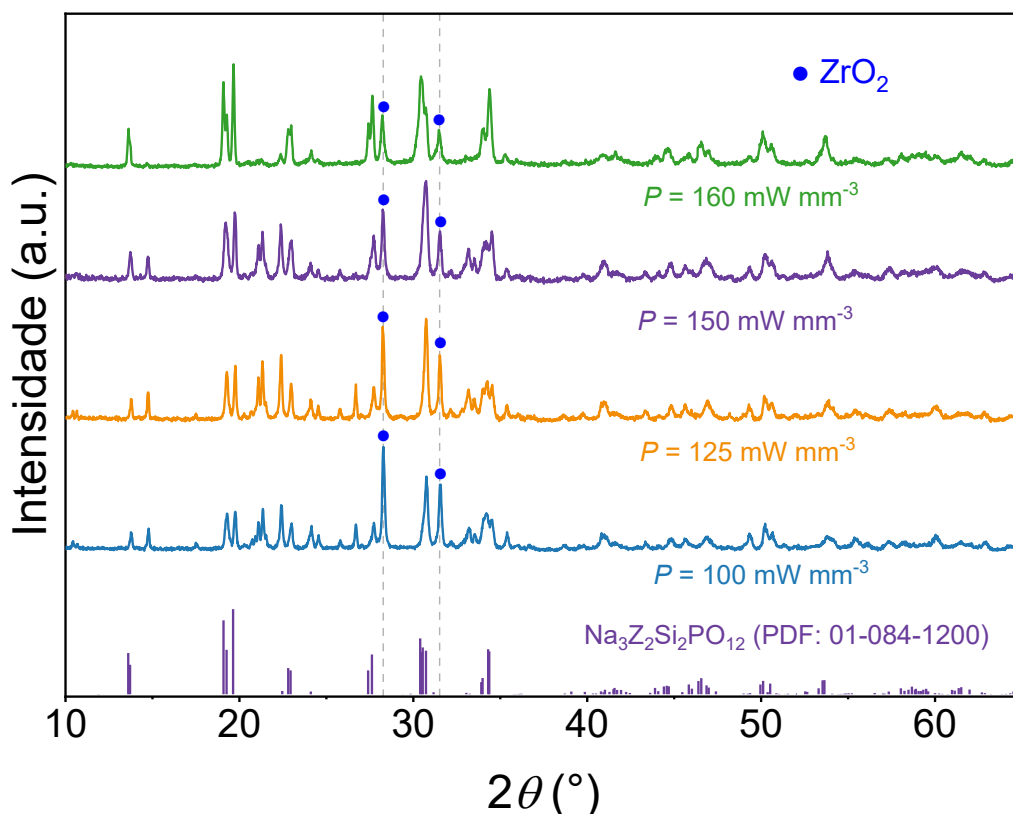


Figura 5.11 - Difrátograma de Raios X do NZSP em diferentes condições de potência durante a *reactive flash sintering*.

Vale destacar que, embora a amostra processada com potência de 160 mW mm^{-3} apresente menor intensidade relativa dos picos de ZrO_2 em comparação às demais condições, indicando uma possível maior formação da fase NaSiCON, o aumento excessivo da potência causou efeitos indesejados, como ilustrado na Figura 5.12.

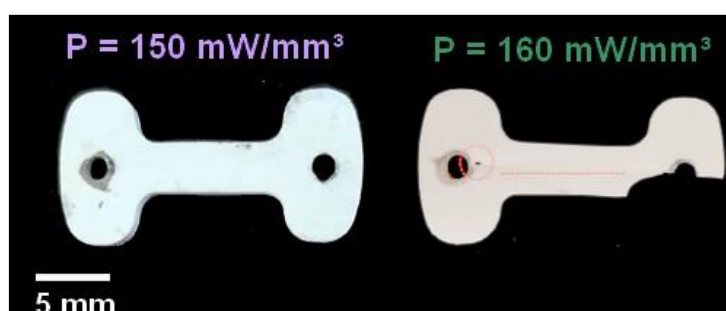


Figura 5.12 - Amostras de NZSP após RFS com potências de 150 e 160 mW mm^{-3} durante cinco minutos.

A amostra submetida a RFS com $P = 150 \text{ mW mm}^{-3}$ apresentou-se visualmente homogênea enquanto a tratada a $P = 160 \text{ mW mm}^{-3}$ apresentou uma linha central, sugerindo aquecimento excessivo, e até um furo próximo ao

eletrodo (indicados pelo círculo e linha vermelhos tracejados). Esses defeitos indicam que, apesar da maior eficiência na formação da fase cristalina observada por DRX, a inhomogeneidade da temperatura nesta condição compromete a integridade física da amostra.

A fim de verificar o limite de potência suportado pelo NZSP, uma nova condição foi testada, empregando-se 175 mW mm^{-3} durante cinco minutos. Ao atingir o patamar de potência desejado, a amostra não concluiu os cinco minutos de patamar pré-definido. Houve perda de contato elétrico, que ocorreu em consequência da fusão da amostra, como pode ser observado na Figura 5.13, indicando que o limite de potência para esta composição foi ultrapassado.



Figura 5.13 – Amostra de NZSP após resfriamento rápido submetida a potência de 175 mW mm^{-3} .

Diante dos resultados apresentados até aqui, a potência de 150 mW mm^{-3} foi escolhida para testes com tempo de patamar maiores, com o objetivo de promover as reações para a formação da estrutura NaSICON. Além de 5 min, foram avaliados os tempos de patamar de 10 e 15 min. Os difratogramas são apresentados na Figura 5.14.

A comparação dos padrões de difração para os diferentes tempos revela que aumentar o tempo de patamar foi efetivo para promover a formação da fase NZSP. O difratograma das amostras com tempo de 10 e 15 min exibe picos mais intensos e definidos da fase desejada, acompanhados de menor intensidade dos picos do ZrO_2 , indicando uma reação mais eficiente. Além disso, os difratogramas dessas amostras se assemelham ao da amostra de referência sinterizadas convencionalmente (Figuras 5.4), mas o tempo de processamento e a temperatura de forno são extremamente reduzidos.

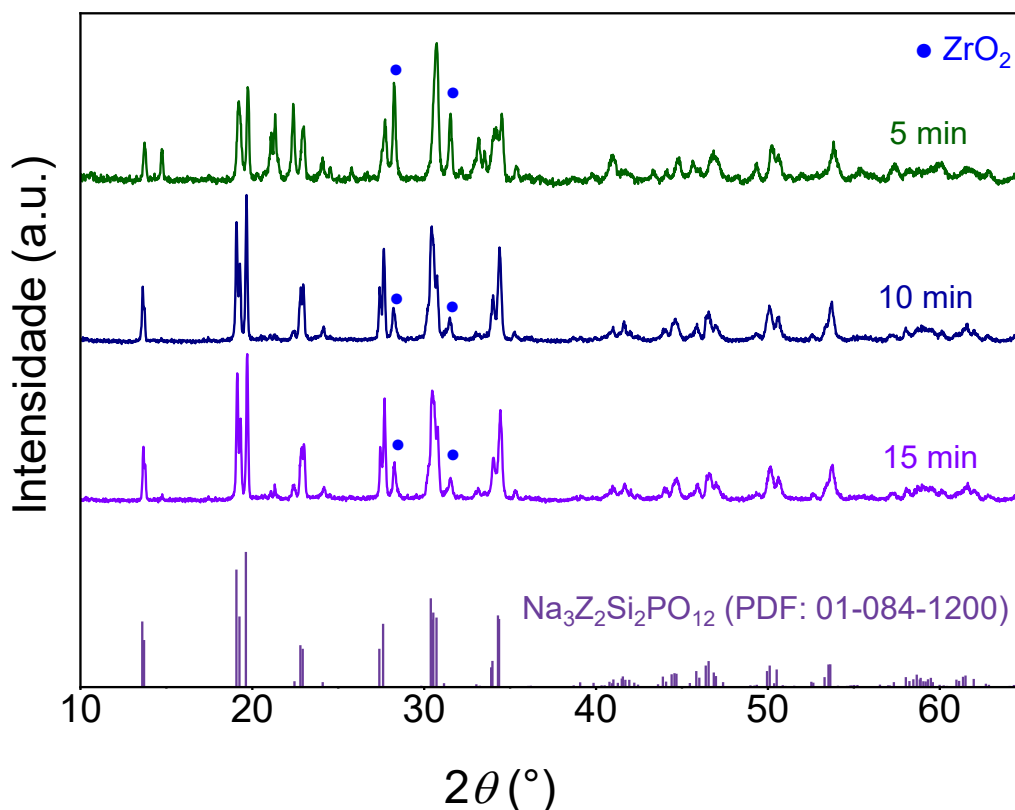


Figura 5.14 – DRXs das amostras NZSP processadas com uma densidade de potência máxima de 150 mW mm⁻³ com uma taxa de variação de potência de 90 mW mm⁻³ min⁻¹ para diferentes tempos de patamar.

Visto que os difratogramas de raios X indicaram que o aumento do tempo de processamento favoreceu a formação da fase NaSiCON, foram realizadas micrografias por MEV das amostras processadas com potência de 150 mW mm⁻³ e tempos de patamar de 10 e 15 minutos, apresentadas na Figura 5.15. As micrografias apresentam poros de dimensões relativamente elevadas em ambas as condições avaliadas. Em maiores ampliações (Figura 5.15 B), observa-se poros com morfologia esférica, característica frequentemente associada ao aprisionamento e posterior liberação de gases durante o processamento térmico. Assim, a formação desses defeitos pode estar relacionada à liberação de espécies voláteis.

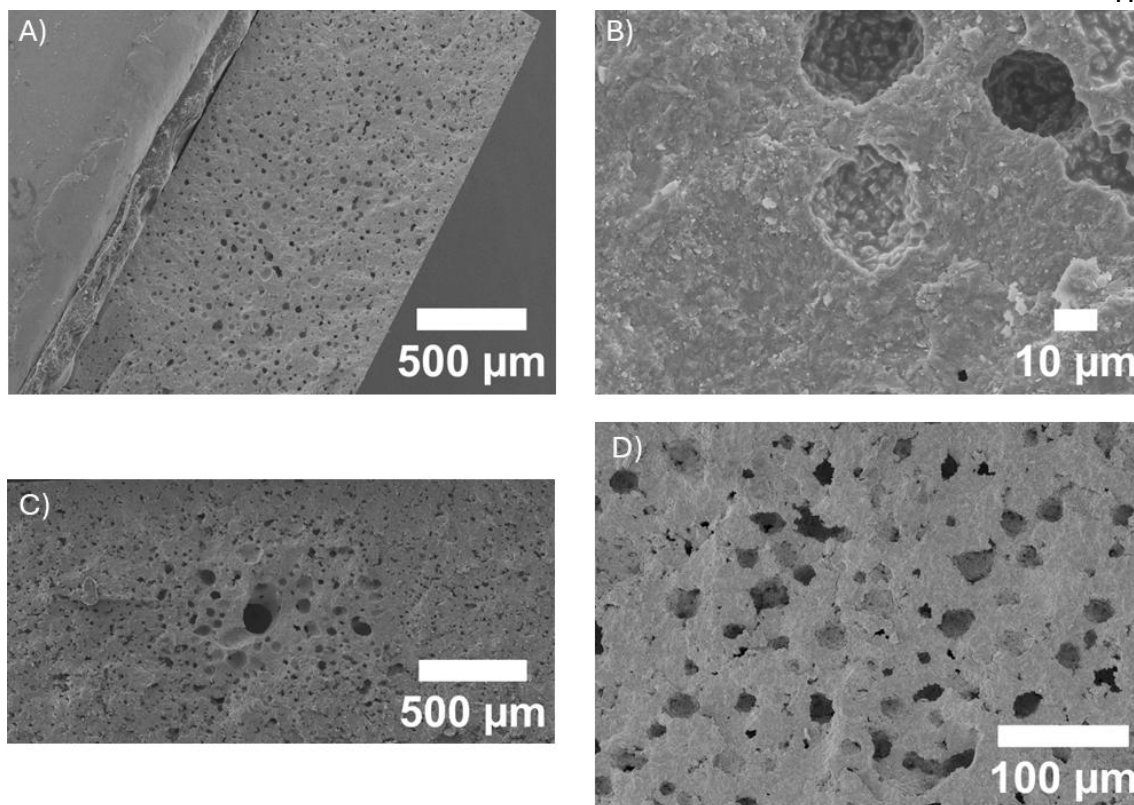


Figura 5.15 - Micrografias obtidas por MEV das amostras processadas com potência máxima de 150 mW mm^{-3} e taxa de rampa de potência de $90 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ para diferentes tempos de patamar. (A-B) amostra processada durante 10 min e (C-D) amostra processada durante 15 min.

Além disso, a amostra processada com tempo de patamar de 15 min (Figura 5.15C) apresenta uma região com um furo central, indicando a ocorrência de um aquecimento localizado. Esse comportamento pode estar relacionado ao aumento progressivo da condutividade à medida que a fase NaSICON é formada. Como o NZSP apresenta condutividade significativamente superior à da mistura inicial dos reagentes e das fases intermediárias, a formação local dessa fase pode favorecer a concentração da corrente elétrica em uma região específicas da amostra. Como consequência, ocorre um superaquecimento dessa região.

Esses resultados indicam que, embora o aumento do tempo de patamar tenha favorecido a formação da fase NZSP, o processamento utilizando a taxa de rampa de potência de $90 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ainda gera uma distribuição de calor não uniforme durante o aquecimento além do aprisionamento de gases, gerando poros de grandes dimensões. Dessa forma, os resultados sugerem

que a taxa de fornecimento de potência pode desempenhar um papel importante na homogeneidade microestrutural do material.

Resultados semelhantes foram observados em estudos de *flash sintering* com controle de rampa de corrente, no qual a redução da taxa de subida da corrente permitiu uma distribuição térmica mais homogênea pela amostra (R. LAVAGNINI; CAMPOS; FERREIRA; A. PALLONE, 2020). Nesse trabalho, os autores verificaram que rampas mais suaves reduzem a taxa de aquecimento instantânea, favorecendo uma melhor distribuição de calor entre diferentes regiões do corpo cerâmico e minimizando gradientes de temperatura que podem ser responsáveis pela heterogeneidade microestrutural. Como consequência, foram obtidas amostras com microestrutura mais uniforme e menor diferença entre as regiões centrais e superficiais (R. LAVAGNINI; CAMPOS; FERREIRA; A. PALLONE, 2020).

Embora a estratégia empregada no presente trabalho seja baseada no controle da potência dissipada e não da corrente, espera-se que a redução da taxa de rampa produza efeito semelhante, promovendo um fornecimento mais gradual de energia e favorecendo a dissipação do calor gerado por efeito Joule. De fato, CAMPOS; LAVAGNINI; DE SOUZA; SILVA *et al.* (2025) demonstraram que a utilização de uma estratégia baseada em rampa de potência foi fundamental para controlar a cristalização de vidros monolíticos submetidos a experimentos de *flash*, permitindo um fornecimento mais gradual e controlado de energia e resultando em amostras mais homogêneas.

Com base nessa hipótese, foram realizados experimentos mantendo-se a potência máxima em 150 mW mm^{-3} e o tempo de patamar em 15 min, porém reduzindo a taxa de rampa de potência para 60 e $30 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ com o objetivo de avaliar a influência de velocidade do fornecimento de energia sobre a evolução das fases e a homogeneidade microestrutural das amostras processadas por RFS. Após essa etapa, foram realizadas análises de MEV das seções fraturadas das amostras, cujas micrografias são apresentadas na Figura 5.16.

Observa-se que a redução da taxa de rampa influencia significativamente a microestrutura final do material. Para a condição processada com $90 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Figura 5.16C), verifica-se a presença de elevada porosidade distribuída ao longo da amostra, incluindo poros de

maiores dimensões, como discutido anteriormente. Conforme reduz-se a taxa da rampa para $60 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Figura 5.16B), observa-se uma microestrutura mais homogênea e uma diminuição na quantidade de poros. O que se torna mais evidente para a amostra processada a $30 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Figura 5.16A), que apresenta menor quantidade de poros e uma distribuição mais uniforme da microestrutura. Esses resultados sugerem que o aumento gradual da potência favorece uma distribuição térmica mais homogênea durante o processamento.

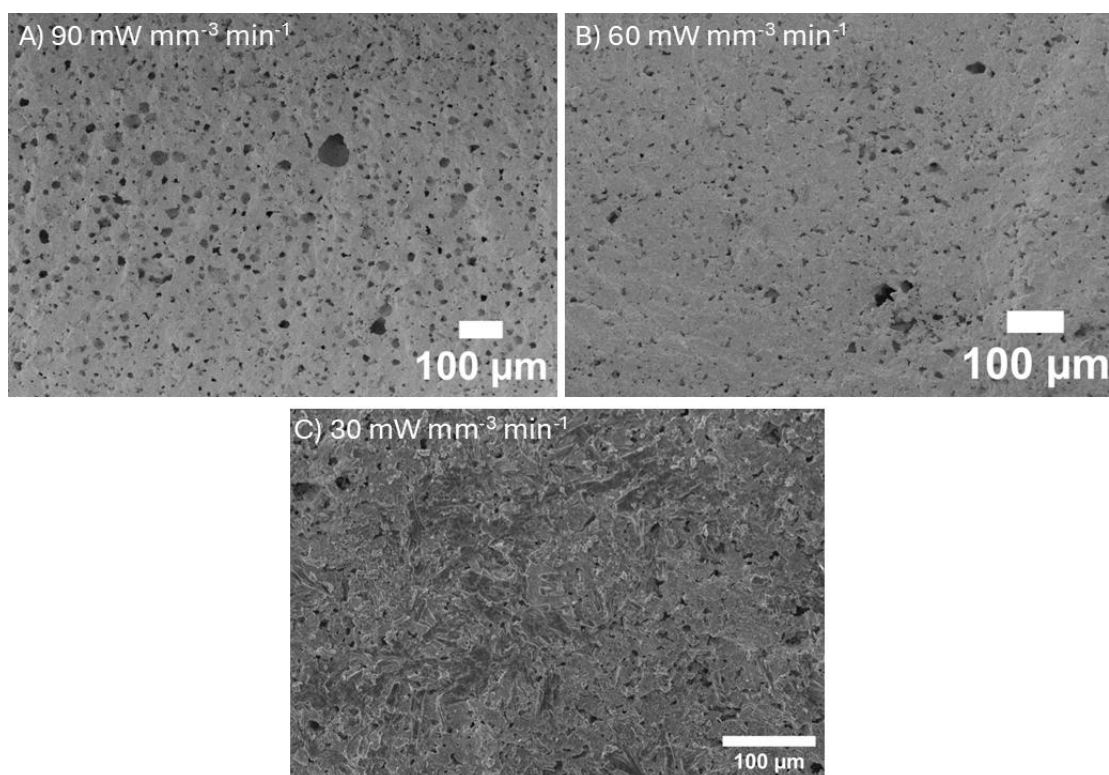


Figura 5.16 – Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras processadas a 150 mW mm^{-3} por 15 min, com diferentes rampas de potências sendo A) $90 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$, B) $60 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ e C) $30 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Considerando que a condição de rampa de $30 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ apresentou a microestrutura mais homogênea e densa dentre as condições avaliadas, essa amostra foi submetida a análises estruturais adicionais via difração de raios X, cujo difratograma é apresentado na Figura 5.17, juntamente com o da amostra de referência obtida por sinterização convencional a $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 h utilizando pó de sacrifício.

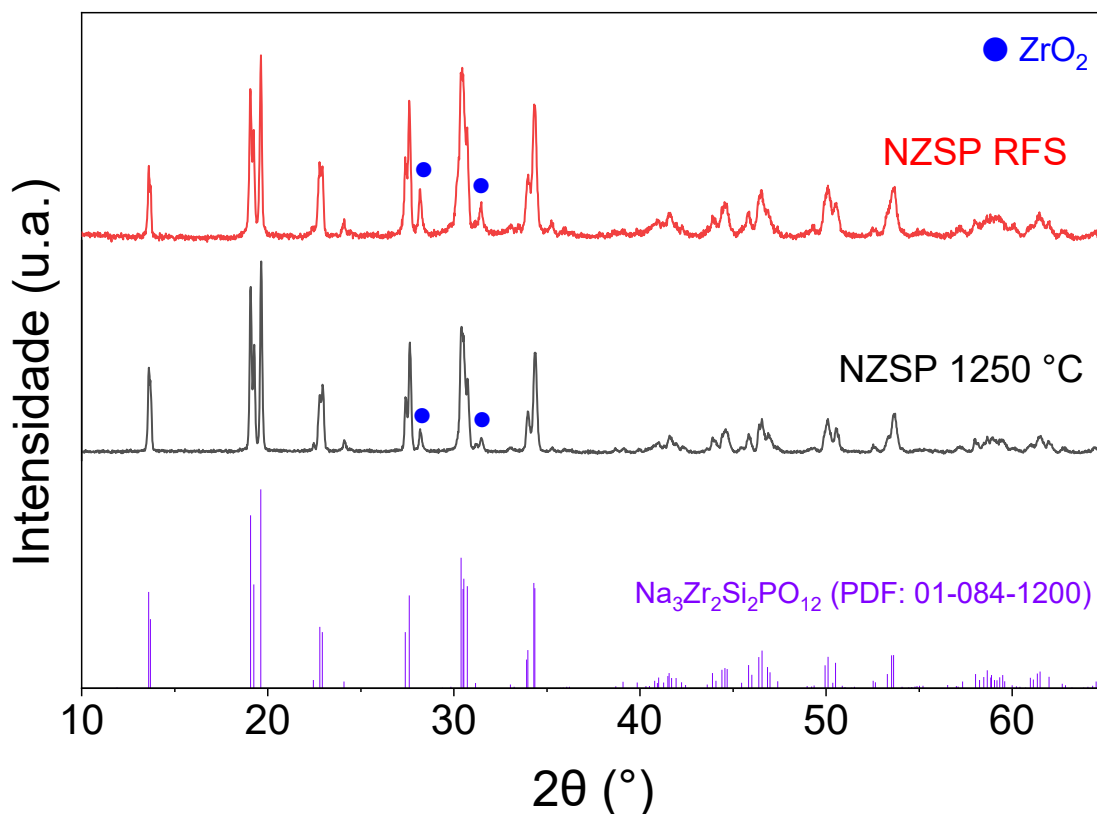


Figura 5.17 – Difratomogramas de raios X amostra processada por RFS utilizando potência máxima de 150 mW mm^{-3} , tempo de patamar de 15 min e taxa de rampa de potência de $30 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ (NZSP RFS). Apresenta-se, para comparação, o difratograma da amostra obtida por sinterização convencional a 1250°C por 6 h, utilizando-se pó de sacrifício

A comparação dos difratogramas evidencia a formação predominante da estrutura NaSiCON na amostra processada por RFS, com pequena quantidade de ZrO_2 . Além disso, observa-se concordância entre o padrão obtido por RFS e o da amostra processada convencionalmente a 1250°C , indicando que a rota assistida por campo elétrico foi capaz de promover as reações necessárias para a formação da fase NZSP, além da densificação do material.

Embora os difratogramas indiquem a obtenção predominante da fase NZSP por ambas as rotas de processamento, a rápida formação da estrutura NaSiCON durante o RFS sugere que mecanismos distintos de reação e densificação podem estar envolvidos. Dessa forma, torna-se importante avaliar a evolução das fases durante o processamento assistido por campo elétrico. Na Seção 5.1 foi possível estudar a evolução das fases durante o aquecimento convencional por meio de tratamentos térmicos em várias temperaturas. No entanto, a velocidade em que a RFS acontece dificulta a realização desse tipo de análise.

Com o objetivo de obter informações sobre a evolução das fases durante o processamento por RFS, diferentes experimentos foram interrompidos em etapas específicas do ciclo de processamento. A seleção dessas etapas foi realizada com base na evolução temporal dos principais parâmetros elétricos monitorados durante o experimento, incluindo o campo elétrico aplicado, a densidade de corrente e a potência dissipada. A Figura 5.18 apresenta a evolução desses parâmetros para a condição otimizada de processamento, bem como os seis pontos selecionados para interrupção dos experimentos, correspondentes a diferentes estágios do processo, desde o início do evento flash até o regime estacionário durante o patamar de potência.

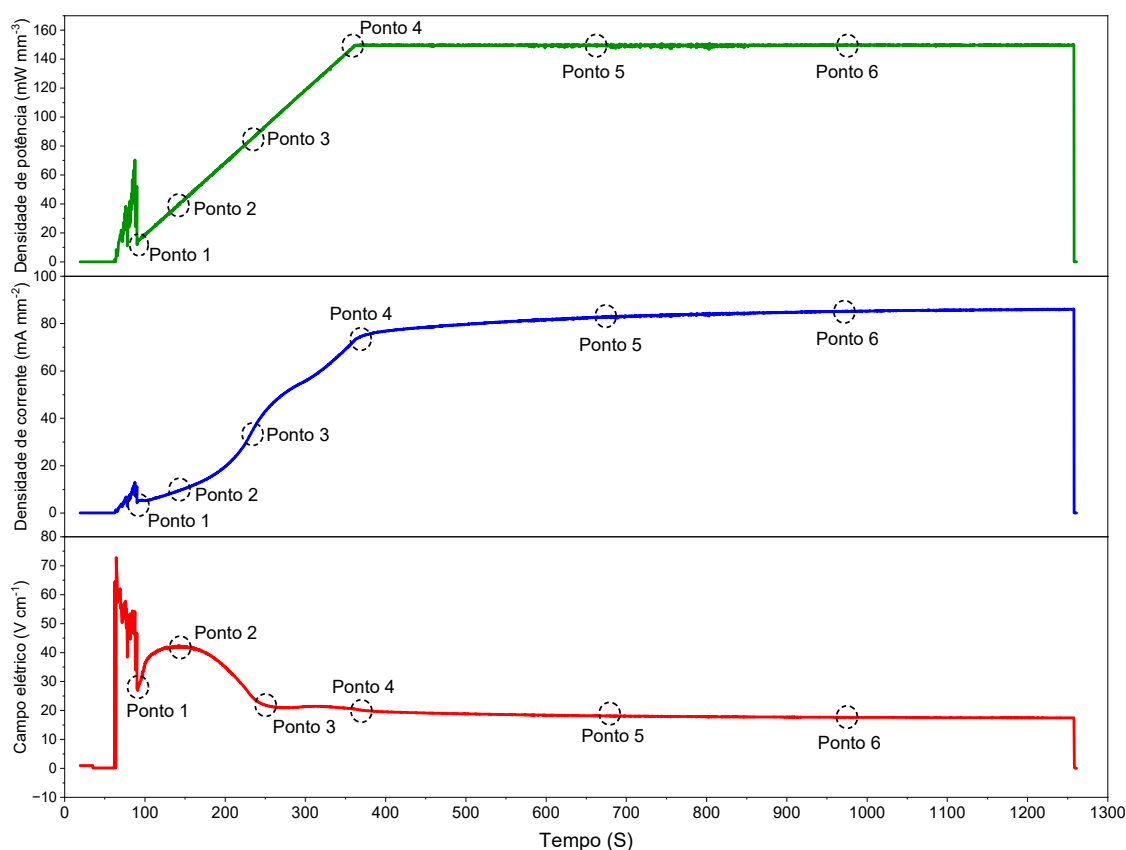


Figura 5.18 - Evolução da densidade de potência, densidade de corrente e campo elétrico durante um experimento representativo de *Reactive Flash Sintering* realizado com potência máxima de 150 mW mm^{-3} , tempo de patamar de 15 min e taxa de rampa de potência de $30 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Os círculos indicam os pontos selecionados para interrupção dos experimentos, visando acompanhar a evolução das fases durante o processamento

Após cada interrupção, as amostras foram submetidas à caracterização por DRX, cujos resultados são apresentados na Figura 5.19. Essa análise permite acompanhar a evolução das fases cristalinas durante o processamento

assistido por campo elétrico, possibilitando a identificação das principais transformações estruturais associadas à formação do NZSP para comparação com a evolução observada na rota convencional. Vale destacar que essa análise não corresponde a uma medida *in situ*, podendo não captar a formação de fases transientes/metaestáveis durante a RFS.

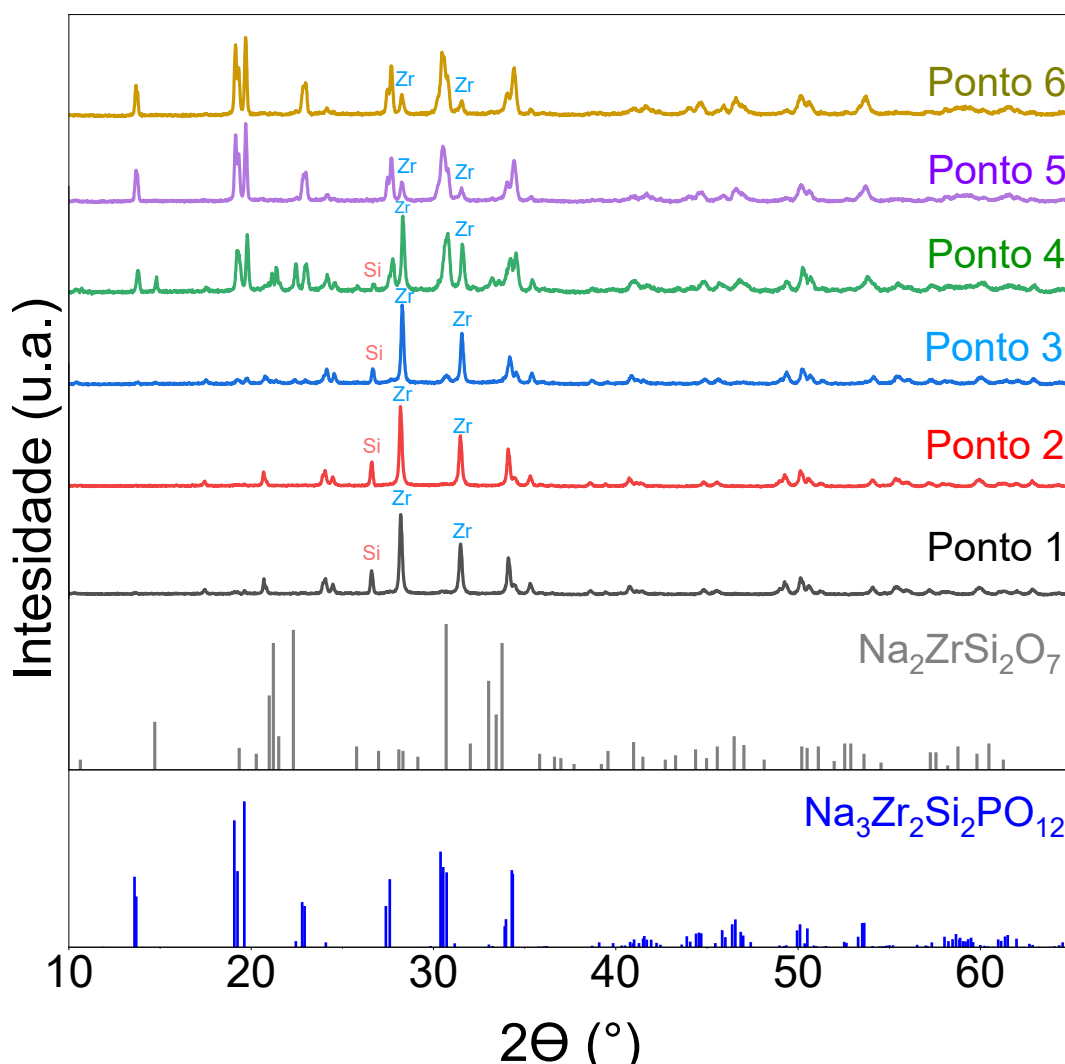


Figura 5.19 - Evolução das fases cristalinas durante o processamento por *Reactive Flash Sintering*, obtida a partir da interrupção dos experimentos em diferentes etapas do ciclo elétrico (Figura 5.17).

Nos estágios iniciais do processamento (Pontos 1 e 2), os difratogramas apresentam padrões semelhantes ao pó de partida (Figura 5.1), com predominância dos picos associados às fases ZrO₂ e SiO₂. Esses resultados indicam que as reações responsáveis pela formação da estrutura NaSICON ainda não ocorreram de forma significativa.

No ponto 3, verifica-se o surgimento dos primeiros indícios da fase intermediária $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ e da fase NZSP, que coincide com um decaimento do campo elétrico observado na Figura 5.18. Com o aumento das densidades de corrente e de potência (Ponto 4), observa-se o crescimento dos picos característicos da estrutura NaSICON, acompanhado pelo aumento dos picos referentes à fase $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$. É interessante notar que do Ponto 3 ao Ponto 4 há um pequeno pico no campo elétrico e uma inflexão na curva de densidade de corrente, sugerindo uma possível relação entre as transformações de fase e as mudanças nas propriedades elétricas da amostra durante o processamento. Nos Pontos 5 e 6, a fase NZSP torna-se claramente predominante, permanecendo apenas pequenas quantidades de ZrO_2 .

Quando comparados aos difratogramas obtidos durante a calcinação convencional em diferentes temperaturas (Figura 5.3), os resultados revelam uma evolução de fases bastante semelhante. Em ambas as rotas, a predominância inicial das fases ZrO_2 e SiO_2 é seguida pela formação da fase intermediária $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ e pelo surgimento da estrutura NaSICON. Conforme a o processamento avança, ocorre o crescimento progressivo dos picos do NZSP acompanhado pela redução das fases intermediárias, indicando que ambas as rotas seguem caminhos de reação similares e que estão em concordância com o modelo proposto por TSENG; FANG; WANG; VAID *et al.* (2025).

Dessa forma, os resultados sugerem que a RFS não altera significativamente o caminho de reação responsável pela formação do NZSP. A aplicação do campo elétrico atua principalmente acelerando os mecanismos de transporte de massa envolvidos nas reações e na densificação do material, permitindo que transformações que demandam horas e temperaturas de forno superiores a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ na rota convencional ocorram em poucos minutos durante o processamento via RFS.

Por fim, os resultados apresentados na Figura 5.18 e 5.19 indicam que as reações para a formação da estrutura NaSICON são praticamente concluídas após aproximadamente 5 min de patamar (Ponto 5). Diferenças significativas não são observadas entre os difratogramas obtidos após 5 min (Ponto 5) e 10 min (Ponto 6) de patamar, os quais também são muito semelhantes ao padrão da amostra processada por 15 min sob as mesmas condições (Figura 5.17). Esse comportamento sugere que, nessas condições

experimentais, a maior parte das reações responsáveis pela formação da fase NZSP já foi concluída após 5 min de processamento.

A obtenção da fase cristalina desejada não é, por si só, garantia de um eletrólito sólido com alto desempenho. Além da formação da estrutura NaSICON, fatores como densificação e homogeneidade microestrutural desempenham papel fundamental nas propriedades finais do material. Dessa forma, foram realizadas análises por MEV, apresentadas na Figura 5.20, com o objetivo de avaliar a influência do tempo de patamar sobre a evolução microestrutural das amostras processadas por RFS.

Verifica-se que tempos mais longos de processamento levam a uma maior densificação. De fato, as amostras processadas na condição otimizada de RFS (rampa de $30 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ e 15 minutos de patamar, Figura 5.20C) apresentaram densidade relativa média de $95,7 \pm 0,2\%$, obtida a partir da densidade aparente, calculada pela razão entre a massa e o volume geométrico das amostras, utilizando-se como referência a densidade teórica do $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ de $3,26 \text{ g cm}^{-3}$, obtida a partir da ficha cristalográfica do NZSP (PDF 01-084-1200). Esse valor é muito próximo ao obtido para a amostra de referência produzida pela rota convencional com utilização de pó de sacrifício ($95,5 \pm 0,4\%$), indicando que o processamento por RFS foi capaz de alcançar níveis de densificação equivalentes aos da rota convencional, porém em tempos de processamento significativamente menores e sem a necessidade do uso de pó de sacrifício.

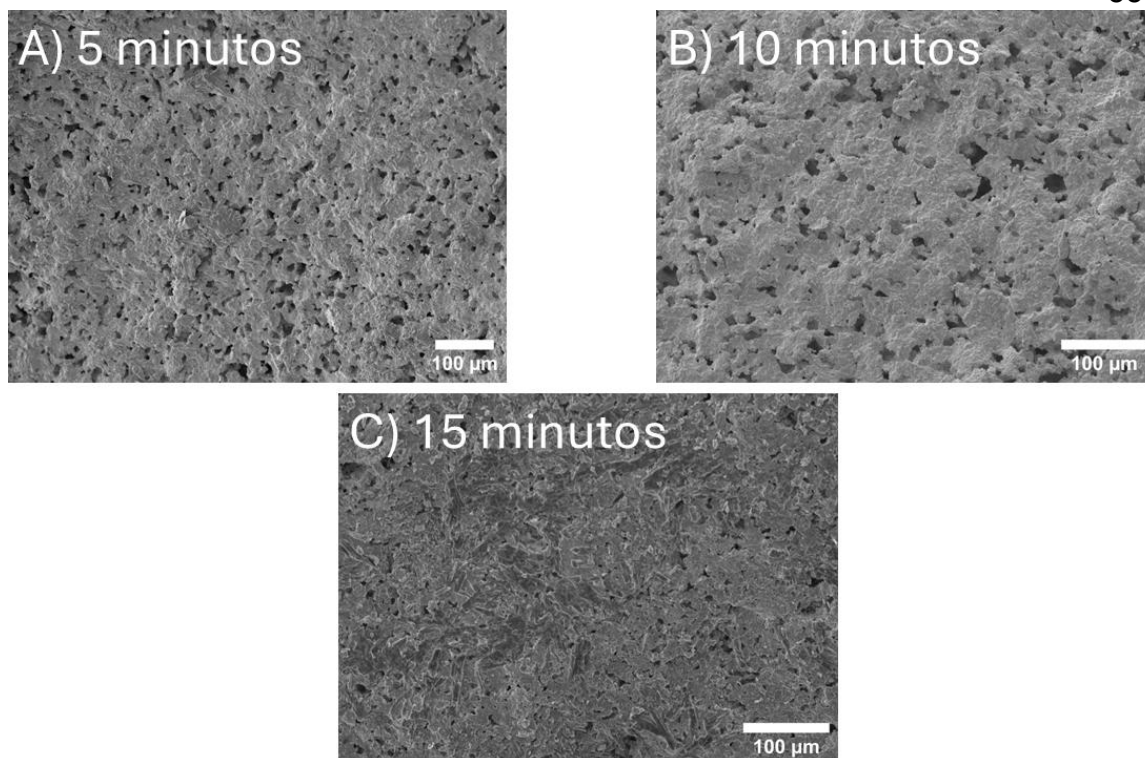


Figura 5.20 - Micrografias das superfícies fraturadas das amostras processadas por RFS com potência máxima de 150 mW mm^{-3} e taxa de rampa de potência de $30 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$, utilizando tempos de patamar de (A) 5 min, (B) 10 min e (C) 15 min.

Em conjunto, os resultados apresentados nesta seção demonstram que os parâmetros de processamento por RFS influenciam tanto a evolução das fases cristalinas quanto a densificação do material. Em resumo, taxas de rampa de potência mais suaves favoreceram uma maior homogeneidade das amostras, enquanto o aumento do tempo de patamar promoveu uma maior densificação. Considerando que as propriedades de transporte iônico em eletrólitos sólidos são fortemente influenciadas tanto pela composição quanto pela microestrutura do material, torna-se necessário avaliar como as diferentes condições de processamento por RFS afetam o desempenho elétrico das amostras produzidas, conforme apresentado a seguir.

5.4 Caracterização elétrica das amostras obtidas por *Reactive Flash Sintering* e comparação com a sinterização convencional

Uma vez estabelecidas as condições capazes de promover a formação da estrutura do NZSP com elevada densificação via RFS, é necessário caracterizar os materiais em relação às suas propriedades elétricas. Dessa

forma, as amostras obtidas nas diferentes condições de processamento por RFS foram caracterizadas por espectroscopia de impedância, permitindo avaliar a influência dos parâmetros de processamento sobre a condutividade total e a energia de ativação. Além disso, esses resultados foram comparados com aqueles obtidos para as amostras processadas pela rota convencional, possibilitando avaliar a eficiência da *Reactive Flash Sintering* na condutividade iônica dos eletrólitos sólidos obtidos.

Inicialmente, foram avaliadas as propriedades elétricas das amostras processadas com potência máxima de 150 mW mm^{-3} , taxa de rampa de potência de $90 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ e tempos de patamar de 10 e 15 min. Os diagramas de Nyquist obtidos são apresentados na Figura 5.21. Vale lembrar que os difratogramas dessas amostras processadas por 10 e 15 min não apresentem diferenças significativas (Figura 5.14). No entanto, verifica-se que o aumento do tempo de patamar de 10 para 15 min promoveu uma redução da resistência total do material, resultando em um aumento da condutividade total de 0,53 para $0,70 \text{ mS cm}^{-1}$ a 35°C .

Assim, a permanência da amostra sob potência constante mesmo após a formação predominante da estrutura NaSiCON contribui para a obtenção de melhores propriedades elétricas. Além disso, as micrografias dessas amostras, apresentadas na Figura 5.15, evidenciaram que elas apresentam elevada porosidade e regiões que sugerem a ocorrência de um aquecimento heterogêneo durante o processamento. Dessa forma, embora o tempo de patamar tenha favorecido a obtenção de maiores valores de condutividade, a microestrutura obtida não foi homogênea.

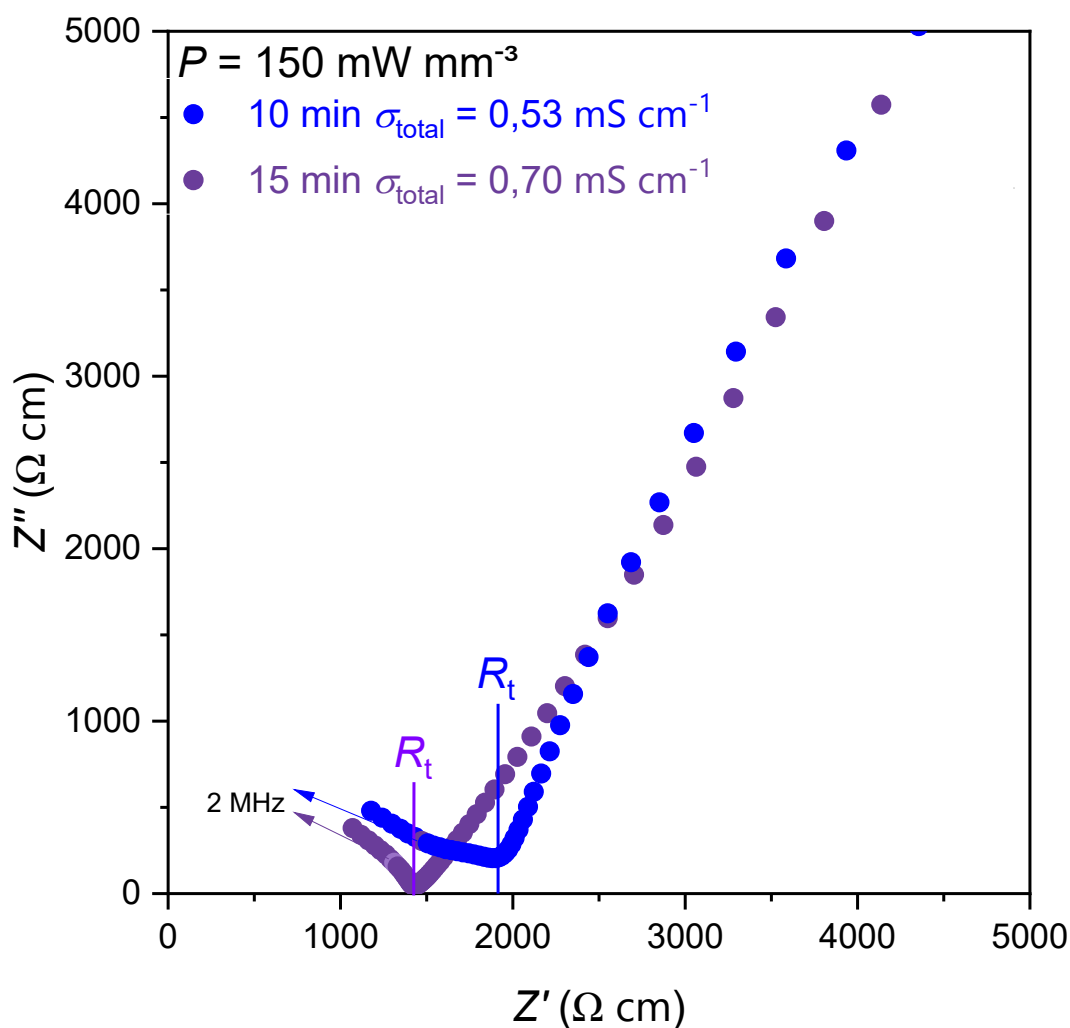


Figura 5.21 - Diagramas de Nyquist obtidos a 35 °C para as amostras processadas por RFS com potência máxima de 150 mW mm⁻³ e taxa de rampa de potência de 90 mW mm⁻³ min⁻¹, utilizando tempos de patamar de 10 e 15 minutos.

Vimos na seção anterior que a otimização do perfil de fornecimento de potência desempenhou um papel importante na obtenção de cerâmicas mais homogêneas. Essas observações sugerem que essa otimização pode contribuir para a melhoria das propriedades elétricas. Por essa razão, foi investigada a influência da taxa de rampa de potência sobre o desempenho elétrico das amostras processadas por RFS. Para isso, a potência máxima e o tempo de patamar foram mantidos constantes em 150 mW mm⁻³ e 15 min, respectivamente, enquanto a taxa de aumento da potência foi variada entre 30, 60 e 90 mW mm⁻³ min⁻¹. Os diagramas de Nyquist obtidos para essas condições são apresentados na Figura 5.22.

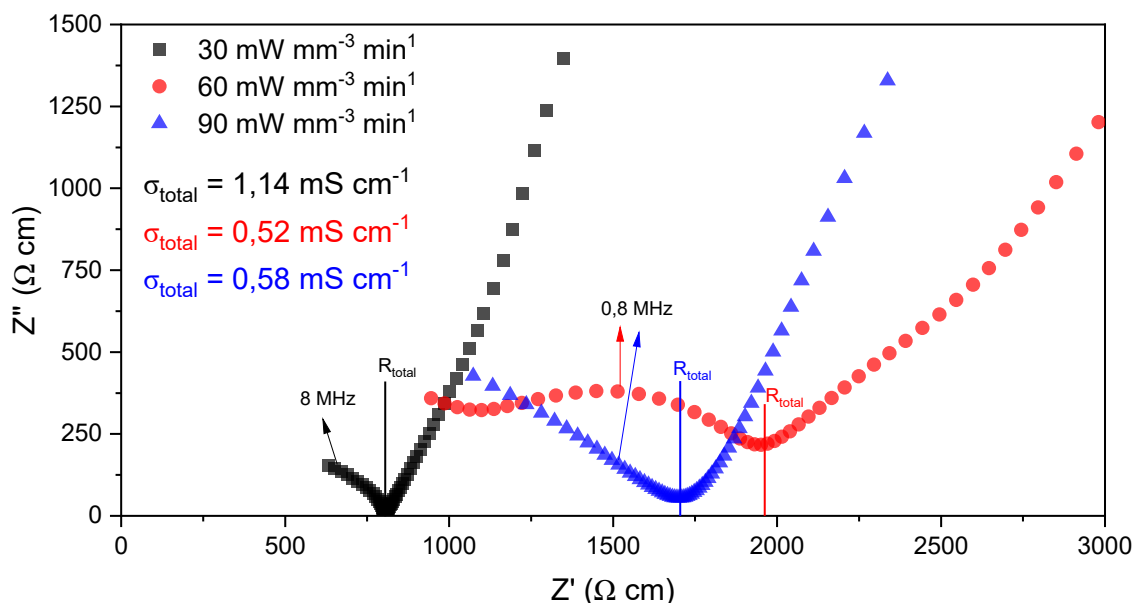


Figura 5.22 - Diagramas de Nyquist obtidos a 35 °C para as amostras processadas por RFS com potência máxima de 150 mW mm⁻³, tempo de patamar de 15 minutos e diferentes taxas de rampa de potência (30, 60 e 90 mW mm⁻³ min⁻¹).

Observa-se que as amostras processadas com taxas de 90 mW mm⁻³ min⁻¹ e 60 mW mm⁻³ min⁻¹ apresentam resistências totais semelhantes, resultando em condutividades totais de aproximadamente 0,52 e 0,58 mS cm⁻¹ a 35 °C, respectivamente. Por outro lado, a amostra processada com taxa de rampa de 30 mW mm⁻³ min⁻¹ apresentou uma redução significativa da resistência total, atingindo uma condutividade total de aproximadamente 1,14 mS cm⁻¹.

A comparação entre os resultados obtidos para as condições de 60 e 90 mW mm⁻³ min⁻¹ indica que a simples redução da taxa de potência não resulta necessariamente em uma melhoria das propriedades elétricas. Embora as análises microestruturais tenham indicado uma relativa redução na quantidade de defeitos quando comparadas as duas condições (Figura 5.16), os valores de condutividade obtidos para essas duas diferentes taxas mostraram-se próximos. Além disso, como essas amostras não foram avaliadas em triplicata, não é possível afirmar se a diferença observada entre os valores de condutividade representa uma variação significativa ou apenas uma dispersão experimental inerente ao processamento e às medidas elétricas.

Por outro lado, a redução da taxa da rampa para 30 mW mm⁻³ min⁻¹ promoveu uma diferença relevante em comparação às demais taxas. Nessa condição, observou-se uma diminuição significativa da resistência total,

implicando em um aumento significativo da condutividade total. Esse resultado está de acordo com as observações microestruturais apresentadas na Figura 5.16, na qual a amostra processada com a menor taxa apresentou uma microestrutura mais homogênea e menor quantidade de poros quando comparado às demais condições.

Foram avaliados também os efeitos do tempo de patamar em 150 mW mm⁻³ para a rampa de para 30 mW mm⁻³ min⁻¹. Como discutido na seção anterior (Figura 5.19), nessa condição, a formação da estrutura NaSiCON completou-se em 5 min (Figura 5.19). Entretanto, a densificação do material aumentou com o tempo de patamar (Figura 5.20). Para avaliar essa influência, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância complexa das amostras processadas com diferentes tempos de patamar, cujos diagramas de Nyquist são apresentados na Figura 5.23.

Os diagramas de Nyquist evidenciam uma redução progressiva da resistência total com o aumento do tempo de patamar. As amostras processadas por 5, 10 e 15 minutos apresentaram condutividades totais de 0,49, 0,66 e 1,14 mS cm⁻¹, respectivamente. Esses resultados indicam que a manutenção da potência constante após a formação da fase NZSP contribui para o avanço da densificação e, conseqüentemente, para a melhoria das propriedades elétricas do material.

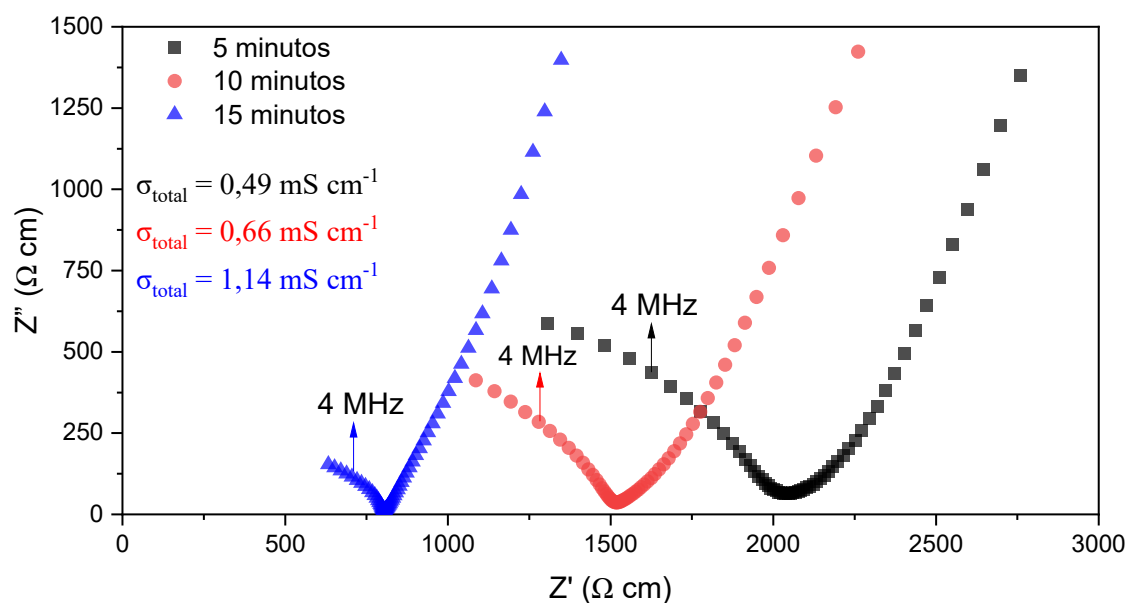


Figura 5.23 - Diagramas de Nyquist obtidos a 35 °C para as amostras processadas por RFS com potência máxima de 150 mW mm⁻³ e taxa de rampa de potência de 30 mW mm⁻³ min⁻¹ para diferentes tempos de patamar (5, 10 e 15 minutos).

Considerando que a condição de potência máxima de 150 mW mm^{-3} por 15 min com taxa de rampa de $30 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ apresentou os melhores resultados tanto microestruturais quanto de condutividade, dentre todas as condições avaliadas, novas amostras foram processadas utilizando esses parâmetros. O objetivo foi avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos e permitir uma comparação estatística mais adequadas com as amostras produzidas pela rota convencional. Os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras sintetizadas via RFS seguindo as condições otimizadas são apresentados na Figura 5.24.

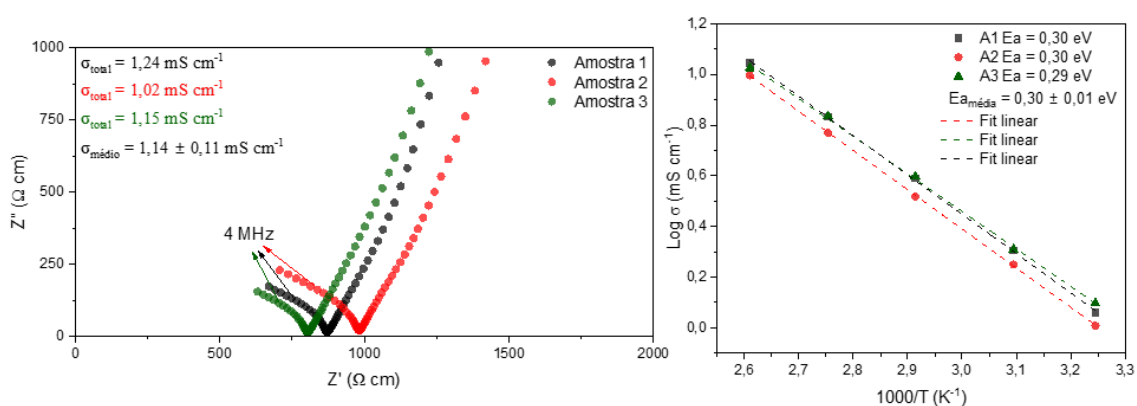


Figura 5.24 - Diagramas de Nyquist obtidos a $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para três amostras processadas por RFS utilizando as condições otimizadas de processamento (potência máxima de 150 mW mm^{-3} , tempo de patamar de 15 min e taxa de rampa de potência de $30 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$).

Observa-se que as três amostras apresentam comportamento bastante semelhante, com valores de condutividade total variando entre $1,02$ e $1,24 \text{ mS cm}^{-1}$ a $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A condutividade média obtida foi de $1,14 \pm 0,11 \text{ mS cm}^{-1}$, evidenciando uma boa reprodutibilidade do processamento por RFS. De maneira semelhante, os gráficos de Arrhenius resultaram em energias de ativação muito próximas entre si, variando entre $0,29$ e $0,30 \text{ eV}$, com valor médio de $0,30 \pm 0,01 \text{ eV}$. A baixa dispersão observada tanto para a condutividade quanto para a energia de ativação indica que as condições de processamento adotadas produzem amostras com comportamento elétrico consistente e reprodutível.

De modo geral, os resultados apresentados indicam que a redução da taxa de fornecimento de potência favorece uma distribuição mais uniforme da

energia dissipada durante o processamento, minimizando efeitos associados à localização de corrente e ao consequente aquecimento heterogêneo observado para as maiores taxas de rampa. Além disso, tempos mais longos de patamar resultam em uma maior densificação do material após a evolução das reações para a formação da estrutura NaSICON. Esses efeitos combinados resultam em microestruturas mais homogêneas e densas, refletindo-se em maiores valores de condutividade total. Deve-se, no entanto, destacar que as medidas de impedância realizadas em temperatura ambiente permitiram apenas a determinação da condutividade total do material. Dessa forma, não foi possível separar as contribuições do volume (*bulk*) e dos contornos de grão para a melhoria observada na condutividade total.

Finalmente, para evidenciar a eficiência da RFS em relação ao tempo e temperatura de forno durante o processamento, na Figura 5.25 são apresentados os diagramas de Nyquist e as curvas de Arrhenius das amostras de referência obtidas via sinterização convencional, com e sem pó de sacrifício, juntamente com aquelas obtidas via RFS nas condições otimizadas. Os valores de condutividade iônica total a 35 °C, energia de ativação e densidade relativa correspondentes a essas amostras são apresentados na Tabela 5.1, permitindo uma comparação quantitativa entre as diferentes rotas de processamento.

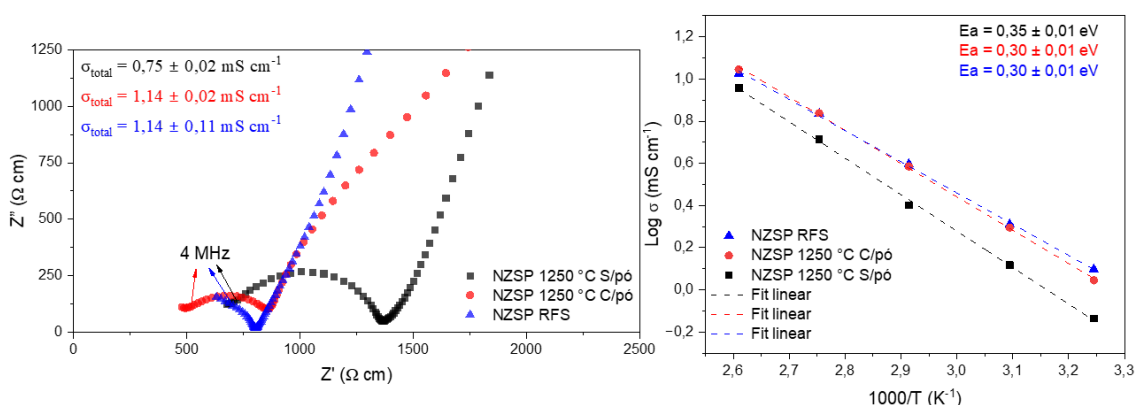


Figura 5.25 - Diagramas de Nyquist obtidos a 35 °C e gráficos de Arrhenius para as amostras processadas pela melhor condição de Reactive Flash Sintering (150 mW mm^{-3} , taxa de rampa de 30 $\text{mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ e 15 min de patamar) e para as amostras obtidas por sinterização convencional a 1250 °C por 6 h, com e sem utilização de pó de sacrifício.

A amostra convencional processada sem a utilização do pó de sacrifício apresentou condutividade total de $0,75 \pm 0,02 \text{ mS cm}^{-1}$ e energia de ativação

de $0,35 \pm 0,01$ eV. Por outro lado, tanto a amostra obtida por RFS quanto a amostra convencional processada com pó de sacrifício (atmosfera rica em sódio e fósforo) apresentaram valores superiores de condutividade, na ordem de $1,14 \text{ mS cm}^{-1}$, acompanhados de uma redução na energia de ativação para $0,30$ eV. Esses resultados indicam que a manutenção da estequiometria e a evolução da microestrutura durante o processamento influenciam diretamente as propriedades finais do material.

Tabela 5.1 - Condutividade iônica total a 35°C , energia de ativação e densidade relativa das amostras obtidas por *Reactive Flash Sintering* e sinterização convencional.

Amostras	σ_{total} em 35°C (mS cm^{-1})	E_a (eV)	Densidade relativa (%)
RFS	$1,14 \pm 0,11$	$0,30 \pm 0,01$	$95,7 \pm 0,3$
Conv. s/ pó de sac.	$0,75 \pm 0,08$	$0,35 \pm 0,01$	$94,0 \pm 1,0$
Conv. c/ pó de sac.	$1,14 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,01$	$95,5 \pm 0,4$

A semelhança entre os valores de condutividade e energia de ativação obtidos para a amostra processada por RFS e para a amostra convencional sinterizada com pó de sacrifício sugere que a uma das vantagens do processamento assistido por campo elétrico pode estar associada à redução das perdas de sódio e fósforo durante a síntese e densificação. No entanto, outra importante vantagem da RFS a ser assinalada consiste no fato de que a rota convencional exige longos tempos de tratamento térmico em temperaturas elevadas, enquanto a RFS promove a formação da fase e a densificação em poucos minutos e sob temperaturas de forno significativamente inferiores, minimizando esse efeito.

A combinação entre rápida formação de fase, redução do tempo de processamento, menor temperatura de forno e propriedades elétricas equivalentes às melhores condições obtidas pela rota convencional evidenciam o potencial dessa técnica para a fabricação mais eficiente de eletrólitos sólidos condutores de íons sódio.

Além disso, diferentemente dos trabalhos reportados anteriormente na literatura, nos quais a técnica de *flash sintering* foi aplicada a amostras já contendo a fase NaSICON previamente formada (DAI; NIU; ZUO; LIU *et al.*,

2022; REN; CAO; CHEN; SHAO *et al.*, 2020), o presente estudo demonstrou a viabilidade da obtenção do NZSP diretamente a partir de pós precursores não reagidos por meio de *reactive flash sintering*. Os resultados indicam que a aplicação do campo elétrico não apenas acelera a densificação do material, mas também favorece a formação da estrutura NaSICON em uma única etapa de processamento, ampliando significativamente as possibilidades de utilização da técnica para a fabricação de eletrólitos sólidos.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho investigou a utilização da técnica de *Reactive Flash Sintering* para a obtenção do eletrólito sólido $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP), buscando desenvolver uma rota alternativa capaz de promover simultaneamente a formação da fase NaSICON e a densificação do material em uma única etapa de processamento. Os resultados obtidos demonstraram que o RFS é uma técnica viável para a produção de cerâmicas condutoras de íons sódio, permitindo reduzir significativamente tanto a temperatura de forno quanto o tempo total de processamento quando comparado à rota convencional.

O estudo permitiu compreender a evolução das fases durante o processamento convencional do sistema, evidenciando a participação da fase intermediária $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ na formação da estrutura NaSICON. A análise comparativa entre os tratamentos térmicos convencionais e os experimentos de RFS mostrou que a aplicação do campo elétrico não altera o caminho de reação para a formação do NZSP, mas acelera significativamente sua cinética, possibilitando a obtenção da fase desejada em tempos de processamento e temperaturas de forno inferiores aos normalmente empregados em rotas convencionais.

A avaliação dos parâmetros de processamento por RFS demonstrou que a potência máxima aplicada, o tempo de patamar e, principalmente, a taxa de rampa de potência exercem forte influência sobre a evolução microestrutural e sobre as propriedades elétricas das amostras. Verificou-se que taxas elevadas de fornecimento de energia favorecem a ocorrência de aquecimentos localizados, promovendo heterogeneidades microestruturais e maior porosidade residual. Por outro lado, a utilização de rampas mais suaves permitiu uma distribuição térmica mais homogênea, favorecendo simultaneamente a formação da fase NaSICON e a densificação do material.

A condição considerada ótima foi obtida utilizando potência máxima de 150 mW mm^{-3} , taxa de rampa de $30 \text{ mW mm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ e tempo de patamar de 15 minutos. Nessas condições foram produzidas amostras com densidade relativa próxima de 96%, condutividade total média de $1,14 \pm 0,11 \text{ mS cm}^{-1}$ a 35°C e energia de ativação de $0,30 \pm 0,01 \text{ eV}$. Os experimentos realizados em

triplicata demonstraram a boa reprodutibilidade da técnica, evidenciada pela baixa dispersão dos resultados obtidos.

A comparação com as amostras processadas pela rota convencional revelou que o NZSP obtido por RFS apresentou desempenho elétrico superior ao das amostras sinterizadas convencionalmente sem controle da atmosfera de sódio e fósforo e equivalente ao das amostras processadas com a utilização de pó de sacrifício. Esse resultado sugere que uma das principais vantagens do processamento por RFS está associada à redução das perdas de voláteis durante o processamento, preservando a estequiometria do material e favorecendo a condutividade. Dessa forma, além de acelerar a síntese e a densificação, o processamento assistido por campo elétrico contribui para a obtenção de eletrólitos com propriedades elétricas comparáveis às melhores condições alcançadas pela rota convencional.

Os resultados deste trabalho também contribuíram para ampliar a compreensão dos mecanismos envolvidos na *Reactive Flash Sintering*. Diferentemente da *flash sintering* convencional, no qual o campo elétrico é aplicado a corpos cerâmicos previamente sintetizados e a densificação ocorre em poucos segundos ou minutos, verificou-se que o processamento reativo do NZSP exige a aplicação de potências elétricas mais elevadas e maiores tempos de patamar para promover, de forma simultânea, a formação da fase NaSICON e a densificação do material. Esses resultados evidenciam que os parâmetros normalmente empregados na *flash sintering* convencional não podem ser diretamente extrapolados para o *Reactive Flash Sintering*, fornecendo informações relevantes para o desenvolvimento e a otimização dessa técnica em sistemas cerâmicos reativos.

Em conjunto, os resultados obtidos demonstram, pela primeira vez, a viabilidade da obtenção do eletrólito sólido NZSP por *Reactive Flash Sintering* a partir de pós precursores não reagidos utilizando controle por rampa de potência. Além de demonstrar a viabilidade dessa rota de processamento, este trabalho estabelece uma condição de processamento capaz de promover simultaneamente a reação e a densificação do NZSP, servindo como referência para futuras investigações envolvendo RFS de eletrólitos sólidos e de outros materiais cerâmicos obtidos por rotas reativas. A combinação entre rápida formação de fase, elevada condutividade, boa reprodutibilidade e redução

significativa do tempo e da temperatura de processamento evidenciam o potencial da técnica como uma rota promissora para a fabricação mais eficiente de eletrólitos sólidos destinados a baterias de íons sódio em estado sólido.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Uma possibilidade para trabalhos futuros consiste na investigação mais detalhada dos efeitos da corrente elétrica e do aquecimento rápido característicos do *Reactive Flash Sintering* sobre a evolução microestrutural do NZSP. Embora os resultados obtidos neste trabalho indiquem que o campo elétrico acelera significativamente a formação da fase NaSICON e influencia os mecanismos de densificação, ainda não está completamente esclarecido quais os mecanismos envolvidos. Nesse sentido, estudos envolvendo análises microestruturais mais detalhadas, ou até mesmo *in situ*, poderão contribuir para uma melhor compreensão dos mecanismos responsáveis pelas elevadas taxas de transporte de massa e pelas elevadas condutividades obtidas por essa rota de processamento. Medidas de impedância em temperatura subambiente podem também ajudar a entender a contribuição do volume e dos contornos de grão na melhoria da condutividade total das amostras.

Além disso, recomenda-se a realização de estudos sistemáticos avaliando a influência da frequência da corrente alternada sobre a formação de fases, densificação e propriedades elétricas do NZSP processado por *Reactive Flash Sintering*. Considerando que os experimentos deste trabalho foram conduzidos utilizando frequência fixa de 1000 Hz, a investigação de diferentes frequências pode fornecer informações relevantes sobre a dinâmica de transporte de cargas durante o processamento e sobre seu impacto na estabilidade do processo e nas propriedades finais do material.

Por fim, sugere-se a integração dos eletrólitos produzidos por *Reactive Flash Sintering* em dispositivos eletroquímicos completos, como células simétricas ou protótipos de baterias de estado sólido. Essa abordagem permitiria avaliar não apenas as propriedades intrínsecas do eletrólito, mas também sua compatibilidade com materiais de eletrodo, estabilidade interfacial e desempenho em condições reais de operação, aproximando os resultados obtidos neste trabalho de futuras aplicações tecnológicas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, K. M. How Comparable Are Sodium-Ion Batteries to Lithium-Ion Counterparts? **ACS Energy Letters**, 5, n. 11, p. 3544-3547, 2020.

ADETONA, A. J.; WANG, G.; WALKLEY, B.; SINCLAIR, D. C. *et al.* Effect of ZrO₂ stoichiometry on the structural and electrical properties of Na₃Zr_{2-x}Si₂PO_{12-2x} solid electrolyte. **Journal of the European Ceramic Society**, 44, n. 5, p. 2989-2997, 2024.

AVILA, V.; RAJ, R. Reactive flash sintering of powders of four constituents into a single phase of a complex oxide in a few seconds below 700°C. 102, n. 11, p. 6443-6448, 2019.

AVILA, V.; YOON, B.; GHOSE, S.; RAJ, R. *et al.* Phase evolution during reactive flash sintering of Li_{6.25}Al_{0.25}La₃Zr₂O₁₂ starting from a chemically prepared powder. **Journal of the European Ceramic Society**, 41, n. 8, p. 4552-4557, 2021/07/01/ 2021.

BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Flash sintering of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 39, n. 2-3, p. 115-143, 2019.

BOGER, T.; BERNGES, T.; AGNE, M. T.; CANEPA, P. *et al.* On the Thermal Conductivity and Local Lattice Dynamical Properties of NASICON Solid Electrolytes. **J Am Chem Soc**, 146, n. 47, p. 32678-32688, Nov 27 2024.

BROCKMAN, C. J. Primary cells—A brief historical sketch. **Journal of Chemical Education**, 4, n. 6, p. 770, 1927/06/01 1927.

CAMPOS, J. V.; LAVAGNINI, I. R.; DE SOUZA, T. D.; SILVA, L. D. *et al.* Power ramp flash crystallization of a lithium silicate-based glass for dental applications: Structural insights and mechanical properties. **Acta Materialia**, 284, p. 120620, 2025/01/01/ 2025.

CAMPOS, J. V.; LAVAGNINI, I. R.; ZALLOCCO, V. M.; FERREIRA, E. B. *et al.* Flash sintering with concurrent crystallization of Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ glass. **Acta Materialia**, 244, p. 118593, 2023/01/01/ 2023.

CEN, S.; MEI, W.; XING, X.; ZENG, Y. *et al.* Bi₂O₃-Assisted Sintering of Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ Electrolyte for Solid-State Sodium Metal Batteries. 12, n. 11, p. 1774, 2022.

CHEN, R.; LI, Q.; YU, X.; CHEN, L. *et al.* Approaching Practically Accessible Solid-State Batteries: Stability Issues Related to Solid Electrolytes and Interfaces. **Chem Rev**, 120, n. 14, p. 6820-6877, Jul 22 2020.

COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C. **Journal of the American Ceramic Society**, 93, n. 11, p. 3556-3559, 2010.

CRABTREE, G.; KÓCS, E.; TRAHEY, L. The energy-storage frontier: Lithium-ion batteries and beyond. **MRS Bulletin**, 40, n. 12, p. 1067-1078, 2015.

DAI, J.; NIU, Z.; ZUO, Q.; LIU, W. *et al.* Ion migration behavior and its interaction with sintering environment in cation conductor during flash sintering. **Ceramics International**, 48, n. 12, p. 16808-16812, 2022/06/15/ 2022.

DANCER, C. E. J. Flash sintering of ceramic materials. **Materials Research Express**, 3, n. 10, p. 102001, 2016/10/10 2016.

DOU, Y.; ZHAO, L.; LIU, Y.; ZHANG, Z. *et al.* High-abundance and low-cost anodes for sodium-ion batteries. **Carbon Neutralization**, 3, n. 6, p. 954-995, 2024.

FAMPRIKIS, T.; CANEPA, P.; DAWSON, J. A.; ISLAM, M. S. *et al.* Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries. **Nat Mater**, 18, n. 12, p. 1278-1291, Dec 2019.

FILONCHYK, M.; PETERSON, M. P.; ZHANG, L.; HURYNOVICH, V. *et al.* Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO(2), CH(4), and N(2)O. **Sci Total Environ**, 935, p. 173359, Jul 20 2024.

GIL-GONZÁLEZ, E.; PEREJÓN, A.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; SAYAGUÉS, M. J. *et al.* Phase-pure BiFeO₃ produced by reaction flash-sintering of Bi₂O₃ and Fe₂O₃. **Journal of Materials Chemistry A**, 6, n. 13, p. 5356-5366, 2018. 10.1039/C7TA09239C.

GOODENOUGH, J. B.; HONG, H. Y. P.; KAFALAS, J. A. Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures. **Materials Research Bulletin**, 11, n. 2, p. 203-220, 1976/02/01/ 1976.

GOODENOUGH, J. B.; KIM, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. **Chemistry of Materials**, 22, n. 3, p. 587-603, 2009.

GREY, C. P.; HALL, D. S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond-a 2030 vision. **Nat Commun**, 11, n. 1, p. 6279, Dec 8 2020.

HOU, M.; LIANG, F.; CHEN, K.; DAI, Y. *et al.* Challenges and perspectives of NASICON-type solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. **Nanotechnology**, 31, n. 13, p. 132003, Mar 27 2020.

HUANG, J.; LI, C.; JIANG, D.; GAO, J. *et al.* Solid-State Electrolytes for Lithium Metal Batteries: State-of-the-Art and Perspectives. **Advanced Functional Materials**, 35, n. 1, 2024.

HWANG, J. Y.; MYUNG, S. T.; SUN, Y. K. Sodium-ion batteries: present and future. **Chem Soc Rev**, 46, n. 12, p. 3529-3614, Jun 19 2017.

JALALIAN-KHAKSHOUR, A.; PHILLIPS, C. O.; JACKSON, L.; DUNLOP, T. *et al.* Solid-state synthesis of NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) using nanoparticle precursors for optimisation of ionic conductivity. 55, p. 2291 - 2302, 2019.

JANEK, J.; ZEIER, W. G. Challenges in speeding up solid-state battery development. **Nature Energy**, 8, n. 3, p. 230-240, 2023/03/01 2023.

JESUS, L. M. d. **Processamento convencional, a laser e assistido por campo elétrico de eletrocerâmicas de $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Bi}_{2/3}$): (micro)estrutura e propriedades (di)elétricas**. 2016. (Tese (Doutorado em Ciências)) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-06012017-102206/>. Acesso em: 02 Jun 2026.

JIANG, P.; DU, G.; SHI, Y.; SHE, F. *et al.* Ultrafast sintering of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolyte for long lifespan solid-state sodium ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, 451, p. 138771, 2023/01/01/ 2023.

JOLLEY, A. G.; COHN, G.; HITZ, G. T.; WACHSMAN, E. D. Improving the ionic conductivity of NASICON through aliovalent cation substitution of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. **Ionics**, 21, n. 11, p. 3031-3038, 2015/11/01 2015.

KALNAUS, S.; DUDNEY, N. J.; WESTOVER, A. S.; HERBERT, E. *et al.* Solid-state batteries: The critical role of mechanics. **Science**, 381, n. 6664, p. eabg5998, 2023.

KAUSTHUBHARAM; VISHNUGOPI, B. S.; SENGUPTA, A.; RAJAGOPALAN KANNAN, D. R. *et al.* Perspective on Thermal Stability and Safety of Sodium-Ion Batteries. **ACS Energy Letters**, 10, n. 11, p. 5383-5397, 2025/11/14 2025.

KIM, H.-J.; KIM, J. H.; CHOI, M.; KIM, J. H. *et al.* Revitalizing multifunctionality of Li-Al-O system enabling mother-powder-free sintering of garnet-type solid electrolytes. **Materials Today**, 92, p. 151-159, 2026/01/01/ 2026.

LEE, J.-S.; CHANG, C.-M.; LEE, Y. I. L.; LEE, J.-H. *et al.* Spark Plasma Sintering (SPS) of NASICON Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, 87, n. 2, p. 305-307, 2004/02/01 2004.

LI, C.; LI, R.; LIU, K.; SI, R. *et al.* NaSICON: A promising solid electrolyte for solid-state sodium batteries. **Interdisciplinary Materials**, 1, n. 3, p. 396-416, 2022.

LI, C.; WANG, Z.-y.; HE, Z.-j.; LI, Y.-j. *et al.* An advance review of solid-state battery: Challenges, progress and prospects. **Sustainable Materials and Technologies**, 29, 2021.

LI, Q.; XU, Y.; PAN, Y.-T.; WANG, W. *et al.* Review and Future Perspectives on Lithium Battery Fire Safety: Focusing on Design of Organic Components. 8, n. 4, p. e12892, 2025.

LIU, L.; SU, J.; ZHOU, X.; LIANG, D. *et al.* Conductivity versus structure dependence investigation of $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) through composition optimization by adjusting Si/P ratio. **Materials Today Chemistry**, 30, p. 101495, 2023/06/01/ 2023.

LIU, Q.; PAN, Z.; WANG, E.; AN, L. *et al.* Aqueous metal-air batteries: Fundamentals and applications. **Energy Storage Materials**, 27, p. 478-505, 2020.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. **Annals of Biomedical Engineering**, 20, n. 3, p. 289-305, 1992/05/01 1992.

MANCHÓN-GORDÓN, A. F.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; BLÁZQUEZ, J. S.; PEREJÓN, A. *et al.* Reactive flash sintering of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ceramic permanent magnets. **Journal of Alloys and Compounds**, 922, p. 166203, 2022/11/20/ 2022.

MANTHIRAM, A. An Outlook on Lithium Ion Battery Technology. **ACS Cent Sci**, 3, n. 10, p. 1063-1069, Oct 25 2017.

NAQASH, S.; GERHARDS, M.-T.; TIETZ, F.; GUILLON, O. Coefficients of Thermal Expansion of Al- and Y-Substituted NaSICON Solid Solution $\text{Na}_{3+2x}\text{Al}_x\text{Y}_x\text{Zr}_{2-2x}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. **Batteries**, v.4, n. 3, p. 33, DOI: 10.3390/batteries4030033.

NAQASH, S.; MA, Q.; TIETZ, F.; GUILLON, O. $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ prepared by a solution-assisted solid state reaction. **Solid State Ionics**, 302, p. 83-91, 2017/04/01/ 2017.

NARAYANAN, S.; REID, S.; BUTLER, S.; THANGADURAI, V. Sintering temperature, excess sodium, and phosphorous dependencies on morphology and ionic conductivity of NASICON $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. **Solid State Ionics**, 331, p. 22-29, 2019/03/01/ 2019.

O'SULLIVAN, S.; ADEGOKE, T. E.; RYAN, K. M.; GEANEY, H. *et al.* SnSb as a long cycle life anode material for sodium-ion batteries enabled by a high concentration electrolyte. **Nanoscale**, 17, n. 11, p. 6460-6465, 2025. 10.1039/D4NR03820G.

PAL, S. K.; SAHA, R.; KUMAR, G. V.; OMAR, S. Designing High Ionic Conducting NASICON-type $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Solid-Electrolytes for Na-Ion Batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, 124, n. 17, p. 9161-9169, 2020.

PARK, H.; KANG, M.; PARK, Y.-C.; JUNG, K. *et al.* Improving ionic conductivity of Nasicon ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) at intermediate temperatures by modifying phase transition behavior. **Journal of Power Sources**, 399, p. 329-336, 2018/09/30/ 2018.

PHOGAT, P.; RAWAT, S.; DEY, S.; WAN, M. Advancements and challenges in sodium-ion batteries: A comprehensive review of materials, mechanisms, and future directions for sustainable energy storage. **Journal of Alloys and Compounds**, 1020, 2025.

R. LAVAGNINI, I.; CAMPOS, J. V.; FERREIRA, J. A.; A. PALLONE, E. M. J. Microstructural evolution of 3YSZ flash-sintered with current ramp control. **Journal of the American Ceramic Society**, 103, n. 6, p. 3493-3499, 2020/06/01 2020.

REDDY, T. B. (ed.). **Linden's Handbook of Batteries**. McGraw-Hill Education, 2011.

REN, K.; CAO, Y.; CHEN, Y.; SHAO, G. *et al.* Flash sintering of $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ solid-state electrolyte at furnace temperature of 700 °C. **Scripta Materialia**, 187, p. 384-389, 2020.

ROSELIN, L. S.; JUANG, R. S.; HSIEH, C. T.; SAGADEVAN, S. *et al.* Recent Advances and Perspectives of Carbon-Based Nanostructures as Anode Materials for Li-ion Batteries. **Materials (Basel)**, 12, n. 8, Apr 15 2019.

RUAN, Y.; FANG, G.; LIU, J.; SONG, S. *et al.* Optimization of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ceramic electrolyte and interface for high performance solid-state sodium battery. 2019.

RUAN, Y.; SONG, S.; LIU, J.; LIU, P. *et al.* Improved structural stability and ionic conductivity of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolyte by rare earth metal substitutions. **Ceramics International**, 43, n. 10, p. 7810-7815, 2017.

SALGUEIRO, T. A.; VELOSO, R. C.; VENTURA, J.; DANZI, F. *et al.* Ionic Conductivity Analysis of NASICON Solid Electrolyte Coated with Polyvinyl-Based Polymers. **Batteries**, 10, n. 5, 2024.

SAMIEE, M.; RADHAKRISHNAN, B.; RICE, Z.; DENG, Z. *et al.* Divalent-doped $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ sodium superionic conductor: Improving the ionic conductivity via simultaneously optimizing the phase and chemistry of the primary and secondary phases. **Journal of Power Sources**, 347, p. 229-237, 2017.

SAMPATHKUMAR, R.; ECHEVERRÍA, M.; ZHANG, Y.; ARMAND, M. *et al.* Interface Stability between $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Solid Electrolyte and Sodium Metal Anode for Quasi-Solid-State Sodium Battery. 2022.

ŞEN, M.; ÖZCAN, M.; EKER, Y. R. A review on the lithium-ion battery problems used in electric vehicles. **Next Sustainability**, 3, p. 100036, 2024/01/01/ 2024.

SHI, K.; GUAN, B.; ZHUANG, Z.; CHEN, J. *et al.* Recent Progress and Prospects on Sodium-Ion Battery and All-Solid-State Sodium Battery: A Promising Choice of Future Batteries for Energy Storage. **Energy & Fuels**, 38, n. 11, p. 9280-9319, 2024/06/06 2024.

SONG, Z.; ZHOU, H.; ZHANG, Y.; JI, H. *et al.* Mg-Doped O3-Na[Ni_{0.6}Fe_{0.25}Mn_{0.15}]O₂ Cathode for Long-Cycle-Life Na-Ion Batteries. 13, n. 8, p. 261, 2025.

SUN, Q.; CHEN, X.; XIE, J.; SHEN, C. *et al.* Scale-up processing of a safe quasi-solid-state lithium battery by cathode-supported solid electrolyte coating. **Materials Today Energy**, 21, 2021.

TAKAHASHI, T.; KUWABARA, K.; SHIBATA, M. Solid-state ionics - conductivities of Na⁺ ion conductors based on NASICON. **Solid State Ionics**, 1, n. 3, p. 163-175, 1980/08/01/ 1980.

TANG, J.; WANG, L.; TIAN, C.; HUANG, T. *et al.* Multilayer structure solid-state electrolyte composite membranes for long-life quasi-solid-state battery. **Journal of Alloys and Compounds**, 960, 2023.

TIEU, A. J. K.; MAHAYONI, E.; LI, Y.; DENG, Z. *et al.* Zirconia-free NaSICON solid electrolyte materials for sodium all-solid-state batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, 11, n. 43, p. 23233-23242, 2023. 10.1039/D3TA04665F.

TITIRICI, M.; JOHANSSON, P.; CRESPO RIBADENEYRA, M.; AU, H. *et al.* 2024 roadmap for sustainable batteries. **Journal of Physics: Energy**, 6, n. 4, 2024.

TODD, R. I. Flash Sintering of Ceramics: A Short Review. *In: Proceedings of the IV Advanced Ceramics and Applications Conference*, 2017. cap. Chapter 1, p. 1-12.

TOMASCAK, P. B. Developments in the Understanding and Application of Lithium Isotopes in the Earth and Planetary Sciences. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, 55, n. 1, p. 153-195, 2004.

TRANSPORTATION, U. S. D. o. **DOT Bans All Samsung Galaxy Note7 Phones from Airplanes**. 14 de Outubro de 2016 2016. Disponível em: <https://www.transportation.gov/briefing-room/dot-bans-all-samsung-galaxy-note7-phones-airplanes>. Acesso em: 19 de Junho de 2026.

TSENG, K.-T.; FANG, Z.; WANG, B.; VAID, T. P. *et al.* Reactive hot-pressed Na_{3.4}Zr₂Si_{2.4}P_{0.6}O₁₂: nanoscale grains, glass-free microstructure, high total conductivity, enhanced chemical stability. **Journal of Materials Chemistry A**, 13, n. 40, p. 34706-34720, 2025. 10.1039/D5TA05196G.

WANG, Q.; JIANG, Z.; YU, C.; LI, L. *et al.* Research progress of inorganic sodium ion conductors for solid-state batteries. **Chinese Chemical Letters**, 36, n. 6, p. 110006, 2025/06/01/ 2025.

WANG, Y.; LIU, J.; WANG, J.; SUN, C. NASICON-type Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ electrolytes: progress and perspectives for solid-state sodium metal batteries. **Inorganic Chemistry Frontiers**, 2025.

WANG, Y.; LU, J.; SHEN, L.; WEI, K. *et al.* Direct regeneration of degraded Li-garnet solid-state electrolyte mother powder. **Journal of Energy Chemistry**, 117, p. 296-306, 2026/06/01/ 2026.

WARNER, J. T. **Lithium-ion battery chemistries: a primer**. Elsevier, 2019. 0128147792.

WEN, J.; YU, Y.; CHEN, C. A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions. **Materials Express**, 2, n. 3, p. 197-212, 2012.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **Chemical Reviews**, 104, n. 10, p. 4245-4270, 2004/10/01 2004.

WU, F.; FANG, S.; KUENZEL, M.; DIEMANT, T. *et al.* Bilayer solid electrolyte enabling quasi-solid-state lithium-metal batteries. **Journal of Power Sources**, 557, 2023.

WULANDARI, T.; FAWCETT, D.; MAJUMDER, S. B.; POINERN, G. E. J. Lithium-based batteries, history, current status, challenges, and future perspectives. **Battery Energy**, 2, n. 6, 2023.

XIANG, L.; LI, X.; XIAO, J.; ZHU, L. *et al.* Interface issues and challenges for NASICON-based solid-state sodium-metal batteries. **Advanced Powder Materials**, 3, n. 3, 2024.

XIAO, J.; CAO, X.; GRIDLEY, B.; GOLDEN, W. *et al.* From Mining to Manufacturing: Scientific Challenges and Opportunities behind Battery Production. **Chemical Reviews**, 125, n. 13, p. 6397-6431, 2025/07/09 2025.

XING, Y.; LI, Y.; ZHANG, C. Low temperature preparation of dense and highly conductive NASICON electrolyte by solid-state reactive sintering. **Solid State Ionics**, 373, p. 115811, 2021/12/15/ 2021.

XU, K. A Long Journey of Lithium: From the Big Bang to Our Smartphones. **Energy & Environmental Materials**, 2, n. 4, p. 229-233, 2019.

YAN, N.; ZHU, Y.; CAI, M.; LI, B. *et al.* Reactive Flash Sintering of High-Entropy Oxide (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)_{1-x}LixO at Room Temperature. **Materials**, v.15, n. 11, p. 3836, DOI: 10.3390/ma15113836.

YANG, G.; ZHAI, Y.; YAO, J.; SONG, S. *et al.* A facile method for the synthesis of a sintering dense nano-grained Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ Na⁺-ion solid-state electrolyte. **Chemical Communications**, 57, n. 33, p. 4023-4026, 2021. 10.1039/D0CC07261C.

YANG, Z.; TANG, B.; XIE, Z.; ZHOU, Z. NASICON-Type $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Solid-State Electrolytes for Sodium Batteries**. **ChemElectroChem**, 8, n. 6, p. 1035-1047, 2021.

YOON, B.; AVILA, V.; LAVAGNINI, I. R.; CAMPOS, J. V. *et al.* Reactive Flash Sintering of Ceramics: A Review. **Advanced Engineering Materials**, 25, n. 5, 2022.

YOON, B.; YADAV, D.; GHOSE, S.; RAJ, R. Reactive flash sintering: MgO and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ transform and sinter into single-phase polycrystals of MgAl_2O_4 . 102, n. 5, p. 2294-2303, 2019.

YU, T.; LI, G.; DUAN, Y.; WU, Y. *et al.* The research and industrialization progress and prospects of sodium ion battery. **Journal of Alloys and Compounds**, 958, 2023.

YU, X.; MANTHIRAM, A. Sodium-Sulfur Batteries with a Polymer-Coated NASICON-type Sodium-Ion Solid Electrolyte. **Matter**, 1, n. 2, p. 439-451, 2019.

ZHANG, X.; LI, Z.; LUO, L.; FAN, Y. *et al.* A review on thermal management of lithium-ion batteries for electric vehicles. **Energy**, 238, 2022.

ZHANG, Z.; WENZEL, S.; ZHU, Y.; SANN, J. *et al.* $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$: A Stable Na^+ -Ion Solid Electrolyte for Solid-State Batteries. **ACS Applied Energy Materials**, 3, n. 8, p. 7427-7437, 2020/08/24 2020.