

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

OBTENÇÃO E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE VITROCERÂMICA  
 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  COM DIFERENTES MICROESTRUTURAS

José Luis Narváez Semanate

SÃO CARLOS – SP  
2009



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

**OBTENÇÃO E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE VITROCERÂMICA  
 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  COM DIFERENTES MICROESTRUTURAS**

José Luis Narváez Semanate

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.

Orientador: Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues.

Agência Financiadora: CAPES.

SÃO CARLOS – SP

2009

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

S471oc

Semanate, José Luis Narváez.

Obtenção e condutividade elétrica de vitrocerâmica  
 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  com diferentes microestruturas / José Luis  
Narváez Semanate. -- São Carlos : UFSCar, 2010.  
85 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2009.

1. Materiais. 2. Cristalização. 3. Nucleação. 4.  
Espectroscopia de impedância. 5. Tamanho de grão. 6.  
Cristalinidade. I. Título.

CDD: 620.11 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Socorro e Luis, e às minhas irmãs, Catalina e Camila, pelo seu apoio, sua confiança, e o seu amor.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro Físico pela Universidad del Cauca, Popayán – Colombia (2006)



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

JOSÉ LUIS NARVÁEZ SEMANATE

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 21 DE AGOSTO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



---

PROFA. Dra. ANA CÂNDIDA MARTINS RODRIGUES

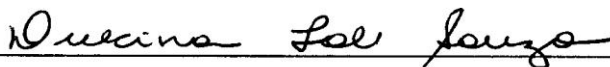
PPG-CEM / UFSCar



---

PROF. Dr. JEAN-LOUIS SOUQUET

INPG / Grenoble - França



---

PROFA. Dra. DULCINA MARIA PINATTI FERREIRA DE SOUZA

PPG-CEM / UFSCar





## AGRADECIMENTOS

Ao Deus, por me dar as ferramentas necessárias para desenvolver este trabalho.

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

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

Aos membros da banca Profa. Dra. Dulcina e Prof. Dr. Jean-Louis pelas valiosas discussões e pelo tempo dedicado à leitura deste documento.

Ao técnico do LaMaV, José Rodrigues da Silva – Zé, pela atenção e assistência no laboratório.

Aos técnicos, Diego, Vitor e Helena do LCE/UFSCar, pelo auxílio na caracterização por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

À Fernanda Faria pela valiosa ajuda nas medidas de impedância complexa.

Aos demais companheiros do LaMaV pela amizade e convívio.

Ao projeto temático FAPESP processo nº 2007/08179-9.

À CAPES pelo suporte financeiro.



## RESUMO

Os avanços tecnológicos em dispositivos portáteis trazem outro aspecto que chama a atenção, tanto ou mais importante do que os próprios dispositivos desenvolvidos, i.e., a necessidade de fontes de alimentação mais poderosas. Por exemplo, telefones celulares com tecnologia de ponta que incorporam Bluetooth, Infravermelho, Câmera fotográfica, Jogos, GPS, Navegação na Internet, etc., requerem baterias recarregáveis de alto desempenho. Vitrocerâmicas condutoras por íon lítio com estrutura tipo NASICON, concretamente baseadas no sistema  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{M}'_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , onde  $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$  e  $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Hf}$ , são consideradas boas candidatas como eletrólitos sólidos em baterias de íon lítio devido à sua estabilidade química, facilidade de fabricação e alta condutividade iônica. Neste trabalho foi obtido o vidro de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$  usando o método tradicional de resfriamento rápido conhecido como *Splat Cooling*. Vitrocerâmicas de composição igual à do vidro matriz, com diferentes microestruturas, foram obtidas por cristalização controlada mediante tratamentos térmicos simples e duplos. O vidro precursor foi caracterizado por análise química e térmica. Esta última permitiu projetar os tratamentos térmicos de cristalização. Os resultados de difração de raios X (DRX) mostraram a obtenção da estrutura tipo NASICON como fase principal, com presença das fases isolantes  $\text{AlPO}_4$  e/ou  $\text{TiO}_2$ , que não afetam as propriedades elétricas. O estudo da microestrutura e da condutividade elétrica, usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância (EI), respectivamente, evidenciaram o aumento da condutividade com o crescimento do tamanho médio do grão, atribuído ao maior contato entre grãos e, provavelmente, a um melhor alinhamento dos canais na estrutura do  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . A máxima condutividade de  $1,3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  foi atingida na amostra obtida mediante tratamento térmico simples em  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 minutos a qual apresentou um tamanho médio de grão de 350 nm.



SYNTHESIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$   
GLASS-CERAMIC WITH DIFFERENT MICROSTRUCTURES

**ABSTRACT**

Technological advances in portable devices imply not only the development of devices but also the need to enhance their power sources. For instance, cellular phones with high technology incorporating Bluetooth, Infrared, Digital Camera, Games, GPS, Internet Browsing, etc., need high performance rechargeable batteries. Lithium ion-conducting glass-ceramics with NASICON-type structure, based on the  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{M}'_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  system, where  $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$  and  $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Hf}$ , are considered good candidates as solid electrolytes in lithium ion batteries due to their chemical stability, easy fabrication and high ionic conductivity. In this work, the  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  glass composition was synthesized by the traditional method known as Splat Cooling. Glass-ceramics with the same composition as the precursor glass but with different microstructures were obtained by controlled crystallization, using single and double heat treatments. The parent glass was characterized by chemical and thermal analysis and the latter enabled tailoring of the crystallization heat treatments. X-ray diffraction (XRD) results indicated that the resulting glass-ceramics exhibit the desired NASICON-type structure as primary phase, as well as the segregation of insulating phases, i.e.,  $\text{AlPO}_4$  and/or  $\text{TiO}_2$ , which do not affect the electrical properties. An examination of the microstructure by scanning electron microscopy (SEM) and measurements of electrical conductivity by impedance spectroscopy (IS), combined with the XRD analysis, indicated that the electrical conductivity of single heat-treated samples increases with the heat treatment temperature and hence with the increase in crystallinity. Samples synthesized by double heat treatment showed increasing electrical conductivity with decreasing nucleation treatment time and consequently with increasing average grain size.



## PUBLICAÇÕES

- Narváez-Semanate, J. L.; Rodrigues, A. C. M. Vitrocerâmicas de composição  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  com diferentes microestruturas: obtenção e condutividade elétrica. Em: 53° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá – SP (Resumo).
- Narváez-Semanate, J. L.; Rodrigues, A. C. M. Vitrocerâmicas condutoras por íon lítio com estrutura NASICON. Em: 18° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas – PE (Resumo).
- Narváez-Semanate, J. L.; Rodrigues, A. C. M. Controlled microstructure and electrical conductivity of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  glass-ceramics. In: PNCS XII International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, 2009, Foz do Iguaçu – PR (Resumo).
- Narváez-Semanate, J. L.; Rodrigues, A. C. M. Microstructure and Ionic Conductivity of  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  NASICON Glass-ceramics. Em: Solid State Ionics, 2010 (Aceito para publicação).





## SUMÁRIO

	Pag.
BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 Condução Iônica e Eletrólitos Sólidos .....	5
2.1.1 Eletrólitos Sólidos Rápidos.....	7
2.1.2 Eletrólitos Sólidos Condutores por Íon Lítio .....	8
2.1.3 Eletrólitos Sólidos Vítreos .....	10
2.1.4 A Estrutura NASICON .....	11
2.1.5 Vitrocerâmicas.....	13
2.2 Tipos de Baterias.....	14
2.3 Sistema $(\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3)$ e $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .....	15
2.4 Fatores Microestruturais que Influenciam na Condutividade .....	17
2.5 Parâmetros de Estabilidade Térmica de Vidros.....	18
2.6 Análise de Imagens e Cálculo da Área Interfacial .....	19
2.7 Espectroscopia de Impedancia e Condutividade Elétrica.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
3.1 Etapa um: Obtenção do Vidro Precursor .....	23
3.2 Etapa dois: Tratamentos Térmicos .....	25
3.3 Etapa três: Caracterização do Vidro Precursor e das Vitrocerâmicas .....	26
3.3.1 Análise Química .....	26

3.3.2	Análise Térmica .....	26
3.3.3	Difração de Raios X.....	27
3.3.4	Microscopia Eletrônica.....	27
3.3.5	Medidas de Condutividade Elétrica .....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
4.1	Fusão dos Vidros .....	29
4.2	Análise Térmica .....	31
4.3	Tratamentos Térmicos .....	37
4.3.1	Tratamento Térmico Simples.....	37
4.3.2	Tratamentos Térmicos Duplos.....	37
4.4	Caracterização Estrutural por Raios X .....	38
4.4.1	Vitrocerâmicas Obtidas por Tratamentos Térmicos Simples .....	38
4.4.2	Vitrocerâmicas Obtidas por Tratamentos Térmicos Duplos.....	41
4.5	Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura .....	42
4.5.1	Vitrocerâmicas Obtidas por Tratamento Térmico Simples.....	42
4.5.2	Vitrocerâmicas Obtidas por Tratamento Térmico Duplos .....	48
4.6	Caracterização Elétrica por Espectroscopia de Impedância .....	52
4.6.1	Vitrocerâmicas Obtidas por Tratamento Térmico Simples.....	53
4.6.2	Vitrocerâmicas Obtidas por Tratamentos Térmicos Duplos.....	62
5	CONCLUSÕES .....	73
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	75
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77
	ANEXO A .....	83

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 Valores típicos de condutividade elétrica a temperatura ambiente em $S \cdot cm^{-1}$ [3].....	6
Tabela 2.2 Comparação de eletrólitos sólidos contendo $TiO_2$ na sua estrutura [19].....	10
Tabela 2.3 Dados comparativos entre algumas baterias secundárias [35,36].	15
Tabela 3.1 Reagentes e quantidades empregadas para a obtenção de 30 g do vidro $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ . ....	24
Tabela 4.1 Resultados da análise química dos vidros das fusões B1, B2, B3 e B4.....	30
Tabela 4.2 Temperaturas características e parâmetros de estabilidade térmica do vidro $Li_{1,2}Al_{0,6}Ti_{1,6}(PO_4)_{2,9}$ ( $0,1504Li_2O - 0,0764Al_2O_3 - 0,4114TiO_2 - 0,3617P_2O_5$ ) frente à cristalização. ....	33
Tabela 4.3 Distâncias interplanares experimentais correspondentes aos principais picos de difração mostrados na figura 4.4. ....	41
Tabela 4.4 Análise semiquantitativa de microanálise por raios X usando energia dispersiva (EDS) de amostras de $Li_{1,2}Al_{0,6}Ti_{1,6}(PO_4)_{2,9}$ obtidas mediante tratamento térmico simples em $900^{(a)}$ e $1000\text{ }^{\circ}C^{(b)}$ . ....	47
Tabela 4.5 Condutividade à temperatura ambiente, energia de ativação e fator pré-exponencial do grão, do contorno de grão e total de vitrocerâmicas de composição $Li_{1,2}Al_{0,6}Ti_{1,6}(PO_4)_{2,9}$ obtidas com tratamento térmico simples. Para comparação, apresentamos também a condutividade do vidro precursor, sem tratamento.....	58
Tabela 4.6 Condutividade total à temperatura ambiente, fator de bloqueio e tamanho de grão para vitrocerâmicas de composição $Li_{1,2}Al_{0,6}Ti_{1,6}(PO_4)_{2,9}$ . ....	59

Tabela 4.7 Área interfacial, tamanho de grão e fator de bloqueio em função da área interfacial de amostras de $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ tratadas em 900 e 1000 °C durante 20 minutos.....	61
Tabela 4.8 Condutividade à temperatura ambiente, energia de ativação e fator pré-exponencial de vitrocerâmicas de composição $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ obtidas com tratamento térmico duplo. Para comparação, apresentam-se também os dados da amostra obtida por tratamento térmico simples a 900 °C/20 min. ....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1.1 Comparação das diferentes tecnologias de baterias em termos de densidade de energia gravimétrica e volumétrica [1]. .....	2
Figura 2.1 Condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma variedade de condutores inorgânicos do íon lítio [19]. .....	9
Figura 2.2 “Esqueleto” da Estrutura NASICON. P – laranja, M – azul, A – roxo, O – vermelho.....	12
Figura 2.3 Relação entre a energia de ativação para a migração do Li <sup>+</sup> e o volume da célula para LiM <sub>2-x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [LiTi <sub>2-x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (x = 0) (●), M = Ge (○), M = Hf (Δ)] [2]. .....	16
Figura 2.4 Tipos de linhas e pontos aparecendo em um plano de polimento. .	19
Figura 3.1 Fluxograma de atividades desenvolvidas durante o trabalho. ....	23
Figura 3.2 Obtenção do vidro mediante <i>Splat Cooling</i> .....	25
Figura 4.1 Curvas de DSC do vidro de composição Li <sub>1.2</sub> Al <sub>0.6</sub> Ti <sub>1.6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2.9</sub> obtidas nas diferentes fusões. ....	32
Figura 4.2 Curvas de DSC do vidro de composição Li <sub>1.2</sub> Al <sub>0.6</sub> Ti <sub>1.6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2.9</sub> obtido no vidro B3, para amostra em volume e em pó.....	34
Figura 4.3 Isotermas em 635 °C de uma amostra de composição Li <sub>1.2</sub> Al <sub>0.6</sub> Ti <sub>1.6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2.9</sub> nucleadas em T <sub>g</sub> – 10 °C (606 °C) durante 0, 5, 10, 30 e 60 minutos. ....	36
Figura 4.4 Difratograma de raios X de amostras de composição Li <sub>1.2</sub> Al <sub>0.6</sub> Ti <sub>1.6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2.9</sub> , vítrea (a) e tratadas termicamente em 700 (b), 800 (c), 900 (d) e 1000 °C (e) durante 20 minutos.....	39
Figura 4.5 Ampliação da figura 4.4 entre 20 ≤ 2θ ≤ 35 que mostra o alargamento dos picos atribuído à existência de duas soluções sólidas. ....	40

Figura 4.6 Difratoograma de raios X de amostras de composição $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ , nucleadas em $T_g - 10$ °C durante (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 minutos e cristalizadas em 900 °C durante 20 minutos.	42
Figura 4.7 Micrografias de MEV da superfície fraturada de amostras vitrocerâmicas de $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ , obtidas por tratamento térmico em (a) 700, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C durante 20 minutos. As fotografias mostram a aparência física das amostras, espessura aproximada de 1 mm.	43
Figura 4.8 Dependência do tamanho médio do grão com a temperatura de tratamento térmico.	44
Figura 4.9 Área interfacial por unidade de volume em função do tamanho médio do grão, para as amostras obtidas por tratamento térmico simples.	45
Figura 4.10 Micrografias de MEV obtidas por BSE da superfície fraturada de amostras vitrocerâmicas de $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ , tratadas termicamente em (a) 900 e (b) 1000 °C durante 20 minutos.	46
Figura 4.11 Micrografias de MEV da superfície fraturada de amostras vitrocerâmicas de $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ , obtidas por tratamentos térmicos duplos: 1ª etapa do tratamento térmico: em $T_g - 10$ °C durante (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 minutos e 2ª etapa: 900 °C durante 20 minutos.	49
Figura 4.12 Dependência do tamanho médio do grão com o tempo de nucleação a 606 °C ( $T_g - 10$ °C).	50
Figura 4.13 Área interfacial por unidade de volume em função do tamanho médio do grão, para amostras obtidas por tratamento térmico duplos. A ordem D1 a D6 segue o tempo de nucleação, de 10 a 240 minutos.	51
Figura 4.14 Micrografias de MEV obtidas por BSE da superfície fraturada de vitrocerâmicas de $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ , tratadas termicamente em $T_g - 10$ °C durante (a) 10 e (b) 60 minutos seguido por tratamento em 900 °C durante 20 minutos.	52
Figura 4.15 Espectros de impedância complexa obtidos em uma faixa de temperaturas entre 47 e 64 °C para vitrocerâmicas LATP tratadas termicamente em (a) 700, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C durante 20 minutos.	54
Figura 4.16 Dependência da condutividade, do grão (a), do contorno de grão (b) e total (c), com a temperatura para vitrocerâmicas de composição	

Li <sub>1,2</sub> Al <sub>0,6</sub> Ti <sub>1,6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,9</sub> tratadas termicamente em 700, 800, 900 e 1000 °C durante 20 minutos. Para comparação, apresentamos também os dados de Fu [31]. .	55
Figura 4.17 Condutividade total à temperatura ambiente e energia de ativação em função da temperatura de tratamento térmico em vitrocerâmicas de composição Li <sub>1,2</sub> Al <sub>0,6</sub> Ti <sub>1,6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,9</sub> .	57
Figura 4.18 Fator de bloqueio em função da temperatura de tratamento térmico durante 20 minutos no sistema Li <sub>1,2</sub> Al <sub>0,6</sub> Ti <sub>1,6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,9</sub> .	59
Figura 4.19 Dependência da condutividade elétrica total à temperatura ambiente em função de (a) tamanho médio de grão e (b) área interfacial por unidade de volume.	60
Figura 4.20 Espectros de impedância complexa obtidos nas temperaturas de 25 e 37 °C para vitrocerâmicas LATP com tratamento térmico de nucleação em $T_g - 10$ °C, durante a) 10, b) 30, c) 60, d) 120, e) 240 e f) 480 minutos, e tratamento térmico de crescimento em 900 °C durante 20 minutos.	63
Figura 4.21 Dependência da condutividade total com a temperatura para vitrocerâmicas do sistema Li <sub>1,2</sub> Al <sub>0,6</sub> Ti <sub>1,6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,9</sub> com tratamento térmico de nucleação $T_g - 10$ °C durante 10, 30, 60, 120, 240 e 480 minutos e tratamento térmico de crescimento em 900 °C durante 20 minutos.	65
Figura 4.22 Condutividade total à temperatura ambiente e energia de ativação como função do tempo de tratamento térmico em amostras de composição Li <sub>1,2</sub> Al <sub>0,6</sub> Ti <sub>1,6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,9</sub> .	67
Figura 4.23 Condutividade total à temperatura ambiente como função da área interfacial por unidade de volume para amostras de composição Li <sub>1,2</sub> Al <sub>0,6</sub> Ti <sub>1,6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,9</sub> , obtidas com tratamentos térmicos duplos.	68
Figura 4.24 Condutividade total à temperatura ambiente como função do tamanho médio de grão para amostras de composição Li <sub>1,2</sub> Al <sub>0,6</sub> Ti <sub>1,6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,9</sub> , obtidas com tratamentos térmicos duplos.	69
Figura 4.25 (a) Condutividade elétrica total à temperatura ambiente em função da área interfacial e (b) difratogramas de DRX para os dois tipos de tratamentos térmicos empregados para a obtenção de vitrocerâmicas de composição Li <sub>1,2</sub> Al <sub>0,6</sub> Ti <sub>1,6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,9</sub> . Tratado térmico simples a 800 °C/20 min e tratamento térmico duplo $T_g - 10$ °C/60 min + 900 °C/20 min.	70





## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

*IS* – Espectroscopia de impedância

*FIC* – Condutores superiônicos

*DSC* – Calorimetria exploratória diferencial

*DRX* – Difração de raios X

*MO* – Microscopia ótica

*MEV* – Microscopia eletrônica de varredura

*EDS* – Espectroscopia de energia dispersiva

*BSE* – Elétrons retroespalhados

*JCPDS* – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

*LATP* – Vitrocerâmica do sistema  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

*LAGP* – Vitrocerâmica do sistema  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

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

*LaMaV* – Laboratório de materiais vítreos

*LCE* – Laboratório de caracterização estrutural

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

$T_x$  – Temperatura de cristalização

$T_m$  – Temperatura de fusão

$T_{gr}$  – Temperatura de transição vítrea reduzida

$K_{gl}$  – Parâmetro de Hrúby

$\sigma$  – Condutividade elétrica

$\sigma_g$  – Condutividade elétrica do grão

$\sigma_{gb}$  – Condutividade elétrica do contorno de grão

$\sigma_T$  – Condutividade elétrica total

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

$\sigma_0$  – Constante pré-exponencial

$E_a$  – Energia de ativação

$T$  – Temperatura

$k$  – Constante de Boltzmann

$R$  – Resistência

$R_g$  – Resistência do grão

$R_{gb}$  – Resistência do contorno de grão

$R_T$  – Resistência total

$C$  – Capacitância

$\tau$  – Tempo de relaxação

$\rho$  – Resistividade

$A$  – Área da superfície eletrodada

$l$  – Espessura da amostra

$Z'$  – Parte real da impedância

$Z''$  – Parte imaginária da impedância

$\beta$  – Fator de bloqueio

$\lambda$  – Traços de contornos de grão

$L$  – Linhas de teste desenhadas sobre as micrografias

$N$  – Número de interseções de  $\lambda$  com  $L$

$\overline{N}_L$  – Número médio de interseções de  $\lambda$  com  $L$  por unidade de comprimento

$S_v$  – Área interfacial por unidade de volume

## 1 INTRODUÇÃO

Em anos recentes, dispositivos eletrônicos sem fio tais como notebooks, telefones celulares, e máquinas de fotografia digital tornaram-se muito populares. Nestes dispositivos, uma das partes mais essenciais, e que muitas vezes equivale à metade do peso e do volume do dispositivo, é a fonte de alimentação. Como fontes de alimentação, diversos tipos de baterias são usados, e são compostas de ânodo, catodo e eletrólito. Muitas vezes os eletrólitos utilizados são líquidos inflamáveis, o que acarreta problemas de vazamento e combustão dos mesmos. Apesar destes problemas, eletrólitos líquidos ainda são utilizados, pois apresentam, em geral, condutividade iônica mais elevada, garantindo uma baixa perda ôhmica. Se excelentes eletrólitos sólidos forem desenvolvidos, com condutividades iônicas comparáveis àquelas dos eletrólitos líquidos, problemas de vazamento e inflamabilidade seriam solucionados.

Atualmente, a necessidade de fontes de alimentação portáteis vem crescendo devido à miniaturização dos aparelhos eletrônicos. O lítio é o elemento de maior potencial de oxidação da tabela periódica, e possui também baixo peso atômico. Assim, baterias de lítio têm baixo peso e elevada força eletromotriz, podendo fornecer elevada densidade de energia quando comparadas com outras baterias disponíveis no mercado o que faz com que sejam altamente cotadas para acompanhar os avanços da tecnologia.

A figura 1.1 fornece uma comparação dos diferentes tipos de baterias comercializadas a nível mundial em termos das suas densidades gravimétrica e volumétrica. A parte de vendas mundiais para baterias portáteis de Ni-Cd, Ni-MH e Li-ion são de 23, 14 e 63%, respectivamente [1], o que demonstra, claramente, a favorável posição das baterias de íon lítio. O uso de baterias de ácido-chumbo é principalmente restringido a *SLI* (*starting, lighting, ignition*) em automóveis ou aplicações de auxiliar, considerando que baterias de Ni-Cd

continuam sendo as tecnologias mais satisfatórias para aplicações que exigem elevada potência como, por exemplo, em algumas ferramentas elétricas [1].

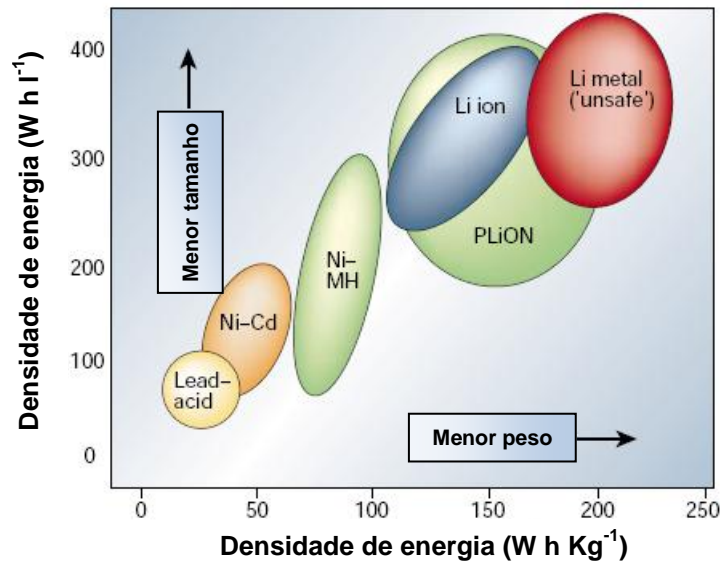


Figura 1.1 Comparação das diferentes tecnologias de baterias em termos de densidade de energia gravimétrica e volumétrica [1].

Embora as baterias de íon lítio tenham sido usadas há anos em vista das suas propriedades, ainda existem alguns problemas de estabilidade química e de segurança. Com a expectativa de resolver estes problemas, relativos à segurança, peso, volume e densidade de energia das baterias usadas hoje em dia, a área de materiais iônicos, ou iônica do estado sólido, continua despertando interesse na comunidade científica. Em especial, trabalhos estão sendo desenvolvidos para melhorar a condutividade elétrica dos eletrólitos condutores de íon lítio.

No caso de eletrólitos sólidos cerâmicos, condutores por íon lítio, tem-se pouco ou nenhum conhecimento da influência da microestrutura nas suas propriedades elétricas, característica chave para atingir melhor desempenho das baterias que são comercializadas hoje em dia.

Levando em conta o mencionado anteriormente, o foco deste trabalho será obter vitrocerâmicas do sistema  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ou simplesmente LATP,

condutor do íon lítio com estrutura NASICON, com diferentes microestruturas e, principalmente, estudar ou estabelecer relações entre a microestrutura e a condutividade elétrica deste material.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Condução Iônica e Eletrólitos Sólidos

Em geral, eletrólitos apresentam-se em um estado líquido ou fundido, estado no qual uma variedade de íons portadores de carga (cátions e ânions) podem migrar facilmente devido às fracas ligações secundárias intermoleculares, à vibração térmica do solvente ou dos íons no caso de sais fundidos. No entanto, em alguns sólidos, os íons podem se mover rapidamente com uma baixa barreira de energia. Tais sólidos apresentam condutividade comparável à dos eletrólitos aquosos e fundidos e são conhecidos como eletrólitos sólidos rápidos (*Fast Ion Conductor, FIC*). Uma das suas características típicas é que somente um tipo de portador pode migrar através da estrutura já que os íons de carga oposta são necessários para manter a estrutura rígida do material [2].

Uma questão interessante que surge no estudo de fenômenos elétricos é que alguns materiais em determinadas condições físicas não conduzem eletricidade. Entretanto, alterando-se estas condições o mesmo material pode passar a conduzir eletricidade. Um exemplo simples a ser considerado é o sal de cozinha, NaCl. Este sal na temperatura ambiente é um péssimo condutor de eletricidade e caracteriza-se como um isolante. Contudo, basta fundi-lo ou dissolvê-lo em água para que se perceba uma elevada condução de eletricidade. Fenômenos como este levaram cientistas do século passado a questionarem se o mecanismo de condução de eletricidade em materiais como, por exemplo, o NaCl era o mesmo daquele observado em metais. O primeiro a sugerir que os mecanismos de condução eram completamente distintos foi Arrhenius<sup>1</sup>. Entre 1880 e 1890, estudando a condutividade elétrica de soluções ácidas, Arrhenius sugeriu que o mecanismo de condução elétrica em determinadas substâncias ocorria devido à migração de íons e não de elétrons como nos condutores metálicos. Esta hipótese abriu as portas para uma série

---

<sup>1</sup> Svante August Arrhenius. Químico Sueco. *Vik (Suécia)*, 19 de fevereiro de 1859 – Estocolmo, 2 de outubro de 1927.

de desenvolvimentos sobre a condutividade elétrica. Devido ao conjunto dos seus trabalhos, Arrhenius foi agraciado com o prêmio Nobel de química no ano de 1903.

Em se tratando de íons, o movimento de cargas se dá por saltos em distâncias da ordem dos espaçamentos interatômicos. Na tabela 2.1 [3] estão apresentados valores de condutividade típicos para materiais iônicos e eletrônicos. A condutividade elétrica é dependente da temperatura e aumenta com o aumento da temperatura para todos os materiais, exceto para os metais (nesse caso, a maior condutividade é observada em baixas temperaturas. Em alguns metais ocorre ainda o fenômeno da supercondutividade em temperaturas próximas do zero absoluto).

Tabela 2.1 Valores típicos de condutividade elétrica a temperatura ambiente em  $S \cdot cm^{-1}$  [3].

<i>Condutores iônicos</i>	Cristais iônicos	$< 10^{-18}-10^{-4}$
	Eletrólitos sólidos rápidos	$10^{-3}-10^1$
	Eletrólitos fortes (líquidos)	$10^{-3}-10^1$
<i>Condutores eletrônicos</i>	Metais	$10^{-1}-10^5$
	Semicondutores	$10^{-5}-10^2$
	Isolantes	$< 10^{-12}$

A condutividade iônica, derivada da migração de íons, não ocorre em grande extensão na maioria dos sólidos iônicos e covalentes, tal como os óxidos e haletos. Pode parecer controverso mencionar condutividade iônica em sólidos covalentes, entretanto, a expressão "sólidos covalentes" se refere à predominância da covalência, sem desprezar qualquer parcela de caráter iônico nas ligações. Nestes casos, os íons tendem a permanecer essencialmente fixos em suas posições de rede e só podem se mover através de defeitos na rede cristalina [3]. Somente em temperaturas elevadas, onde a concentração de defeitos torna-se realmente importante e onde os íons adquirem energia térmica, essa condutividade iônica torna-se apreciável. Como



exemplo, a condutividade iônica do NaCl em aproximadamente 1073 K, pouco abaixo de sua fusão, é aproximadamente  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , enquanto na temperatura ambiente o NaCl é um isolante [3].

### 2.1.1 Eletrólitos Sólidos Rápidos

O grupo de eletrólitos sólidos rápidos (*FIC*) também denominados indistintamente na literatura, condutores iônicos rápidos ou condutores superiônicos (esta denominação deve, no entanto, ser evitada para não causar confusão com o que se conhece por supercondutores, sólidos que a uma determinada temperatura crítica apresentam resistividade igual a zero), são sólidos nos quais um conjunto de íons, os ânions ou os cátions, podem se mover mais facilmente. Estes sólidos formam uma família de materiais em constante crescimento. Em alguns casos, o transporte rápido de íons é acompanhado por condução eletrônica apreciável. Existe um grande interesse na ciência e tecnologia dos condutores iônicos rápidos por causa de seu potencial de utilização como eletrodos ou eletrólitos em dispositivos de conversão de energia eletroquímica.

Para que um sólido cristalino apresente condução iônica rápida, deve satisfazer os seguintes critérios [4]:

1. ter uma alta concentração de portadores ou potenciais portadores de carga;
2. ter uma alta concentração de vacâncias ou sítios intersticiais;
3. ter uma baixa energia de ativação para movimentação de íons.

É essencial a presença de um conjunto de sítios energeticamente equivalentes, parcialmente ocupados pelos íons móveis e satisfazendo a condição  $c(1-c) \neq 0$ , onde  $c$  é a fração de sítios ocupados [4]. Esta expressão mostra que  $c$  deve ser diferente de 1 (por exemplo, 0,99), i.e, é necessária uma fração, mesmo que pequena, de sítios não ocupados.

Tais materiais têm freqüentemente estruturas cristalinas muito especiais, nas quais existem camadas ou túneis abertos, ao longo dos quais os íons podem se movimentar. Os valores de condutividade desses materiais são comparáveis aos observados para eletrólitos líquidos fortes. Um exemplo é a  $\beta$ -

alumina, cuja condutividade atinge  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente [3], devido à elevada mobilidade dos íons  $\text{Na}^+$  na sua estrutura. Alguns compostos considerados superiônicos, como  $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$  e  $\alpha\text{-AgI}$ , são estáveis somente em altas temperaturas. Em baixas temperaturas sofrem uma transição de fase originando um polimorfo com condutividade iônica menor. Por exemplo,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  e  $\text{AgI}$  são maus condutores a  $25^\circ\text{C}$  mas, a temperaturas de  $572$  e  $146^\circ\text{C}$ , respectivamente, as suas estruturas mudam para os polimorfos,  $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$  e  $\alpha\text{-AgI}$ , em que os íons  $\text{Li}^+$  e  $\text{Ag}^+$  apresentam elevada mobilidade [5]. Condução iônica rápida foi observada também em dois outros compostos de iodo, o  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  e o  $\text{AgSI}$  [4].

Vale à pena levar em conta que um condutor iônico para ser utilizado como eletrólito sólido em uma bateria, deve apresentar não somente alta condutividade, mas também condução eletrônica desprezível, para evitar que a bateria sofra curto-circuito. Os elétrons devem passar através do circuito externo onde podem ser utilizados para realizar trabalho [6].

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

### **2.1.2 Eletrólitos Sólidos Condutores por Íon Lítio**

Eletrólitos sólidos condutores por íon lítio têm sido amplamente pesquisados no campo de polímeros orgânicos e materiais inorgânicos [7,8]. A figura 2.1 mostra a condutividade elétrica como função da temperatura para uma variedade de materiais inorgânicos, condutores por íon lítio, cristalinos e vítreos [9,10,11,12,13,14,15,16,17]. Vidros óxidos [9-13] mostram condutividades à temperatura ambiente na faixa de  $10^{-6}$  até  $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  enquanto vidros sulfetos [15-17] apresentam condutividades tão altas como  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , indicando que a substituição de ânions oxigênio por ânions sulfeto, com maior polarizabilidade, é efetivo para aprimorar a condutividade [18].

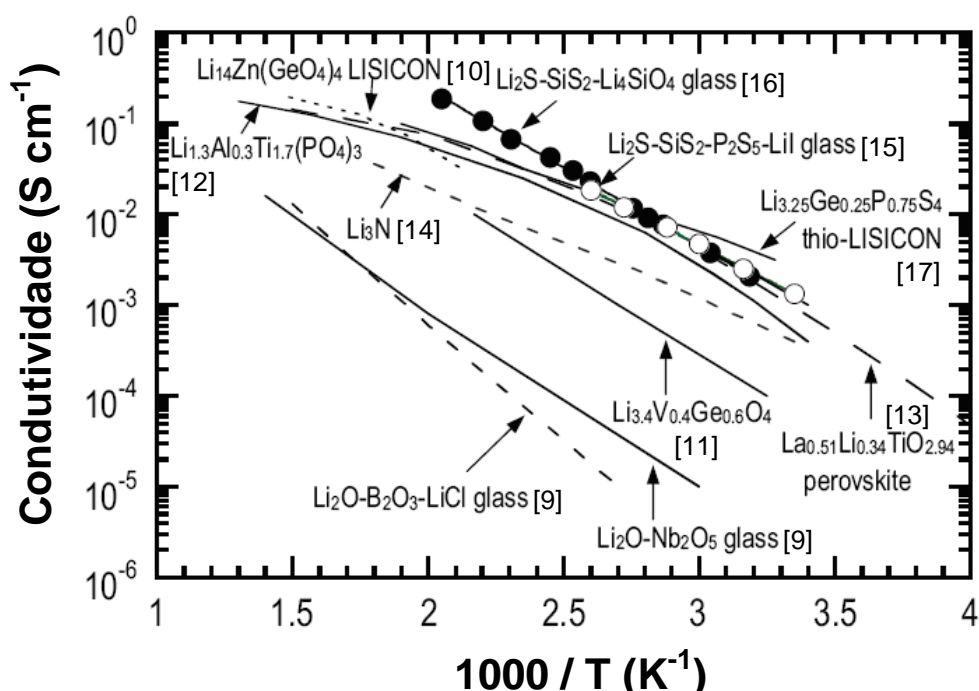


Figura 2.1 Condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma variedade de condutores inorgânicos do íon lítio [19].

Na figura 2.1 também pode ser observado que o condutor  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , objeto de estudo deste trabalho, tem uma condutividade à temperatura ambiente próxima à dos vidros sulfetos que são os sólidos inorgânicos que apresentam a maior condutividade iônica. Cabe ressaltar que foi reportada a fabricação de uma célula utilizando o eletrólito sólido proposto neste trabalho ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}|\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3|\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) a qual demonstrou com sucesso ciclos de carga-descarga com  $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  [20]. A tabela 2.2 mostra as propriedades de alguns eletrólitos sólidos, condutores por íon lítio, contendo  $\text{TiO}_2$ .

Tabela 2.2 Comparação de eletrólitos sólidos contendo  $\text{TiO}_2$  na sua estrutura [19].

	<i>Materiais inorgânicos, óxidos cristalinos</i>	
Eletrólito sólido representativo	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ [21]	$\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ [22]
Condutividade do $\text{Li}^+$ a 25 °C ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$2 \times 10^{-3}$ (grão) $7 \times 10^{-4}$ (total)	$1,3 \times 10^{-3}$ (grão) $2 \times 10^{-5}$ (total)
Energia ativação para condução do $\text{Li}^+$ (eV)	0,38	0,33
Número de transporte do íon lítio	1	1
Condutividade eletrônica ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )		$5 \times 10^{-10}$

Como pode ser observado na tabela 2.2, um óxido com estrutura perovskita, cuja composição é  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3x}\text{TiO}_3$ , é conhecido por ter uma condutividade do grão de  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente. Porém, devido à grande resistência do contorno de grão, a condutividade total é tão baixa quanto  $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [22]. O outro material com estrutura NASICON,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , mostra condutividade iônica total de  $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [21], maior do que materiais similares como  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  ou LAGP [23],  $\text{Li}_{1.3}\text{Cr}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  reportados na literatura [24].

### 2.1.3 Eletrólitos Sólidos Vítreos

Devido à sua estrutura amorfa (o que leva a uma estrutura aberta ou pouco densa), a condutividade iônica de materiais amorfos é, geralmente, maior do que a de materiais cristalinos da mesma composição química (exceção feita quando o produto de cristalização leva a materiais cerâmicos com estrutura em “canais” como a do tipo NASICON).

Os materiais amorfos ou vítreos apresentam várias vantagens em relação à condução iônica quando comparados com os cristalinos: uma grande faixa de composições pode ser selecionada, apresentam propriedades isotrópicas, não têm efeito do contorno de grão. Em relação aos materiais

poliméricos, os vidros apresentam ainda a vantagem de número de transporte (número de transporte representa a porção da condutividade elétrica total devida à espécie em questão) catiônico igual a um.

Dentre os vidros mais condutores por íon lítio, destaca-se a composição  $0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{P}_2\text{S}_5$  cuja condutividade é de  $1,6 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , a qual se compara favoravelmente com o melhor condutor iônico cristalino do íon lítio à mesma temperatura. No entanto, vidros sulfetos são de difícil preparação, pois sua fusão é realizada em ambientes com atmosfera controlada (glove-box), o que dificulta seu uso em dispositivos comerciais. É sabido também, que vidros inorgânicos óxidos são mais estáveis, porém sua baixa condutividade à temperatura ambiente restringe seu uso como eletrólito sólido em baterias de lítio [25].

#### 2.1.4 A Estrutura NASICON

Como foi mencionado anteriormente, materiais bons condutores iônicos requerem estruturas cristalinas muito especiais, que apresentam “túneis” abertos onde os íons podem se mover facilmente. Assim, há um grande interesse na pesquisa sobre eletrólitos sólidos que apresentem este tipo de estrutura, como por ex. a NASICON. Os materiais contendo lítio, com estrutura análoga à NASICON são, portanto, candidatos promissores a eletrólitos em pilhas e baterias de lítio. Assim, é de fundamental importância avançar na compreensão das relações microestrutura – condutividade elétrica, muito pouco estudada nestes materiais, que é o principal objetivo deste trabalho.

O NASICON (figura 2.2), acrônimo em inglês para **Na SuperIonic Conductor**, foi primeiramente descoberto como um esqueleto não estequiométrico de zirconofosfosilicato [26,27]. A composição originalmente estudada é uma solução sólida entre  $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , na qual o mecanismo de substituição parcial de  $\text{P}^{+5}$  por  $\text{Si}^{+4}$ , dá lugar a um excesso de  $\text{Na}^+$  para balancear a carga negativa na rede, e gerar a composição  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ). A condutividade, devida aos íons  $\text{Na}^+$ , passa por um máximo para valores de  $x$  próximos a 2. Para este valor de  $x$ , a condutividade elétrica, a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , deste composto aproxima-se daquela da  $\beta$ ”-alumina na mesma

temperatura. Nos limites da solução sólida,  $x = 0$  e  $x = 3$  ( $\text{Na}_1\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , respectivamente), a condutividade é muito baixa porque todos os sítios intersticiais para o  $\text{Na}^+$  estão completamente vazios e completamente ocupados, respectivamente. Com a descoberta de outras composições apresentando essa mesma estrutura, propôs-se, como descrição geral para o NASICON, a composição  $\text{A}_x\text{M}_2((\text{Si},\text{P})\text{O}_4)_3$ , onde  $\text{A} = \text{Li}$  ou  $\text{Na}$  e  $\text{M} = \text{Ti}$  ou  $\text{Zr}$ . Nestes compostos, os cátions  $\text{A}$  são localizados nos sítios intersticiais que se encontram parcial ou completamente ocupados. A rede, ou esqueleto, é constituído por tetraedros de  $(\text{Si}, \text{P})\text{O}_4$  unidos pelos vértices a octaedros  $\text{MO}_6$ , de tal forma que forneça uma estrutura de sítios tri-dimensional, relativamente aberta e com caminhos de condução para os íons  $\text{A}^+$  (sódio ou lítio) (figura 2.2). Os sítios intersticiais na rede são de dois tipos conhecidos como sítios M1 e M2. Os sítios M1 têm coordenação 6 enquanto os sítios M2 têm uma coordenação 8 “irregular” [27,28,29]. O grande excesso de íons  $\text{A}^+$  está localizada nessas duas posições que estão parcialmente ocupadas para valores intermediários de  $x$ .

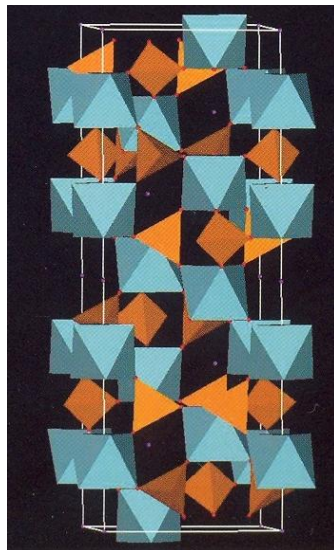


Figura 2.2 “Esqueleto” da Estrutura NASICON. P – laranja, M – azul, A – roxo, O – vermelho.

### 2.1.5 Vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas são sólidos policristalinos obtidos pela cristalização controlada de vidros. Nestes casos, a cristalização ocorre no volume do vidro na presença, ou não, de substâncias que aceleram a nucleação. Quando a cristalização ocorre no volume do vidro, sem adição de agentes nucleantes, diz-se que ocorre *nucleação homogênea*. O produto obtido pode apresentar uma estrutura fina e uniforme contendo pouca quantidade de fase vítrea residual. O processo de obtenção envolve a fusão das matérias primas com posterior conformação dos produtos e tratamentos térmicos com os quais são obtidas amostras cristalinas. O processo tem as vantagens de que o vidro é homogêneo e adquire uma estrutura cristalina muito uniforme mostrando alta resistência mecânica (consideravelmente maior do que o vidro inicial) e algumas propriedades específicas, i.e. coeficiente de expansão térmica baixo ou nulo, no caso de vitrocerâmicas do sistema LAS ( $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) [30]. No caso específico de vitrocerâmicas condutoras por íons lítio, conhecemos, apenas, aquelas que apresentam estrutura NASICON.

Normalmente materiais com estrutura tipo NASICON são obtidos mediante sinterização, porém, uma nova e interessante possibilidade foi apontada pelo trabalho pioneiro de Fu que testou várias composições, como por exemplo,  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 0,7$ ) [31],  $2[\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}] - \text{AlPO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) [32] e a composição similar à estudada neste trabalho,  $2[\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3] - \text{AlPO}_4$ . Porém, contrário ao nosso estudo, Fu não trabalhou com o vidro estequiométrico (diz-se que um vidro é estequiométrico quando seu produto de cristalização gera uma única fase cristalina de composição química idêntica à do vidro). De acordo com seus resultados, vitrocerâmicas de  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  atingiram condutividades iônicas da ordem de  $10^{-3}$  e  $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, respectivamente. De fato, a cristalização de um vidro pode levar a vitrocerâmicas com baixa porosidade, sendo, segundo o autor, o principal atrativo desta nova rota de síntese para esta classe de materiais condutores. Chowdari et al [33] obtiveram, para as mesmas composições, valores de condutividade iônica, à temperatura ambiente, um pouco menor ( $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Porém, eles explicam essa

discrepância, com respeito aos valores obtidos no trabalho de Fu [34,31], pela presença de uma quantidade importante da impureza  $\text{AlPO}_4$ . No presente trabalho, queremos mostrar que, diferentemente do que dizem os autores que já trabalharam com vitrocerâmicas de estrutura NASICON, a principal vantagem do método, além da redução da porosidade, é um controle mais efetivo da microestrutura, quando comparado a técnicas convencionais de sinterização.

## 2.2 Tipos de Baterias

A aplicação mais promissora dos condutores iônicos rápidos são as baterias de estado sólido. Existem dois tipos de baterias [28]: as células primárias pequenas, que devem ter um tempo de vida longo e não devem descarregar nesse período e as baterias recarregáveis secundárias, necessárias quando a alta densidade de energia é o critério de escolha.

As baterias do primeiro tipo encontram aplicações como células em miniatura, que operam à temperatura ambiente e têm um tempo de vida longo, da ordem de anos, ao invés de uma alta densidade de energia ou alta voltagem. Elas são usadas em baterias de relógios e de máquinas fotográficas, marca-passo cardíaco e em aplicações militares. Várias células têm sido usadas satisfatoriamente, por exemplo, as de  $\text{Ag/RbAg}_4\text{I}_5/\text{I}_2$  (0,65 V) e  $\text{Li/LiI/I}_2$  (2,8 V) [3].

Baterias secundárias de íon lítio com eletrólitos não aquosos foram desenvolvidas com êxito e introduzidas ao mercado pela primeira vez em 1991 por Sony Corporation ©.

Elas têm excelentes propriedades quando comparadas às baterias secundárias convencionais com eletrólitos aquosos ácidos ou alcalinos incluindo baterias de níquel/cádmio, níquel/hidreto metálico e chumbo-ácido. Algumas dessas propriedades são:

1. alta voltagem de operação (3,7 V, em média);
2. altas densidades de energia gravimétrica e volumétrica;
3. não apresentam efeito memória;
4. baixa taxa de auto-descarga (menos do que 10% por mês);



5. operação em uma larga faixa de temperatura.

A densidade de energia ( $W \cdot h \cdot Kg^{-1}$ ) das baterias de lítio é perto de 10 vezes maior do que das baterias recarregáveis de níquel-cádmio [2], comercializadas amplamente até pouco tempo atrás.

Para efeito de comparação, a tabela 2.3 indica alguns tipos de baterias com as suas características [35,36].

Tabela 2.3 Dados comparativos entre algumas baterias secundárias [35,36].

	<i>Tipo de bateria</i>		
	<i>Ni-Cd</i>	<i>Ni-MH</i>	<i>Íon Li<sup>+</sup></i>
Voltagem de operação	1.2 V	1.2 V	3.7 V
Tempo de operação	8 h	12 h	12 h
Auto-descarga	1-5% /dia	1-5% /dia	<10% /mês
Número de ciclos	~700	~325	~450
Horas de operação	5600 h	3900 h	5600 h
Efeito memória	Sim	Mínimo	Não
Sensibilidade ao calor	Pouca	Muita	Não

### 2.3 Sistema $(LiTi_2(PO_4)_3)$ e $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$

Tem-se encontrado que alguns materiais tais como monocristais de  $Li_3N$  [37] e vidros do sistema  $SiS_2-P_2S_5-Li_2S-LiI$  [15] mostram condutividades muito altas ( $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ ) à temperatura ambiente, mas não são facilmente fabricados e têm baixa estabilidade química, o que faz com que o seu uso seja restrito [31].

Compostos do sistema  $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ , são de um particular interesse pois são quimicamente estáveis e facilmente fabricados sendo portanto candidatos para uso em baterias de íon lítio recarregáveis no estado sólido [28,31]. Embora  $LiTi_2(PO_4)_3$  apresente baixa condutividade ( $\approx 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$  à temperatura ambiente), esta pode ser aumentada em até três ordens de grandeza pela substituição parcial de íons  $Ti^{4+}$  por cátions trivalentes como Al,

Ga, In, Ti, Sc, Y, La, Cr, Fe [28,38]. Sendo o raio iônico do  $Ti^{4+}$  (0,0605 nm) similar ao raio iônico do  $Al^{3+}$  (0,0535 nm), a configuração de pescoço de garrafa (*bottleneck*), na estrutura NASICON que permite, com maior facilidade, a mobilidade dos íons não se afeta muito pela substituição do  $Ti^{4+}$  pelo  $Al^{3+}$  e a variação dos parâmetros de rede hexagonais é pequena [2,39]. Além disso, essa substituição permite a adição de íons  $Li^+$  extras, ocupando os sítios tipo 2, o que incrementa a condutividade iônica. Os sistemas  $LiM_2^{IV}(PO_4)_3$  ( $M^{IV} = Zr, Hf, Ge$ ) são eletrólitos análogos e têm sido amplamente estudados [28], porém, a condutividade para estes fosfatos é baixa quando comparada com o sistema tratado neste trabalho. A energia de ativação aumenta apreciavelmente quando o volume da célula é diferente (menor ou maior) do volume da célula de  $LiTi_2(PO_4)_3$ , o que acontece quando se substitui Ti por Zr, Hf ou Ge. Isto indica, claramente, que a estrutura  $LiTi_2(PO_4)_3$  tem o tamanho mais apropriado para a migração dos íons  $Li^+$  [40] (figura 2.3).

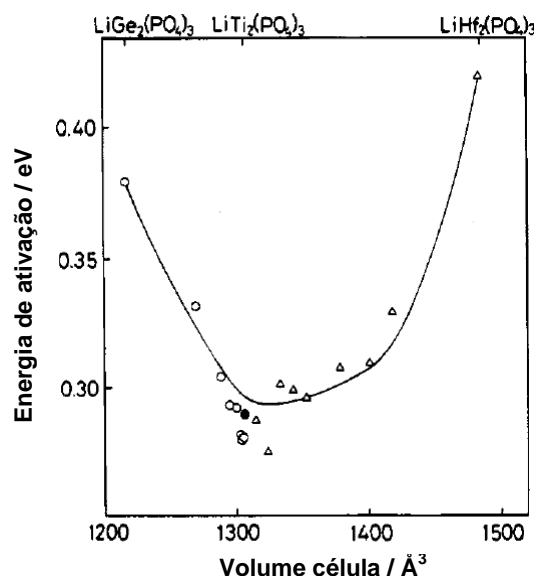


Figura 2.3 Relação entre a energia de ativação para a migração do  $Li^+$  e o volume da célula para  $LiM_{2-x}(PO_4)_3$  [ $LiTi_{2-x}(PO_4)_3$  ( $x = 0$ ) (●),  $M = Ge$  (○),  $M = Hf$  (Δ)] [2].

Aono estudou a composição  $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  ( $0,2 \leq x \leq 0,5$ ) [41], obtida via sinterização, e obteve a melhor condutividade ( $7 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ ) quando  $x =$

0,3. Ele explicou o aumento da condutividade ao aumentar  $x$  pelo incremento da concentração de íons lítio e pela densidade das amostras.

Cretin et al [42] obtiveram a composição  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,3$ ) a partir de pós obtidos por moagem de alto impacto e também por sol-gel. As melhores condutividades, à temperatura ambiente, variaram desde  $10^{-5}$  até  $10^{-4}$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  dependendo do processo de síntese.

Abrahams et al [43] estudaram a adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no vidro de composição  $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ , e encontraram que a alumina tem grande influencia sobre a estabilidade térmica do vidro ( $T_x - T_g$ ). Porém a condutividade da vitrocerâmica foi bem menor,  $10^{-6}$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente.

Best et al [44] estudaram amostras não estequiométricas de composição  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , obtidas por sinterização. Encontraram que o material tem fases secundárias, i.e.  $\text{AlPO}_4$  (tridimita e berlinita) e  $\text{TiO}_2$ , essas fases reduzem a condutividade do contorno de grão, contrariamente à hipótese de que algumas fases secundárias podem fornecer caminhos com menor energia para a condução de íons lítio, como mencionado pelos próprios autores [44].

Em relação à rota de vitrocerâmicas autores como Fu [31], Chowdari et al [33], Xu et al [45], Joykumar et al [46] estudaram composições similares à do nosso trabalho. Os tratamentos térmicos de cristalização foram feitos sem nenhum controle e por tempos longos. Obtiveram condutividades da ordem de  $10^{-3}$   $\text{S}/\text{cm}$ , mas em nenhum caso foi feito um estudo sistemático da influencia da microestrutura nas propriedades elétricas.

## 2.4 Fatores Microestruturais que Influenciam na Condutividade

Características microestruturais tais como tamanho de grão, porosidade, formato de grão, distribuição e tamanho de precipitados, contornos de grão, entre outras, afetam tanto as propriedades elétricas quanto mecânicas [47]. Algumas vezes, aditivos são adicionados intencionalmente, i.e. como auxiliar de sinterização ou para diminuir a temperatura de fusão de uma mistura. Como consequência, podem ser geradas segundas fases que tendem a segregar nos contornos de grão durante tratamentos térmicos subseqüentes [47]. Verkerk et al [48] atribuíram esta tendência a diversas forças motrizes que têm em comum a característica de reduzir a energia livre total. Dependendo das propriedades

elétricas dessas fases, suas quantidades e distribuição ao longo dos contornos de grão, o efeito pode ser significativo.

Quando existem precipitados ao longo dos contornos de grão podem acontecer dois fenômenos: o primeiro, em que os precipitados se encontram distribuídos de forma discreta ou como pacotes, permitindo contato parcial entre grãos. Outra alternativa que pode acontecer é que as fases no contorno de grão sejam contínuas sem permitir contato nenhum entre grãos. Dependendo da natureza dessas fases a condutividade pode ser fortemente prejudicada ou melhorada [49].

Joykumar et al [39] explica a baixa condutividade nos contornos de grão pelo fato de que, além de haver precipitação de segundas fases, existe um desalinhamento cristalográfico nesta região. No entanto, Kosova et al [50] estudando  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  encontraram que o aumento da condutividade elétrica se deve à diminuição da resistência nos contornos de grão pelo aumento no número de contatos entre grãos.

## 2.5 Parâmetros de Estabilidade Térmica de Vidros

Os parâmetros importantes que regem o comportamento térmico frente à cristalização do vidro incluem o parâmetro de Hrůby ( $K_{gl}$ ) e a temperatura de transição vítrea reduzida ou parâmetro de Kauzman ( $T_{gr}$ ), dados pelas relações:

$$K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (2.1)$$

$$T_{gr} = \frac{T_g}{T_m} \quad (2.2)$$

onde  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea,  $T_x$  é a temperatura de início de cristalização e  $T_m$  é a temperatura de fusão. Outro parâmetro importante é a diferença  $T_x - T_g$ , que será comentado abaixo.

Segundo Hrůby [51], quanto maior  $K_{gl}$ , maior será a facilidade de formação de vidro;  $T_{gr}$  também fornece um indício da facilidade de formação de vidros, mas, sobretudo, indica se o vidro possui tendência à nucleação homogênea ou não, pois vidros com nucleação homogênea possuem  $T_{gr}$

menor ou igual a 0,6 [52].  $T_x - T_g$  indica a estabilidade do vidro frente à cristalização, quanto maior esta diferença mais estável é o vidro frente à cristalização.

## 2.6 Análise de Imagens e Cálculo da Área Interfacial

Uma análise quantitativa, usando processamento digital de imagens e um software para tal fim (*ImageJ*, software de livre distribuição), das micrografias obtidas mediante MEV permitem obter informações extra para correlacioná-las com as propriedades elétricas, nosso principal interesse. Uma característica unidimensional importante da microestrutura é a rede de linhas de contornos de grão formada pela interseção do plano de polimento com um elemento de volume do material. Estas linhas são na realidade traços das superfícies bidimensionais. Traços de contornos de grão aparecem na figura 2.4 indicadas pela letra  $\lambda$ . Linhas  $L$  podem ser desenhadas ou imaginadas e terão um papel importante na análise da imagem. As interseções das linhas  $L$  com as linhas  $\lambda$  são indicadas por  $N$  para diferenciá-las dos pontos  $n$ , algumas vezes chamadas de pontos triplos.

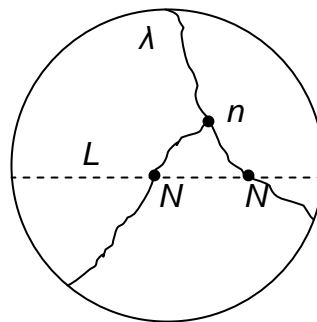


Figura 2.4 Tipos de linhas e pontos aparecendo em um plano de polimento.

A área interfacial por unidade de volume,  $S_v$ , (com unidades em  $\text{nm}^2/\text{nm}^3$ ) pode ser calculada através da expressão:

$$S_v = 2\overline{N_L} \quad (2.3)$$

onde,  $\overline{N_L}$  é o número médio de interseções da linha de prova,  $L$ , com a linha  $\lambda$  (número de  $N$  pontos) [53]. O desenvolvimento detalhado destas expressões encontram-se no anexo A.

## 2.7 Espectroscopia de Impedância e Condutividade Elétrica

Cerâmicas eletrônicas ou eletrocerâmicas são materiais avançados cujas propriedades e aplicações dependem fortemente do controle da microestrutura, composição, textura, distribuição de dopantes, entre outros. A espectroscopia de impedância complexa é uma técnica de caracterização elétrica poderosa e simples que pode ser facilmente automatizada e os resultados podem ser, freqüentemente, correlacionados com variáveis complexas dos materiais, tais como o transporte de massa, taxas de reações químicas, corrosão, propriedades dielétricas, defeitos, microestruturas, e influência composicional na condutividade dos sólidos.

O conceito consiste em aplicar um estímulo elétrico alternado de freqüência variável (voltagem ou corrente conhecidas) aos eletrodos e observar a resposta (corrente ou voltagem resultante, também alternada). Na IS, a impedância de uma amostra é medida em uma ampla faixa de freqüência, tipicamente desde  $10^{-2}$  até  $10^7$  Hz. A impedância normalmente tem componentes resistiva e reativa (capacitivo/indutivo), que podem ser determinadas de diferentes maneiras. Uma delas é aplicar uma voltagem alternada através de uma amostra e de um resistor que estão em série. As componentes da voltagem em fase e fora de fase são medidas. Dividindo estes componentes pela intensidade da corrente obtém-se as componentes resistivas e reativas.

Diferentes regiões de uma amostra cerâmica são caracterizadas por uma resistência e uma capacitância, normalmente em paralelo no respectivo circuito equivalente. A principal vantagem desta técnica é a possibilidade de separação de fenômenos elétricos com diferentes constantes de tempos, como por exemplo, resistência de grão e contorno de grão em cerâmicas e do efeito do eletrodo [49]. Portanto, os fenômenos de contorno de grão, que parecem ser o maior impeditivo para uma boa condutividade elétrica nas cerâmicas tipo NASICON [54] poderão ser analisados juntamente com o comportamento da sua condutividade em função de mudanças estruturais e composicionais.

A partir dos espectros de impedância tem-se que: quando  $Z'' = 0$ ,  $Z' = |Z| = R$ , e, conseqüentemente a condutividade poder ser facilmente calculada se conhecidos os parâmetros geométricos da amostra mediante a relação:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad (2.4)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (2.5)$$

onde  $\rho$  é a resistividade,  $\sigma$  é a condutividade,  $R$  é a resistência,  $A$  é a área do eletrodo em contato com a amostra, e  $l$  é a espessura da amostra.

A condutividade elétrica, medida em diferentes temperaturas é apresentada em coordenadas de Arrhenius, pois a sua variação com a temperatura segue a expressão:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.6)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica,  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial,  $T$  a temperatura absoluta e  $k$  a constante de Boltzmann. Nesta expressão  $\sigma_0$  é:

$$\sigma_0 = \frac{e^2 n_0 \lambda^2 \nu_0}{6k_B T} \exp\left(\frac{\Delta Sf/2 + \Delta Sm}{k_B}\right) \quad (2.7)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $n_0$  a concentração de portadores de carga,  $\lambda$  é a distancia de salto,  $\nu_0$  é a freqüência de vibração atômica e  $Sf$  e  $Sm$  a entropia de formação de defeitos e migração, respectivamente. No caso de eletrólitos sólidos o termo exponencial é desprezível.

Vários autores têm reportado que a condutividade total de uma amostra está limitada por efeitos de bloqueio nos contornos de grão, na maioria dos casos, por causa de fases isolantes precipitadas neles que podem ser regiões contínuas ou discretas. Para caracterizar este efeito, foi calculado o fator de bloqueio,  $\beta$ , que é definido pela seguinte relação:

$$\beta = \frac{R_{gb}}{R_g + R_{gb}} \quad (2.8)$$

A magnitude do processo de bloqueio, ou, a proporção de corrente iônica bloqueada pelo contorno de grão é, então, expressa por este fator adimensional de bloqueio.





### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para se atingir os objetivos propostos neste trabalho foram realizadas as etapas apresentadas no fluxograma mostrado na figura 3.1.

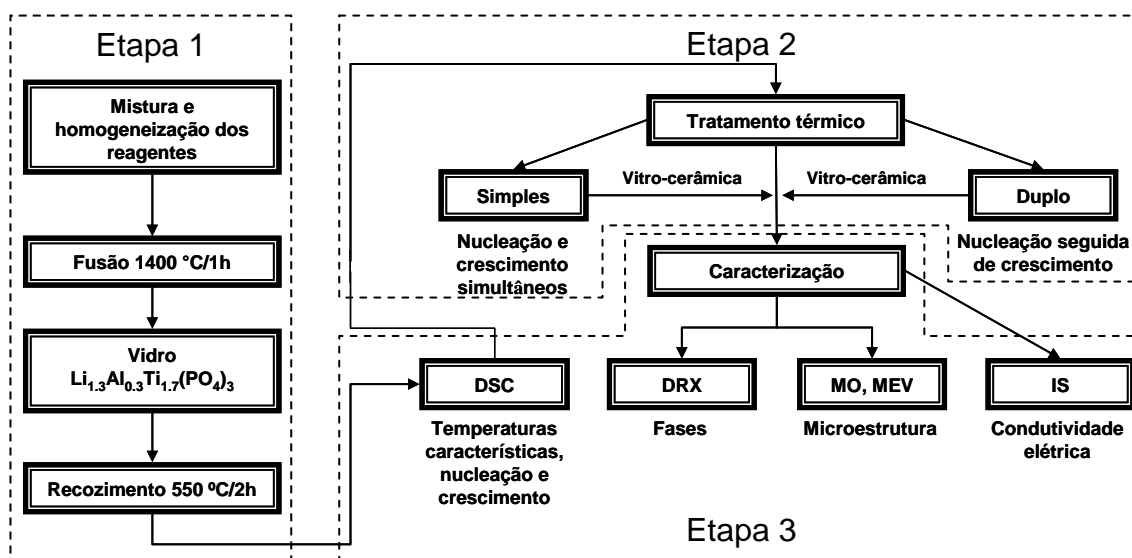


Figura 3.1 Fluxograma de atividades desenvolvidas durante o trabalho.

O trabalho pode-se dividir, basicamente, em três etapas: uma primeira correspondente à obtenção do vidro precursor, incluindo a pesagem e mistura dos reagentes de partida, a fusão, o resfriamento rápido e o tratamento térmico de recozimento; a segunda visando à obtenção de vitrocerâmicas com diferentes microestruturas usando tratamentos térmicos simples e duplos; e uma terceira relativa à caracterização química, microestrutural e elétrica.

#### 3.1 Etapa um: Obtenção do Vidro Precursor

Em balança digital (Chyo JEX-200) foram pesadas as quantidades adequadas para se obter o vidro de mesma composição da cerâmica  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , que segundo a literatura [41,42] apresenta a maior condutividade iônica no sistema  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  e a maior condutividade

quando comparado com sistemas similares como  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ , sistema estudado em um trabalho de mestrado anterior. Na tabela 3.1 estão especificados os reagentes e as quantidades empregadas na obtenção do vidro.

Tabela 3.1 Reagentes e quantidades empregadas para a obtenção de 30 g do vidro  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ .

<i>Reagente</i>	<i>Marca</i>	<i>Massa (g)</i>
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	Synth (C1006.01.AE)	3,7575
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Pc Alcoa A16	1,1965
* $\text{TiO}_2$	Aldrich (CAS 1317-80-2)	10,6266
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Aldrich (7722-76-1)	26,9968

\* No caso do  $\text{TiO}_2$  foi utilizado aquele que apresenta a estrutura predominantemente Rutilo.

A composição foi misturada manualmente e fundida em cadinho de alumina em forno elétrico (Furnace CM Inc. Bloomfield N.J.) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O programa de aquecimento consistiu de dois patamares. No primeiro patamar em 700 °C, a mistura permaneceu durante 1h para a decomposição dos reagentes carbonato de lítio e di-hidrogenofosfato de amônia. A fusão, completa e homogênea dos reagentes, foi feita no segundo patamar em 1400 °C durante 30 minutos. O vidro foi obtido usando a técnica de resfriamento rápido conhecida como *Splat Cooling* (figura 3.2), que consiste em prensar o material fundido entre duas placas de aço. O vidro foi vertido do cadinho em pequenas porções para garantir um rápido resfriamento e assim evitar a sua cristalização.



Figura 3.2 Obtenção do vidro mediante *Splat Cooling*.

Quando um material cerâmico é resfriado a partir de uma temperatura elevada, tensões internas, conhecidas por tensões térmicas, podem ser introduzidas como resultado da diferença na taxa de resfriamento e na contração térmica entre as regiões da superfície e do interior da peça. Essas tensões térmicas são importantes nas cerâmicas frágeis, especialmente nos vidros, uma vez que elas podem enfraquecer o material ou, em casos extremos, levar à fratura, um fenômeno conhecido por choque térmico. É possível a eliminação dessas tensões, ou pelo menos uma redução na sua intensidade, através de um tratamento térmico de recozimento, que neste caso foi realizado em uma temperatura de 550 °C (~70 °C abaixo da  $T_g$  do vidro) durante 2 h, logo depois o material é lentamente resfriado dentro do forno até a temperatura ambiente.

### 3.2 Etapa dois: Tratamentos Térmicos

É sabido que as propriedades dos materiais, por exemplo, as propriedades elétricas, são fortemente influenciadas pela microestrutura que, por sua vez, dependem da composição química e da história térmica. No presente trabalho a composição não pode ser variada porque a estequiometria e a fase necessária para ter elevada condutividade, estariam comprometidas, portanto a alternativa é manipular a temperatura de tratamento térmico para obtenção das vitrocerâmicas. Com o objetivo de correlacionar a microestrutura com as propriedades elétricas e estudar a influência do tamanho de grão e do contorno de grão na condutividade foram obtidas vitrocerâmicas com diferentes microestruturas. Para tal, foram feitos tratamentos térmicos simples e duplos em forno elétrico tubular (fabricação LaMaV/DEMa, UFSCar) com controle de

temperatura feito por um controlador proporcional usando termopar cromel-alumel.

Os tratamentos térmicos simples foram realizados em 700, 800, 900 e 1000 °C durante 20 minutos, este tipo de tratamento permitiu crescer os núcleos atérmicos, ou seja, aqueles que foram criados durante o processo de resfriamento rápido.

Por outro lado, os tratamentos térmicos duplos foram feitos nucleando (tratamento um) as amostras em  $T_g - 10$  °C durante 10, 30, 60, 120, 240 e 480 minutos com posterior crescimento (tratamento dois) dos cristais em 900 °C durante 20 minutos.

As temperaturas de tratamento térmico, indicadas acima, foram determinadas levando em conta ensaios preliminares de análise térmica por DSC feitos ao vidro e também dados obtidos da literatura.

### **3.3 Etapa três: Caracterização do Vidro Precursor e das Vitrocerâmicas**

#### **3.3.1 Análise Química**

Após obter o vidro precursor é necessária a determinação da composição química da amostra de vidro. O método de análise química utilizado consiste em dissolver a amostra em meio ácido e determinar o percentual dos elementos que há nela em espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido com configuração axial, modelo VISTA, da marca Varian (IT AQ-199 rev. 005). Os ensaios foram realizados no CCDM, Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, DEMA/UFSCar.

#### **3.3.2 Análise Térmica**

Neste trabalho foram feitos estudos de calorimetria diferencial de varredura (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) usando o equipamento DSC 404 NETZSCH para determinar a temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão,  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_m$ , respectivamente, e posteriormente calcular os parâmetros de estabilidade térmica do vidro frente à cristalização. Amostras em pó e em volume foram analisadas em cadinho de platina a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em

uma faixa de temperatura de 20 até 1260 °C, obtendo-se informações sobre o mecanismo e a cinética de nucleação, importantes para projetar os tratamentos térmicos adequados.

Os resultados de análise térmica,  $T_g$  e  $T_x$ , foram utilizados no planejamento dos tratamentos térmicos duplos e simples, como será descrito no item 4.2.

### **3.3.3 Difração de Raios X**

Com o fim de determinar as fases cristalinas, obtidas no processo de cristalização e a sua evolução com os tratamentos térmicos, difratogramas de raios X foram coletados à temperatura ambiente, usando amostras em pó no Difrátômetro Siemens (DEMa/UFSCar) com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Os dados foram coletados na faixa  $5 \leq 2\theta \leq 90$  com  $0,02^\circ$  por passo e um tempo de 2 s por passo.

### **3.3.4 Microscopia Eletrônica**

Neste trabalho foi usada esta técnica de caracterização microestrutural utilizando um microscópio Philips XL 30 FEG (LCE-DEMa/UFSCar) para observar a superfície fraturada das amostras, sem nenhum preparo adicional. Amostras recobertas com carbono foram usadas para análise por energia dispersiva de raios X (EDS), e amostras recobertas com ouro foram empregadas para o processamento de imagens, i.e, revelação da microestrutura. A análise das imagens, como explicado no item 2.6, consistiu em processar seis imagens por amostra e utilizar 20 linhas  $L$  por imagem. Isso permitiu obter o tamanho médio do grão e a área interfacial por unidade de volume.

### **3.3.5 Medidas de Condutividade Elétrica**

Neste estudo a condutividade iônica foi medida pelo método de impedância complexa, utilizado um equipamento Solartron 1260 Impedance/Gain Phase Analyzer, em uma faixa de frequências de 10 até  $10^7$  Hz. As medidas foram feitas em atmosfera de ar em uma faixa de temperaturas desde 25 até 100 °C. Eletrodos de ouro foram depositados nas duas

superfícies das amostras mediante Sputtering (BALTEC LZ 02224 KN) que permitiram, em alguns casos, uma correta separação entre as impedâncias do grão, contorno de grão e efeito de eletrodo, e em outros casos apenas a impedância total e o efeito de polarização no eletrodo puderam ser determinados.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Fusão dos Vidros

Durante o desenvolvimento do trabalho de pesquisa foram feitas várias fusões do vidro de composição próxima da  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  que, como já foi mencionado e segundo vários autores [42], é o sistema que apresenta maior condutividade entre materiais do tipo  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{M}'_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , onde  $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$ , e  $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Hf}$ .

Todas as fusões foram feitas usando cadinho de alumina ao invés de platina, já que a platina pode ser atacada por  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  principalmente em presença de metais de transição como o titânio. Após a fusão, a alumina do cadinho mostrou indícios de ligeira corrosão, e o vidro obtido foi submetido à análise química, ver tabela 4.1.

Foram feitas tentativas de fundir a composição nas temperaturas mais baixas quanto possível (i.e. 1300 e 1350 °C), isto para obter uma viscosidade maior e favorecer a obtenção de vidro, mas foi impossível fundi-la a uma temperatura inferior a 1400 °C. O material fundido foi, visualmente, pouco viscoso, o que dificultou a obtenção do vidro, como foi observado também por Abrahams et al [43,55], já que, em geral, líquidos de baixa viscosidade levam a vidros em que as temperaturas de transição vítrea e de cristalização são muito próximas uma da outra. Essa dificuldade na habilidade de formação de vidro ficará mais clara quando analisados os parâmetros de estabilidade térmica do vidro, a partir dos dados obtidos das curvas de DSC.

O vidro obtido apresentou cor roxa, como foi também reportado por Chowdari et al [33]. Esta cor é atribuída à existência de  $\text{Ti}^{3+}$  no vidro, pois este íon provoca, em vidros silicatos, uma banda de absorção em 570 nm [56], sendo que não existe banda de absorção atribuída ao  $\text{Ti}^{4+}$ . A redução de  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$  é em geral, atribuída à presença do agente redutor amônia, proveniente do  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  [33]. No entanto, para comprovar que de fato é a amônia quem produz essa redução do titânio, foi feito um vidro de igual composição, mas utilizando-se  $\text{P}_2\text{O}_5$  como fonte de fósforo sendo que o resultado foi o mesmo,

i.e., obteve-se também um vidro com coloração roxa. Conseqüentemente pode-se dizer que, embora o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , de fato atue como agente redutor, não é o único fator que faz com que o  $\text{Ti}^{4+}$  seja reduzido. Por exemplo, Ray et al [57] estudaram o efeito da temperatura e do tempo de fusão sobre a valência do ferro em vidros fosfatos e observaram que a concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  aumentou de 17 até 57% com o incremento da temperatura de fusão de 1150 para 1450 °C, mas permaneceu quase constante, ao redor de 20%, para tempos de fusão maiores de 1 hora em 1200 °C. Ou seja, a temperatura tem um papel importante nestes equilíbrios redox. Após os tratamentos térmicos em atmosfera de ar, o  $\text{Ti}^{3+}$  é oxidado a  $\text{Ti}^{4+}$  mudando a cor do vidro para incolor ou branco no caso de uma vitrocerâmica.

Após a obtenção do vidro foi feita a caracterização composicional mediante análise química. Os resultados estão apresentados na tabela 4.1. Nesta tabela, B1 e B2 correspondem a fusões feitas com as quantidades estequiométricas dos reagentes. As fusões B3 e B4 foram feitas com metade da alumina e sem alumina, respectivamente.

Tabela 4.1 Resultados da análise química dos vidros das fusões B1, B2, B3 e B4.

<i>Valor nominal esperado</i>		<i>Fusão B1</i>	<i>Fusão B2</i>	<i>Fusão B3</i>	<i>Fusão B4</i>
<i>Constituintes</i>	<i>% em peso</i>	<i>% em peso</i>	<i>% em peso</i>	<i>% em peso</i>	<i>% em peso</i>
$\text{Li}_2\text{O}$	5,06	4,07	4,66	4,82	4,74
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,99	10,05	8,08	8,15	7,10
$\text{TiO}_2$	35,42	30,17	34,06	33,44	33,92
$\text{P}_2\text{O}_5$	55,52	55,71*	53,20*	53,59*	54,12*

\* Valor calculado por diferença.

Na tabela 4.1 pode ser observado que, todas as fusões apresentaram um aumento significativo na quantidade de alumina, proveniente do ataque químico ao cadinho utilizado. Com o objetivo de obter um vidro precursor, com a estequiometria desejada ( $x=0,3$ ), optou-se por fazer uma fusão com metade



da quantidade de alumina usada normalmente (B3) e sem alumina (B4), mas os resultados não foram os esperados. Pode ser visto que mesmo sem a adição de alumina na mistura inicial, o composto apresenta uma % em peso de alumina similar às fusões onde foi usada metade e a quantidade normal deste reagente. Por outro lado, comparando-se os valores nominais com os experimentais dos outros componentes, obtiveram-se diferenças muito pequenas, portanto pode-se dizer que a perda desses reagentes por evaporação foi mínima. Cabe lembrar que é importante, entre outras coisas, ter a quantidade adequada de lítio na composição que garanta uma grande concentração dos íons lítio. Os resultados da análise química indicam que a composição correta do vidro e da vitrocerâmica em estudo é  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ . Essa será, portanto, a composição indicada, daqui para frente, para as vitrocerâmicas obtidas.

#### 4.2 Análise Térmica

Após a obtenção dos vidros precursores foram feitos os ensaios de DSC usando amostras em volume. Na figura 4.1 apresentam-se as curvas de DSC para os vidros de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$  obtidos nas fusões B2, B3 e B5 (o vidro desta última fusão tem composição igual a B1 e B2).

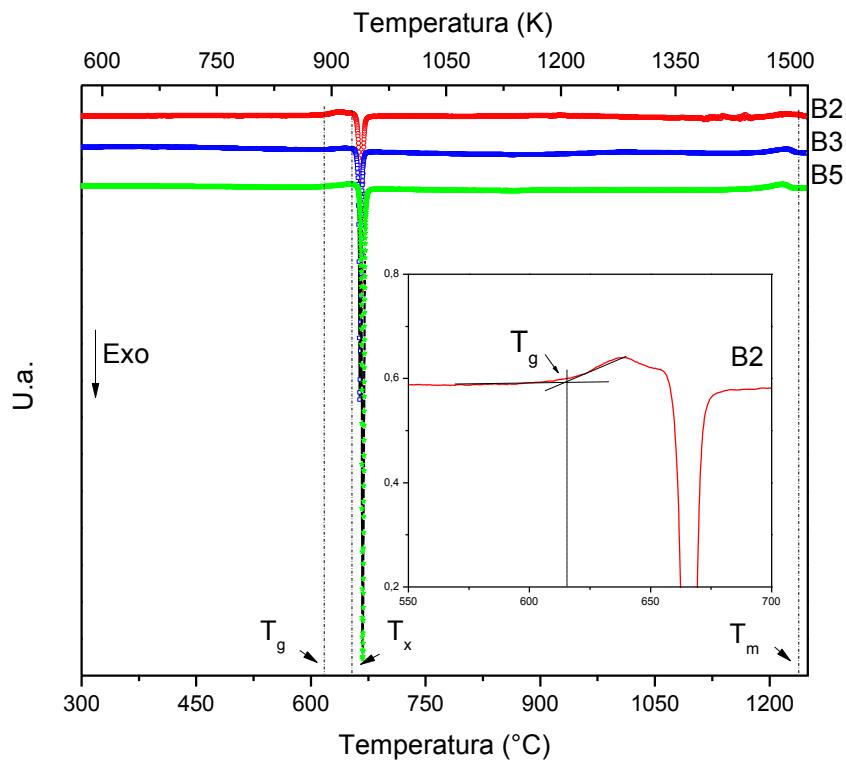


Figura 4.1 Curvas de DSC do vidro de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$  obtidas nas diferentes fusões.

Na figura podem ser diferenciados, basicamente, três eventos térmicos: o primeiro aparece como uma mudança, não muito pronunciada, na linha de base na direção endotérmica a uma temperatura de  $\sim 616$  °C (889 K) que é atribuída à temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , do material. O segundo evento começa em  $\sim 663$  °C (936 K) e aparece como um pico exotérmico muito fino e pronunciado, indicando o processo de cristalização, que acontece em uma pequena faixa de temperatura. O terceiro e último processo térmico começa em aproximadamente  $1177$  °C (1450 K) e termina em  $1257$  °C (1530 K) e é atribuído à fusão do vidro,  $T_m$ . Não foram enxergados outros eventos térmicos para esta composição como reportado por Abrahams et al [43], que observaram dois picos exotérmicos sugerindo a cristalização de duas fases. Vale ressaltar que estes autores trabalharam com uma composição com excesso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Comparando as curvas de DSC dos vidros obtidos nas diferentes fusões, não foram observadas mudanças significativas e, as temperaturas de transição vítrea e de cristalização permaneceram muito próximas. Estas mudanças, pouco acentuadas, mostram uma boa reprodutibilidade do processo de preparação e obtenção dos vidros, e podem ser causadas por pequenas variações na composição química dos mesmos, i.e. no teor de alumínio ou lítio. Em todos os casos o fenômeno de transição vítrea é pouco pronunciado frente ao pico de cristalização que é dominante.

As temperaturas características,  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_m$ , e os parâmetros de estabilidade térmica frente à cristalização,  $T_x - T_g$ ,  $T_{gr}$ ,  $K_{gl}$ , estão resumidos na tabela 4.2. Conforme descrito no item 2.5, quanto maior  $K_{gl}$ , maior será a facilidade de formação de vidro [51].  $T_{gr}$  também dá um indício da facilidade de formação de vidros, mas, sobretudo, indica se o vidro possui tendência à nucleação homogênea ou não, pois vidros com nucleação homogênea possuem  $T_{gr}$  menor ou igual a 0,60 [52].  $T_x - T_g$  é um indicativo da estabilidade do vidro frente à cristalização, quanto maior esta diferença mais estável é o vidro.

Tabela 4.2 Temperaturas características e parâmetros de estabilidade térmica do vidro  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,9}$  (0,1504 $\text{Li}_2\text{O}$  - 0,0764 $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,4114 $\text{TiO}_2$  - 0,3617 $\text{P}_2\text{O}_5$ ) frente à cristalização.

Fusão	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$T_m$ (K)	$T_x - T_g$ (K)	$K_{gl}$	$T_{gr}$
B2	889	936	1530	47	0,079	0,581
B3	891	938	1515	47	0,081	0,588
B5	886	933	1513	47	0,081	0,586

Para efeito de comparação, o óxido de germânio ( $\text{GeO}_2$ ), que é considerado bom formador de vidro, tem um valor de  $K_{gl} = 0,815$ ,  $T_{gr} = 0,69$  e  $T_x - T_g = 326$  [52]. Baseados nestes dados e na curva de DSC do vidro em estudo, pode-se dizer que a composição  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,9}$  não é boa formadora de vidro ( $K_{gl} = 0,079$ ). Além disso, o parâmetro de estabilidade

térmica do vidro frente à cristalização ( $T_x - T_g = 47$ ), no sistema de estudo, comparado a 326 para o  $\text{GeO}_2$ , confirmam o observado experimentalmente, pois o material fundido apresentou tendência a cristalizar enquanto estava sendo vertido. Além do mais, o pico de cristalização mostrou-se agudo e marcadamente pronunciado, o que indica uma cinética de cristalização muito rápida. Os valores de  $T_g$  e  $T_x$  obtidos neste trabalho foram bem inferiores àqueles reportados por Fu [31] 923 e 963 K, respectivamente, devido, muito provavelmente, a diferenças na composição, já que Fu não trabalhou com composições estequiométricas. Ressalta-se também que o artigo de Fu não traz a análise química do vidro. No entanto, a diferença entre  $T_x - T_g$  foi quase a mesma, indicando que, em ambos os casos há baixa habilidade do sistema para formar vidro.

Por outro lado, o valor de  $T_{gr}$  é um indício que o vidro apresenta nucleação homogênea no volume. No entanto, para confirmar este fato foi feito um DSC (figura 4.2) de uma amostra em pó para compará-lo com o DSC da amostra em volume. Caso a cristalização superficial fosse predominante, o início do pico de cristalização da amostra em pó deveria ocorrer a uma temperatura inferior em relação à amostra em volume.

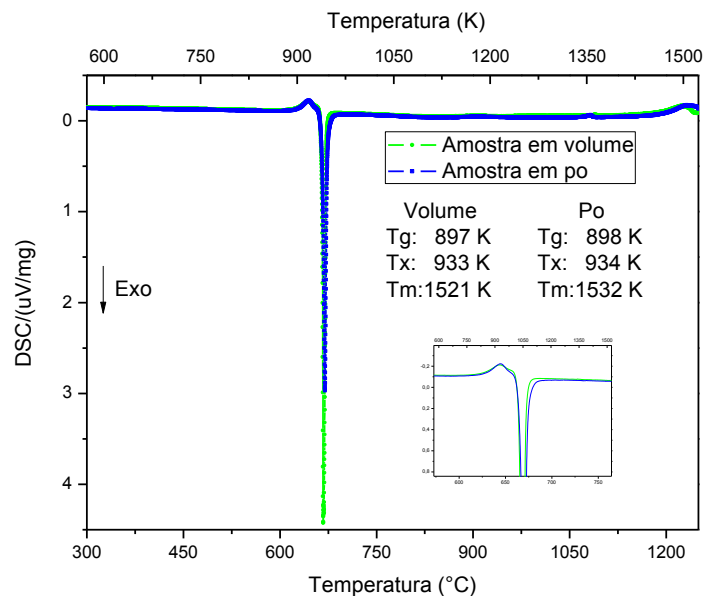


Figura 4.2 Curvas de DSC do vidro de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$  obtido no vidro B3, para amostra em volume e em pó.

Na figura 4.2 claramente se vê que o perfil de DSC tanto do material em volume quanto do material em pó são praticamente iguais. Este fato, analisado junto com o valor de  $T_{gr}$ , confirma que o vidro apresenta tendência à nucleação homogênea no volume, o que facilita a obtenção de diferentes microestruturas usando diferentes tratamentos térmicos. Se a nucleação fosse predominantemente superficial, o que acarreta que ela seja principalmente heterogênea, o controle microestrutural das vitrocerâmicas seria mais difícil, pois além da nucleação superficial ser, em geral, mais rápida, não se consegue, neste caso, controlar o número de núcleos na superfície. A cristalização, em superfície, origina-se, em geral, de defeitos e impurezas que são dificilmente controláveis.

Foi impossível determinar as taxas de nucleação e crescimento tanto pelos métodos convencionais (devido à dificuldade na contagem dos cristais, pela sua alta taxa de nucleação e pequeno tamanho), quanto pelo método proposto por Ferreira et al [58] (devido à baixa estabilidade térmica do vidro frente a cristalização). No entanto, a curva de DSC obtida dá um indício de que o vidro em estudo apresenta uma rápida cinética de nucleação e crescimento. Sabe-se também que, muitas vezes, a temperatura de máxima taxa de nucleação ocorre em  $T_g$  [59]. Assim, para evitar taxas de nucleação muito elevadas, decidiu-se por tratamentos térmicos de nucleação a uma temperatura de  $T_g - 10$  °C, seguidos de tratamentos térmicos em 635 °C, temperatura inferior à do pico de cristalização.

Deste modo, amostras previamente nucleadas em  $T_g - 10$  °C durante 0, 5, 10, 30 e 60 minutos foram em seguida submetidas, no próprio equipamento de DSC, a tratamentos isotérmicos a 635 °C, a fim de se avaliar o tempo necessário para a total cristalização da amostra nesta temperatura.

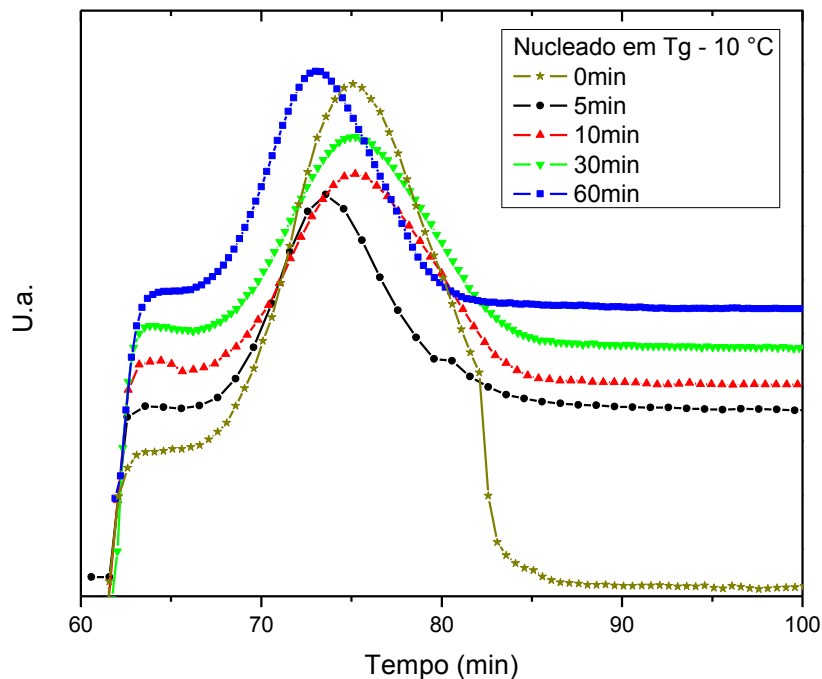


Figura 4.3 Isothermas em 635 °C de uma amostra de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$  nucleadas em  $T_g - 10\text{ °C}$  (606 °C) durante 0, 5, 10, 30 e 60 minutos.

A figura 4.3 dá uma estimativa do tempo mínimo para que as amostras cristalizem completamente na temperatura de 635 °C. Este tempo não variou significativamente, sendo de aproximadamente 20 minutos para todas as amostras. Seria esperado que quanto maior o tempo de nucleação menor o tempo de cristalização. Neste caso, como os tempos para a cristalização total foram muito semelhantes, pode-se dizer que o número de núcleos não está variando. Porém, não achamos uma explicação satisfatória para este fato, já que nesta temperatura e com estes tempos de tratamento térmico não houve saturação dos núcleos, i.e., cristalização total.

É importante salientar que o tempo de 20 minutos, obtido como tempo necessário para a completa cristalização da amostra, é bem inferior que os empregados por outros autores. Por exemplo, Fu [31] emprega tempos de tratamentos térmicos, em temperaturas acima de  $T_x$ , de 12 horas, e Leo et al

[60] tempo de crescimento de até quatro dias, o que sugere que estes autores não realizaram um estudo prévio sobre cinética de cristalização do vidro de partida. Portanto, esses autores não realizaram um controle nos tratamentos térmicos e, conseqüentemente, da microestrutura e das propriedades elétricas.

### 4.3 Tratamentos Térmicos

Levando em conta os dados obtidos do DSC, quais sejam, as temperaturas características e parâmetros de estabilidade térmica, foram projetados dois tipos de tratamentos térmicos de cristalização com o propósito de obter diferentes microestruturas.

#### 4.3.1 Tratamento Térmico Simples

Os tratamentos térmicos simples foram realizados com o propósito de se obter grãos grandes. Esses tratamentos foram realizados nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 °C durante 20 minutos, temperaturas empregadas por Xu et al [45], e levaram à obtenção de vitrocerâmicas com diversas microestruturas e, como era esperado, com propriedades elétricas diferentes. Como conseqüência destes tratamentos térmicos, em temperaturas acima de 800 °C, as amostras apresentaram trincas e tornaram-se muito frágeis, tanto que dificultou o acabamento final da superfície mediante polimento para a deposição dos eletrodos. Talvez por este motivo, o semicírculo no diagrama de impedância ficou mascarado com a reta correspondente ao efeito de bloqueio no eletrodo, e não pode ser bem resolvido no plano complexo de impedância [49]. Visualmente, estas amostras são opacas e de cor branca. As amostras obtidas nas temperaturas de 700 e 800 °C foram facilmente manipuladas e apresentaram uma cor amarelada transparente (700 °C) e branca transparente (800 °C). Provavelmente a transparência dessas amostras se deve ao pequeno tamanho dos cristais, que apresentariam índice de refração similar ao do vidro precursor. Não há indícios, nas micrografias, de fase vítrea.

#### 4.3.2 Tratamentos Térmicos Duplos

Os tratamentos térmicos duplos foram realizados nucleando as amostras em  $T_g - 10$  °C (606 °C), durante 10, 30, 60, 120, 240 e 480 minutos, com

posterior crescimento dos cristais em 900 °C durante 20 minutos. Este tempo deve ser largamente suficiente pois, como visto na figura 4.3, mantendo-se as amostras em 635 °C durante um tempo igual já foi suficiente para cristalizar completamente o material e em temperaturas maiores se espera que esse tempo seja menor. Este tipo de tratamento térmico, como será visto mais adiante, levou à obtenção de condutividades maiores quando comparadas com as condutividades das amostras obtidas mediante tratamentos térmicos simples na mesma temperatura de crescimento dos cristais (900 °C).

A fragilidade das amostras provocada pela presença de trincas e as irregularidades observadas, eram esperadas, pois é comum encontrar este tipo de imperfeições em vitrocerâmicas, geradas por tensões originadas pelas diferenças de densidade entre o cristal e o vidro matriz e por tensões mecânicas dentro do vidro [61].

Tem sido reportado que a porosidade observada em vitrocerâmicas é produzida pela liberação de gases como O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> decorrentes dos reagentes de partida como, por exemplo, a decomposição de carbonatos [56].

#### 4.4 Caracterização Estrutural por Raios X

##### 4.4.1 Vitrocerâmicas Obtidas por Tratamentos Térmicos Simples

A caracterização estrutural mediante difração de raios X para as amostras obtidas após tratamento térmico simples em 700, 800, 900, 1000 °C, durante 20 minutos, mostrou que o composto cristaliza, principalmente, no sistema romboédrico com grupo espacial  $R\bar{3}C$  (estrutura tipo NASICON), JCPDS 35-754. Foi observado também que os picos vão ficando gradualmente mais intensos com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indicando o crescimento gradual da fase LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e o aumento da cristalinidade. Nas amostras tratadas desde 700 até 900 °C existe como fase espúria, somente, a formação de AlPO<sub>4</sub> (JCPDS 50-303), reportada por vários autores [31,46]. Esta fase não contém nenhum íon de elevada mobilidade, devendo, portanto, ser isolante. Porém, na amostra tratada em 1000 °C, além desta última fase, existe também a presença de TiO<sub>2</sub> (JCPDS 21-1276), fase isolante reportada também por Kosova et al [50]. No entanto é difícil realizar uma análise quantitativa



dessas duas fases, e, de acordo com a microestrutura revelada por MEV e os resultados de condutividade elétrica, estas fases devem estar presentes apenas de maneira residual, ou seja, em quantidades muito pequenas. A figura 4.4 mostra o difratograma de raios X de amostras de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$  tratadas em diferentes temperaturas.

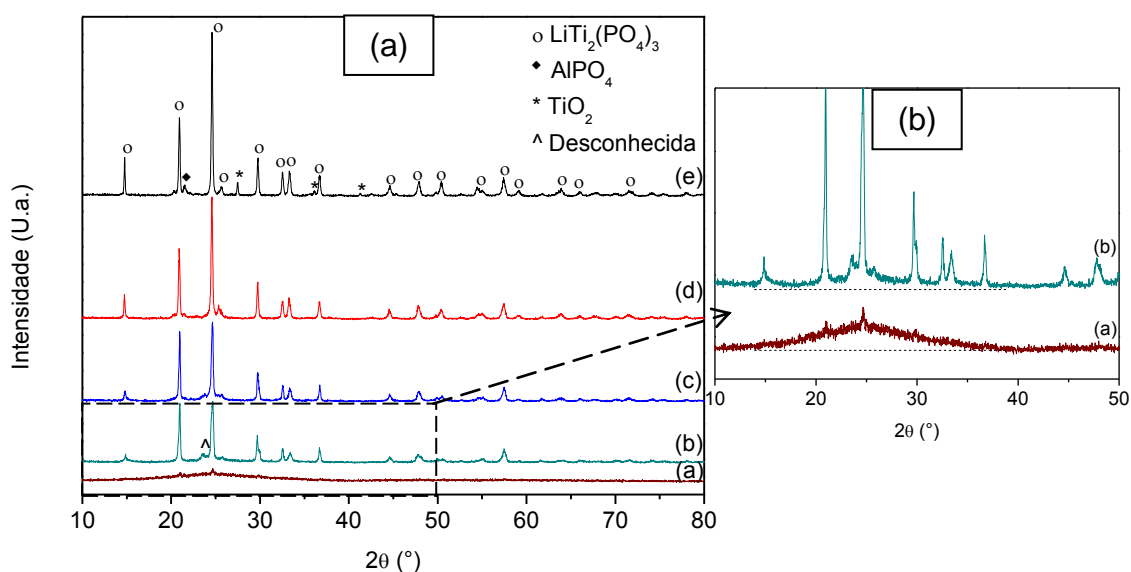


Figura 4.4 Difratograma de raios X de amostras de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ , vítrea (a) e tratadas termicamente em 700 (b), 800 (c), 900 (d) e 1000 °C (e) durante 20 minutos.

A figura 4.4 (b) mostra também, o indício de uma fase desconhecida, também observada por Fu [31] e também de fase vítrea residual, pois existe uma elevação na linha de base que coincide com o halo amorfo do vidro (a), como observado na ampliação junto à figura 4.4.

Por outro lado, uma ampliação dos picos de difração principais, mostra o alargamento dos picos, nas amostras tratadas nas mais baixas temperaturas, e que vão ficando mais estreitos conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico, mas nunca simétricos. Atribuímos este alargamento à existência de duas soluções sólidas, de composição muito próximas, do sistema  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}$ .

$x(\text{PO}_4)_3$ . À medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta prevalece a existência da solução sólida de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ .

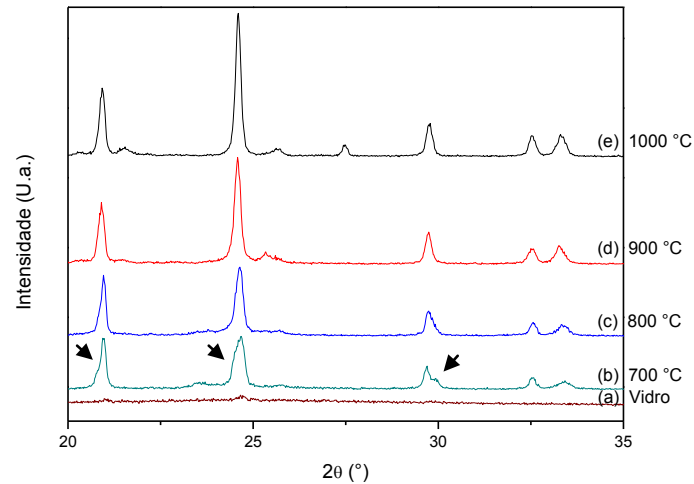


Figura 4.5 Ampliação da figura 4.4 entre  $20 \leq 2\theta \leq 35$  que mostra o alargamento dos picos atribuído à existência de duas soluções sólidas.

A partir das posições dos picos de difração, foi realizado um cálculo das distancias interplanares usando a relação de Bragg, os ângulos de difração experimentais e os índices  $hkl$  atribuídos a cada pico, indicados na ficha JCPDS 35-754. Na tabela 4.3 mostra-se uma comparação entre as distâncias interplanares teóricas para a fase  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  e as obtidas experimentalmente com a incorporação do alumínio em solução sólida.

Tabela 4.3 Distâncias interplanares experimentais correspondentes aos principais picos de difração mostrados na figura 4.4.

Material	Tratamento	d (Å)				
		(113)	(104)	(024)	(116)	(300)
		<u>24,5*</u>	<u>20,9*</u>	<u>29,6*</u>	<u>32,4*</u>	<u>36,5*</u>
LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	JCPDS 35-754	3,632	4,258	3,011	2,694	2,457
Li <sub>1,2</sub> Al <sub>0,6</sub> Ti <sub>1,6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,9</sub>	700 °C/20min	3,612	4,237	3,003	2,681	2,446
	800 °C/20min	3,612	4,237	3,000	2,684	2,445
	900 °C/20min	3,619	4,247	3,003	2,690	2,448
	1000 °C/20min	3,616	4,243	3,000	2,687	2,447

\* Ângulo (2θ) de difração para cada um dos planos tabelados.

É evidente que a substituição parcial do Ti<sup>4+</sup> pelo Al<sup>3+</sup> provoca diminuição nas distâncias interplanares, conseqüentemente, o volume da célula LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> também diminui, mas essa diminuição é pequena. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que o Al<sup>3+</sup>, cujo raio iônico é de 0,0535 nm, é muito próximo do raio do Ti<sup>4+</sup> (0,0610 nm), portanto ao entrar em solução sólida na estrutura NASICON seu efeito nas dimensões da célula unitária é pouco acentuado [62]. Por outro lado, como visto na literatura [62], o excesso de íons lítio (raio iônico 0,068 nm) gerado para manter a eletroneutralidade da célula, vão se situar nos interstícios M2 sem causar maiores distorções na rede.

#### 4.4.2 Vitrocerâmicas Obtidas por Tratamentos Térmicos Duplos

Os difratogramas de raios X das vitrocerâmicas obtidas mediante tratamentos térmicos duplos, nucleação em  $T_g - 10$  °C durante 10, 30, 60, 120, 240 e 480 minutos seguido de crescimento em 900 °C durante 20 minutos são apresentados na figura 4.6.

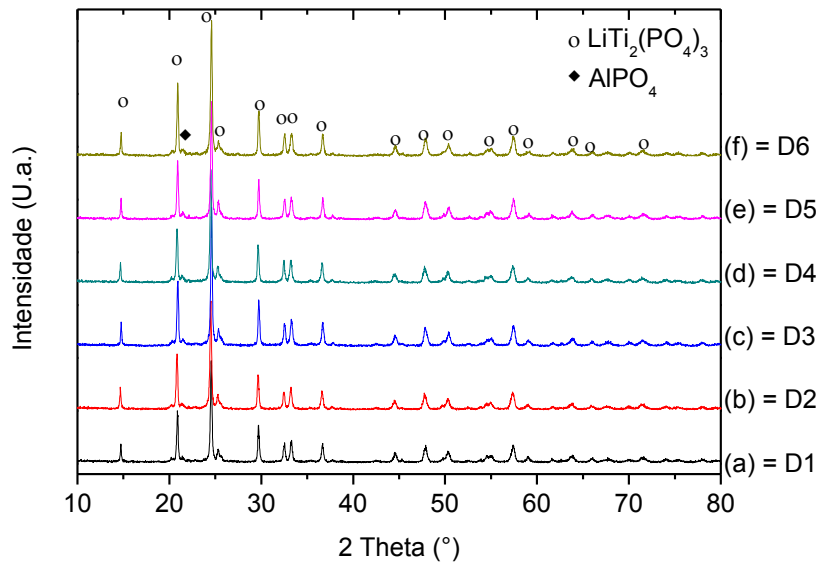


Figura 4.6 Difratoograma de raios X de amostras de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ , nucleadas em  $T_g - 10\text{ }^\circ\text{C}$  durante (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 minutos e cristalizadas em  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 minutos.

Nos difratogramas apresentados na figura 4.6 a fase de interesse e majoritária, para todas as amostras, é o  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  com estrutura tipo NASICON. Assim como no caso das amostras obtidas com tratamentos térmicos simples, nestas amostras existe indícios de uma fase secundária isolante,  $\text{AlPO}_4$ .

#### 4.5 Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

##### 4.5.1 Vitrocerâmicas Obtidas por Tratamento Térmico Simples

A caracterização microestrutural foi um aspecto muito importante neste trabalho, mas também bastante complexo para se estudar devido ao tamanho nanométrico dos cristais, o que requereu o uso de um microscópio com alta resolução e grandes aumentos. Propriedades como o tamanho médio dos grãos e a área superficial por unidade de volume foram estimados por análise

de imagens para obter uma correlação entre a microestrutura e as propriedades elétricas.

A figura 4.7 mostra micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras do sistema LATP obtidas por tratamentos térmicos em diferentes temperaturas.

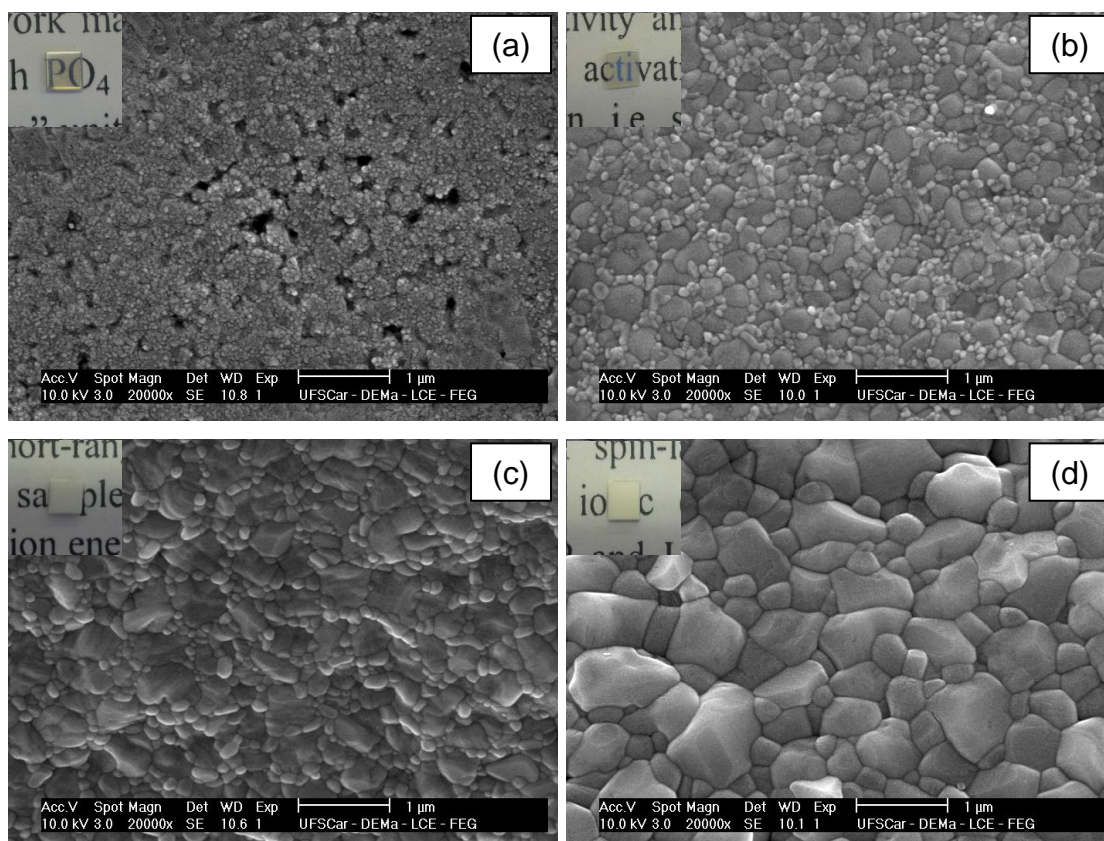


Figura 4.7 Micrografias de MEV da superfície fraturada de amostras vitrocerâmicas de  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ , obtidas por tratamento térmico em (a) 700, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C durante 20 minutos. As fotografias mostram a aparência física das amostras, espessura aproximada de 1 mm.

Foi observada uma distribuição marcadamente bimodal no tamanho de grão nas amostras tratadas em 800 e 900 °C. Nestas amostras foram observados grãos grandes, de aproximadamente 350 nm, rodeados por grãos menores de aproximadamente 100 nm, mais evidente na figura 4.7 (b). O formato do grão é quase esférico nestas amostras. Pode-se ver, também, que

as microestruturas (b), (c) e (d) revelam materiais bastante densos. A amostra tratada em 700 °C mostra uma microestrutura pouco uniforme e com presença de poros, um dos fatores que provavelmente contribui para a baixa condutividade obtida nesta amostra. O tamanho médio dos grãos nesta amostra foi de ~100 nm. Dado que essas vitrocerâmicas foram obtidas em temperaturas bem acima de  $T_x$ , conseqüentemente são 100% cristalizadas, pode-se dizer que a transparência das amostras tratadas em 700 e 800 °C, deve-se ao tamanho nanométrico dos grãos.

A figura 4.8 apresenta o gráfico do tamanho médio do grão como função da temperatura de tratamento térmico.

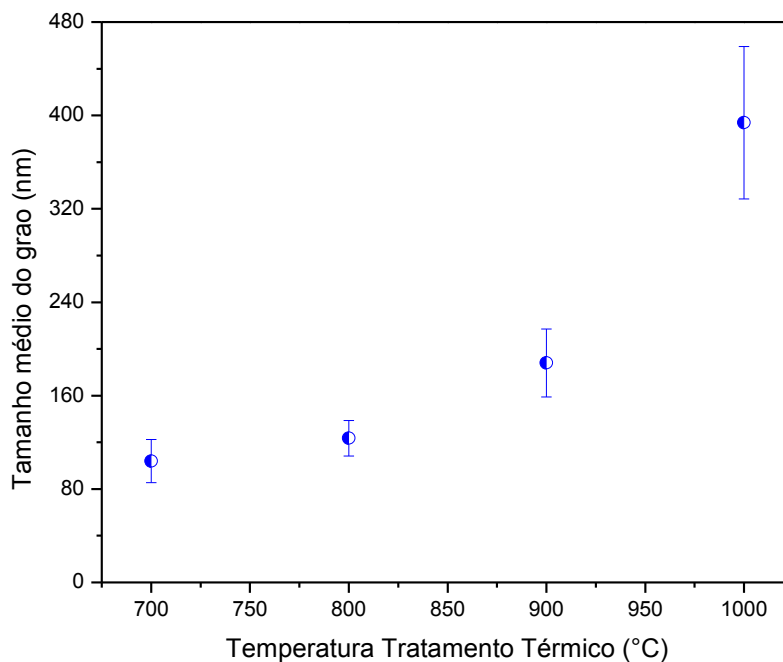


Figura 4.8 Dependência do tamanho médio do grão com a temperatura de tratamento térmico.

Na figura 4.8 pode ser observado que o tamanho médio do grão aumentou com o incremento da temperatura de tratamento térmico. À medida que aumentou a temperatura de tratamento térmico, a microestrutura tornou-se

mais homogênea, os grãos ficaram cada vez maiores, e os grãos pequenos cresceram.

Materiais nanoestruturados são diferenciados dos materiais policristalinos convencionais pela grande fração de contornos de grão, conseqüentemente as propriedades superficiais começam a determinar as propriedades do volume do material. Através das micrografias foi obtida também a área de contornos ou área interfacial por unidade de volume,  $S_v$ . A figura 4.9 mostra este parâmetro como uma função do tamanho médio do grão.

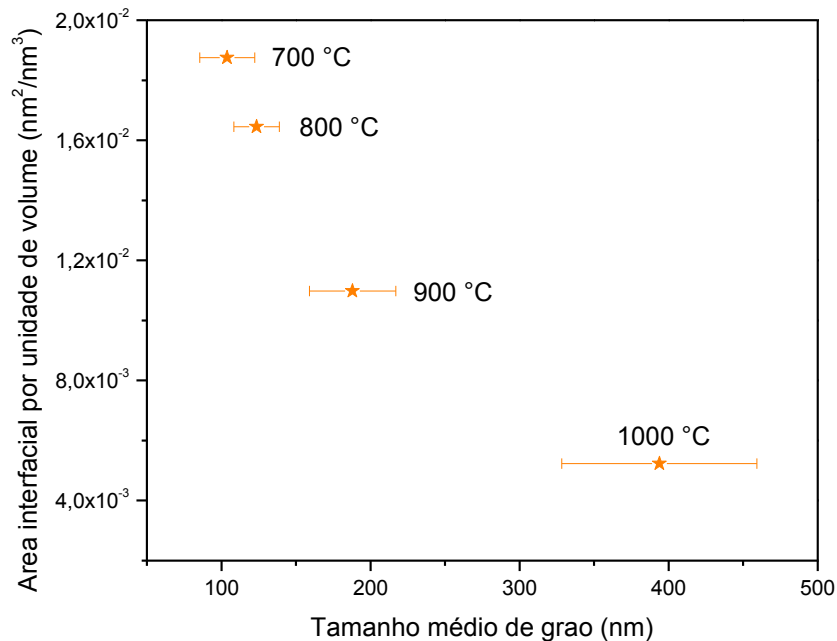


Figura 4.9 Área interfacial por unidade de volume em função do tamanho médio do grão, para as amostras obtidas por tratamento térmico simples.

A figura 4.9 mostra uma boa correspondência entre o tamanho médio de grão e a área interfacial, i.e., a área interfacial diminui monotonicamente com o aumento do tamanho médio de grão.

Como visto anteriormente, o aumento da temperatura de tratamento térmico provoca o crescimento dos grãos. O crescimento traz consigo uma

diminuição da área interfacial, isso significa que o número de contornos de grão diminui o que deverá levar a um aumento da condutividade elétrica.

Para verificar a natureza dos grãos menores, foram tiradas micrografias de varredura obtidas com elétrons retroespalhados (BSE), que geram contraste químico, desse modo é possível mapear as fases presentes nas amostras.

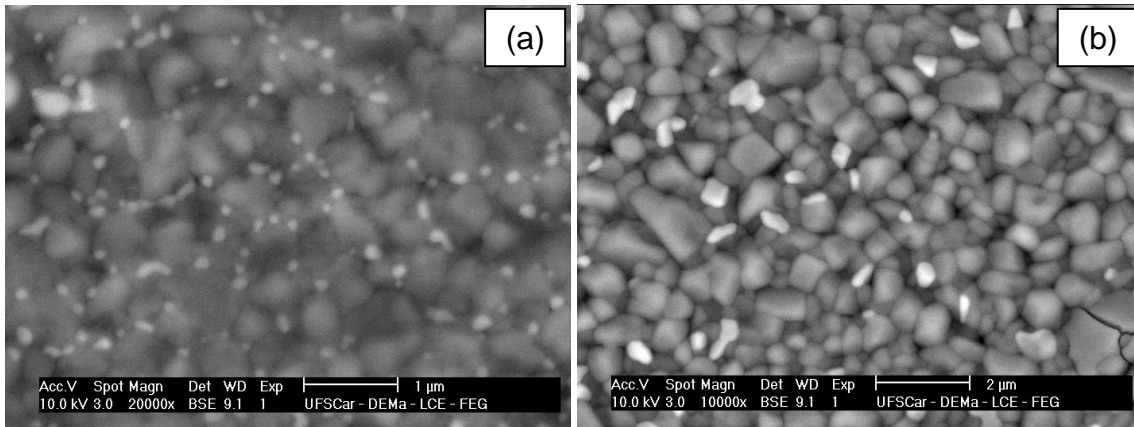


Figura 4.10 Micrografias de MEV obtidas por BSE da superfície fraturada de amostras vitrocerâmicas de  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ , tratadas termicamente em (a) 900 e (b) 1000 °C durante 20 minutos.

A figura 4.10 (a) apresenta um contraste químico devido à presença de uma segunda fase na vitrocerâmica, possivelmente uma solução sólida mais rica em titânio. Observa-se que esta segunda fase, com tamanho médio de 100 nm, encontra-se concentrada, preferencialmente, em pontos triplos.

A figura 4.10 (b) mostra a micrografia da amostra tratada termicamente em 1000 °C. Cabe aclarar que para esta amostra o difratograma de raios X mostrou a presença de uma fase adicional que foi o  $\text{TiO}_2$ . Esse  $\text{TiO}_2$  está nitidamente visível como pontos mais claros, na micrografia 4.10 (b) já que o  $\text{TiO}_2$  é mais denso que a fase matriz  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Nesta amostra a precipitação da segunda fase já não é mais em volta dos grãos grandes, agora são aleatoriamente dispersas na matriz vitrocerâmica, em pontos triplos, deixando os grãos, na sua maioria livres para se tocarem uns aos outros. O contato mais próximo entre grãos pode resultar em uma maior mobilidade dos íons  $\text{Li}^+$  nos contornos de grão favorecendo a condutividade total [23].



Uma análise semiquantitativa de microanálise por raios X usando energia dispersiva (EDS), tabela 4.4, revelou que as zonas claras, observadas na figura 4.10 (b), contêm maior quantidade de titânio e menor quantidade de fósforo quando comparadas com as zonas escuras. A diferença entre o percentual dos elementos oxigênio e alumínio é pequena.

Tabela 4.4 Análise semiquantitativa de microanálise por raios X usando energia dispersiva (EDS) de amostras de  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,9}$  obtidas mediante tratamento térmico simples em 900 <sup>(a)</sup> e 1000 °C <sup>(b)</sup>.

<i>Elemento</i>	<i>Elemento (%)</i>			
	<i>Grãos claros<sup>(a)</sup></i>	<i>Grãos escuros<sup>(a)</sup></i>	<i>Grãos claros<sup>(b)</sup></i>	<i>Grãos escuros<sup>(b)</sup></i>
Oxigênio	44,47	49,22	64,06	68,46
Alumínio	3,60	3,86	3,13	2,65
Fósforo	22,51	22,60	7,63	15,78
Titânio	29,43	24,33	25,18	13,11

Estes resultados são coerentes com os difratogramas de raios X dessa amostra, que mostraram a presença do  $\text{TiO}_2$  como uma das fases secundárias e minoritárias. A matriz ou material hospedeiro seria o  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , fase escura, que tem ao P e O em maior quantidade e pouca quantidade de Al (que se encontra em solução sólida). A fase secundária  $\text{TiO}_2$ , fase clara, encontra-se concentrada em pontos tripos. O  $\text{AlPO}_4$ , presente provavelmente em pequena quantidade, não é visível nas micrografias eletrônicas.

É interessante notar que a fase clara encontrada na micrografia 4.10 (a) não está mais presente na micrografia 4.10 (b). Esse resultado é coerente com os dados de raios X, que mostram os picos de difração mais definidos no difratograma da amostra tratada a 1000 °C (figura 4.4). Por outro lado as diferenças na porcentagem do titânio entre as zonas claras e escuras da amostra tratada em 900 °C não é muito acentuada, o que está em acordo com a hipótese de uma solução sólida mais rica em titânio.

Não foi possível a análise semiquantitativa do elemento lítio, pois possui uma massa atômica baixa e as suas bandas de emissão de raios X estão na região de baixa energia onde as perdas por absorção na janela do detector são grandes. Necessitar-se-ia um detector especial para quantificar este elemento [63].

#### **4.5.2 Vitrocerâmicas Obtidas por Tratamento Térmico Duplos**

Estas vitrocerâmicas, como será visto, apresentaram uma faixa de tamanhos de grão mais estreita quando comparada com os tamanhos dos grãos das amostras obtidas mediante tratamentos térmicos simples. A figura 4.11 mostra micrografias de vitrocerâmicas de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$  obtidas por tratamentos térmicos duplos. Foi variado o tempo de nucleação e mantido o tempo e temperatura de crescimento.

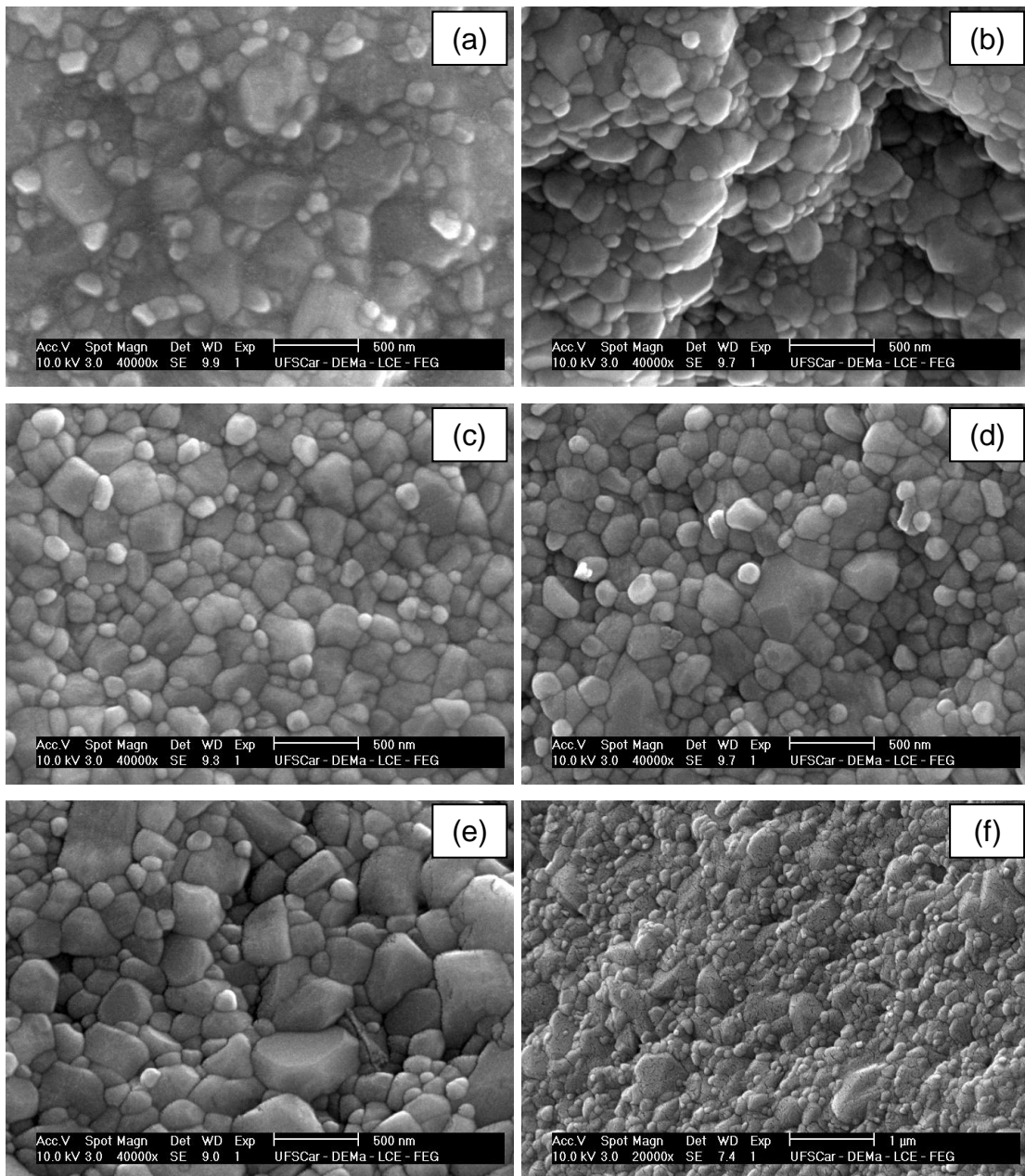


Figura 4.11 Micrografias de MEV da superfície fraturada de amostras vitrocerâmicas de  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,9}$ , obtidas por tratamentos térmicos duplos: 1ª etapa do tratamento térmico: em  $T_g - 10^\circ\text{C}$  durante (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240 e (f) 480 minutos e 2ª etapa:  $900^\circ\text{C}$  durante 20 minutos.

Estas amostras mostraram também uma distribuição bimodal no tamanho de grão, no entanto, um pouco menos acentuada do que aquelas obtidas com

tratamentos térmicos simples. O formato do grão também muda um pouco, neste caso os grãos tendem a ser menos arredondados.

A figura 4.12 apresenta um gráfico do tamanho médio do grão em função do tempo de nucleação.

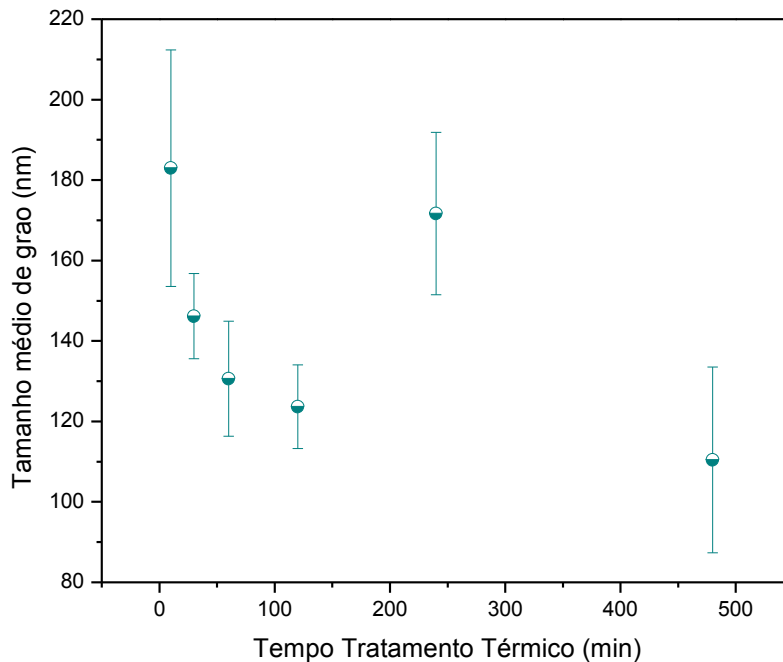


Figura 4.12 Dependência do tamanho médio do grão com o tempo de nucleação a 606 °C ( $T_g - 10$  °C).

Na figura 4.12 pode ser observado que o tamanho médio do grão tende a diminuir com o aumento do tempo de nucleação. Este comportamento era esperado, pois quanto maior o tempo de nucleação mais núcleos são gerados, conseqüentemente menos espaço terão para crescerem, levando a uma microestrutura de grãos pequenos. Comparando a figura 4.12 com a figura 4.8, pode ser verificado que a distribuição do tamanho médio do grão é mais estreita para estas amostras do que para amostras obtidas com tratamento térmico simples. A faixa de tamanho está entre 100 e 350 nm com tratamentos térmicos simples, e entre 110 e 180 nm com tratamentos térmicos duplos. A

seguir é apresentado o gráfico que mostra a relação entre a área interfacial por unidade de volume e o tamanho médio do grão, figura 4.13.

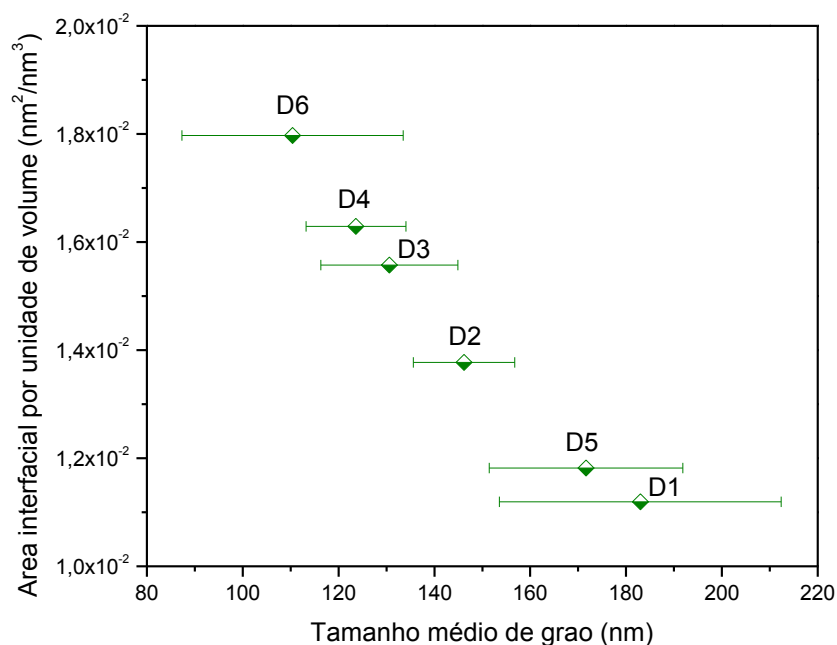


Figura 4.13 Área interfacial por unidade de volume em função do tamanho médio do grão, para amostras obtidas por tratamento térmico duplos. A ordem D1 a D6 segue o tempo de nucleação, de 10 a 240 minutos.

A figura 4.13 mostra, de modo geral, a diminuição da área interfacial por unidade de volume à medida que o tamanho médio de grão aumenta. É interessante notar que, mesmo para a amostra D5, cujo tamanho de grão não seguiu a ordem esperada (na figura 4.12), quando se calculou a área interfacial, obedeceu à relação vista na equação 2.3. Esse fato confirma a boa correspondência entre a área interfacial e o tamanho de grão.

A figura 4.14 apresenta, novamente, micrografias de varredura obtidas com elétrons retroespalhados (BSE) para este conjunto de amostras.

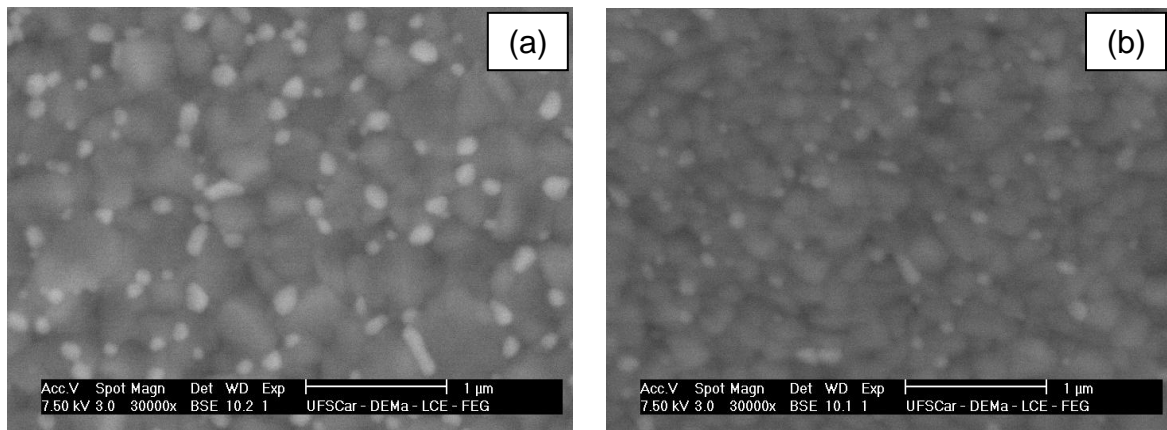


Figura 4.14 Micrografias de MEV obtidas por BSE da superfície fraturada de vitrocerâmicas de  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ , tratadas termicamente em  $T_g - 10\text{ }^\circ\text{C}$  durante (a) 10 e (b) 60 minutos seguido por tratamento em  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 minutos.

A figura 4.14 (a) e (b) apresenta imagens com contraste químico devido à presença de uma segunda fase no sistema. Assim como no caso das amostras obtidas por tratamento simples, essa fase mais clara é atribuída à formação de uma solução sólida mais rica em titânio. Lembramos que os difratogramas não mostram a presença de  $\text{TiO}_2$ . Essa segunda fase encontra-se precipitada, preferencialmente, nos pontos triplos, de maneira heterogênea e não contínua. Nas micrografias, o  $\text{AlPO}_4$  não é visível, pois é menos denso que a matriz, LATP.

A análise por EDS dessas amostras não revelou nenhuma diferença em composição química. Este fato está de acordo com a hipótese de uma segunda fase mais rica em titânio. Vale lembrar que a profundidade de penetração do feixe é maior que a espessura ou raio do grão e, portanto, o feixe penetra em mais de um grão, tornando difícil a detecção de pequenas diferenças.

#### 4.6 Caracterização Elétrica por Espectroscopia de Impedância

Com exceção das amostras obtidas por tratamento térmico simples a  $700$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , os espectros de impedância obtidos neste trabalho mostraram a presença de um só semicírculo, porém deslocado em relação à origem, apontando para a presença provável de uma resistência adicional a altas

freqüências. São discutidas duas situações: em alguns casos, para as amostras obtidas por tratamento térmico simples, essa resistência pôde ser atribuída ao grão. Porém, no caso das amostras obtidas por tratamento térmico duplo, essa resistência mostrou-se constante com a temperatura, e não foi, portanto, atribuída ao grão. Exemplos desses dois casos serão mostrados a seguir. Os centros dos semicírculos obtidos encontraram-se deslocados para baixo do eixo real devido a pequenas variações em composição no material [49], o que significa que não existe um único tempo de relaxação,  $\tau$  ( $\tau = RC$ ,  $R$  = resistência,  $C$  = capacitância), mas sim uma distribuição contínua ou discreta ao redor de um tempo de relaxação médio. Também foi observado, a freqüências menores, o efeito de polarização do eletrodo devido à condução iônica.

#### 4.6.1 Vitrocerâmicas Obtidas por Tratamento Térmico Simples

A figura 4.15 mostra os espectros de impedância complexa obtidos em uma faixa de temperaturas entre 47 e 64 °C para vitrocerâmicas LATP tratadas termicamente em 700, 800, 900 e 1000 °C durante 20 minutos. Têm-se dois casos: o primeiro, para as amostras tratadas a 700 e 800 °C (onde os semicírculos começam na origem e não é possível separar grão do contorno de grão), e o segundo, para as amostras tratadas a 900 e 1000 °C (onde o diagrama é deslocado da origem e podem-se separar as respectivas contribuições do grão e contorno de grão). Nestes últimos espectros, a resistência total ( $R_g + R_{gb}$ ) e a resistência do grão ( $R_g$ ) foram obtidas dos interceptos direito e esquerdo dos semicírculos com o eixo real, respectivamente. O valor da resistência do contorno de grão ( $R_{gb}$ ) é então a diferença  $(R_g + R_{gb}) - R_g$ . Já nas amostras tratadas a 700 e 800 °C, onde se observou apenas um semicírculo, apenas a resistência total foi analisada.

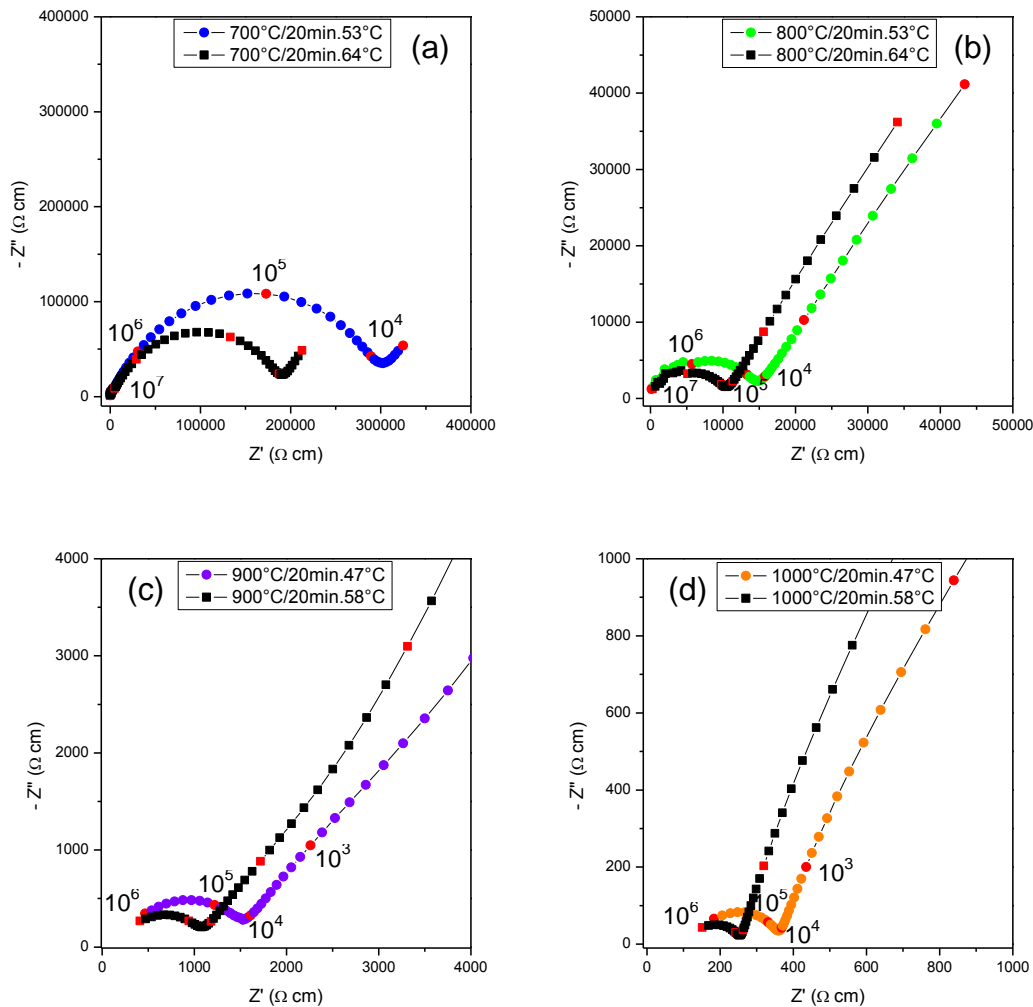


Figura 4.15 Espectros de impedância complexa obtidos em uma faixa de temperaturas entre 47 e 64 °C para vitrocerâmicas LATP tratadas termicamente em (a) 700, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C durante 20 minutos.

A figura 4.15 mostra claramente uma diminuição da resistência com o aumento da temperatura de coleta de dados, comportamento esperado, pois, a condutividade elétrica é um mecanismo termicamente ativado. Assim, ao aumentar a temperatura podemos imaginar que a condutividade é favorecida por uma maior mobilidade iônica, supondo que o número de portadores de cargas não se altere com a temperatura.



Com os valores da resistência obtidos dos espectros de impedância nas diferentes temperaturas foi calculada a condutividade iônica, apresentados em gráficos de Arrhenius (figura 4.16).

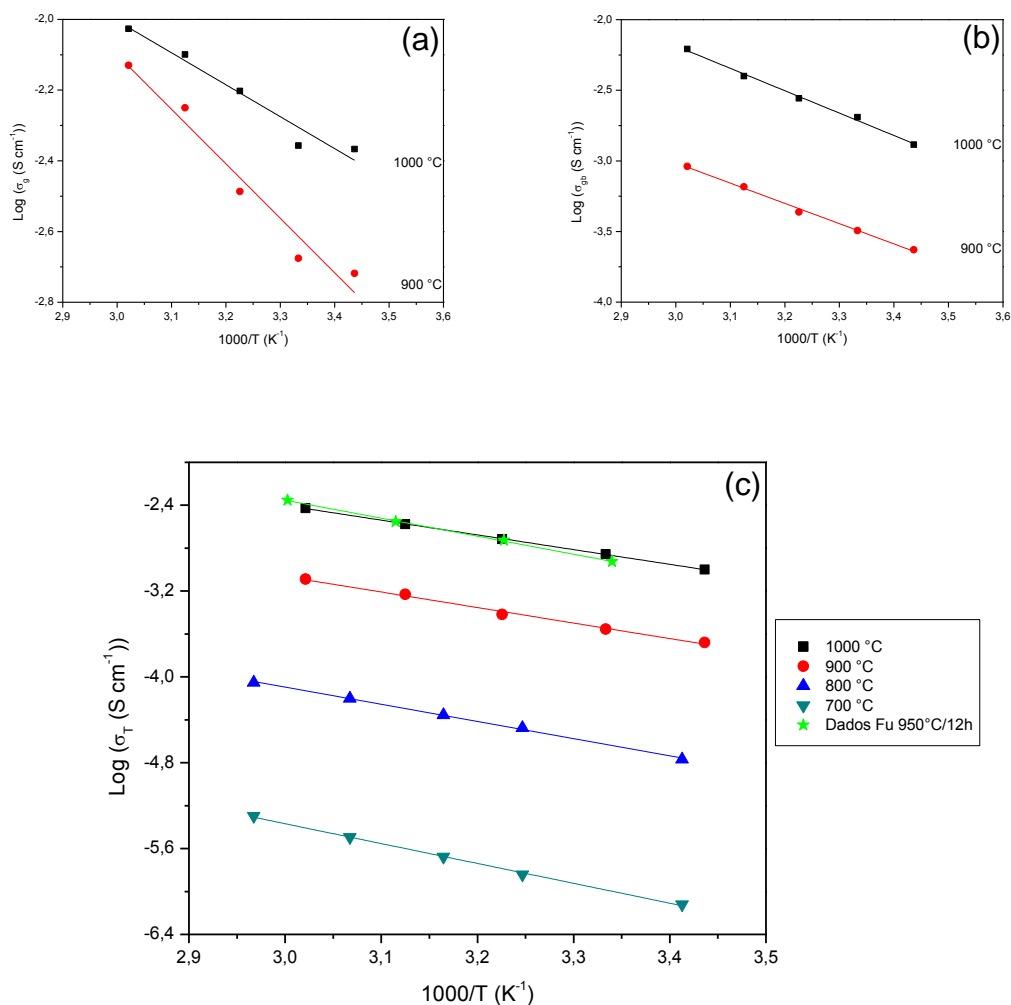


Figura 4.16 Dependência da condutividade, do grão (a), do contorno de grão (b) e total (c), com a temperatura para vitrocerâmicas de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$  tratadas termicamente em 700, 800, 900 e 1000 °C durante 20 minutos. Para comparação, apresentamos também os dados de Fu [31].

Pode-se observar que a condutividade aumenta com a temperatura de tratamento térmico. Dois fatores podem contribuir para este aumento de condutividade:

i) os difratogramas de raios X mostram um aumento de cristalinidade e um crescimento gradual da fase principal, através do aumento da intensidade dos picos de difração (ver figura 4.4). O aumento da cristalinidade provavelmente provoca um alinhamento dos canais de condução próprios à estrutura NASICON [64,2];

ii) diminuição da área interfacial ou de contornos de grão (figura 4.11), maior contato entre os grãos, perceptível pelas micrografias da figura 4.7.

Na figura 4.16 são mostrados também os dados obtidos por  $F_u$  para uma amostra de composição similar não estequiométrica. Embora a temperatura de tratamento térmico é apenas um pouco menor à nossa (1000 °C), o tempo é bem maior ao nosso (20 minutos).

Dos gráficos de  $\text{Log. } \sigma$  Vs  $1000/T$  (figura 4.16), em que a condutividade iônica obedece à expressão de Arrhenius (equação 2.6), foram obtidos dados como condutividade à temperatura ambiente,  $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ , o fator pré-exponencial da expressão de Arrhenius,  $\sigma_0$ , e a energia de ativação,  $E_a$ , os quais estão tabulados na tabela 4.5. Não foram observados desvios do comportamento tipo Arrhenius na faixa de temperatura empregada, como observado por Thokchom [65] no sistema LAGP. Neste caso, a não linearidade nos gráficos de Arrhenius foi atribuída à presença de impurezas.

Na figura 4.17 é mostrado um gráfico que relaciona a condutividade total à temperatura ambiente e a energia de ativação com a temperatura de tratamento térmico.

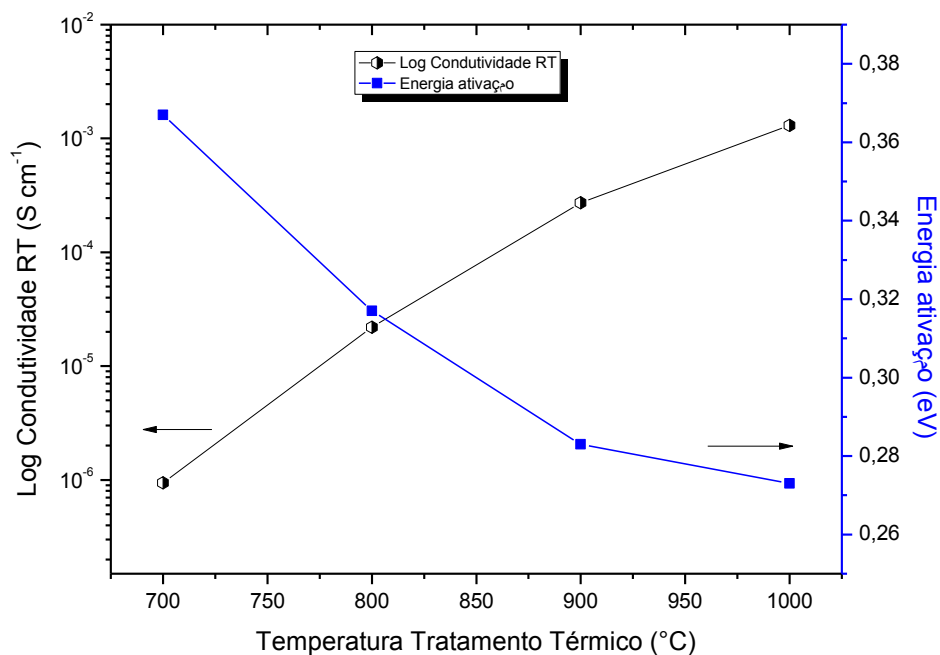


Figura 4.17 Condutividade total à temperatura ambiente e energia de ativação em função da temperatura de tratamento térmico em vitrocerâmicas de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ .

Na figura 4.17 pode ser visto que o menor valor da energia de ativação, ~0,27 eV, de fato corresponde à maior condutividade,  $\sim 1,3 \times 10^{-3}$  S/cm, e foi obtido para a amostra tratada termicamente em 1000 °C durante 20 minutos. A alta condutividade e baixa energia de ativação desta amostra poderiam ser atribuídas à ótima cristalização da fase condutora, ao maior tamanho de grão e à maior homogeneidade de tamanho dos grãos e por encontrarem-se as fases isolantes concentradas em pontos triplos. A elevada cristalização faz com que os caminhos de condução estejam mais alinhados [64]. A menor quantidade de contornos de grão diminui a área interfacial (figura 4.9) facilitando a migração dos íons lítio.

Tabela 4.5 Condutividade à temperatura ambiente, energia de ativação e fator pré-exponencial do grão, do contorno de grão e total de vitrocerâmicas de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$  obtidas com tratamento térmico simples. Para comparação, apresentamos também a condutividade do vidro precursor, sem tratamento.

Tratamento térmico (°C)	$\sigma_{g25^\circ\text{C}}$	$\sigma_{gb25^\circ\text{C}}$	$\sigma_{T25^\circ\text{C}}$	$E_{ag} \pm 0,02$	$E_{agb} \pm 0,01$	$E_{aT} \pm 0,01$	$\text{Log } \sigma_{0g} \pm 0,5$	$\text{Log } \sigma_{0gb} \pm 0,2$	$\text{Log } \sigma_{0T} \pm 0,1$
	(S/cm)			(eV)			(SK/cm)		
Vidro sem TT	-	-	1,1E-9	-	-	0,64	-	-	1,8
700/20min	-	-	9,6E-7	-	-	0,37	-	-	0,2
800/20min	-	-	2,2E-5	-	-	0,32	-	-	0,7
900/20min	2,2E-3	3,0E-4	2,7E-4	0,30	0,28	0,29	2,5	1,3	1,3
1000/20min	4,7E-3	1,8E-3	1,3E-3	0,18	0,31	0,27	0,7	2,6	1,7

Para efeito de comparação, a condutividade do grão à temperatura ambiente, obtida por Fu [31], para uma amostra de composição muito próxima (lembramos que Fu não trabalhou com composições estequiométricas), mas obtida com tratamento térmico em 950 °C durante 12 h, foi de  $\sim 1,3 \times 10^{-3}$  S/cm, igual à condutividade obtida neste trabalho para a amostra tratada a 1000 °C durante 20 minutos. De acordo com Aono et al [40], a resistividade do contorno é quem domina o processo, portanto a condutividade total está limitada por efeitos de bloqueio nos contornos de grão, pois, sendo o contorno de grão uma região “desorganizada” de um ponto de vista cristalográfico, a estrutura em túneis NASICON, é, então, destruída, o que diminui a condutividade elétrica total. Pode ser visto também que a condutividade do grão, das amostras tratadas em 900 e 1000 °C, quase não varia. Outro fator digno de observação é que o fator pré-exponencial é o mesmo para o vidro e para a amostra tratada a 1000 °C, indicando que os parâmetros microscópicos presentes na expressão de  $\sigma_0$  (equação 2.7) i.e., a frequência e a distancia de salto não se alteram após a cristalização. No entanto, a tabela 4.5 indica que  $\sigma_0$  é menor para as amostras tratadas a 700 e 800 °C.

Para caracterizar o efeito de bloqueio imposto pelos contornos de grão, foi calculado  $\beta$  (fator de bloqueio) segundo a equação 2.8.  $\beta$  é um parâmetro que mede a proporção de corrente iônica bloqueada nos contornos de grão. Os

resultados em função da temperatura de tratamento térmico encontram-se na tabela 4.6.

Tabela 4.6 Condutividade total à temperatura ambiente, fator de bloqueio e tamanho de grão para vitrocerâmicas de composição  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,9}$ .

<i>Amostra</i>	<i>Condutividade S/cm</i>	<i><math>\beta</math> (%)</i>	<i>Tamanho grão (nm)</i>
1000 °C/20 min	$1,3 \times 10^{-3}$	76,74	400
900 °C/20 min	$2,7 \times 10^{-4}$	89,07	180

Como era esperado, a condutividade total diminuiu com o incremento do fator de bloqueio, pois mais corrente é bloqueada pelos contornos de grão diminuindo a condutividade total.

Para melhor analisar o efeito deste parâmetro sobre a condutividade total, foi construída a figura 4.18 mostrada seguir.

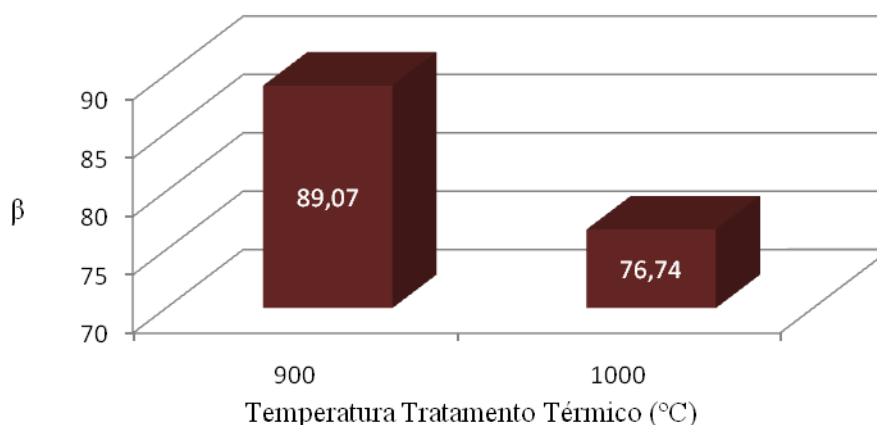


Figura 4.18 Fator de bloqueio em função da temperatura de tratamento térmico durante 20 minutos no sistema  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,9}$ .

Foi encontrado que os valores de  $\beta$  são, em geral, altos. No entanto, comparando o valor de  $\beta$  da amostra tratada em 1000 °C durante 20 minutos ( $\beta = 76,74\%$ ), com o valor encontrado por Cretin [66] ( $\beta = 94,00\%$ ), é um valor baixo, o que justifica a elevada condutividade total obtida para a amostra do presente trabalho ( $10^{-3}$  S/cm).

A seguir são apresentados alguns gráficos que permitem entender um pouco mais e visualizar um pouco melhor a relação entre a microestrutura das vitrocerâmicas e a sua condutividade elétrica. A figura 4.19 mostra a condutividade total como função do tamanho do grão e como função da área interfacial.

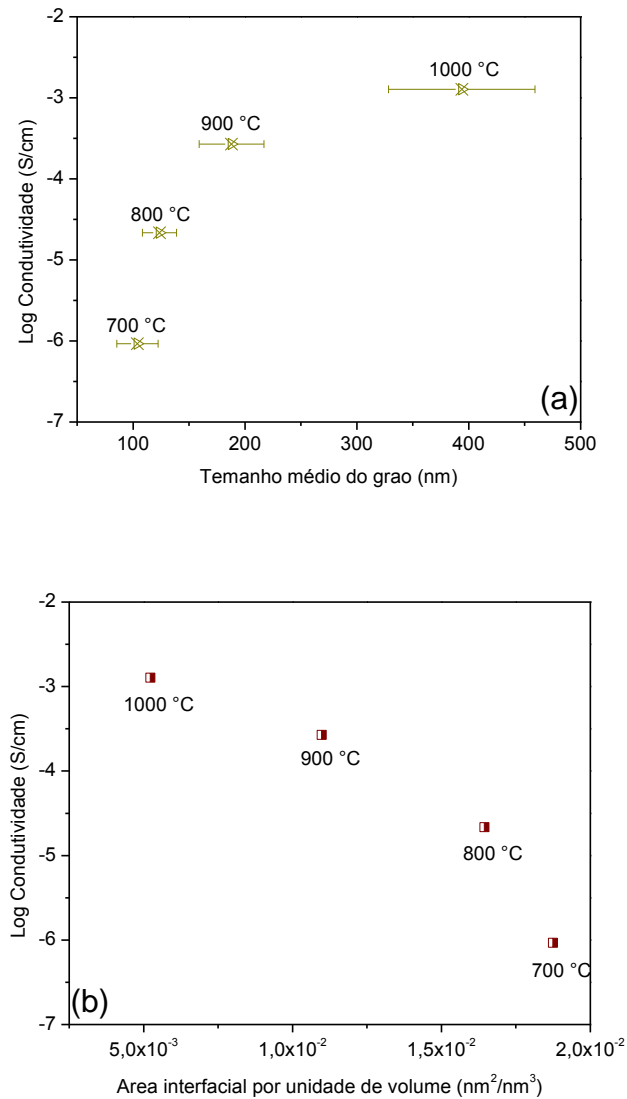


Figura 4.19 Dependência da condutividade elétrica total à temperatura ambiente em função de (a) tamanho médio de grão e (b) área interfacial por unidade de volume.

Na figura 4.19 (a) pode-se ver que a condutividade aumentou junto com o aumento do tamanho médio do grão o que por sua vez leva a uma diminuição da área interfacial, figura 4.19 (b). Levando em conta aspectos tratados até aqui, poderíamos dizer que à medida que foi aumentada a temperatura de tratamento térmico, aumentou o tamanho do grão o que levou a diminuir a área interfacial, o que significa que os portadores de carga têm de atravessar menor quantidade de contornos de grão. A ausência de grãos pequenos em volta de grãos maiores na amostra tratada a 1000 °C faz com que esta tenha menor área interfacial e elevada condutividade elétrica. Comparando estes resultados com a literatura, a condutividade iônica destas vitrocerâmicas aumentou com o crescimento do grão, contrário ao comportamento reportado por Xu et al [45] em amostras da mesma composição obtidas mediante sinterização de pós, no qual a condutividade diminuiu com o crescimento do grão. No entanto o mesmo autor em trabalho similar [67], em amostras de igual composição obtidas via Sol-gel, mostraram o aumento da condutividade com o aumento do tamanho do grão, o que sugere que o método de obtenção destes materiais, pode ter influencia na natureza do contorno de grão.

A tabela 4.7 apresenta o fator de bloqueio, a área interfacial e o tamanho de grão para amostras obtidas com tratamentos térmicos simples.

Tabela 4.7 Área interfacial, tamanho de grão e fator de bloqueio em função da área interfacial de amostras de  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,9}$  tratadas em 900 e 1000 °C durante 20 minutos.

<i>Amostra</i>	<i>Área interfacial (nm<sup>2</sup>/nm<sup>3</sup>)</i>	<i>Tamanho grão (nm)</i>	<i>β (%)</i>
1000 °C/20 min	0,00523	400	76,74
900 °C/20 min	0,01098	180	89,07

A tabela 4.7 mostra que o fator de bloqueio  $\beta$  diminui quando a área interfacial  $S_v$  diminui. Quando a temperatura de tratamento térmico é aumentada há um incremento no tamanho médio do grão (figura 4.8), termodinamicamente explicado como sendo o mecanismo pelo qual a energia livre superficial é diminuída. O crescimento do grão traz consigo a diminuição

da área interfacial, ou seja, minimiza-se o efeito bloqueante dos contornos de grão, e o fator de bloqueio diminui, aumentando, portanto, a condutividade elétrica. Ou dito de outra maneira, a área de contato entre grãos aumenta o que leva a uma diminuição da impedância intergranular [66].

#### **4.6.2 Vitrocerâmicas Obtidas por Tratamentos Térmicos Duplos**

Assim como nas vitrocerâmicas obtidas por tratamentos térmicos simples, nestas amostras somente um semicírculo na faixa de freqüências intermediárias, foi observado. Foi também observada uma reta, em freqüências menores, que representa a interação eletrodo-eletrólito.



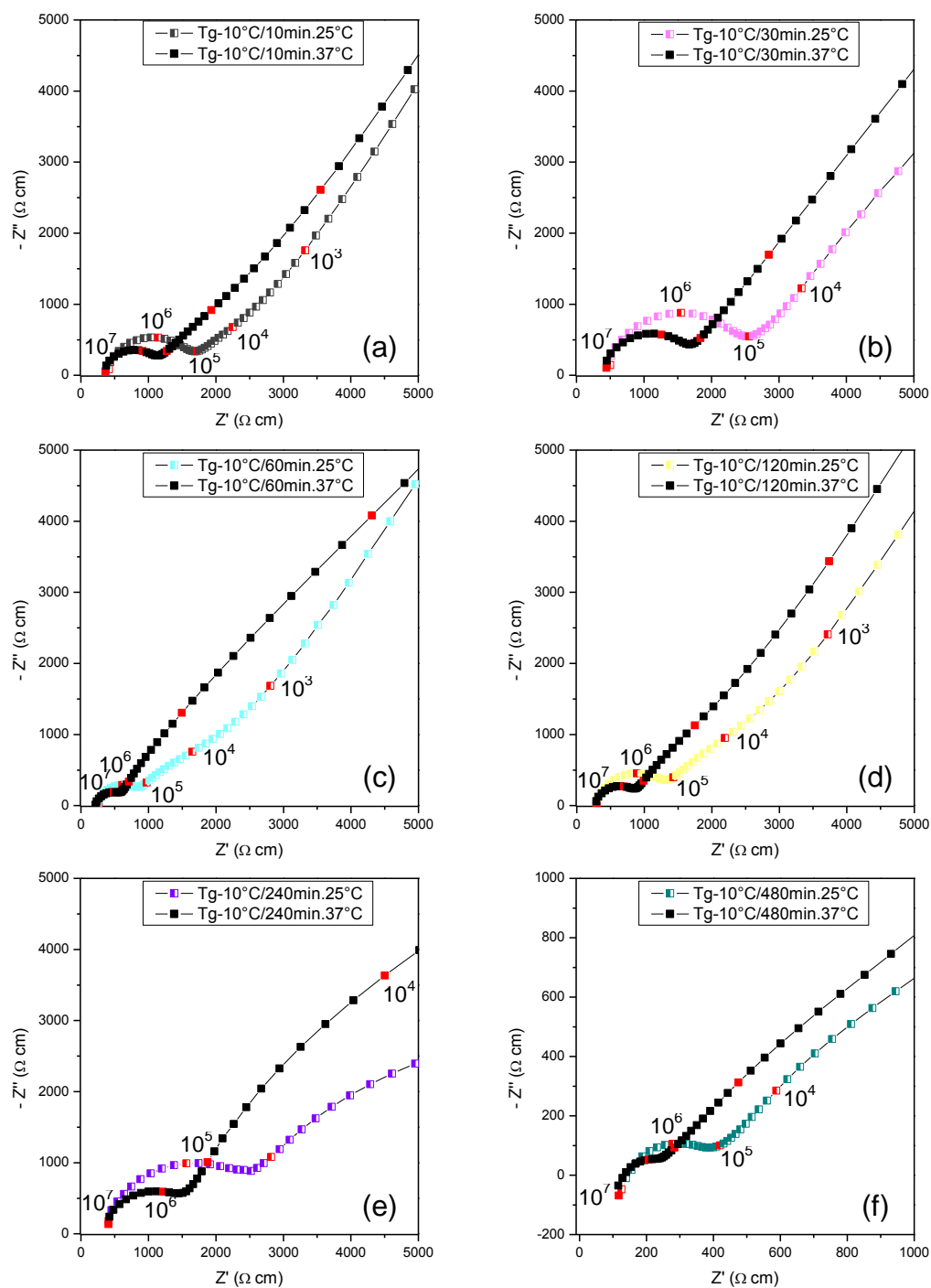


Figura 4.20 Espectros de impedância complexa obtidos nas temperaturas de 25 e 37 °C para vitrocerâmicas LATP com tratamento térmico de nucleação em  $T_g - 10$  °C, durante a) 10, b) 30, c) 60, d) 120, e) 240 e f) 480 minutos, e tratamento térmico de crescimento em 900 °C durante 20 minutos.

Embora na figura 4.20, a intersecção a altas frequências, do semicírculo com o eixo dos reais esteja deslocada da origem, o ponto em que ocorre esta intersecção praticamente não varia com a temperatura. Assim, quando este ponto é tomado como sendo a resistência do grão, o gráfico de Arrhenius revela uma energia de ativação muito baixa, da ordem de centésimos de eV (por ex., 0.03 eV). Este valor não é compatível com nenhum dado conhecido de literatura. Por esse motivo, consideramos que não foi possível separar as resistências do grão e contorno de grão sendo estudada somente a condutividade total destas amostras. O motivo para este comportamento (uma resistência, a altas frequências, que não varia com a temperatura) ainda é desconhecido. Seriam necessárias medidas a mais baixas temperaturas (abaixo da ambiente) para confirmar ou não este comportamento. Vale ressaltar também que a figura 4.20 (f) mostra, em altas frequências, um comportamento indutivo.

Pelo dito anteriormente, para estas amostras somente são apresentados os gráficos de Arrhenius correspondentes à contribuição total, figura 4.21. Mediante regressão linear dos pontos experimentais foram obtidos o fator pré-exponencial da expressão de Arrhenius, a energia de ativação e a condutividade à temperatura ambiente.

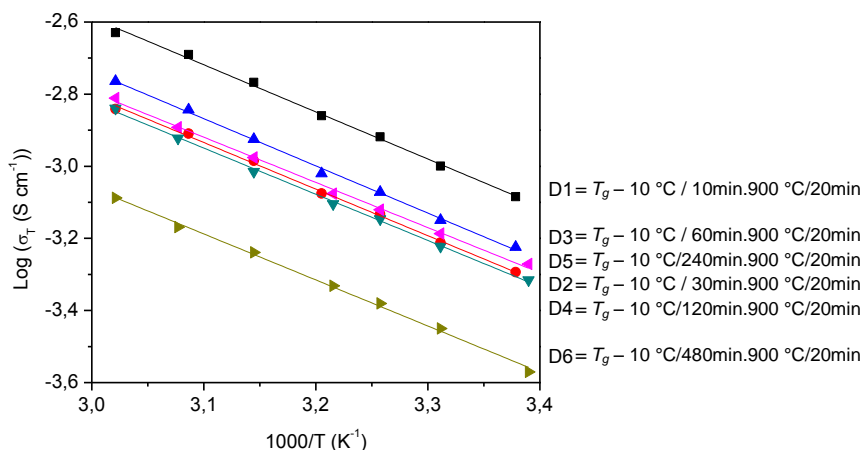


Figura 4.21 Dependência da condutividade total com a temperatura para vitrocerâmicas do sistema  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$  com tratamento térmico de nucleação  $T_g - 10\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10, 30, 60, 120, 240 e 480 minutos e tratamento térmico de crescimento em  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 minutos.

A figura 4.21 mostrou, de modo geral, uma diminuição da condutividade com o aumento do tempo de nucleação. Este comportamento era esperado, pois quanto maior o tempo de nucleação mais núcleos são gerados e menos espaço terão para crescer, conseqüentemente, o tamanho do grão será menor aumentando a área superficial por unidade de volume (mais contornos de grão). Dados como condutividade à temperatura ambiente, energia de ativação e fator pré-exponencial estão reunidos na tabela 4.8.

Tabela 4.8 Condutividade à temperatura ambiente, energia de ativação e fator pré-exponencial de vitrocerâmicas de composição  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,9}$  obtidas com tratamento térmico duplo. Para comparação, apresentam-se também os dados da amostra obtida por tratamento térmico simples a 900 °C/20 min.

<i>Tratamento térmico (°C)</i>	$\sigma_{T_{25^\circ\text{C}}} \text{ (S/cm)}$	$E_{a_T} \pm 0,01 \text{ (eV)}$	$\text{Log } \sigma_{0T} \pm 0,1 \text{ (SK/cm)}$
Simple: 900/20min	2,7E-4	0,29	1,3
N/10min.900/20min	8,8E-4	0,26	1,3
N/30min.900/20min	5,5E-4	0,26	1,1
N/60min.900/20min	6,2E-4	0,26	1,2
N/120min.900/20min	5,3E-4	0,25	1,0
N/240min.900/20min	5,8E-4	0,25	1,0
N/480min.900/20min	3,1E-4	0,25	0,8

$$N = T_g - 10 \text{ }^\circ\text{C} = 606 \text{ }^\circ\text{C}$$

A partir da figura 4.21 e da tabela 4.8 pode ser visto que a condutividade total à temperatura ambiente tende a diminuir com o aumento do tempo de nucleação. A condutividade total foi da ordem de  $10^{-4}$  S/cm e a energia de ativação de ~0,25 eV. Nota-se que, já que a energia de ativação mantém-se igual dentro do erro experimental, a diminuição da condutividade a temperatura ambiente deve-se principalmente à diminuição do termo pré-exponencial.

A continuação é mostrado o gráfico da condutividade total à temperatura ambiente e da energia de ativação total, em função do tempo de nucleação.

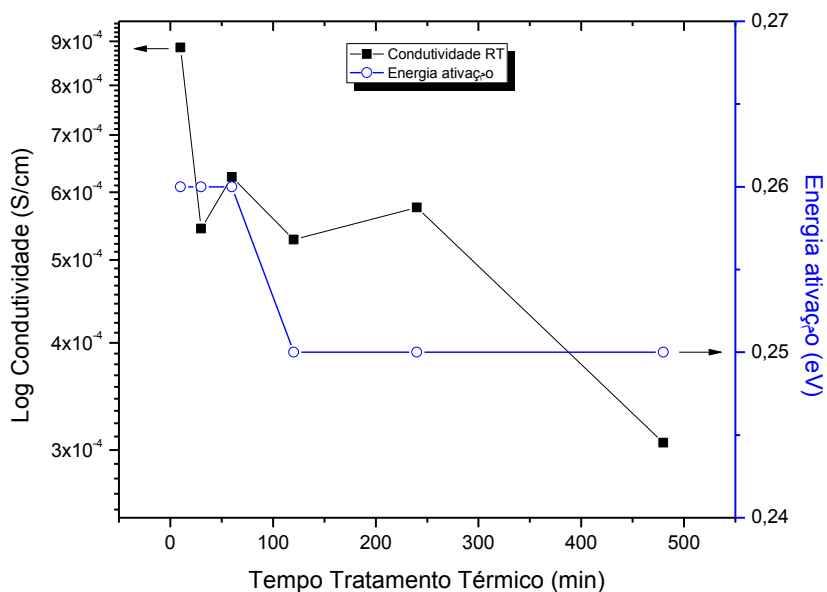


Figura 4.22 Condutividade total à temperatura ambiente e energia de ativação como função do tempo de tratamento térmico em amostras de composição  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,9}$ .

Na figura 4.22 pode ser visto, de modo geral, uma diminuição da condutividade total com o aumento de tempo de nucleação. No entanto, a variação de condutividade não é tão acentuada quanto à observada nas amostras com tratamento térmico simples. Esse fato é condizente com a menor variação no tamanho médio de grão observado nas amostras com tratamento térmico duplo.

Não obstante, a área interfacial também tem um efeito sobre a condutividade como mostrado na figura 4.23.

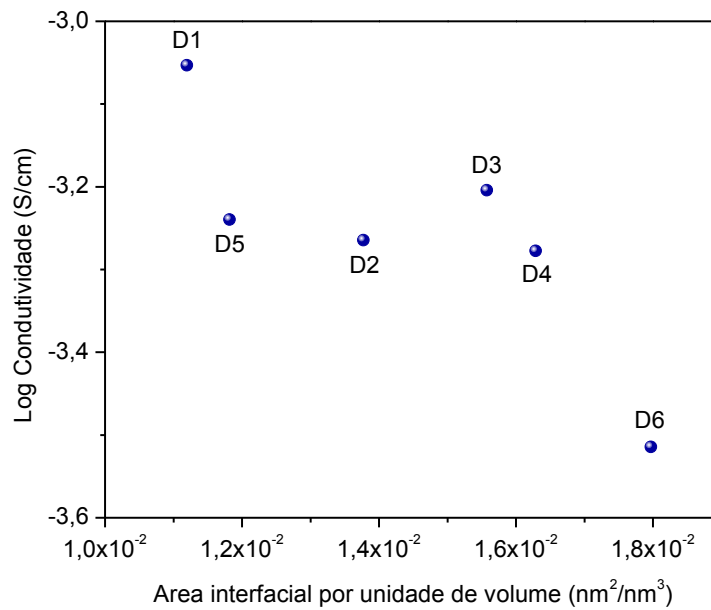


Figura 4.23 Condutividade total à temperatura ambiente como função da área interfacial por unidade de volume para amostras de composição  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,9}$ , obtidas com tratamentos térmicos duplos.

De fato a figura 4.23 mostra o efeito da área interfacial sobre a condutividade. Menor área interfacial, ou seja, grãos maiores, leva à obtenção de condutividades maiores, pois o efeito de bloqueio é menor.

Por último, na figura 4.24, é mostrada a influencia do tamanho médio de grão na condutividade destas vitrocerâmicas.

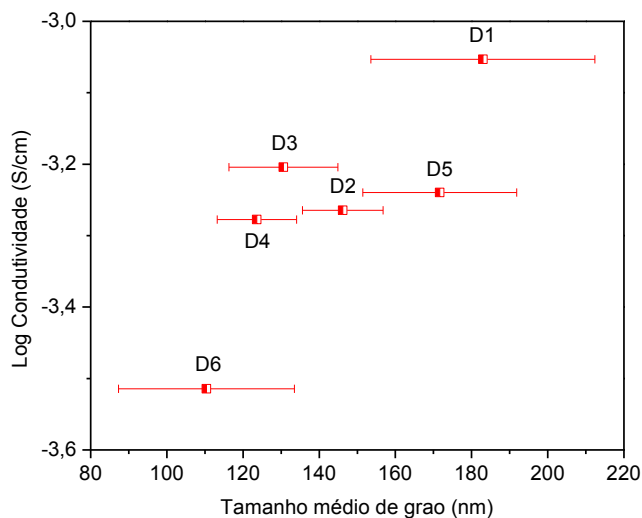


Figura 4.24 Condutividade total à temperatura ambiente como função do tamanho médio de grão para amostras de composição  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,9}$ , obtidas com tratamentos térmicos duplos.

A figura 4.24 corrobora o comportamento mostrado na figura 4.23. Com o aumento do tamanho médio de grão, a área interfacial diminui e a condutividade total aumenta.

É importante salientar que apesar dos menores tamanhos de grão, os valores de condutividade total das amostras obtidas por tratamento térmico duplo é sempre maior que o valor da condutividade total da amostra com tratamento térmico simples obtida na mesma temperatura de crescimento (900 °C), o que indica que o tratamento térmico de nucleação tem uma influência positiva na condutividade elétrica. De fato, os difratogramas de raios X das amostras com tratamento térmico duplo mostram picos melhor definidos do que aqueles com tratamento térmico simples, confirmando que a cristalinidade da amostra também influencia a condutividade elétrica total.

Por último é mostrada a figura 4.25 que reúne em (a): os resultados de condutividade elétrica total em função da área interfacial para os dois tipos de tratamentos térmicos empregados neste trabalho e em (b): a superposição dos difratogramas de amostras obtidas por tratamentos térmicos simples e duplos na mesma temperatura de crescimento (900 °C/20 min).

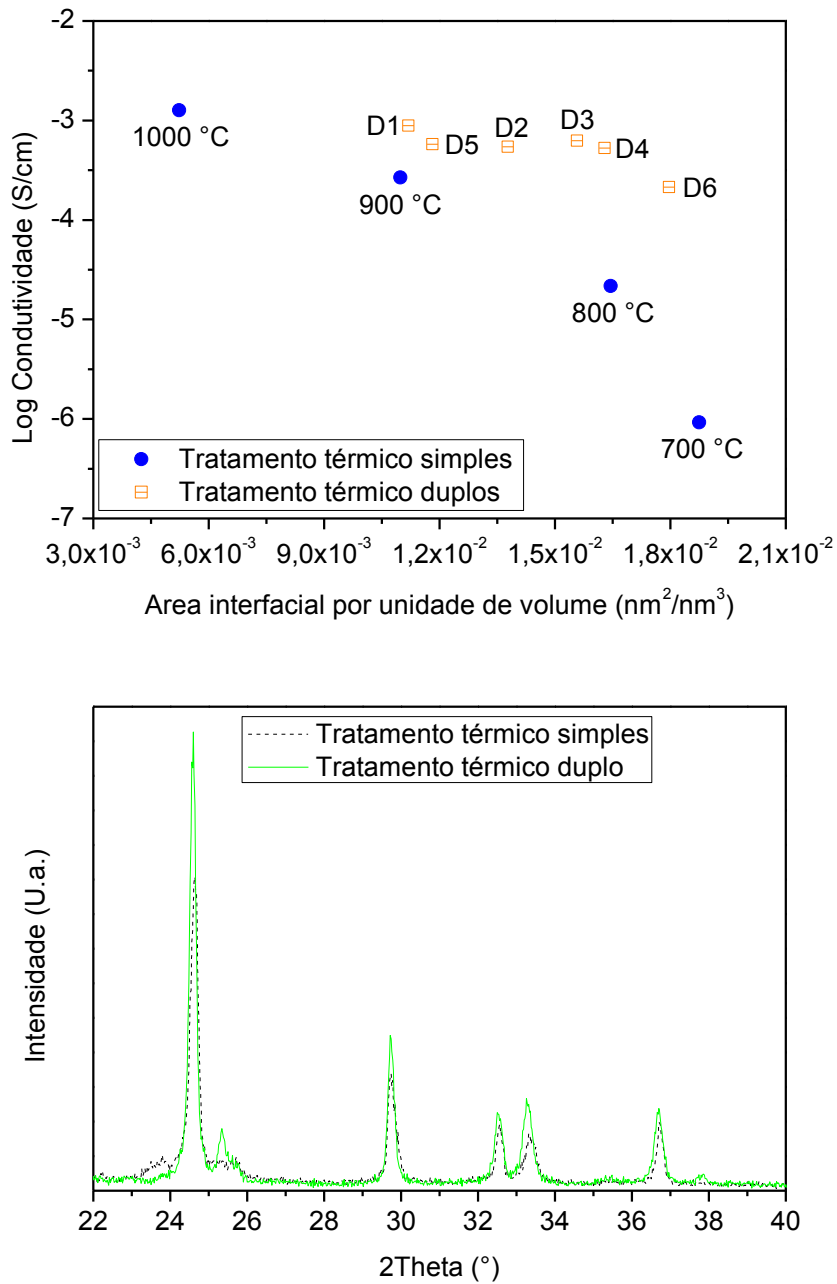


Figura 4.25 (a) Condutividade elétrica total à temperatura ambiente em função da área interfacial e (b) difratogramas de DRX para os dois tipos de tratamentos térmicos empregados para a obtenção de vitrocerâmicas de composição  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_{2.9}$ . Tratado térmico simples a 800 °C/20 min e tratamento térmico duplo  $T_g - 10$  °C/60 min + 900 °C/20 min.



A figura 4.25 (a) mostra uma grande influencia da área interfacial sobre a condutividade elétrica total das amostras obtidas por tratamento térmico simples. No entanto, essa influência é menos acentuada nas amostras obtidas por tratamento térmico duplo. Vale ressaltar que os difratogramas das amostras obtidas por tratamento térmico duplo (figura 4.6) mostram picos de difração mais intensos do que aqueles das amostras obtidas por tratamento simples a 700 e 800 °C (figura 4.4), indicando uma maior cristalinidade das amostras favorecendo a condutividade iônica. De fato, a intensidade dos picos de difração para a amostra D3 obtida por tratamento térmico duplo ( $T_g - 10$  °C/60 min + 900 °C/20 min) é maior do que a intensidade dos picos da amostra obtida por tratamentos térmicos simples em 800 °C/20 min, como indicado na figura 4.25 (b). Assim, a condutividade iônica de materiais com estrutura NASICON depende tanto da área interfacial, característica da microestrutura, quanto da cristalinidade da fase.



## 5 CONCLUSÕES

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

Foi obtido o vidro de composição  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,9}$ . Vitrocerâmicas da mesma composição, com diferentes microestruturas, foram obtidas utilizando tratamentos térmicos simples, em temperaturas acima da temperatura de cristalização, e duplos, com um primeiro tratamento abaixo da temperatura de transição vítrea seguido de um segundo tratamento acima de  $T_x$ . Os resultados de DSC mostraram que a composição apresenta baixa estabilidade térmica frente à cristalização ( $T_x - T_g = 47$  K) e certa dificuldade para formar vidro, porém indicaram que nucleia homoganeamente no volume,  $T_{gr} \leq 0,6$ .

A partir dos tratamentos térmicos realizados, simples e duplos, foi obtida a fase procurada tipo *NASICON*. Os difratogramas de raios X das amostras obtidas por tratamentos térmicos simples evidenciaram que a cristalinidade aumenta conforme a temperatura de tratamento térmico aumenta. Os difratogramas das amostras obtidas por tratamentos térmicos duplos mostraram que a cristalinidade não varia, mas quando comparados com os tratamentos térmicos simples, estes apresentaram maior cristalinidade.

O processamento digital das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrou que, no caso dos tratamentos térmicos simples, o tamanho médio dos grãos aumenta com a temperatura de tratamento térmico, conseqüentemente há uma diminuição na área interfacial por unidade de volume. No caso dos tratamentos térmicos duplos observou-se uma diminuição do tamanho médio do grão com o tempo de nucleação e um aumento da área interfacial. O tamanho médio de grão variou mais nas amostras obtidas por tratamentos térmicos simples do que com tratamentos térmicos duplos. Também foi observado que com o aumento da temperatura de tratamento térmico e com o aumento do tempo de nucleação a microestrutura tornou-se mais homogênea.

A análise por BSE das amostras obtidas por tratamentos térmicos simples revelou, visual e semiquantitativamente, a presença de uma fase NASICON mais rica em titânio em todas as amostras, vistas como regiões mais claras que a matriz. Esta fase vai ficando mais próxima à fase  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,6}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,9}$  com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Nas amostras obtidas com tratamentos térmicos duplos não foram percebidas diferenças composicionais, dentro das limitações da técnica de EDS, entre a matriz e a fase mais clara.

As medidas de espectroscopia de impedância mostraram a presença de um semicírculo só, sendo atribuído à resistência total da amostra. Os gráficos de *Arrhenius* permitiram obter a condutividade à temperatura ambiente, a energia de ativação e o fator pré-exponencial. Foi evidente o aumento da condutividade em função da temperatura de tratamento térmico nas amostras obtidas com tratamentos térmicos simples lembrando que a área interfacial diminui notavelmente e que a cristalinidade aumenta. Os gráficos das amostras obtidas por tratamentos térmicos duplos mostraram, em geral, uma diminuição fraca da condutividade em função do tempo de nucleação, no entanto, este tipo de tratamento favoreceu a condutividade, pois em todos os casos a condutividade destas amostras foi maior ( $3,1 \times 10^{-4}$  -  $8,8 \times 10^{-4}$  S/cm) do que a condutividade das amostras obtidas com tratamentos térmicos simples ( $2,7 \times 10^{-4}$  S/cm) na mesma temperatura de crescimento dos cristais (900 °C). A obtenção de uma microestrutura mais homogênea, com grãos grandes, de modo que a área interfacial diminua, parecem ser condições adequadas para a obtenção de uma vitrocerâmica com alta condutividade iônica,  $10^{-3}$  S/cm. Finalmente, foi visto que tratamentos térmicos a partir de 700 °C levaram à formação da fase procurada tipo NASICON, porém esta temperatura não basta para obter uma condutividade iônica elevada. É preciso temperaturas maiores de modo que a microestrutura possa se desenvolver melhor, gerando provavelmente canais mais alinhados, aumento do tamanho de grão e diminuição da área interfacial, conseqüentemente, a condutividade elétrica depende tanto da área interfacial por unidade de volume, característica da microestrutura, quanto da cristalinidade da fase NASICON.

## **6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

Estudar a microestrutura com microscopia eletrônica de transmissão, para verificar se há ou não presença de fase vítrea residual.

Medir a condutividade elétrica em temperaturas abaixo da ambiente para separar as contribuições do grão e contorno de grão à condutividade total.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TARASCON, J.M. et al. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, v. 414, p. 359-367, 2001.
- [2] AONO, H. et al. High Li<sup>+</sup> conducting ceramics. **Acc. Chem. Res.**, v. 27, p. 265-270, 1994.
- [3] WEST, A.R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [4] RAO, C.N.R. et al. **New directions in solid state chemistry**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.
- [5] WEST, A.R. **Basic solid state chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 1997.
- [6] SMART, L. et al. **Solid state chemistry: an introduction**. Londres: Chapman & Hall, 1993.
- [7] JULIEN, C. et al. **Solid state batteries: materials design and optimization**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [8] NAZRI, G.A. et al. **Lithium batteries, science and technology**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [9] TULLER, H.L. et al. Fast ion transport in oxide glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 40, p. 93-118, 1980.
- [10] HONG, H. Crystal structure and ionic conductivity of Li<sub>14</sub>Zn(GeO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> and other new Li<sup>+</sup> superionic conductors. **Mat. Res. Bull.**, v. 13, p. 117-124, 1978.
- [11] RODGER, A.R. et al. Li<sup>+</sup> ion conducting  $\gamma$  solid solutions in the systems Li<sub>4</sub>XO<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>YO<sub>4</sub>: X=Si, Ge, Ti; Y=P, As, V; Li<sub>4</sub>XO<sub>4</sub>-LiZO<sub>2</sub>: Z=Al, Ga, Cr and Li<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>CaGeO<sub>4</sub>. **Solid State Ionics**, v. 15, p. 185-198, 1985.
- [12] AONO, H. et al. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate. **J. Electrochem. Soc.**, v. 137, p. 1023-1027, 1990.
- [13] ITOH, M.Y. et al. High lithium ion conductivity in the perovskite-type compounds. **Solid State Ionics**, v. 70-71, p. 203-207, 1994.

- [14] RABENAU, A. Lithium nitride and related materials case study of the use of modern solid state research techniques. **Solid State Ionics**, v. 6, p. 277-293, 1982.
- [15] KENNEDY, J.H. et al. Improved stability for the  $\text{SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S-LiI}$  glass system. **Solid State Ionics**, v. 28-30, p. 726-728, 1988.
- [16] HIRAI, K. et al. Thermal and electrical properties of rapidly quenched glasses in the systems  $\text{Li}_2\text{S---SiS}_2\text{---Li}_x\text{MO}_y$  ( $\text{Li}_x\text{MO}_y = \text{Li}_4\text{SiO}_4, \text{Li}_2\text{SO}_4$ ). **Solid State Ionics**, v. 78, p. 269-273, 1995.
- [17] KANNO, R. et al. Lithium ionic conductor thio-LISICON: the  $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$  System. **J. Electrochem. Soc.**, v. 148, p. A742-A746, 2001.
- [18] MINAMI, T. Development of new glasses in the solid state ionics field. **Bull. Inst. Chem. Res.**, v. 72, p. 305-317, 1994.
- [19] TATSUMISAGO, M. et al. **Solid state ionics for batteries**. Tokyo: Springer-Verlag, 2005.
- [20] BIRKE, P. et al. A first approach to a monolithic all solid state inorganic lithium battery. **Solid State Ionics**, v. 118, p. 149-157, 1999.
- [21] AONO, H. et al. The electrical properties of ceramic electrolytes for  $\text{LiM}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3 + y\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{M}=\text{Ge, Sn, Hf}$  and  $\text{Zr}$  systems. **J. Electrochem. Soc.**, v. 140, p. 1827-1833, 1993.
- [22] BOHNKE, O. et al. Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate. **Solid State Ionics**, v. 91, p. 21-31, 1996.
- [23] FU, J. Fast  $\text{Li}^+$  ion conducting glass-ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ . **Solid State Ionics**, v. 104, p. 191-194, 1997.
- [24] XU, X. et al. High lithium conductivity in  $\text{Li}_{1.3}\text{Cr}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  glass-ceramics. **Mat. Lett.**, v. 58, p. 3428-3431, 2004.
- [25] SOUQUET, J.L. et al. Thin film lithium batteries. **Solid State Ionics**, v. 148, p. 375-379, 2002.
- [26] HAGMAN, L. et al. The crystal structure of  $\text{NaM}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{MS}^{\text{IV}} = \text{Ge, Ti, Zr}$ . **Acta Chem. Scandinavica**, v. 22, p. 1822-1832, 1968.
- [27] BRUCE, P.G. **Solid state electrochemistry**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.



- [28] MALDONADO-MANSO, P. et al. High lithium ionic conductivity in the  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$  NASICON series. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 1879-1885, 2003.
- [29] MOUAHID, F.E. et al. Na–Li exchange of  $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0.6 \leq x \leq 0.9$ ) NASICON series: a Rietveld and impedance study. **J. Mater. Chem.**, v. 11, p. 3258-3263, 2001.
- [30] HLAVAC, J. **The technology of glass and ceramics**: an introduction. Amsterdam: Elsevier, 1983.
- [31] FU, J. Superionic conductivity of glass-ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ . **Solid State Ionics**, v. 96, p. 195-200, 1997.
- [32] FU, J. Fast  $\text{Li}^+$  ion conduction in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  glass-ceramics. **Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 1901-1903, 1997.
- [33] CHOWDARI, B.V.R. et al. XPS and ionic conductivity studies on  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{TiO}_2 \text{ or } \text{GeO}_2)-\text{P}_2\text{O}_5$  glass-ceramics. **Solid State Ionics**, v. 136-137, p. 1067-1075, 2000.
- [34] FU, J. Fast  $\text{Li}^+$  ion conducting glass-ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ . **Solid State Ionics**, v. 104, p. 191-194, 1997.
- [35] CONTROL SERVICE UNINDO PESSOAS. Disponível em: <<http://www.controlservice.com.br/>>. Acesso em: 12/02/2008.
- [36] GREEN BATTERIES RESPONSIBLE RENEWABLE ENERGY. Disponível em: <<http://www.greenbatteries.com/>>. Acesso em: 12/02/2008.
- [37] ALPEN, U.V. et al. Ionic conductivity in  $\text{Li}_3\text{N}$  single crystals. **Appl. Phys. Lett.**, v. 30, p. 621-623, 1977.
- [38] FU, J. Fast  $\text{Li}^+$  ion conduction in  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ Ga}_2\text{O}_3)-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  glass-ceramics. **J. Mater. Sci.**, v. 33, p. 1549-1553, 1998.
- [39] THOKCHOM, J. et al. Ionically conducting composite membranes from the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  glass-ceramic. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 90, p. 462-466, 2007.
- [40] AONO, H. et al. Electrical properties and sinterability for lithium germanium phosphate  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}$ , and In systems. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 65, p. 2200-2204, 1992.

- [41] AONO, H. et al. Ionic conductivity of the lithium titanium phosphate ( $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , M = Al, Sc, Y, and La) systems. **J. Electrochem. Soc.**, v. 136, p. 590-591, 1989.
- [42] CRETIN, M. et al. Study of  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  for  $\text{Li}^+$  potentiometric sensors. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 15, p. 1149-1156, 1995.
- [43] ABRAHAMS, I. et al. Lithium ion conductivity and thermal behaviour of glasses and crystallised glasses in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ . **Solid State Ionics**, v. 134, p. 249-257, 2000.
- [44] BEST, A.S. et al. Stoichiometric changes in lithium conducting materials based on  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ : impedance, X-ray and NMR studies. **Solid State Ionics**, v. 136-137, p. 339-344, 2000.
- [45] XU, X. et al. High lithium ion conductivity glass-ceramics in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  from nanoscaled glassy powders by mechanical milling. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 2611-2615, 2006.
- [46] THOKCHOM, J. et al. Microstructural effects on the superionic conductivity of a lithiated glass-ceramic. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 727-732, 2006.
- [47] BADWAL, S.P.S. et al. Effect of micro- and nano-structures on the properties of ionic conductors. **Solid State Ionics**, v. 70-71, p. 83-95, 1994.
- [48] VERKERK, M.J. et al. Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity  $\text{ZrO}_2\text{---Y}_2\text{O}_3$  ceramics. **Solid State Ionics**, v. 6, p. 159-170, 1982.
- [49] MACDONALD, J.R. et al. **Impedance spectroscopy**. New Jersey: Jhon Interscience, 2005.
- [50] KOSOVA, N.V. et al. Lithium titanium phosphate as cathode, anode and electrolyte for lithium rechargeable batteries. **Chem. Sust. Develop.**, v. 13, p. 253-260, 2005.
- [51] HRÜBY, A. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA. **Czech. J. Phys.**, v. B22, p. 1187-1193, 1972.
- [52] NASCIMENTO, M.L.F. et al. Can glass stability parameters infer glass forming ability?. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 351, p. 3296-3308, 2005.
- [53] DEHOFF, R.T. **Quantitative microscopy**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968.

- [54] LEO, C.J. et al. Effect of MgO addition on the ionic conductivity of  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  ceramics. **Solid State Ionics**, v. 159, p. 357-367, 2003.
- [55] XU, X. et al. Lithium ion conductive glass ceramics in the system  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0-1.0$ ). **Solid State Ionics**, v. 171, p. 207-213, 2004.
- [56] NAVARRO, J.F. **El vidrio**. Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas, Sociedad española de cerámica y vidrio, 2003.
- [57] RAY, C.S. et al. Effect of melting temperature and time on iron valence and crystallization of iron phosphate glasses. **J.Non-Cryst. Solids**, v. 249, p. 1-16, 1999.
- [58] FERREIRA, E.B. et al. Glass and glass-ceramic from basic oxygen furnace (BOF) slag. **Glass Sci. Technol.** v. 72, p. 75-86, 2002.
- [59] FOKIN, V.M. **Cinética de nucleação e cristalização**. 2009 Comunicação oral.
- [60] LEO, C.J. et al. Lithium conducting glass ceramic with Nasicon structure. **Mat. Res. Bull.**, v. 37, p. 1419-1430, 2002.
- [61] PINTO, H. et al. Surface and bulk residual stresses in  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass-ceramics. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 353, p. 2307-2317, 2007.
- [62] LI, S.C. et al. Phase relationships and electrical conductivity of  $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$  systems. **Solid State Ionics**, v. 28-30, p. 1265-1270, 1988.
- [63] MOREIRA, A. et al. **Introdução à microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. São Carlos: LCE-DEMa-UFSCar, 2005.
- [64] AONO, H. et al. Electrical property and sinterability of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  mixed with lithium salt ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$  or  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ). **Solid State Ionics**, v. 47, p. 257-264, 1991.
- [65] THOKCHOM, J. et al. Composite effect in superionically conducting lithium aluminium germanium phosphate based glass-ceramic. **J. Power Sources**, v. 185, p. 480-485, 2008.
- [66] CRETIN, M. et al. Comparative study of lithium ion conductors in the system  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{A}_{2-x}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$  with  $\text{A}^{\text{IV}}=\text{Ti}$  or  $\text{Ge}$  and  $0 \leq x \leq 0.7$  for use as  $\text{Li}^+$  sensitive membranes. **J. Euro. Ceram. Soc.**, v. 19, 2931-2940, 1999.

- [67] XU, X. et al. Preparation and electrical properties of NASICON-type structured  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  glass-ceramics by the citric acid-assisted sol-gel method. **Solid State Ionics**, v. 178, p. 29-34, 2007.

## ANEXO A

### Área superficial no espaço

Em um plano, assim como no volume, o número médio de interseções por unidade de comprimento da secante  $\overline{N}_L$  é expresso em  $\text{mm}^{-1}$ . Também, as dimensões da superfície específica no espaço  $S_V$  (em  $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ ) são equivalentes a  $\text{mm}^{-1}$ . Assim os coeficientes de proporcionalidade que relacionam  $\overline{N}_L$  com  $S_V$  devem ser quantidades não dimensionais.

A fórmula básica que relaciona o número de interseções de linhas secantes com um sistema de superfícies no espaço é a equação 2.3. Esta equação aplica-se para qualquer sistema de superfícies no espaço, sendo planas ou curvadas, contínuas ou interrompidas, isoladas ou conectadas. Em outras palavras, as superfícies no sistema podem ter formato ou localização. Há dois requerimentos essenciais, a saber, a amostra deve ser uniforme e a área interfacial da amostra deve ser representativa do sistema em estudo.

A equação 2.3 pode ser derivada de muitas formas. Esta é baseada na probabilidade ( $Pr$ ) geométrica expressa na seguinte equação:

$$Pr \text{ (linha de teste que intercepta um elemento de superfície)} = \left( \frac{dA(\theta, \phi)}{L^2} \right) \quad A1$$

Esta probabilidade pode ser interpretada como sendo a fração de um grande número de linhas de teste paralelas as quais interceptam um elemento de área superficial  $dS$ . Se o número de linhas de teste é  $N$ , o número de interseções formadas é  $N[dA(\theta, \phi)/L^2]$ . Dado que o comprimento total das linhas de teste é  $NL$ , o número de interseções por unidade de comprimento das linhas de teste é:

$$dN_L(\theta, \phi) = \frac{1}{NL} \left[ \frac{NdA(\theta, \phi)}{L^2} \right] = \frac{dA(\theta, \phi)}{L^3} \quad A2$$

A equação A2 dá o número de interseções que uma unidade de comprimento de linhas de teste podem fazer com um elemento de área de

superfície. O número de interseções feitas por uma secante de teste, aleatoriamente orientadas, estão relacionadas à área superficial total  $dS$ . Para as orientações relativas das linhas de teste e elementos de superfície mostrados na figura (A1), a projeção de  $dS$  está relacionada à magnitude de  $dS$  por:

$$dA(\theta, \phi) = dS |\cos \phi| \quad \text{A3}$$

Combinando este resultado com a equação A2, se obtém uma expressão para o valor médio do número de interseções formadas pela unidade de comprimento de uma secante de teste quando as linhas de teste estão uniformemente distribuídas em posição e orientação:

$$\overline{dN_L} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{ds}{L^3} |\cos \phi| \frac{\sin \phi d\theta d\phi}{4\pi} = \frac{1}{2} \frac{dS}{L^3} \quad \text{A4}$$

Dado que este resultado aplica a cada elemento de área de superfície na amostra da estrutura mostrada na figura A1, o número de interseções formados com toda a área de superfície na estrutura é a soma:

$$\overline{N_L} = \int_s \frac{1}{2} \frac{dS}{L^3} = \frac{1}{2} \frac{S}{L^3} \quad \text{A5}$$

O lado direito desta equação é a magnitude total de superfície por unidade de volume, ao qual tem sido dada a notação  $S_V$ . Assim,

$$S_V = 2\overline{N_L} \quad \text{2.3}$$

Esta fórmula é aplicável para qualquer sistema de superfícies no espaço, contando com que a condição de probabilidade da direção das secantes seja satisfeita. Se o sólido é macroscopicamente homogêneo, a quantidade  $S_V$  será uma “propriedade” da amostra em que terá o mesmo valor em uma grande região como também em varias regiões espalhadas. Se o sólido é também isotrópico, uma seção isolada será suficiente se esta é suficientemente extensa, mas, em geral tanto as direções aleatórias quanto as posições aleatórias das seções teriam que ser estabelecidas.

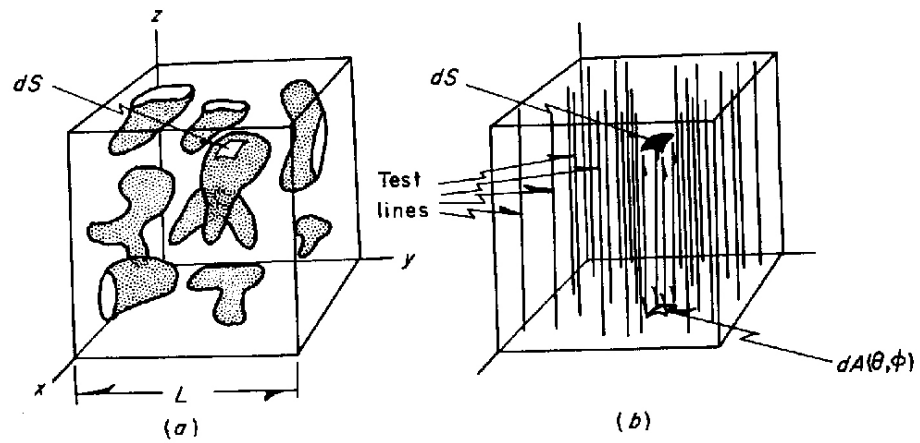


Figura A1 Estrutura tridimensional com um agregado de linhas de teste paralelas. Estas linhas de teste identificam a projeção dos elementos de superfície no volume.