

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Micael Rocha de Azevêdo

**$\text{Li}_3\text{NbO}_4$  - síntese, caracterização e aplicabilidade como eletrólito sólido  
para baterias recarregáveis**

São Luís

2022

Micael Rocha de Azevêdo

**$\text{Li}_3\text{NbO}_4$  - síntese, caracterização e aplicabilidade como eletrólito sólido  
para baterias recarregáveis**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal do Maranhão para a  
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Clenilton Costa dos Santos, Dr.

Coorientador: Prof. Rodolpho Mouta Monte Prado, Dr.

São Luís

2022

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Azevêdo, Micael Rocha de.

Li3NbO4 - síntese, caracterização e aplicabilidade como  
eletrólito sólido para baterias recarregáveis / Micael  
Rocha de Azevêdo. - 2022.  
114 f.

Coorientador(a): Rodolpho Mouta Monte Prado.

Orientador(a): Clenilton Costa dos Santos.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em  
Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís,  
2022.

1. Baterias de íon de lítio. 2. Eletrólito sólido. 3.  
Li3NbO4. I. Prado, Rodolpho Mouta Monte. II. Santos,  
Clenilton Costa dos. III. Título.

Micael Rocha de Azevêdo

**Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> - síntese, caracterização e aplicabilidade como eletrólito sólido  
para baterias recarregáveis**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal do Maranhão para a  
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Clenilton Costa dos Santos, Dr.

Coorientador: Prof. Rodolpho Mouta Monte Prado, Dr.

Trabalho aprovado. Brasil, 24 de março de 2022:

---

Prof. Auro Atsushi Tanaka, Dr.

Universidade Federal do Maranhão

---

Prof. João Victor Barbosa Moura, Dr.

Universidade Federal do Maranhão

---

Prof. Rodolpho Mouta Monte Prado, Dr.

Universidade Federal do Ceará

Coorientador

---

Prof. Clenilton Costa dos Santos, Dr.

Universidade Federal do Maranhão

Orientador

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Erivaldo e Joziene.  
Aos meus irmãos,  
Ériv Jhomic e Letícia Hellen.  
À minha namorada,  
Ana Carolina.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, que sempre me incentivaram e apoiaram tanto nas minhas escolhas acadêmicas quanto pessoais.

Ao meu orientador Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos, que além do empenho dedicado à elaboração deste trabalho, foi bastante compreensivo e sempre se dispôs a ajudar.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Rodolpho Mouta Monte Prado que além do empenho dedicado à elaboração deste trabalho, foi antes de tudo um amigo, me ajudando a analisar melhor as possibilidades e tomar difíceis decisões, mesmo sem expressar suas opiniões.

À minha namorada Ana Carolina Rodrigues, pelos conselhos, incentivos e sua constante demonstração de afeto. Por enfrentar comigo a distância de quase 1500 km, e mesmo assim, se mostrar tão presente em minha vida.

À esta universidade, ao programa de Pós-Graduação em Física, seu corpo docente, direção e administração, que possibilitaram as condições necessárias para meu crescimento e amadurecimento pessoal e intelectual.

Aos meus irmãos, Ériv Jhomic e Letícia Hellen, pelo apoio e por sempre compartilharem os acontecimentos rotineiros comigo, me mantendo mais presente em casa.

Aos amigos e colegas, Antônio, Alex, Daniel, Francisco Jairo, Jerdson, Jherfson, Joel, Josias, Ludmila, Mariana, Rennan, Wesley e tantos outros que conheci durante o mestrado, os quais me apoiaram e ajudaram as inúmeras vezes que precisei.

Agradeço, em especial, os professores Dra. Luciana Alencar, Dr. Carlos Alberto e Dr. Marco Schreck, que me proporcionaram o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, pelo tanto que se dedicaram a mim.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA), pelo apoio aos projetos de pesquisas “Investigação de Materiais Avançados com Potencial de Aprimorar Segurança, Custo e Densidade de Energia de Baterias e Supercapacitores para Veículos Elétricos” e “Sistemas Eletrônicos Fortemente Correlacionados: Estudos em Novos Materiais Óxidos Complexos com Estrutura Perovskita”, aprovados no Edital Nº 002/2019, que deram suporte à realização desse trabalho.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação, a vocês, o meu muito obrigado.

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

*“You only have to do a very few things right in your life so long as you don’t do too many things wrong.”*

*(Warren Buffett)*

## RESUMO

As baterias de íon de lítio (LIBs) apresentam um amplo leque de aplicações devido as vantagens associadas às suas altas densidades de energia. Elas são atualmente utilizadas em eletrônicos portáteis, veículos elétricos (EVs), e no armazenamento de energias renováveis. Apesar das vantagens, elas enfrentam problemas relacionados à segurança devido a utilização de eletrólitos líquidos que são tóxicos e inflamáveis. Esses problemas podem ser solucionados com a substituição dos eletrólitos líquidos por eletrólitos sólidos (SEs) óxidos inorgânicos, que possuem alta estabilidade térmica e são comumente compatíveis com materiais catódicos de maior potencial. Neste trabalho, investigamos a viabilidade do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  como eletrólito sólido para LIBs, por este constituir a base para uma família importante de candidatos a cátodos com estrutura *rocksalt* para LIBs, mas ao mesmo tempo ter *band gap* superior a 3 eV, o que é uma propriedade atrativa para SEs. O fato de o material possuir nióbio em sua composição também nos chamou a atenção, uma vez que este é um metal abundante no Brasil, em comparação com outros países. O material foi sintetizado por reação de estado sólido e caracterizado por difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), sendo determinada sua condutividade para diferentes temperaturas. O material não sofre decomposição nem transições de fase ao longo do intervalo de temperaturas analisado (300-1150K), confirmando a hipótese de que teria boa estabilidade térmica. Através das medidas de EIS, foram determinadas as condutividades e entalpias de ativação para diferentes temperaturas, sendo constatado que a ausência de subfases aumenta a condutividade em aproximadamente uma ordem de grandeza e diminui a entalpia de ativação em  $\sim 0,1$  eV. Ainda assim, o  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  apresentou baixa condutividade total à temperatura ambiente ( $\sigma < 5 \times 10^{-13}$  S/cm) e alta entalpia de ativação total ( $H_{\text{tot}} \geq 0.88$  eV) quando comparado aos SEs mais promissores. Com base no perfil dos *plots* de Nyquist percebemos que a condução observada para o  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  é majoritariamente de origem eletrônica. Portanto, esse material não é viável para aplicação como SE na faixa de temperaturas investigada ( $T \leq 673$  K) no estado não modificado. Esse resultado não é surpreendente, visto que a maioria dos bons SEs possuem baixa condutividade iônica no estado original, sendo necessário realizar modificações para torná-lo um bom condutor iônico. Portanto, para aumentar a condutividade dessa fase ordenada, é proposta a substituição parcial do Nb por íons aliovalentes, a fim de promover a formação de portadores de carga (vacâncias ou interstícios). Resultados preliminares indicam que a fase desordenada, cuja formação observamos em medidas de XRD in-situ em temperaturas na faixa 900-1000 K, possui condutividade iônica mais alta, sendo, portanto, mais promissora. Investigações mais aprofundadas de ambas as abordagens (substituição parcial e desordem) serão feitas em breve.

**Palavras-chave:**  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ . Baterias de íon de lítio. Eletrólito sólido.

## ABSTRACT

Lithium-ion batteries (LIBs) have a wide range of applications due to the advantages associated with their high energy densities. They are currently used in portable electronics, electric vehicles (EVs), and renewable energy storage. Despite advantages, they face safety-related problems due to the use of liquid electrolytes that are toxic and flammable. These problems can be solved by replacing liquid electrolytes with inorganic oxide solid electrolytes (SEs), which have high thermal stability and are usually compatible with higher potential cathodic materials. In this work, we investigated  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ 's feasibility of as a solid electrolyte for LIBs, as it constitutes the basis for an important family of cathode candidates with rocksalt structure for LIBs, but at the same time having a bandgap greater than 3 eV, which is attractive for SEs. The presence of niobium in the material is also attractive since this is an abundant metal in Brazil, compared to other countries. The material was synthesized by solid-state reaction and characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and its conductivity was determined at different temperatures. The material does not undergo decomposition or phase transitions over the analyzed temperature range (300-1150K), confirming the hypothesis that it would have good thermal stability. As for charge transport properties, although the absence of subphases increases conductivity by approximately one order of magnitude and decreases activation enthalpy by  $\sim 0,1$  eV,  $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$  still has low total conductivity at room temperature ( $\sigma < 5 \times 10^{-13}$  S/cm) and high total activation enthalpy ( $H_{\text{tot}} \geq 0,88$  eV) when compared to the most promising SEs. Based on Nyquist plot profiles,  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ 's conduction is primarily electronic. Therefore, this material is not viable for application as SE in the investigated temperature range ( $T \leq 673$  K) in the pristine state. This result is not surprising since most good SEs have low ionic conductivity in the pristine state, and modifications are required to make it a good ionic conductor. Therefore, to increase the conductivity of such ordered phase, partial replacement of Nb by aliovalent ions is proposed to promote the formation of charge carriers (vacancies or interstitials). Preliminary results indicate that the disordered phase, whose formation we observed in in-situ XRD measurements at temperatures in the range 900-1000 K, has higher ionic conductivity and is, therefore, more promising. Further investigations of both approaches (partial replacement and disorder) will be carried out soon.

**Keywords:**  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ . Lithium-ion batteries. Solid electrolyte.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – (a) Ilustração do posicionamento do lítio na tabela periódica e da (b) formação de um íon de lítio, que ocorre quando o elétron da camada externa de elétrons do lítio se descola para outro átomo .....                                                                                                                       | 15 |
| Figura 2 – Demanda de baterias de íon de lítio, considerando as principais aplicações e o crescimento do mercado de LIBs nos últimos anos, seguido de previsões apresentadas para até 2025 .....                                                                                                                                          | 16 |
| Figura 3 – Representação gráfica da configuração de uma bateria recarregável de íon de lítio .....                                                                                                                                                                                                                                        | 18 |
| Figura 4 – Matriz da tendência de um íon ser substituído por outro em um material arbitrário, determinada a partir de uma análise probabilística feita a partir de dados disponíveis no ICSD. Valores mais positivos indicam maior tendência a substituir, enquanto valores mais negativos indicam maior tendência a não substituir ..... | 24 |
| Figura 5 – Comparação entre as estruturas cristalinas do $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ (a) desordenado, $\text{d-Li}_3\text{NbO}_4$ , e (b) ordenado, $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$ , com (c) sua visão explodida. Os contornos das células unitárias são indicados em laranja .....                                                            | 25 |
| Figura 6 – Célula unitária do $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$ , com destaque para os <i>clusters</i> de íons $\text{Nb}^{5+}$ , que ocupam os vértices de um tetraedro (sem átomo central). O contorno da célula unitária é indicado em laranja. Os íons $\text{O}^{2-}$ foram omitidos para facilitar a visualização .....                   | 25 |
| Figura 7 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X na configuração Bragg-Brentano .....                                                                                                                                                                                                                                        | 28 |
| Figura 8 – Representação da difração de raios X por planos de átomos ( $A - A'$ e $B - B'$ ).....                                                                                                                                                                                                                                         | 29 |
| Figura 9 – Padrão de difração para uma amostra de $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .....                                                                                                                                                                                                                                                          | 30 |
| Figura 10 – Representação gráfica das contribuições de $K\alpha 1$ e $K\alpha 2$ em picos ao longo de $2\theta$ .....                                                                                                                                                                                                                     | 32 |
| Figura 11 – Representação gráfica das contribuições de $K\alpha 1$ e $K\beta$ em picos ao longo de $2\theta$                                                                                                                                                                                                                              | 33 |
| Figura 12 – Representação gráfica das linhas de espectroscopia devido aos espalhamentos Rayleigh e Raman.....                                                                                                                                                                                                                             | 45 |
| Figura 13 – Ilustração do espalhamento (a) elástico e (b) inelástico de fóton ao colidir com uma molécula de $\text{H}_2\text{O}$ .....                                                                                                                                                                                                   | 45 |
| Figura 14 – Diagrama esquemático dos componentes principais de um espectrômetro Raman dispersivo.....                                                                                                                                                                                                                                     | 49 |
| Figura 15 – Sistema arbitrário de impedância $Z$ submetido a diferença de potencial $V$ .....                                                                                                                                                                                                                                             | 51 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 16 – Representação da resposta de corrente senoidal em um sistema linear em comparação com a excitação (tensão também senoidal) .....                                                                                                                                                                     | 51 |
| Figura 17 – Representação dos <i>plots</i> de Nyquist obtidos através de simulações para os casos em que há condutividade de origem (a) eletrônica e (b) condutividade de origem eletrônica e iônica .....                                                                                                       | 52 |
| Figura 18 – Representação do circuito equivalente proposto para prever a resposta de impedância.....                                                                                                                                                                                                             | 53 |
| Figura 19 – Ilustração do software <i>Molecular Weight Calculator</i> [70] .....                                                                                                                                                                                                                                 | 57 |
| Figura 20 – (a) Forno utilizando e (b) diagrama do processo de calcinação.....                                                                                                                                                                                                                                   | 58 |
| Figura 21 – Imagem ilustrativa do difratômetro D8 Advance da Bruker.....                                                                                                                                                                                                                                         | 60 |
| Figura 22 – Difratômetro D8 Discover da Bruker equipado com a câmara de forno HTK 1200N da Anton Paar .....                                                                                                                                                                                                      | 61 |
| Figura 23 – Espectrômetro Raman iHR550 da Horiba com microscópio BX41 Olympus acoplado.....                                                                                                                                                                                                                      | 62 |
| Figura 24 – Refinamento Rietveld resultante de medida de XRD do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> não monofásico, realizada à RT .....                                                                                                                                                                          | 63 |
| Figura 25 – Gráfico de contorno resultante de medidas consecutivas de XRD do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> não monofásico, realizadas em função da temperatura, partindo de 300 K e chegando até 1150 K, com passo de 50 K.....                                                                             | 64 |
| Figura 26 – Espectro Raman do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> não monofásico. A medida realizada no pó à RT. Os modos atribuídos à subfase LiNbO <sub>3</sub> foram indicados em cinza .....                                                                                                                  | 67 |
| Figura 27 – Representação gráfica da (a) estrutura cristalina do Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> , com (b) <i>cluster</i> [Nb <sub>4</sub> O <sub>16</sub> ] <sup>-12</sup> formado por octaedros NbO <sub>6</sub> mostrado em destaque. Os íons de oxigênio foram omitidos para facilitar a visualização ..... | 68 |
| Figura 28 – Espectros Raman das medidas do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> não monofásico em função da temperatura, partindo de 300 K e chegando até 1150 K, com passo de 50 K. A medida 300 K* foi realizada após a medida a 1150 K.....                                                                     | 69 |
| Figura 29 – Modos de vibração do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> não monofásico em função da temperatura, de 300 K e até 1150 K.....                                                                                                                                                                          | 69 |
| Figura 30 – Gráfico de Nyquist do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> não monofásico para diferentes temperaturas                                                                                                                                                                                                 | 71 |
| Figura 31 – Condutividade total do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> não monofásico entre 373-673 K.....                                                                                                                                                                                                        | 72 |
| Figura 32 – Gráfico do ajuste de Arrhenius da condutividade DC do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> não monofásico em função do inverso da temperatura.....                                                                                                                                                     | 73 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 33 – Padrão de difração do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico obtido à RT.....                                                                                                                                                                                                                     | 74  |
| Figura 34 – Gráfico de contorno resultante de medidas consecutivas de XRD do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico, realizadas em função da temperatura, partindo de 300 K e chegando até 1150 K, com passo de 50 K.....                                                                                     | 75  |
| Figura 35 – Parâmetro de rede do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico em função da temperatura. A curva foi ajustada usando um polinômio de segundo grau .....                                                                                                                                              | 76  |
| Figura 36 – Gráfico do coeficiente de dilatação térmica linear $\alpha \times 10^7$ (K <sup>-1</sup> ) do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico em função da temperatura T (K).....                                                                                                                          | 76  |
| Figura 37 – Espectro Raman do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico, medida realizada no pó à RT .....                                                                                                                                                                                                       | 77  |
| Figura 38 – Gráfico de Nyquist do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico para diferentes temperaturas.....                                                                                                                                                                                                    | 78  |
| Figura 39 – Gráfico da condutividade DC do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico em função do inverso da temperatura .....                                                                                                                                                                                   | 79  |
| Figura 40 – Gráfico do ajuste de Arrhenius do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico em função do inverso da temperatura .....                                                                                                                                                                                | 80  |
| Figura 41 – (a) Quatro dos padrões de difração obtidos a partir de medidas <i>in-situ</i> feitas em diferentes momentos da síntese do Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> , com contagens em escala raiz quadrada; e (b) diagrama detalhado do processo térmico.....                                                    | 82  |
| Figura 42 – Gráfico de contorno das medidas consecutivas de XRD realizadas ao longo do processo de síntese do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> , correspondendo a 12 h de medidas a 1123 K. As contagens encontram-se na escala de raiz quadrada.....                                                              | 83  |
| Figura 43 – Gráfico de contorno resultante de medidas consecutivas de XRD realizadas ao longo do processo de síntese do Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> , partindo de 300 K à 1150 K, com passo de 50 K. As contagens estão em escala raiz quadrada. A descrição das regiões I, II, III e IV é feita no texto ..... | 84  |
| Figura 44 – Processo de remoção da pastilha, seguindo os cuidados descritos acima. Para descrição dos passos (a)-(g), <i>vide</i> o texto acima .....                                                                                                                                                                | 104 |
| Figura 45 – Preparação do pó que será pastilhado. (a) adição do ligante ao pó, (b) homogeneização da mistura pó + ligante através da maceração e (c) mistura homogeneizada .....                                                                                                                                     | 107 |
| Figura 46 – Início do pastilhamento. (a) colocação do pó no pastilhador, (b) logo após a introdução do êmbolo de aço, imediatamente antes de levar o pastilhador à prensa e (c) posicionamento do pastilhador na prensa hidráulica.....                                                                              | 107 |

Figura 47 – Processo de sinterização das pastilhas. (a) algumas das pastilhas a ser levadas ao forno, (b) diagrama do tratamento térmico para aumentar a resistência mecânica e remover o ligante e o lubrificante ..... 108

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 – Condutividade iônica e entalpia de ativação total dos principais SEs disponíveis na literatura.....                                                                                                                                 | 20  |
| Tabela 2 – Valores obtidos para as massas dos reagentes utilizados na síntese do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> não monofásico.....                                                                                                        | 57  |
| Tabela 3 – Quantidades utilizadas na síntese do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> não monofásico.....                                                                                                                                         | 58  |
| Tabela 4 – Valores obtidos para as massas dos reagentes utilizados na síntese do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico .....                                                                                                           | 59  |
| Tabela 5 – Quantidades utilizadas na síntese do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico .....                                                                                                                                            | 59  |
| Tabela 6 – Coordenadas fracionárias do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> obtidas pelo refinamento Rietveld.....                                                                                                                               | 64  |
| Tabela 7 – Tabela de caracteres 31E com os modos ativos no Raman e IR para o grupo espacial Td3 .....                                                                                                                                          | 66  |
| Tabela 8 – Condutividade total do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> não monofásico para diferentes temperaturas. Os resultados com o asterisco (*) são valores extrapolados a partir do ajuste do <i>plot</i> de Arrhenius, na Figura 32..... | 72  |
| Tabela 9 – Condutividades DC do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico para diferentes temperaturas. Os resultados com o asterisco (*) são valores extrapolados a partir do ajuste do <i>plot</i> de Arrhenius, na Figura 40.....       | 79  |
| Tabela 10 – Parâmetros que se ajustaram aos dados de impedância medidos do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico, através do modelo <i>Brick Layer</i> .....                                                                           | 109 |
| Tabela 11 – Parâmetros que se ajustaram aos dados de impedância medidos do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico, através de um modelo que compreende dois circuitos RQ e um CPE, todos em série.....                                  | 109 |
| Tabela 12 – Parâmetros do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico para diferentes temperaturas.....                                                                                                                                      | 110 |
| Tabela 13 – Parâmetros do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> monofásico para diferentes temperaturas.....                                                                                                                                      | 111 |
| Tabela 14 – Resistências do o-Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> não monofásico para diferentes temperaturas .....                                                                                                                               | 111 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|           |                                                                                                                |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AC        | Corrente alternada (do inglês: <i>alternating current</i> )                                                    |
| ASSLIBs   | Baterias de íon de lítio totalmente em estado sólido<br>(do inglês: <i>all-solid-state Li-ion batteries</i> )  |
| BLM       | Modelo de camadas de tijolos (do inglês: <i>brick layer model</i> )                                            |
| CCD       | Dispositivo de carga acoplada (do inglês: <i>charge-coupled device</i> )                                       |
| CIF       | Arquivo de informações cristalográficas<br>(do inglês: <i>crystallographical information file</i> )            |
| CPE       | Elemento de fase constante (do inglês: <i>constant phase element</i> )                                         |
| DFT       | Teoria do funcional da densidade (do inglês: <i>density functional theory</i> )                                |
| DMC       | Carbonato de dimetilo (do inglês: <i>dimethyl carbonate</i> )                                                  |
| DRT       | Distribuição dos tempos de relaxamento<br>(do inglês: <i>distribution of relaxation times</i> )                |
| EC        | Carbonato de etileno (do inglês: <i>ethylene carbonate</i> )                                                   |
| EIS       | Espectroscopia de impedância eletroquímica<br>(do inglês: <i>electrochemical impedance spectroscopy</i> )      |
| EVs       | Veículos elétricos (do inglês: <i>electric vehicles</i> )                                                      |
| <i>gb</i> | Contorno de grão (do inglês: <i>grain boundary</i> )                                                           |
| G.O.F     | O quão bom o ajuste ficou (do inglês: <i>the goodness of fit</i> )                                             |
| ICSD      | Banco de dados de estrutura cristalina inorgânica<br>(do inglês: <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> ) |
| LIBs      | Baterias de íon de lítio (do inglês: <i>Lithium-ion batteries</i> )                                            |
| LISICON   | Condutor superiônico de lítio (do inglês: <i>Li super ionic conductor</i> )                                    |
| NASICON   | Condutor superiônico de sódio (do inglês: <i>Na super ionic conductor</i> )                                    |
| RC        | Resistor-capacitor                                                                                             |
| RT        | Temperatura ambiente (do inglês: <i>room temperature</i> )                                                     |
| SEs       | Eletrólitos sólidos inorgânicos (do inglês: <i>inorganic solid electrolytes</i> )                              |
| SI        | Sistema Internacional (de Unidades)                                                                            |
| TDS       | Dispersão difusa de temperatura (do inglês: <i>temperature diffuse scattering</i> )                            |
| XRD       | Difração de raios X (do inglês: <i>X-ray diffraction</i> )                                                     |

## SUMÁRIO

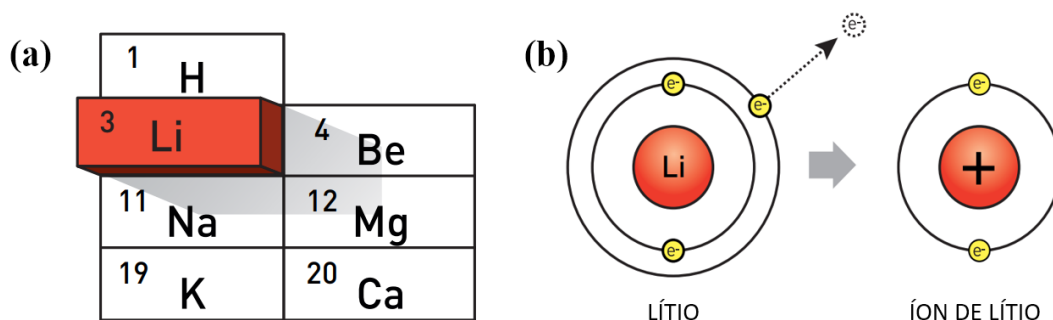
|          |                                                                                             |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>                                                               | <b>15</b>  |
| 1.1      | ELETROLITOS SÓLIDOS.....                                                                    | 18         |
| 1.2      | USO DE Nb EM ELETROLITOS SÓLIDOS .....                                                      | 21         |
| 1.3      | SELEÇÃO DE UM ÓXIDO DE LÍTIO E NÍOBIO PARA SE .....                                         | 23         |
| 1.4      | OBJETIVOS .....                                                                             | 26         |
| <b>2</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>                                                           | <b>27</b>  |
| 2.1      | DEFINIÇÃO DE FASES E PARÂMETROS ESTRUTURAIS POR XRD.....                                    | 27         |
| 2.2      | POSIÇÕES DE PICOS DE XRD DE FONTE CuK POLICROMÁTICA .....                                   | 31         |
| 2.3      | O MÉTODO DE REFINAMENTO RIETVELD.....                                                       | 33         |
| 2.4      | OBTENÇÃO DAS FRAÇÕES MOLARES DE FASES .....                                                 | 41         |
| 2.5      | ESPECTROSCOPIA RAMAN .....                                                                  | 44         |
| 2.6      | ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....                                             | 49         |
| <b>3</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                                            | <b>56</b>  |
| 3.1      | SÍNTESE DOS MATERIAIS.....                                                                  | 56         |
| 3.2      | CARACTERIZAÇÃO POR XRD E REFINAMENTO RIETVELD .....                                         | 60         |
| 3.3      | CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN .....                                               | 61         |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS DO <math>\text{Li}_3\text{NbO}_4</math> ORDENADO .....</b>                    | <b>63</b>  |
| 4.1      | o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ NÃO MONOFÁSICO .....                                           | 63         |
| 4.2      | o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ MONOFÁSICO .....                                               | 74         |
| <b>5</b> | <b>SÍNTESE DO <math>\text{Li}_3\text{NbO}_4</math> ANALISADA POR XRD DE PÓ IN-SITU.....</b> | <b>82</b>  |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                                                      | <b>87</b>  |
| 6.1      | PERSPECTIVAS.....                                                                           | 88         |
|          | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                     | <b>89</b>  |
|          | <b>APÊNDICE A – Protocolo de pastilhamento elaborado.....</b>                               | <b>98</b>  |
|          | <b>APÊNDICE B – Processo de confecção das pastilhas .....</b>                               | <b>106</b> |
|          | <b>APÊNDICE C – Parâmetros de ajuste de EIS e propriedades calculadas...</b>                | <b>109</b> |

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

Baterias são dispositivos que armazenam energia química e a convertem em energia elétrica [1]. Podemos classificá-las como primárias ou secundárias. As baterias primárias são limitadas quanto a sua reutilização, devido à impossibilidade de se extrair mais energia do mesmo material ativo (nesse caso, o material do eletrodo) após ele ter reagido completamente. As baterias secundárias, por outro lado, apresentam como vantagem a possibilidade da reação reversa, que seria a regeneração (equivalente a recarga) do material ativo, que pode ser feita a qualquer momento e tem viabilizado diversas aplicações para tais baterias. Por essa razão as baterias secundárias são conhecidas como baterias recarregáveis [2].

As baterias de íon de lítio (LIBs) se destacam dentre as recarregáveis por possuírem alta densidade de energia gravimétrica (energia/massa) e volumétrica (energia/volume), sendo tais características atribuídas ao lítio, por ele ser o terceiro elemento mais leve e por possuir um dos menores raios iônicos dentre íons carregados [3,4], como representado na Figura 1.

Figura 1 – (a) Ilustração do posicionamento do lítio na tabela periódica e da (b) formação de um íon de lítio, que ocorre quando o elétron da camada externa de elétrons do lítio se descola para outro átomo



Fonte: Adaptado de [5].

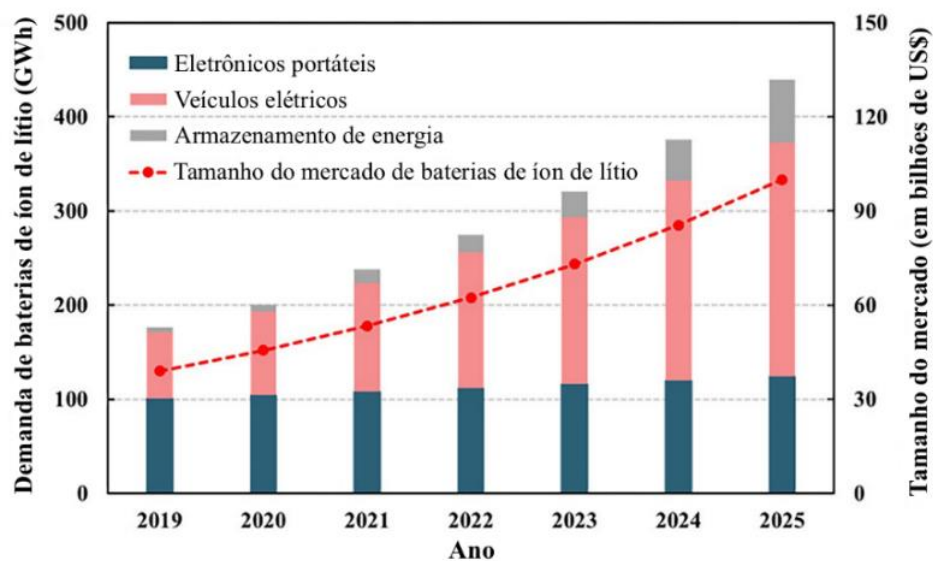
Os seus principais desenvolvedores, M. Stanley Whittingham (que desenvolveu a primeira bateria recarregável funcional à base de lítio no início da década de 70), John Goodenough (que dobrou a capacidade de carga dessas baterias em 1980 ao substituir o cátodo) e Akira Yoshino (que aumentou a segurança dessas baterias ao conseguir eliminar o lítio metálico de sua composição em 1985) tiveram seus esforços reconhecidos com o Prêmio Nobel de Química em 2019, dada a importância de tais baterias para a humanidade. Como citado pelo comitê do Prêmio Nobel, as LIBs lançaram as bases da eletrônica sem fio e tornaram possível um mundo livre de combustíveis fósseis, pois são utilizadas para um amplo leque de aplicações

que vão desde a alimentação de eletrônicos portáteis, passando pela alimentação de veículos elétricos, até o armazenamento de energia de fontes renováveis intermitentes [6–11].

Cronologicamente, a primeira grande contribuição das LIBs foi tornar possível a revolução dos dispositivos eletrônicos portáteis, ao permitir a produção de baterias menores e mais leves. As LIBs começaram a ser comercializadas na década de 1990; desde então, os telefones celulares encolheram, os computadores tornaram-se portáteis e foram desenvolvidos tablets, mp3 *players* e outros dispositivos eletrônicos. As LIBs são atualmente a principal fonte de energia para smartphones, notebooks, tablets, ferramentas elétricas etc. [3,4,12,13].

Nos últimos anos, a demanda por LIBs vem aumentando muito, principalmente devido à sua aplicação em veículos elétricos/híbridos (EVs) [3,4,12], como visto na Figura 2. A modificação na alimentação dos veículos, contribui, dentre outras formas, com a redução das emissões dos gases de efeito estufa [4], que são produzidos durante a queima de combustíveis fósseis e são responsáveis por impactos devastadores tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente [14]. Graças ao rápido crescimento da demanda por EVs, o mercado global das LIBs em 2020 foi estimado como sendo da ordem de US\$ 38 bilhões, sendo que cerca de metade das vendas foram decorrentes da aplicação em EVs [12,13]. A tendência é esse mercado continuar crescendo rapidamente, já que se estima que mais de 125 milhões de veículos elétricos estarão em circulação até 2030 [15].

Figura 2 – Demanda de baterias de íon de lítio, considerando as principais aplicações e o crescimento do mercado de LIBs nos últimos anos, seguido de previsões apresentadas para até 2025



Fonte: Adaptado de [16].

Em EVs, apesar da densidade de energia contribuir para maiores distâncias percorridas com uma única carga, o que é muito importante, outros critérios também são tomados como prioridade: custo, vida útil e segurança [3]. Sendo assim, esses quatro fatores têm sido alvo de intensa pesquisa visando a melhorá-los [12].

No caso de baterias estacionárias, os três últimos fatores são até mais importantes que a densidade de energia, uma vez que as dimensões e a massa da bateria não são aspectos tão críticos. LIBs estacionárias são utilizadas no armazenamento, conversão e distribuição da energia obtida de fontes renováveis (solar, eólica, geotérmica etc.), que, além de serem intermitentes, são inconstantes. A intensidade da radiação solar, por exemplo, oscila mesmo durante o dia, pois o tempo pode ficar nublado ou apresentar outras mudanças. Portanto, as baterias estacionárias (que são projetadas para aguentar ciclos mais intensos de carga e descarga, além de fornecer uma quantidade constante de corrente) se tornam necessárias para alimentação dos equipamentos elétricos, visto que eles geralmente precisam de um suprimento estável de energia. As LIBs fornecem energia de forma contínua e estável, enquanto são carregadas simultaneamente com a energia advinda de uma fonte intermitente, o que coopera para a construção de uma economia energeticamente sustentável [4].

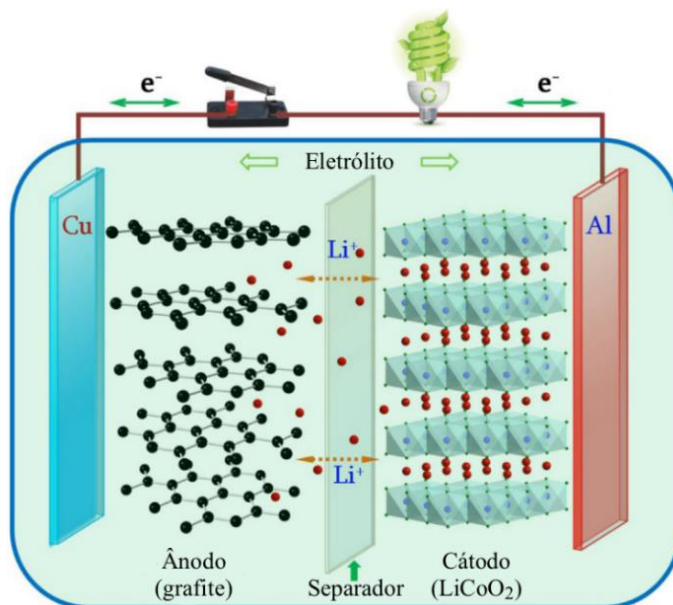
A fim de reconhecer as limitações das LIBs e identificar as possíveis melhorias, precisamos entender melhor sua composição [13] e funcionamento. As baterias recarregáveis de íon de lítio são compostas por dois eletrodos, um negativo e outro positivo (conhecidos, respectivamente, como “ânodo” e “cátodo”<sup>1</sup>), os quais são imersos em um eletrólito líquido e separados por uma membrana polimérica porosa e fina, que permite a passagem de íons de lítio enquanto evita o contato entre os eletrodos [2,14], conforme esquematizado na Figura 3.

Nas LIBs comerciais, o cátodo é um óxido contendo lítio e que possui pelo menos um metal de transição (por exemplo,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ); para o ânodo, utiliza-se grafite ( $\text{C}_6$ ); e para o eletrólito, uma solução composta de um sal de lítio (como o  $\text{LiPF}_6$ ) dissolvido em um solvente orgânico (como EC:DMC em proporção 1:1) [2,12].

---

<sup>1</sup> A rigor, essa nomenclatura deveria ser usada apenas durante o processo de descarga, que é quando a LIB se comporta como uma célula galvânica. Durante o carregamento, a LIB se comporta como uma célula eletrolítica e os termos deveriam se inverter. O ideal seria identificar os eletrodos apenas pelo sinal (positivo ou negativo), visto que essa última nomenclatura independe do processo. Contudo, é praxe na comunidade acadêmica de LIBs adotar simplesmente as nomenclaturas da etapa galvânica de forma generalizada, valendo tanto para a carga quanto para a descarga. Portanto, seguiremos aqui tal praxe, convencionando chamar o eletrodo negativo sempre de ânodo e o positivo sempre de cátodo.

Figura 3 – Representação gráfica da configuração de uma bateria recarregável de íon de lítio



Fonte: Adaptado de [14].

O funcionamento das LIBs ocorre por meio de reações eletroquímicas reversíveis, que permitem a conversão e o armazenamento de energia eletroquímica. Durante o processo de descarga, os íons de lítio e os elétrons se dissociam do material do ânodo simultaneamente e percorrem direções opostas. Enquanto os íons de lítio se movem internamente através do eletrólito por difusão e aproximam do separador; os elétrons, impulsionados pelo gradiente de potencial elétrico entre os dois eletrodos, passam (através das partículas do ânodo e suas interfaces) em direção ao coletor de corrente, migrando por meio do circuito externo para alimentar um dispositivo. Por fim, elétrons e íons de lítio entram simultaneamente no cátodo. No processo de carga, inverte-se o sentido devido à ação da fonte de energia elétrica externa, fazendo com que os elétrons e os íons de lítio se desloquem no sentido contrário, percorrendo os mesmos caminhos [12,17].

### 1.1 ELETRÓLITOS SÓLIDOS

Apesar das vantagens apresentadas, as baterias de íon de lítio enfrentam sérios problemas relacionados à segurança, devido a utilização de eletrólitos líquidos orgânicos que são tóxicos e altamente inflamáveis, de modo que é fácil causar acidentes de incêndio ou explosões se forem mal manuseados [18].

Os persistentes problemas relacionados à segurança podem ser solucionados com a substituição dos eletrólitos líquidos orgânicos por eletrólitos sólidos (SEs) óxidos, que além de possuírem alta estabilidade térmica, costumam ser compatíveis com materiais catódicos de

maior potencial (que podem aumentar a densidade de energia da bateria), tendem a apresentar uma durabilidade maior (por sofrerem menos desgaste durante as operações e serem mais resistentes a choques e vibrações) e podem operar em temperaturas mais elevadas (até cerca de 473 K), oferecendo assim, possibilidades para o desenvolvimento de novas químicas de bateria [18–22]. Apesar das vantagens dessa substituição, devemos considerar que sólidos normalmente apresentam baixa condutividade iônica à temperatura ambiente (RT) [18], o que resulta no aumento da resistência interna  $R_{int}$  da bateria. Esta influencia diretamente na voltagem fornecida pela bateria:

$$V = V_{oc} - iR_{int}, \quad (1)$$

onde,  $V_{oc}$  é a voltagem de circuito aberto (i.e., quando não há passagem de corrente; é também chamada de força eletromotriz,  $\varepsilon$ ) e  $i$  a corrente que atravessa o circuito e a bateria. Portanto, se a resistência interna for alta, a voltagem sofre consideráveis reduções, resultando em menores potência e densidade de energia. Além disso, a longevidade da bateria pode ser reduzida pelo estresse gerado na interface eletrodo-eletrólito devido ao contato contínuo com o eletrólito sólido. Apesar das ressalvas feitas, os problemas de condução de íons de Li à temperatura ambiente vêm sendo superados com o desenvolvimento e aprimoramento de novos candidatos promissores a eletrólitos sólidos para LIBs.

Uma vez feita a substituição do eletrólito líquido e do separador pelo eletrólito sólido inorgânico, passamos a tratar de baterias de íon de lítio totalmente em estado sólido (ASSLIBs – do inglês *all-solid-state LIBs*). As principais funções dos eletrólitos sólidos são as mesmas dos eletrólitos líquidos e separadores, que permitem apenas o cruzamento de íons de lítio entre o cátodo e o ânodo, evitando a condução de elétrons e possíveis curtos-circuitos. Assim, um bom eletrólito sólido deve atender os requisitos básicos a seguir [18]:

- possuir alta condutividade iônica acima de  $10^{-4}$  S/cm à RT;
- ter condutividade eletrônica insignificante;
- e ter ampla janela de estabilidade eletroquímica e estabilidade com eletrodos.

Há vários tipos de eletrólitos sólidos de íons de lítio que atendem (pelo menos em parte) os critérios acima, incluindo NASICON, LISICON, perovskita, anti-perovskita, *garnet* (granada), argirodita etc. Na Tabela 1 apresentamos a condutividade iônica e a energia de ativação de alguns dos principais SEs estudados.

Tabela 1 – Condutividade iônica e entalpia de ativação total dos principais SEs disponíveis na literatura

| Eletrólito Sólido                                                                                            | Estrutura       | Condutividade (mS/cm) | H <sub>tot</sub> (eV) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| Li <sub>1,3</sub> Al <sub>0,3</sub> Ti <sub>1,7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>                        | Tipo NASICON    | 3,00                  | 0,20                  |
| Li <sub>0,34</sub> La <sub>0,51</sub> TiO <sub>2,94</sub>                                                    | Perovskita      | 1,00                  | 0,40                  |
| Li <sub>0,34</sub> La <sub>0,56</sub> TiO <sub>3</sub> (cúbica desordenada)                                  | Perovskita      | 1,53                  | 0,33                  |
| La <sub>0,56</sub> Li <sub>0,36</sub> □ <sub>0,08</sub> Ti <sub>0,97</sub> Al <sub>0,03</sub> O <sub>3</sub> | Perovskita      | 2,95                  | 0,38                  |
| Li <sub>3</sub> OCl                                                                                          | Anti-Perovskita | ~ 0,10                | 0,50                  |
| Li <sub>7</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>12</sub> (cúbica)                                     | Garnet          | 0,51                  | 0,32                  |
| Li <sub>6,4</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1,4</sub> Ta <sub>0,6</sub> O <sub>12</sub>                        | Garnet          | 1,00                  | 0,35                  |
| Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>                                                                              | Tipo LISICON    | ~ 0,10                | 0,23                  |
| Li <sub>10</sub> GeP <sub>2</sub> S <sub>12</sub>                                                            | Tipo LISICON    | 12,0                  | 0,25                  |
| Li <sub>3,25</sub> Ge <sub>0,25</sub> P <sub>0,75</sub> S <sub>4</sub>                                       | Tipo LISICON    | 2,20                  | 0,21                  |
| Li <sub>10</sub> SnP <sub>2</sub> S <sub>12</sub>                                                            | Tipo LISICON    | 4,00                  | 0,27                  |
| Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> X (X = Cl, Br)                                                               | Argirodita      | ~ 1,00                | 0,37                  |

Fonte: Adaptado de [23].

Os eletrólitos do tipo NASICON possuem estrutura romboédrica<sup>2</sup>, com grupo espacial  $R\bar{3}c$ , ou apresentam uma pequena distorção resultando no sistema cristalino monoclinico<sup>3</sup>, com grupo espacial C2/c. A origem do seu nome está relacionada aos condutores superiônicos de sódio com fórmula-base NaM<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, sendo M = Ge, Ti ou Zr. O primeiro material desse tipo foi sintetizado por John Goodenough et al. (1975), o material, Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub> (0 ≤ x ≤ 3), tinha estrutura monoclinica e condutividade iônica de 2 × 10<sup>-1</sup> S/cm a 573 K, um valor considerado promissor [18,24]. Em 1989, foi testada a substituição de íons de Na por íons de Li, ao desenvolver, com base no eletrólito sólido NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> de estrutura do tipo NASICON, o material LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, de estrutura monoclinica e grupo espacial Cc. Ao contrário do que se esperava, a condutividade iônica (de Li<sup>+</sup>) do LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> foi muito inferior a condutividade iônica (de Na<sup>+</sup>) do NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, devido ao tamanho do canal ser maior que o íon. O LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> apresentou condutividade iônica de 3,3 × 10<sup>-6</sup> S/cm à RT e de 1,2 × 10<sup>-2</sup> S/cm a 573 K, sendo observada uma transição de fase, de monoclinica (Cc) para romboédrica ( $R\bar{3}c$ ), a 313 K [25]. Há eletrólitos sólidos do tipo NASICON com resultados melhores, como é o caso do Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ge<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, que apresenta condutividade iônica acima de 10<sup>-4</sup> S/cm à RT. Apesar de ser um resultado promissor para aplicações em ASSLIBs, seu custo de preparação é alto, devido ao uso do reagente GeO<sub>2</sub> [26].

<sup>2</sup> A estrutura cristalina romboédrica tem como característica a presença de três eixos cristalográficos com comprimentos iguais e todos os ângulos internos iguais, mas diferentes de 90°.

<sup>3</sup> A estrutura cristalina monoclinica tem como característica a presença de três eixos cristalográficos de comprimentos diferentes. Os ângulos α e γ têm 90° e o ângulo β, um valor diferente deste.

O primeiro eletrólito sólido do tipo LISICON foi o  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ , reportado em 1978, cuja condutividade iônica era de  $1,25 \times 10^{-1}$  S/cm a 573 K [27]. Nas últimas décadas, houve outros relatos, mas no geral, a condutividade iônica dos SEs do tipo LISICON era muito baixa para ser usada em ASSLIBs. Até que em 2011 essa tendência mudou com o trabalho reportado por Kamaya et al. [28], onde foi proposta a substituição do  $\text{O}^{2-}$  por  $\text{S}^{2-}$ , processo pelo qual obtiveram o  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ , material do tipo LISICON com condutividade iônica de  $1,2 \times 10^{-2}$  S/cm à RT, um valor comparável ao dos eletrólitos líquidos orgânicos.

Do tipo perovskita, o primeiro SE relatado foi o  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ , o que foi feito por Inaguma et al. (1993) [29]. O material apresentou condutividade iônica de grão de  $1 \times 10^{-3}$  S/cm, e condutividade total superior a  $2 \times 10^{-5}$  S/cm (à RT) para o  $\text{Li}_{0,34}\text{La}_{0,51}\text{TiO}_{2,94}$ .

Nos últimos anos, foram desenvolvidos outros candidatos a SEs, como os de estrutura anti-perovskita, argirodita e *garnet*. Os dois últimos apresentam alta condutividade (alcançando valores da ordem de 1 mS/cm), enquanto as anti-perovskitas possuem condutividade moderada (até aproximadamente 0,1 mS/cm). Contudo, essas três classes de SEs tendem a ser sensíveis ao ar, em diferentes graus. As anti-perovskitas e argiroditas são particularmente sensíveis à umidade do ar, enquanto os *garnets* reagem com  $\text{CO}_2$  do ar.

Apesar de cada um dos tipos mencionados acima ter pontos fortes, nenhum deles preenche todos os critérios ideais para a aplicação comercial deles em ASSLIBs. Deve-se observar que as buscas por novos SEs têm girado majoritariamente em torno de modificações de eletrólitos já existentes dos tipos listados. Contudo, a busca por novos sistemas promissores pode expandir o leque de possibilidades, abrindo novos horizontes. De fato, a vasta maioria dos SEs mais promissores disponíveis foram descobertos nas últimas duas décadas, ao se investigar novas possibilidades de sistemas. Ao investigar novos sistemas, um aspecto importante a se considerar previamente é a composição deles.

## 1.2 USO DE Nb EM ELETRÓLITOS SÓLIDOS

O nióbio é um elemento bastante explorado por ser utilizável em diversos materiais de interesse industrial. Nas últimas décadas, ele foi utilizado principalmente contra a corrosão intergranular de aços inoxidáveis e em tratamentos térmicos a altas temperaturas, mas recentemente surgiram aplicações em outros segmentos, como: aços microligados, superligas, filmes finos, supercondutores, capacitores eletrolíticos e cerâmicos [30].

O Brasil se destaca por possuir a maior reserva de Nb (correspondente a 90 % das reservas conhecidas em atividade) e por controlar 80 % da oferta mundial, através da

Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), responsável pela produção de produtos industrializados de nióbio [31]. A CBMM tem apresentado lucros consistentes, de aproximadamente R\$ 3 bilhões por ano, e suas reservas de nióbio, estimadas em mais de 800 milhões de toneladas, são suficientes para suprir as demandas pelos próximos 200 anos [32]. Encorajada pelos resultados positivos, a companhia está empreendendo esforços para ampliar as aplicações do metal [31,32] com o propósito de expandir ainda mais o seu mercado.

O presidente da CBMM, Eduardo Ribeiro, em entrevista à Live do Tempo realizada em setembro de 2020, comentou sobre a importância de investimentos em programas de tecnologia. Ele ressalta que foram os avanços tecnológicos que possibilitaram o aumento da produção de produtos industrializados de nióbio, que nos últimos 60 anos foi aumentada de mil para 120 mil toneladas por ano. Ele também chamou atenção à necessidade do crescimento de mercado, pois 90 % do negócio da companhia é mantido com a produção de ferro-nióbio, e apenas 10 % são representados por óxidos especiais, nióbio metálico e ligas de níquel. Para expandir esse segundo setor, a CBMM investiu R\$ 200 milhões no último ano em programas e projetos relacionados a tecnologia, ressaltando que os investimentos serão contínuos [33].

Uma aplicação que tem despertado especial interesse por parte da CBMM é a de materiais para LIBs. Há cerca de quatro anos a companhia identificou aplicações de nióbio em alta pureza em ânodos e cátodos para tais dispositivos. Além disso, cerca de R\$ 50 milhões já foram investidos num projeto que está sendo desenvolvido em parceria com a Toshiba, projeto esse que almeja já produzir uma escala piloto de veículos elétricos (EVs) [33].

Observamos que nos últimos anos, alguns SEs contendo nióbio foram desenvolvidos. Em 2018 o  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ , sintetizado pelo método de auto consolidação, foi proposto por possuir alta condutividade iônica ( $1,61 \times 10^{-4}$  S/cm a 303 K) [34,35]. Em 2011, o  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  teve sua condutividade iônica aumentada (para  $8 \times 10^{-4}$  S/cm a 298 K) através da dopagem com Nb, tornando-o promissor para aplicações em ASSLIBs, sendo construído um protótipo dessas baterias utilizando o  $\text{Li}_{6,75}\text{La}_3(\text{Zr}_{1,75}\text{Nb}_{0,25})\text{O}_{12}$  como SE [18,36].

As notáveis contribuições do uso do Nb em materiais para eletrodos das LIBs, o número limitado de trabalhos sobre a sua inclusão em eletrólitos e a sua abundância em nosso país, nos motivou a investigar possíveis SEs contendo Nb para aplicação em ASSLIBs. Optamos por óxidos pela tendência deles de ter maior estabilidade ao ar (em comparação com nitretos, hidretos e haletos, por exemplo), o que facilita os procedimentos experimentais.

### 1.3 SELEÇÃO DE UM ÓXIDO DE LÍTIO E NIÓBIO PARA SE

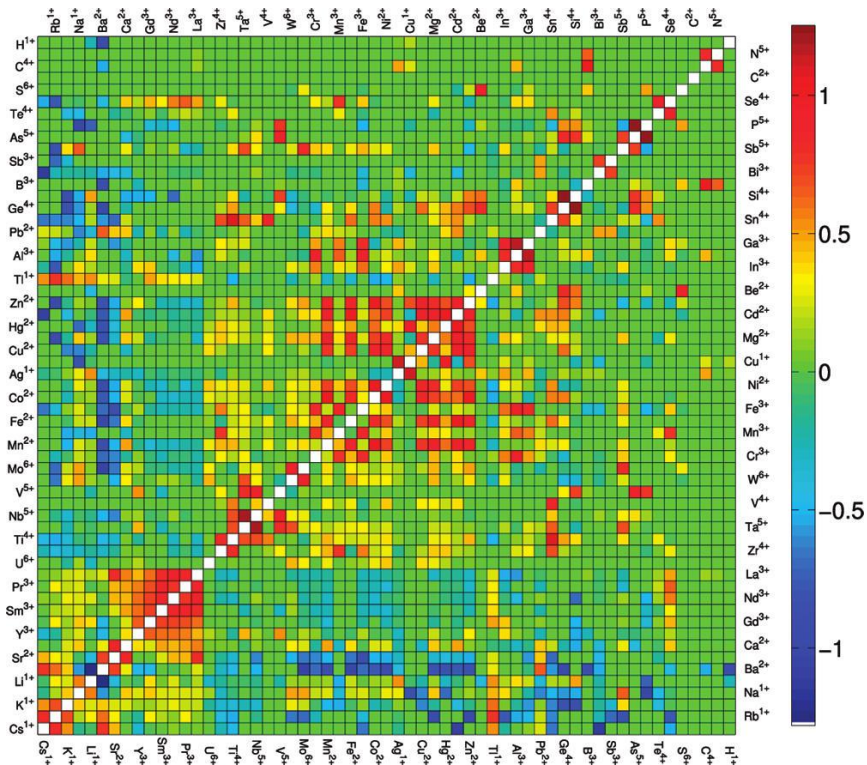
Para a seleção do óxido lítio e nióbio que será investigado neste trabalho, elaboramos uma lista de candidatos a partir do diagrama de fase teórico para o sistema pseudo-binário  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ , considerando apenas as fases estáveis, conforme indicado no *Materials Project* [37].

O primeiro material considerado foi o  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ . Sintetizamos ele por reação do estado sólido e verificamos, por XRD, que o produto obtido estava monofásico. Considerando sua baixa condutividade [39], buscamos modificá-lo visando a criar interstícios ou vacâncias de Li, aumentando assim a concentração de portadores de carga. Foram feitas tentativas de não estequiometria ( $\text{Li}_{1,01}\text{Nb}_{2,998}\text{O}_8$ ) e dopagens com Sn ( $\text{Li}_{1,01}\text{Nb}_{2,99}\text{Sn}_{0,01}\text{O}_8$ ), Ti ( $\text{Li}_{1,01}\text{Nb}_{2,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_8$ ) e Al ( $\text{Li}_{0,97}\text{Al}_{0,01}\text{Nb}_{2,99}\text{O}_8$ ), mas não tivemos êxito. No caso da não estequiometria, o excesso de lítio não foi incorporado à estrutura cristalina do  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ; em vez disso, contribuiu para a formação de uma subfase de  $\text{LiNbO}_3$ , o que é justamente o previsto pelo diagrama de fase para o caso de não haver dissolução do Nb no  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ . No caso das dopagens com Sn e Ti, os reagentes desses metais ( $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ ) usados na síntese não reagiram, permanecendo na forma de subfase, e o excesso de lítio novamente resultou na formação da subfase  $\text{LiNbO}_3$ . Já no caso da dopagem com Al, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usado como reagente parece ter sofrido reação com os demais reagentes, mas formado subfases, em vez de entrar no  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  como dopante. As escolhas por  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  foram guiadas pela matriz apresentada na Figura 4 [38] que indica a tendência de um íon ser substituído por outro em um material arbitrário, determinada a partir de uma análise probabilística feita usando dados do ICSD. Os dois primeiros eram os íons de maior probabilidade de substituir o  $\text{Nb}^{5+}$  dentre aqueles a cujos reagentes tínhamos acesso e que tinham carga menor que o  $\text{Nb}^{5+}$  (a fim de a carga ser compensada com a criação de interstícios de  $\text{Li}^+$ ), enquanto o  $\text{Al}^{3+}$  era o que tinha maior probabilidade de substituir  $\text{Li}^+$  dentre aqueles a cujos reagentes tínhamos acesso e que tinham carga maior que o  $\text{Li}^+$  (a fim de a carga ser compensada com a criação de vacâncias de  $\text{Li}^+$ ). O fato de mesmo essas substituições de alta probabilidade terem sido malsucedidas foi interpretada como um indicativo de que o material é bem resistente a dopagens, então os esforços de tentar modificá-lo foram abandonados.

Consideramos também o  $\text{Li}_8\text{Nb}_2\text{O}_9$  e o  $\text{Li}_5\text{NbO}_5$ , dois materiais com alto teor de lítio, cuja estrutura ainda não havia sido resolvida por XRD ou difração de nêutrons. Logo, a própria indexação da estrutura já seria uma contribuição à literatura. Foram feitas diversas tentativas de síntese em diferentes temperaturas e patamares de calcinação, mas não conseguimos obter o material monofásico. Com base nas análises dos resultados de XRD, acreditamos que esses

materiais possam estar reagindo com o ar. Devido à falta de dados confiáveis na literatura e as dificuldades citadas, partimos para o estudo de outros materiais.

Figura 4 – Matriz da tendência de um íon ser substituído por outro em um material arbitrário, determinada a partir de uma análise probabilística feita a partir de dados disponíveis no ICSD. Valores mais positivos indicam maior tendência a substituir, enquanto valores mais negativos indicam maior tendência a não substituir



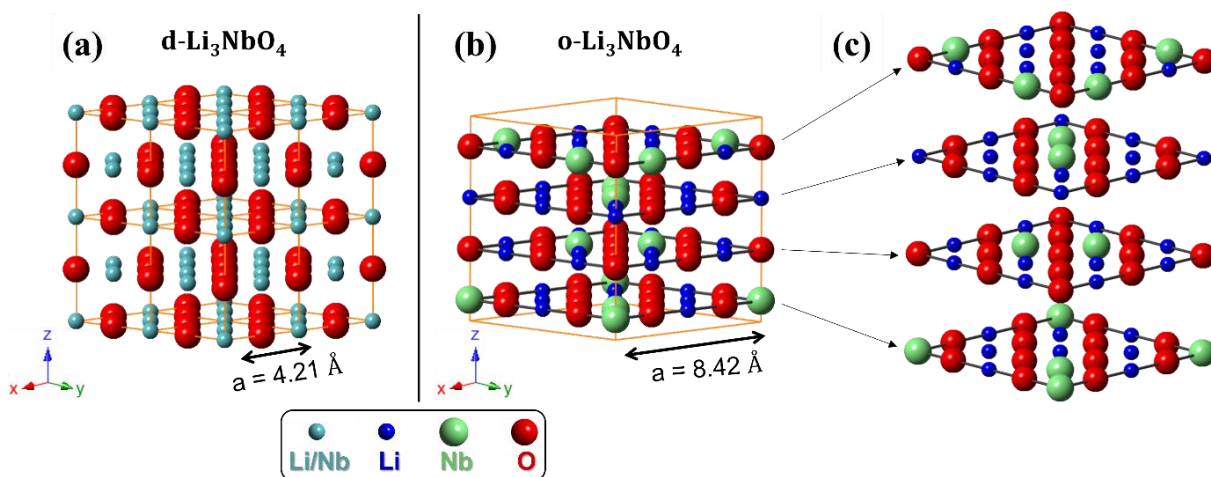
Fonte: Adaptado de [38].

O  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  é um material que, apesar de estudos recentes [40–43] testarem sua aplicação como cátodo, acreditamos que possui propriedades que o tornam mais promissor para ser utilizado como eletrólito sólido nas LIBs. O  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  tem canais para a migração de lítio e *band gap* (predito por cálculos de DFT – do inglês: *density functional theory*) de  $\sim 3,7$  eV, um valor relativamente alto, evidenciando que se trata de um material dielétrico [44]. Essa característica é problemática para aplicação em cátodos, visto que os materiais utilizados para esse fim precisam ter boa condutividade eletrônica, não apenas iônica. Entretanto, ser eletronicamente isolante é exigência para um material ser candidato a eletrólito.

O  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  possui simetria cúbica e estrutura cristalina do tipo *rocksalt*, onde os cátions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) podem estar ordenados (fase o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ) ou desordenados (fase d- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ). A fase desordenada é cúbica de face centrada, com grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  e parâmetro de rede

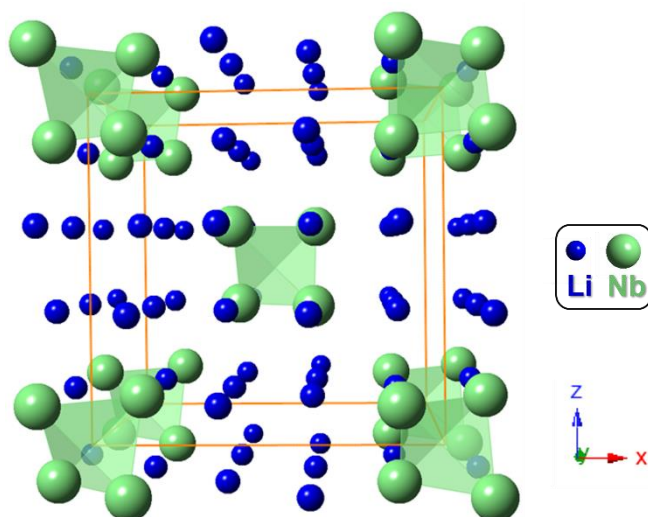
$a \approx 4,2 \text{ \AA}$ , enquanto a ordenada é cúbica de corpo centrado<sup>4</sup>, com grupo espacial  $I\bar{4}3m$  e parâmetro de rede  $a \approx 8,4 \text{ \AA}$  [45]. Uma comparação entre as duas fases é feita na Figura 5. Na fase o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , os íons  $\text{Nb}^{5+}$  apresentam-se segregados dos íons  $\text{Li}^+$ , aglomerando-se nos centros e vértices da célula unitária, como mostrado na Figura 6.

Figura 5 – Comparação entre as estruturas cristalinas do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  (a) desordenado, d- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , e (b) ordenado, o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , com (c) sua visão explodida. Os contornos das células unitárias são indicados em laranja



Fonte: Própria autoria.

Figura 6 – Célula unitária do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , com destaque para os *clusters* de íons  $\text{Nb}^{5+}$ , que ocupam os vértices de um tetraedro (sem átomo central). O contorno da célula unitária é indicado em laranja. Os íons  $\text{O}^{2-}$  foram omitidos para facilitar a visualização



Fonte: Própria autoria.

<sup>4</sup> A estrutura cristalina cúbica de corpo centrado tem como característica a presença de três eixos cristalográficos com comprimentos iguais e todos os ângulos internos iguais a  $90^\circ$ .

Apesar dessas informações cristalográficas estarem disponíveis na literatura, ainda não há informações sobre a dependência com a temperatura das propriedades estruturais e vibracionais desse material. Também não há na literatura estudos analisando o mecanismo de síntese dele, ou propondo sua utilização como SE para ASSLIBs. Portanto, tentamos sintetizar ambas as fases desse material para estudar mais profundamente suas propriedades, inclusive sua condutividade – um importante parâmetro para determinar sua viabilidade como eletrólito sólido. Apesar de termos realizado várias tentativas, a síntese da fase d- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  mostrou-se difícil, com o produto sempre sendo uma fase parcialmente ordenada ou a fase desordenada com uma fração de subfases bem maior que o desejado. Por outro lado, a fase o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  mostrou possuir fácil síntese por reação de estado sólido, de forma que a escolhemos como objeto de investigação deste trabalho.

## 1.4 OBJETIVOS

### 1.4.1 Objetivos gerais

Este trabalho teve como objetivo geral aprofundar o conhecimento das propriedades estruturais e físicas do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , verificando se sua condutividade o habilita para aplicação como SE para ASSLIBs, ou se há a necessidade de aumentar sua condutividade iônica através de modificações (dopagem, substituição parcial, não estequiometria ou desordem catiônica).

### 1.4.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram sintetizar o material; entender seu mecanismo de síntese; determinar o comportamento das propriedades vibracionais e estruturais em função da temperatura; e separar as contribuições do grão e do contorno de grão para a condutividade e a entalpia de ativação totais.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo trataremos de alguns conceitos básicos necessários para a compreensão e discussão dos resultados obtidos ao longo desse trabalho.

### 2.1 DEFINIÇÃO DE FASES E PARÂMETROS ESTRUTURAIS POR XRD

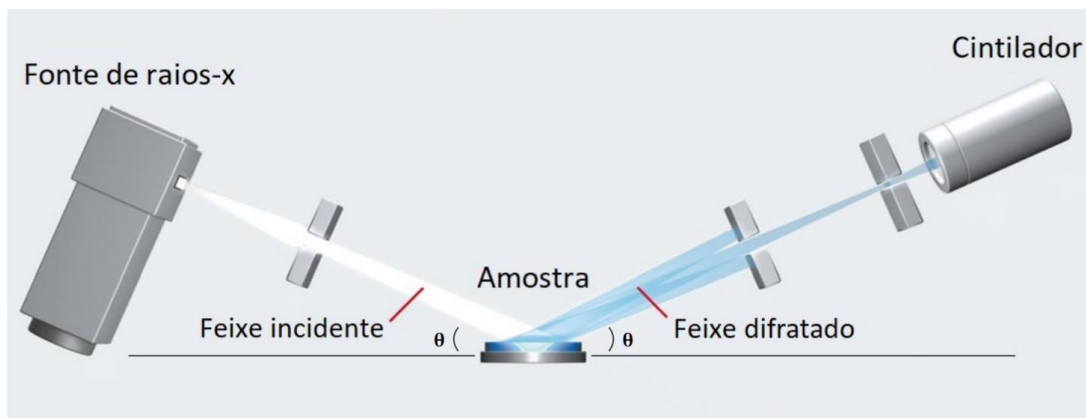
A difração de raios X (XRD) é muito utilizada no estudo de sólidos cristalinos, visto que permite entender melhor os arranjos atômicos e moleculares presentes nestes, sendo assim fundamental para o desenvolvimento de novos materiais. Dada a sua importância e ampla aplicação, explicaremos brevemente os fundamentos da técnica de XRD e como as distâncias interplanares atômicas e as estruturas cristalinas são deduzidas a partir dela.

Os raios X, usados na XRD, são uma forma de radiação eletromagnética, tendo, portanto, propriedades ondulatórias. Dois fenômenos ondulatórios são particularmente relevantes para essa técnica: difração e interferência. A difração ocorre quando uma onda encontra obstáculos ou aberturas, sofrendo uma curvatura em torno deles. Esse fenômeno torna-se relevante quando tais obstáculos ou aberturas tem comprimentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda ( $\lambda$ ) em questão [46]. Já a interferência decorre da superposição de duas ondas. Quando elas possuem comprimento de onda  $\lambda$  igual ou próximo, pode haver interferência construtiva (onde a amplitude da onda resultante é a soma das duas amplitudes) se a diferença de fase entre as duas ondas é um múltiplo par de  $\pi$ , ou destrutiva (onde a amplitude da onda resultante é a subtração das duas amplitudes) se a diferença de fase entre as duas ondas é um múltiplo ímpar de  $\pi$ .

O difratômetro (Figura 7) é um aparelho usado para obter um perfil da intensidade do feixe difratado em função da direção de difração, visto que esse perfil (*padrão de difração* ou *difratograma*) “carrega” informações estruturais do material, como explicado mais adiante. De forma simplificada, o funcionamento do aparelho é o seguinte: o feixe de radiação X monocromática é gerado por uma fonte de raios X (*tubo de raios X*), incide sobre a amostra e é difratado, sendo então detectado pelo cintilador (*detector*). Colimadores instalados entre a amostra e o detector tornam o feixe detectado melhor definido e focado. A intensidade detectada do feixe (número de contagens no cintilador) é automaticamente gravada em função do ângulo formado entre o detector, a amostra, e algum ponto de referência. Uma configuração popular do difratômetro é a de Bragg-Brentano, usada neste trabalho e mostrada na Figura 7. Nela, o tubo e o detector formam, cada um, um mesmo ângulo  $\theta$  com o plano horizontal onde está a

amostra. Ao longo da medida, o valor de  $\theta$  é variado dentro de um intervalo pré-estabelecido pelo usuário.

Figura 7 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X na configuração Bragg-Brentano



Fonte: Adaptado de [47].

Os raios X usados na técnica de XRD têm energias da ordem de 1 keV e comprimentos de onda curtos, da ordem de angstroms ( $\text{\AA} = 0,1 \text{ nm}$ ), que coincidem com a ordem de grandeza dos espaçamentos entre planos de átomos em sólidos cristalinos. Cerca de 0,1% a 0,001% do feixe que incide sobre um plano cristalino é espalhado pelos elétrons associados aos átomos ou íons que compõem o plano [46,48]. A parte restante é transmitida através do primeiro plano e incide em um segundo plano, paralelo ao anterior. Analogamente, uma parte desse feixe incidente sobre o segundo plano é espalhada e outra parte é transmitida – e assim por diante, ao longo de cerca de  $10^3$  a  $10^5$  planos cristalinos. As várias partes espalhadas (que possuem mesmo  $\lambda$ , já que possuem mesma fonte) percorrem caminhos de comprimentos diferentes ao longo do material. Quando essas partes se sobrepõem novamente a caminho do detector, sofrem interferência, cujo tipo depende da diferença de caminho percorrido. Quando a diferença é um múltiplo inteiro de  $\lambda$ , as ondas permanecem em fase e suas amplitudes se reforçam mutuamente, apresentando uma interferência construtiva. O oposto ocorre quando diferença de caminho é um múltiplo ímpar de  $\lambda/2$ , de forma que as amplitudes correspondentes cancelam ou anulam umas às outras, apresentando uma interferência destrutiva [46,49].

Baseado em argumentos geométricos, é possível determinar os ângulos  $\theta$  para os quais ocorre interferência construtiva após a difração de raios X de comprimento de onda  $\lambda$  por um arranjo periódico de átomos espaçados por uma distância interplanar  $d_{hkl}$ , conforme mostrado na Figura 8. Para isso, iremos considerar o caso de dois planos paralelos dos átomos  $A - A'$  e  $B - B'$  que possuem os mesmos índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$ . Sobre estes dois planos é incidido

um feixe de raios X paralelo, monocromático e coerente (em fase). Dois raios do feixe incidente, rotulados como 1 e 2, são espalhados pelos átomos  $P$  e  $Q$ . A interferência construtiva dos raios espalhados  $1'$  e  $2'$  ocorre em um ângulo  $\theta$  com os planos se a diferença de comprimento do caminho entre  $1 - P - 1'$  e  $2 - Q - 2'$  (ou seja,  $\overline{SQ} + \overline{QT}$ ) é igual a um número inteiro  $n$  de  $\lambda$ . Matematicamente, a condição para interferência construtiva é

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}, \quad (2)$$

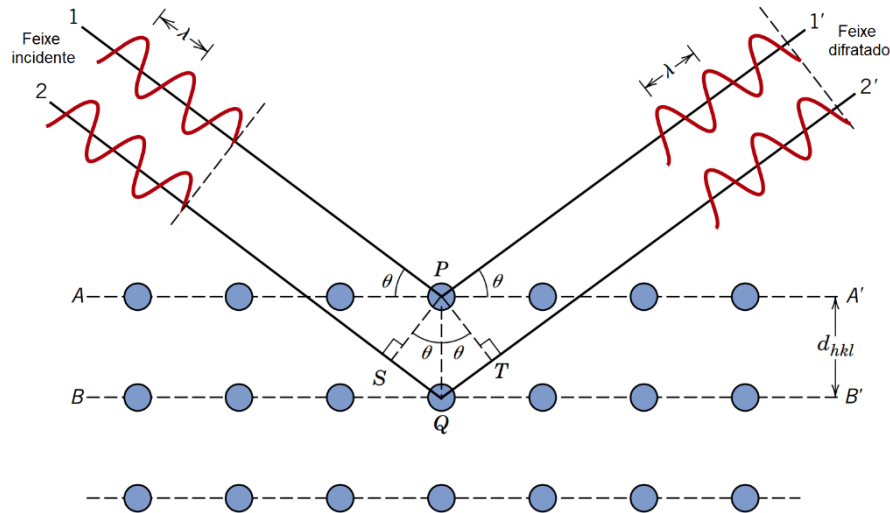
que pode ser reescrito como

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta, \quad (3)$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (4)$$

A equação (4) é conhecida como lei de Bragg. Quando esta condição não for satisfeita, a interferência será de natureza não construtiva e produzirá um feixe difratado de intensidade muito baixa [46].

Figura 8 – Representação da difração de raios X por planos de átomos ( $A - A'$  e  $B - B'$ )

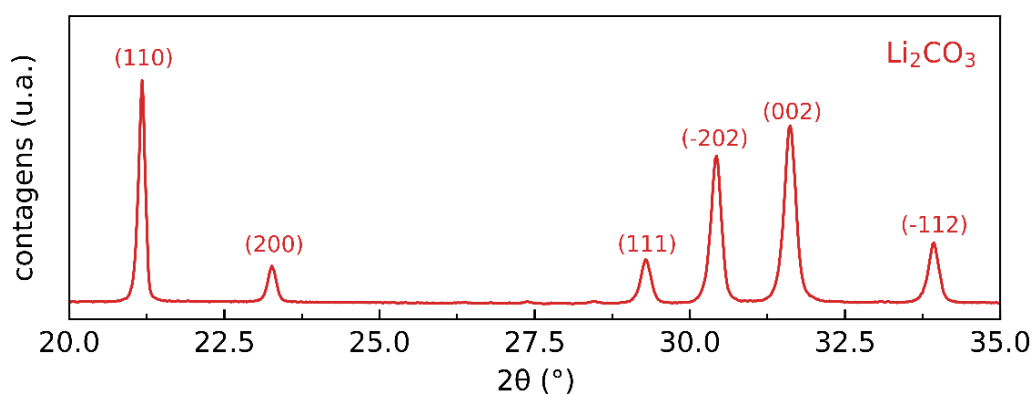


Fonte: Adaptado de [46].

Portanto, com a lei de Bragg, é possível determinar a distância interplanar correspondente à direção na qual um monocristal está orientado sabendo apenas o valor de  $\theta$  que resulta em um máximo de intensidade do feixe difratado. As amostras usadas neste trabalho foram pós policristalinos, que consistem em muitas partículas finas de orientação aleatória. Tais partículas (ou grãos) de pó policristalino são pequenos monocristais (ou aglomerados deles), e ter um grande número deles orientados aleatoriamente faz com que todos os conjuntos possíveis

de planos cristalográficos estejam simultaneamente disponíveis para difração [46]. Desta forma, ao realizar uma varredura em  $\theta$ , é possível obter os valores de  $d_{hkl}$  para várias famílias de planos, a partir dos quais pode-se deduzir a periodicidade da rede cristalina. Logo, um dos principais usos da difração de raios X é a determinação da estrutura do cristal. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, ao passo que o arranjo dos átomos dentro da célula unitária pode ser obtido a partir das intensidades relativas desses picos, visto que átomos distintos espalham a radiação de forma distinta [49].

Figura 9 – Padrão de difração para uma amostra de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$



Fonte: Própria Autoria.

A Figura 9 mostra um padrão de difração para uma amostra de carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) na forma de pó policristalino. Os picos de alta intensidade resultam quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos (indexados na figura). Nota-se na figura que o ângulo de varredura é expresso em termos de  $2\theta$ , em vez de apenas  $\theta$ . Essa é a escolha tradicional na literatura e foi adotada também ao longo deste trabalho. Nota-se também que os picos possuem larguras não desprezíveis. Isso resulta de vários fatores, incluindo aspectos instrumentais do equipamento, o fato de a periodicidade dos cristalitos não ser infinita (já que estes possuem tamanho finito), e o fato de que as distâncias interplanares de certa família de planos não têm necessariamente o mesmo valor ao longo de certo cristalito (e podem variar também de um cristalito para outro). Uma vez que se conhece a contribuição instrumental para as larguras, a partir delas é possível determinar, em função da direção cristalográfica, tamanhos de cristalitos e *microstrain* (uma medida da dispersão das distâncias interplanares em torno do seu valor médio).

## 2.2 POSIÇÕES DE PICOS DE XRD DE FONTE CuK POLICROMÁTICA

A partir da lei de Bragg, isto é,

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (5)$$

podemos definir a expressão para a posição  $2\theta$  de um pico no difratograma de raios X (considerando uma fonte monocromática de comprimento de onda  $\lambda$ ) referente a uma família de planos com separação  $d$ :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \rightarrow \theta = \sin^{-1} \left( \frac{n\lambda}{2d} \right), \quad (6)$$

$$2\theta = 2 \sin^{-1} \left( \frac{n\lambda}{2d} \right). \quad (7)$$

Quando a fonte é policromática, a quantidade de picos presentes no difratograma para cada família de planos com separação  $d$  corresponde à quantidade de linhas espectrais presentes na radiação, com a posição  $2\theta$  de cada pico sendo determinada pelo comprimento de onda de cada linha espectral, seguindo a lei de Bragg. Com isso, as posições  $(2\theta)_{\lambda_i}$  e  $(2\theta)_{\lambda_j}$  de dois picos associados à mesma família de planos, mas correspondentes a linhas espectrais distintas  $i$  e  $j$ , serão distintas, com separação  $\Delta_{ij} = (2\theta)_i - (2\theta)_j$ . Essa separação pode ser tão pequena a ponto de eles aparecerem como um único pico, ou mesmo ser grande o suficiente para aparecerem completamente resolvidos como dois picos distintos, a depender das larguras deles. Para uma fonte de radiação CuK (usada neste trabalho), há três linhas espectrais:  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\beta$  (em ordem decrescente de intensidade). Durante a etapa de identificação de fases, é útil saber a separação esperada entre as posições desses picos, para não atribuir equivocadamente picos menos intensos (devido a  $\alpha_2$  ou  $\beta$ ) de certa família de planos a um possível pico mais intenso (devido a  $\alpha_1$ ) de uma outra família de planos hipotética. Isso ajuda a julgar mais rapidamente se certo pico inesperado em dada posição pode ser explicado meramente pelas linhas espectrais ou se ele aparece por uma quebra da simetria esperada para a fase em análise ou pela presença de uma fase adicional. Por tais razões, obtemos e plotamos nesta seção  $\Delta_{\alpha_2, \alpha_1}$  e  $\Delta_{\alpha_1, \beta}$ . Em ambos os casos, consideramos  $n = 1$  e os resultados foram expressos em termos da posição do pico correspondente a  $\alpha$ .

Para o primeiro caso, partiremos da expressão para a separação entre os picos correspondentes a  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ ,  $\Delta_{\alpha_2, \alpha_1} = (2\theta)_{\alpha_2} - (2\theta)_{\alpha_1}$ , e reescreveremos  $(2\theta)_{\alpha_2}$  em termos de  $(2\theta)_{\alpha_1}$ . Primeiro notamos que

$$(2\theta)_{\alpha_2} = 2 \sin^{-1} \left( \frac{\lambda_{\alpha_2}}{2d} \right), \quad (8)$$

e que

$$2d = \frac{\lambda_{\alpha_1}}{\sin \left[ \frac{(2\theta)_{\alpha_1}}{2} \right]}, \quad (9)$$

de modo que

$$(2\theta)_{\alpha_2} = 2 \sin^{-1} \left( \frac{\lambda_{\alpha_2}}{\lambda_{\alpha_1}} \sin \left[ \frac{(2\theta)_{\alpha_1}}{2} \right] \right). \quad (10)$$

Logo,

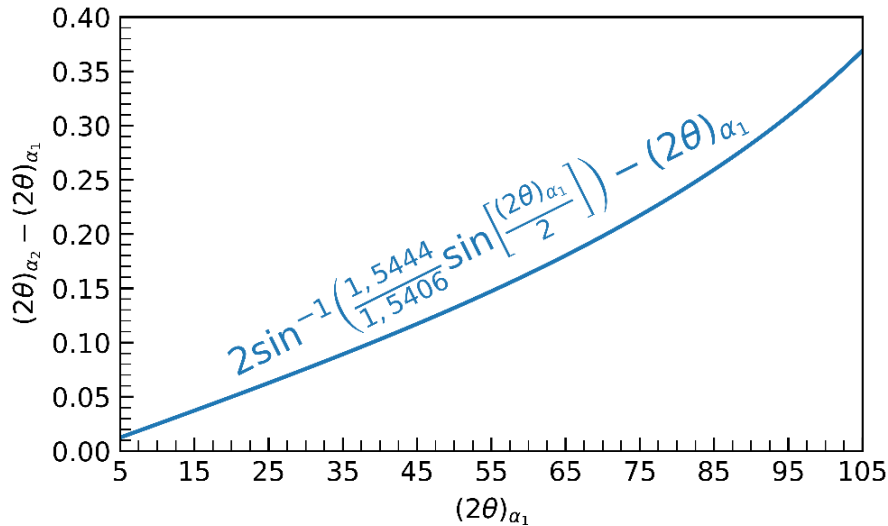
$$\Delta_{\alpha_2, \alpha_1} = 2 \sin^{-1} \left( \frac{\lambda_{\alpha_2}}{\lambda_{\alpha_1}} \sin \left[ \frac{(2\theta)_{\alpha_1}}{2} \right] \right) - (2\theta)_{\alpha_1}. \quad (11)$$

Os comprimentos de onda  $\lambda_{\alpha_1}$  e  $\lambda_{\alpha_2}$  correspondem, respectivamente, as transições  $KL_3(K_{\alpha_1})$  e  $KL_2(K_{\alpha_2})$  do Cobre (Cu), e possuem valores constantes, que podem ser obtidos na ref. [50]. Seus valores experimentais são:  $\lambda_{\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$  e  $\lambda_{\alpha_2} = 1,5444 \text{ \AA}$ . Portanto:

$$\Delta_{\alpha_2, \alpha_1} = 2 \sin^{-1} \left( \frac{1,5444}{1,5406} \sin \left[ \frac{(2\theta)_{\alpha_1}}{2} \right] \right) - (2\theta)_{\alpha_1}. \quad (12)$$

A representação gráfica de  $\Delta_{\alpha_2, \alpha_1}$  é apresentada na Figura 10.

Figura 10 – Representação gráfica das contribuições de  $K_{\alpha_1}$  e  $K_{\alpha_2}$  em picos ao longo de  $2\theta$



Fonte: Própria autoria.

Podemos definir analogamente, os valores para a contribuição de  $K_{\beta}$  ao longo de  $2\theta$ , partindo da eq. (11) e utilizando  $\lambda_{\beta}$  ao invés de  $\lambda_{\alpha_2}$ :

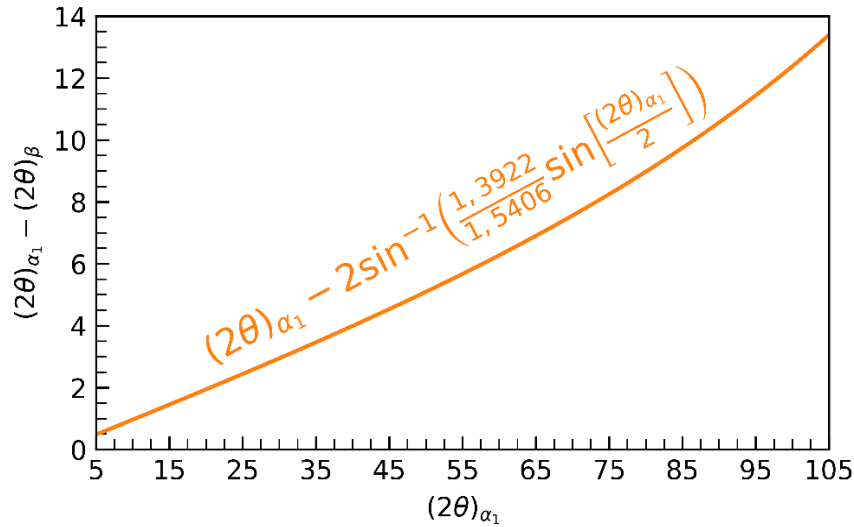
$$\Delta_{\alpha_1,\beta} = (2\theta)_{\alpha_1} - 2 \sin^{-1} \left( \frac{\lambda_\beta}{\lambda_{\alpha_1}} \sin \left[ \frac{(2\theta)_{\alpha_1}}{2} \right] \right). \quad (13)$$

Substituindo as constantes, onde o valor exp. de  $\lambda_\beta = 1,3922 \text{ \AA}$  [50], temos:

$$\Delta_{\alpha_1,\beta} = (2\theta)_{\alpha_1} - 2 \sin^{-1} \left( \frac{1,3922}{1,5406} \sin \left[ \frac{(2\theta)_{\alpha_1}}{2} \right] \right). \quad (14)$$

A representação gráfica de  $\Delta_{\alpha_1,\beta}$  é apresentada na Figura 11 a seguir.

Figura 11 – Representação gráfica das contribuições de  $K_{\alpha_1}$  e  $K_\beta$  em picos ao longo de  $2\theta$



Fonte: Própria autoria.

### 2.3 O MÉTODO DE REFINAMENTO RIETVELD

Para se determinar de forma completa a estrutura cristalina de um determinado material em pó, é necessário que os parâmetros cristalográficos de um modelo sejam totalmente refinados (i.e., determinados a partir de um ajuste) de forma a reproduzir os dados de difração de pó observados. Isso deve ser feito sem comprometer o significado dos dados, do ponto de vista físico e químico [51,52].

Há três principais métodos de refinamento: Pawley, Le Bail e Rietveld. Os dois primeiros são bem semelhantes, diferem basicamente na forma como tratam as intensidades integradas; no método de Pawley, elas são tratadas como variáveis livres, enquanto no método de Le Bail, são determinadas iterativamente após cada ciclo do refinamento. De certa forma, o método Rietveld se assemelha à decomposição do padrão completo ao utilizar algoritmos Pawley e/ou Le Bail, mas os valores das intensidades integradas são incluídos em todos os cálculos como funções de parâmetros geométricos, de amostra e estruturais relevantes.

Dentre os três métodos citados acima, o Rietveld é o mais comumente empregado para os refinamentos. O Rietveld, em essência, consiste na utilização dos dados experimentais de difração de pó, sendo os parâmetros estruturais e instrumentais refinados através do ajuste de um perfil calculado aos dados observados [51,52]. São comumente utilizados, para medidas realizadas num mesmo difratômetro, parâmetros instrumentais previamente estabelecidos durante o refinamento de uma amostra usada como padrão (tipicamente, LaB<sub>6</sub>, como foi o caso para os difratômetros usados neste trabalho). Portanto, pode-se importar de um arquivo esses parâmetros instrumentais durante o refinamento de um novo material.

O método Rietveld é utilizado na resolução do seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} Y_1^{calc} &= kY_1^{obs} \\ Y_2^{calc} &= kY_2^{obs} \\ &\dots \\ Y_n^{calc} &= kY_n^{obs}, \end{aligned} \quad (15)$$

aqui,  $Y_i^{obs}$  e  $Y_i^{calc}$  são, respectivamente, as intensidades observadas e calculadas de um ponto  $i$  do padrão de difração do pó;  $k$  é o fator de escala do padrão, que geralmente é definido como sendo igual a 1, porque a intensidade espalhada é medida em uma escala relativa e  $k$  é absorvido pelo fator de escala de fase; e  $n$  é o número total de pontos de dados medidos.

Para a aplicação do Rietveld, é preciso conhecer a estrutura cristalina aproximada (ou seja, saber o grupo espacial, átomos da base e seus sítios, e valores aproximados dos parâmetros de rede, das coordenadas fracionárias e das ocupações parciais) das fases que compõem o material em análise. Para melhor qualidade dos resultados obtidos, é recomendado possuir dados de XRD de boa qualidade, com elevado número de contagens. O método é então aplicado por meio de uma minimização quadrática não linear, onde a expressão minimizada  $\Phi$  é descrita como:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2, \quad (16)$$

sendo  $w_i$  o peso atribuído ao  $i$ -ésimo ponto de dados [51].

A expressão para a intensidade calculada para o  $i$ -ésimo ponto é dada por:

$$Y_i^{calc} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + Y_i^{back}, \quad (17)$$

onde,  $s$  é o fator de escala;  $K$  representa a reflexão de Bragg (geralmente rotulada com base nos índices de Miller, seguindo nomenclatura do tipo  $hkl$ );  $L_K$  representa a função polarização e a função de Lorentz;  $F_K$  é o fator de estrutura para a  $K$ -ésima reflexão de Bragg;  $\phi$  é a função do

perfil de reflexão;  $P_K$  é a função de orientação preferencial;  $A$  é o fator de absorção; e  $Y_i^{back}$  é a intensidade da radiação de fundo (*background*) para o  $i$ -ésimo ponto.

O refinamento de perfil completo é computacionalmente intenso e emprega o método de mínimos quadrados não linear, que requer uma aproximação inicial razoável de muitas variáveis livres. Do conjunto de fatores variáveis que são calculados e refinados em relação aos dados apresentados no difratograma, vamos abordar brevemente os mais comuns.

### 2.3.1 Fator de Lorentz de polarização

A radiação característica emitida a partir de um tubo de raios X se torna polarizada ao ser espalhada ou difratada por uma rede cristalina. A quantidade de polarização depende do ângulo  $\theta$  pelo qual a radiação é espalhada ou difratada. Na configuração usada neste trabalho, onde não foi usado monocromador (ou seja, o parâmetro *Polariz.* no item *Instrument Parameters* na EXPGUI do GSAS-II [53] possui valor 0.5) e a geometria foi a de Bragg-Brentano (para a qual o parâmetro *Azimuth* no mesmo item possui valor 0.0), o fator de polarização é dado pela expressão

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta), \quad (18)$$

onde os termos entre parênteses representam um fator de correção para polarização parcial do feixe de raios X, que costuma provocar um decréscimo na intensidade na onda difratada em função do ângulo de Bragg  $\theta$ .

Considerando que o feixe de raios X incidente é ligeiramente divergente e costuma não ser monocromático, e que possíveis movimentos da amostra podem favorecer a reflexão de determinado plano, podem surgir imperfeições no padrão de XRD, as quais podem ser corrigidas pelo fator de Lorentz:

$$L = \frac{1}{\cos \theta \sin^2 \theta}. \quad (19)$$

Os fatores apresentados nas eqs. (18) e (19) são geralmente combinados em um único fator de Lorentz e de polarização ( $LP$ ), conforme apresentado a seguir:

$$LP = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{\cos \theta \sin^2 \theta}, \quad (20)$$

sendo válido para a geometria de Bragg-Brentano em casos em que nenhum monocromador é empregado [54].

### 2.3.2 Fator de estrutura

O fator de estrutura, ou melhor, o seu módulo, é definido como sendo a razão entre a amplitude espalhada pelo plano ( $hkl$ ) e a amplitude espalhada por um único elétron, ambos nas mesmas condições. Esse módulo elevado ao quadrado corresponde à amplitude total da radiação espalhada, sendo diretamente proporcional à intensidade de difração. O fator de estrutura para um plano ( $hkl$ ) pode ser obtido através do somatório:

$$F(hkl) = \sum_{i=1}^j f_n \exp(hx_j + ky_j + lz_j), \quad (21)$$

onde,  $f_n$  é o fator de espalhamento atômico do elemento  $n$ ;  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller; e  $x_j$ ,  $y_j$  e  $z_j$  as coordenadas fracionárias dos átomos de um elemento  $n$  na célula unitária [55].

Para o cálculo do  $F(hkl)$ , é necessário que seja conhecida a composição química e as coordenadas fracionárias de cada um dos átomos da célula unitária. Essas informações podem ser facilmente obtidas em arquivos de extensão CIF (*crystallographical information file*), fruto de estudos cristalográficos desenvolvidos por outros pesquisadores, cujos resultados são organizados e disponibilizados no banco de dados de estrutura cristalina inorgânica (ICSD).

### 2.3.3 Fator de temperatura

Considerando que os átomos presentes em um sólido cristalino vibram em torno de sua posição de equilíbrio na célula unitária, devemos nos atentar às possíveis variações de fase dos feixes de raios X difratados. Grandes vibrações em elevadas temperaturas podem destruir as interferências construtivas, levando a zero a intensidade do feixe difratado. Esse efeito térmico pode ser incorporado no modelo ao utilizar do fator de Debye-Waller, dado por  $e^{-2M}$ , onde

$$M = \frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (22)$$

sendo  $B$  o fator de temperatura, e  $\lambda$  o comprimento de onda da fonte de raios X.

A intensidade do feixe difratado tende a cair exponencialmente, à medida que cresce a razão entre  $\sin \theta$  e  $\lambda$ . Este modelo em questão, é aplicável apenas nos casos de cristais de simetria cúbica com um único tipo de átomo. Para diferentes simetrias, ou cristais com mais de um tipo de átomo, deve-se considerar um fator  $B$  anisotrópico para cada tipo de átomo.

O fator de temperatura tem efeito muito pequeno e pode ser aproximado como isotrópico quando a temperatura de Debye é suficientemente maior do que a temperatura em

que as medidas de DRX são realizadas. Isso reflete na leve redução nas intensidades dos picos a altos ângulos. O fator anisotrópico, se necessário, pode ser obtido a partir de:

$$M = \frac{1}{4}(\beta_{11}h^2a^{*2} + \beta_{22}k^2b^{*2} + \beta_{33}l^2c^{*2} + 2\beta_{12}hka^*b^* + 2\beta_{13}hla^*c^* + 2\beta_{23}klb^*c^*). \quad (23)$$

Aqui,  $hkl$  representa os índices de Miller;  $a^*b^*c^*$  os parâmetros de rede no espaço recíproco; e  $\beta$  os fatores de temperatura anisotrópicos.

Além do Debye-Waller, há outro fator que também depende da temperatura, é o fator de dispersão difusa de temperatura (TDS), cuja forma é dada por  $1 - e^{-2M}$ . Seu efeito é o de sobrepor uma espécie de linha de base a cada pico, o que causa o aumento da largura de linha, principalmente em altos ângulos [56].

#### 2.3.4 Funções de perfil

O método Rietveld considera todo o difratograma para a realização do refinamento, definindo os picos de difração por meio da convolução de funções. A intensidade  $Y(i)$  do ponto  $i$  ( $1 \leq i \leq n$ , sendo  $n$  o número total de pontos medidos) do padrão de difração do pó é a soma das contribuições  $y_k$  dos  $m$  picos de Bragg individuais sobrepostos ( $1 \leq k \leq m$ ) e o fundo (*background*),  $b(i)$ . Portanto, pode ser descrito usando a seguinte expressão:

$$Y(i) = b(i) + \sum_{k=1}^m I_k[y_k(x_k) + 0,5y_k(x_k + \Delta x_k)], \quad (24)$$

onde,  $I_k$  é a intensidade da  $k$ -ésima reflexão de Bragg;  $x_k = 2\theta_i - 2\theta_k$ ; e  $\Delta x_k$  é a diferença entre os ângulos de Bragg dos componentes  $K_{\alpha_2}$  e  $K_{\alpha_1}$  no duplete (se presente).

A intensidade de Bragg como multiplicador na eq. (24) permite introduzir e analisar o comportamento de diferentes funções normalizadas (ou seja, aquelas cuja integral definida no intervalo  $(-\infty, +\infty)$  é igual à unidade) para descrever o perfil dos picos.

As quatro funções empíricas de perfil de pico ( $y$ ) mais comumente empregadas são: Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt e Pearson VII, representadas nas eqs. (25), (26), (27) e (28) a seguir [51], respectivamente:

$$y(x) = G(x) = \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2), \quad (25)$$

$$y(x) = L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} (1 + C_L x^2)^{-1}, \quad (26)$$

$$y(x) = PV(x) = \eta \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2) + (1 - \eta) \frac{C_L^{1/2}}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1}, \quad (27)$$

$$y(x) = PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 1/2)} \frac{C_P^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} (1 + C_P x^2)^{-\beta}, \quad (28)$$

onde:

- $H$  e  $H'$  são as larguras totais na metade do máximo em função de  $\theta$  (geralmente abreviadas como FWHM);  $H = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2}$ , também conhecida como fórmula de Caglioti, é para funções de Gauss, Pseudo-Voigt e Pearson-VII, sendo  $U$ ,  $V$  e  $W$  variáveis livres;  $H' = X/\cos \theta + Y \tan \theta$  é para a função de Lorentz, sendo  $X$  e  $Y$  variáveis livres;
- $x = (2\theta_i - 2\theta_k)/H_k$  é o ângulo de Bragg do ponto  $i$  no padrão de difração do pó com sua origem na posição do  $k$ -ésimo pico dividido pelo FWHM do pico;
- $2\theta_i$  é o ângulo de Bragg do ponto  $i$  do padrão de difração do pó;
- $2\theta_k$  é o ângulo de Bragg calculado (ou ideal) da  $k$ -ésima posição da reflexão de Bragg;
- $C_G = 4 \ln 2$ , e  $C_G^{1/2}/\sqrt{\pi}H$  é o fator de normalização para a função de Gauss, de modo que  $\int_{-\infty}^{\infty} G(x)dx = 1$ ;
- $C_L = 4$ , e  $C_L^{1/2}/\pi H'$  é o fator de normalização para a função de Lorentz, de modo que  $\int_{-\infty}^{\infty} L(x)dx = 1$ ;
- $C_P = 4(2^{1/\beta} - 1)$ , e  $[\Gamma(\beta)/\Gamma(\beta - 1/2)]C_P^{1/2}/\sqrt{\pi}H$  é o fator de normalização para a função Pearson-VII, de modo que  $\int_{-\infty}^{\infty} PVII(x)dx = 1$ ;
- $\eta = \eta_0 + \eta_1 2\theta + \eta_2 2\theta^2$ , onde  $0 \leq \eta \leq 1$ , é o parâmetro de mistura da função Pseudo-Voigt, ou seja, a contribuição fracionária da função de Gauss na combinação linear das funções de Gauss e Lorentz, e  $\eta_0$ ,  $\eta_1$  e  $\eta_2$  são variáveis livres;
- $\Gamma$ , é a função Gama;
- $\beta = \beta_0 + \beta_1/2\theta + \beta_2/(2\theta)^2$  é o expoente em função do ângulo de Bragg na função Pearson-VII, e  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  e  $\beta_2$  são variáveis livres;

### 2.3.5 Orientação preferencial

Para produção de um padrão de XRD, a teoria convencional de difração de pó assume que há uma distribuição completamente aleatória das orientações quando é infinita a quantidade de cristalitos da amostra em análise. Isso significa que exatamente a mesma fração do volume da amostra deve estar na posição refletora para cada reflexão de Bragg. Na prática, isso só poderia ser alcançado com um número grande de cristalitos, superior a  $10^6$  partículas. Ainda

assim, não há garantias que suas orientações sejam completamente aleatórias, pois a forma externa dos cristalitos também influencia na aleatoriedade de suas orientações.

A orientação preferencial se caracteriza pela orientação não aleatória das partículas, que pode causar distorções consideráveis da intensidade espalhada. Seu surgimento é evitado, ou pelo menos reduzido, ao empregar os devidos cuidados durante a preparação da amostra em pó, como mencionado na seção 3.2. Os efeitos da orientação preferencial sobre a intensidade de uma reflexão  $hkl$  podem ser descritos por uma função radial do ângulo  $\theta_{hkl}$  entre o vetor correspondente no espaço recíproco,  $d_{hkl}^*$ , e o vetor  $d_{hkl}^{*T}$ , que determina a direção da orientação preferencial. O ângulo  $\theta_{hkl}$  é obtido pela equação:

$$\cos \theta_{hkl} = \frac{\mathbf{d}_{hkl}^{*T} \cdot \mathbf{d}_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*T} d_{hkl}^*}, \quad (29)$$

onde  $\mathbf{d}_{hkl}^*$  é o vetor da rede recíproca correspondente a um pico de Bragg  $hkl$ , e  $\mathbf{d}_{hkl}^{*T}$  é o vetor da rede recíproca paralelo ao eixo de orientação preferencial [51].

A função radial que descreve a distribuição anisotrópica do fator de orientação preferencial em função do ângulo  $\phi_{hkl}$  é uma elipse, e os valores correspondentes de  $T_{hkl}$ , que são usados na eq.(29), podem ser calculados usando a seguinte expressão:

$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [1 + (\tau^2 - 1) \cos^2 \phi_{hkl}^i]^{-1/2}, \quad (30)$$

onde  $T_{hkl}$  é a soma sobre todos os  $N$  pontos simetricamente equivalentes da rede recíproca e  $\tau$  é o parâmetro de orientação preferencial que pode ser refinado durante o tratamento de dados.

### 2.3.6 Radiação de Fundo

A radiação de fundo (ou *background*, como também é conhecido) é um tipo de ruído que geralmente aparece ao fundo das medidas de XRD, sendo apresentado em diferentes níveis, a depender do material analisado. O *background* se origina de espalhamento inelástico, espalhamento do ar, suporte de amostra e superfícies de partículas, fluorescência de raios X, ruído do detector, monocromatização incompleta etc. sendo sua presença inevitável. Portanto, para a obtenção de um bom refinamento, é importante que o *background* seja refinado, e isso pode ser feito através de uma função polinomial [51]:

$$Y_i^{back} = \sum_{m=0}^n B_m \left[ \left( \frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m, \quad (31)$$

aqui,  $n$  é o grau do polinômio,  $B_m$  são os coeficientes dos parâmetros refináveis, e  $BKPOS$  o número de termos que melhor ajuste o *background* do perfil de difração observado, sendo seu valor determinado pelo usuário.

### 2.3.7 Convergência do refinamento

A avaliação da qualidade do refinamento Rietveld é feita com base em fatores  $R$  de qualidade de ajuste. São eles que estabelecem os resíduos (desvios) entre as intensidades observadas  $Y_i^{obs}$  e as calculadas  $Y_i^{calc}$ , levando em consideração possíveis correções na linha de base. A seguir, são apresentados os fatores  $R$  normalmente utilizados.

O fator residual (ou confiabilidade) do perfil,  $R_p$ , é:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \times 100 \%. \quad (32)$$

Aqui, como nos demais fatores, as intensidades  $Y_i^{obs}$  e  $Y_i^{calc}$  foram subtraídas do valor da linha de base correspondente, de modo que  $Y_i^{corrigida} = Y_i^{obs} - Y_i^{back}$  [56];  $n$  é o número total de pontos medidos no padrão de difração de pó.

O resíduo ponderado do perfil,  $R_{wp}$ , é dado por:

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100 \%, \quad (33)$$

onde  $w_i$  é o peso do  $i$ -ésimo ponto de dados, que geralmente é tomado como  $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{Y_i^{obs}}$ .

A diminuição gradual do  $R_{wp}$  conforme são refinados os parâmetros indica que provavelmente o refinamento está indo na direção certa. Mas, se por acaso ele voltar a aumentar, é possível que algum parâmetro esteja divergindo do seu valor real e, portanto, o refinamento deve ser revisto pelo usuário. Ao final, o  $R_{wp}$  não estará mais variando, isso indica que o mínimo foi atingido. Normalmente, o valor final obtido para o  $R_{wp}$  costuma variar entre 10 e 20 %, considerando refinamentos com raios X.

O resíduo de Bragg,  $R_{bragg}$ , que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, é:

$$R_{bragg} = \frac{\sum_{j=1}^m |I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_{j=1}^m I_j^{obs}} \times 100 \%, \quad (34)$$

onde,  $I_j^{obs}$  e  $I_j^{calc}$  são, respectivamente, as intensidades integradas “observadas” (na verdade,  $I_j^{obs}$  foi calculada após  $Y_i^{obs}$  ter sido particionada de acordo com as intensidades calculadas dos

picos de Bragg contribuintes) e calculadas do  $j$ -ésimo pico de Bragg;  $m$  é o número de reflexões independentes de Bragg.

O resíduo de perfil esperado,  $R_{exp}$ , é dado por:

$$R_{exp} = \left[ \frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100 \%, \quad (35)$$

sendo,  $p$  o número de parâmetros de mínimos quadrados livres. O  $R_{exp}$  corresponde ao valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$  caso o modelo adotado seja o ideal para descrever o sistema.

O quão bom o ajuste ficou (*goodness of fit*, ou G.O.F),  $\chi^2$ , é definido como:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{n - p} = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2. \quad (36)$$

O G.O.F reflete a qualidade dos dados e apresenta o valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ . No geral, valores menores que 1 indicam ajuste inadequado da radiação de fundo, tempo insuficiente de contagem ou a utilização de mais parâmetros que o necessário; valores maiores que 1,5 indicam inadequação do modelo ou a existência de mínimo local [52].

Vale lembrar que esses fatores de qualidade de ajuste são essencialmente numéricos, e por esse motivo podem não refletir de fato a qualidade de um bom ajuste. É necessário que o usuário analise visualmente os gráficos do refinamento, podendo assim reconhecer falhas de ajuste e/ou experimentais e concluir melhor os refinamentos realizados [56].

Muitos parâmetros podem partir de um chute inicial e serem efetivamente refinadas à medida que o ajuste de mínimos quadrados converge para um mínimo global. Portanto, o uso bem-sucedido do método de refinamento Rietveld depende da experiência e da capacidade do usuário de selecionar adequadamente uma sequência de vários grupos de parâmetros que serão refinados, além da qualidade dos dados de difração de pó, que influenciam diretamente na qualidade dos resultados [51].

## 2.4 OBTENÇÃO DAS FRAÇÕES MOLARES DE FASES

Em casos em que mais de uma fase foi identificada na amostra, as frações molares  $x_f$  de cada fase  $f$  são parâmetros de interesse. O GSAS-II fornece os valores refinados das frações em massa  $W_f$  (*weight fraction*) das respectivas fases, bem como grandezas que chama de “frações de fase” (*phase fraction*), que identificaremos aqui como  $x_{f,gsas}$ . Contudo, a

documentação do programa informa que as  $x_{f,gsas}$  não são frações molares propriamente ditas, tornando necessária uma conversão. Há duas alternativas para obtenção de  $x_f$ : por meio de  $W_f$  e  $M_f$  (massa molar) ou por meio de  $x_{f,gsas}$  e  $Z_f$  (número de fórmulas por célula unitária). As expressões usadas para tais conversões são deduzidas a seguir.

Considerando que o número de mols  $n_f$  de certa fase é o quociente entre a quantidade de massa  $m_f$  da fase e  $M_f$ , podemos determinar:

$$n_f = \frac{m_f}{M_f} \Rightarrow m_f = M_f n_f. \quad (37)$$

Sendo  $W_f$  de determinada fase o quociente entre  $m_f$  e a quantidade de massa total  $m_T$  da amostra, para o caso de duas fases (rotuladas aqui como 1 e 2) temos que:

$$W_1 = \frac{m_1}{m_T} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad \text{e} \quad W_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}. \quad (38)$$

A razão entre essas duas frações de massa é:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{m_1}{m_2}. \quad (39)$$

Utilizando do resultado da equação (37), temos:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{M_1 n_1}{M_2 n_2}. \quad (40)$$

A fração em quantidade de matéria (“fração molar”), por sua vez, é dada pela razão entre  $n_f$  e o número de mols de todos os componentes da mistura  $n_T$ :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_T} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}. \quad (41)$$

Logo,

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{n_1}{n_2}. \quad (42)$$

Substituindo o resultado anterior na equação (40), temos:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{M_1 x_1}{M_2 x_2}. \quad (43)$$

Reorganizando os termos a fim de isolar as frações molares:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{W_1}{W_2} \frac{M_2}{M_1}. \quad (44)$$

Considerando que a soma de todas as frações molares é igual a 1, temos:

$$x_2 = 1 - x_1. \quad (45)$$

Portanto,

$$x_1 = (1 - x_1) \frac{W_1 M_2}{W_2 M_1}. \quad (46)$$

Resolvendo para  $x_1$ , temos:

$$x_1 = \frac{\frac{W_1 M_2}{W_2 M_1}}{1 + \frac{W_1 M_2}{W_2 M_1}}. \quad (47)$$

Multiplicando o numerador e denominador por  $\frac{W_2 M_1}{W_1 M_2}$ , temos

$$x_1 = \frac{\frac{W_1 M_2}{W_2 M_1}}{1 + \frac{W_1 M_2}{W_2 M_1}} \times \frac{\frac{W_2 M_1}{W_1 M_2}}{\frac{W_2 M_1}{W_1 M_2}} = \frac{1}{\frac{W_2 M_1}{W_1 M_2} + 1}, \quad (48)$$

Logo, obtemos:

$$\boxed{x_1 = \frac{1}{1 + \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2}}}. \quad (49)$$

Sendo  $x_2 = 1 - x_1$ , temos:

$$x_2 = 1 - \frac{1}{\frac{W_2 M_1}{W_1 M_2} + 1} \xrightarrow{\text{MMC}} x_2 = \frac{\frac{W_2 M_1}{W_1 M_2}}{\frac{W_2 M_1}{W_1 M_2} + 1} \quad (50)$$

Logo, multiplicando numerador e denominador por  $\frac{W_1 M_2}{W_2 M_1}$ , obtemos:

$$\boxed{x_2 = \frac{1}{1 + \frac{W_1 M_2}{W_2 M_1}}}. \quad (51)$$

A segunda conversão é baseada na definição de  $x_{f,gsas}$ . A documentação menciona que ela é baseada em  $x_f$  e  $Z_f$ , apesar de não explicitar a relação. Por inspeção (comparando com os valores numéricos obtidos para  $x_f$  pela outra conversão, deduzida acima) de casos particulares, chegamos às seguintes expressões:

$$x_1 = \frac{x_{1,gsas} Z_1}{x_{1,gsas} Z_1 + x_{2,gsas} Z_2}, \quad (52)$$

$$x_2 = \frac{x_{2,gsas} Z_2}{x_{1,gsas} Z_1 + x_{2,gsas} Z_2}. \quad (53)$$

Essa conversão, baseada em  $x_{f,gsas}$  e  $Z_f$ , foi a usada neste trabalho.

O desvio padrão  $\sigma_{x_f}$  associado a  $x_f$  é também obtido através do refinamento, utilizando da propagação de erros:

$$\sigma_{x_1} = \sigma_{x_2} = \sqrt{\frac{(x_{2,gsas}Z_1Z_2)^2}{(x_{1,gsas}Z_1 + x_{2,gsas}Z_2)^4} \cdot \sigma_{x_{1g}}^2 + \frac{(x_{1,gsas}Z_1Z_2)^2}{(x_{1,gsas}Z_1 + x_{2,gsas}Z_2)^4} \cdot \sigma_{x_{2g}}^2}, \quad (54)$$

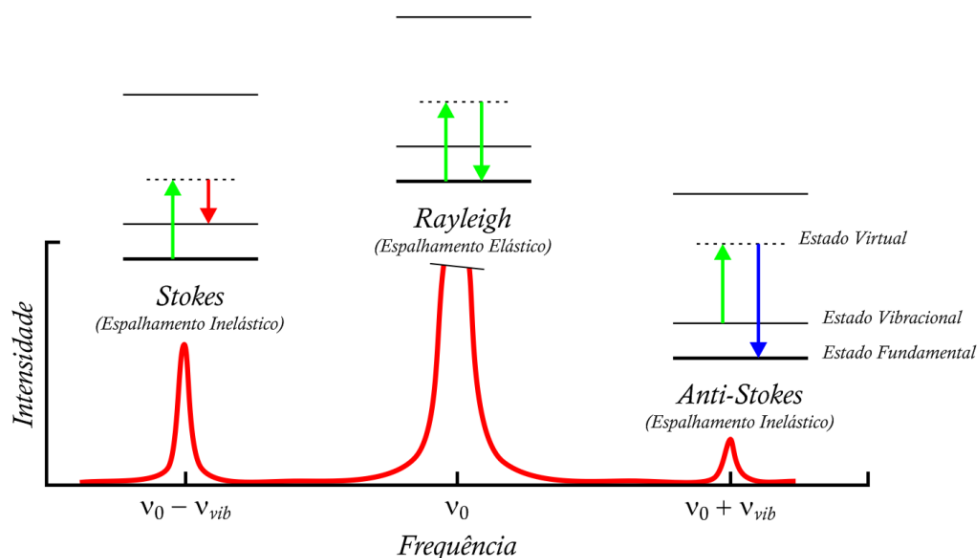
que, como podemos observar, é a mesma expressão utilizada para  $\sigma_{x_1}$  e  $\sigma_{x_2}$ .

## 2.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica capaz de medir a mudança de frequência da luz espalhada inelasticamente de uma amostra quando um fóton de luz incidente atinge uma molécula vibratória e produz um fóton espalhado, isto é, o efeito Raman [57,58]. A técnica leva esse nome, pois o fenômeno citado foi pela primeira vez observado por Sir Chandrasekhara Venkata Raman, no ano de 1928, motivo pelo qual ele recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1930. Sir Raman realizou experimentos através de instrumentos rudimentares, disponíveis a época; ele fez uso da luz solar como fonte, de um telescópio como coletor e de seus olhos como detector [59].

Como dito anteriormente, a espectroscopia Raman está relacionada ao espalhamento inelástico da luz, mas a luz também pode ser espalhada elasticamente. Portanto, é interessante entender o que caracteriza esses espalhamentos da luz. Em ambos os casos, a radiação eletromagnética interage com a matéria por meio do seu campo elétrico  $\vec{E}$ , promovendo algumas moléculas para um estado virtual, que possui esse nome por não corresponder a um autoestado da molécula. No espalhamento elástico (ou espalhamento Rayleigh), a energia da molécula é relaxada com o seu retorno ao estado de vibração inicial e um fóton com a mesma energia do fóton incidente é liberado; já no espalhamento inelástico (ou espalhamento Raman), a molécula retorna a um estado diferente de energia e um fóton com energia diferente do fóton incidente é liberado [60]. Os diagramas de energias mostrados na parte superior da Figura 12 representam as transições mencionadas acima.

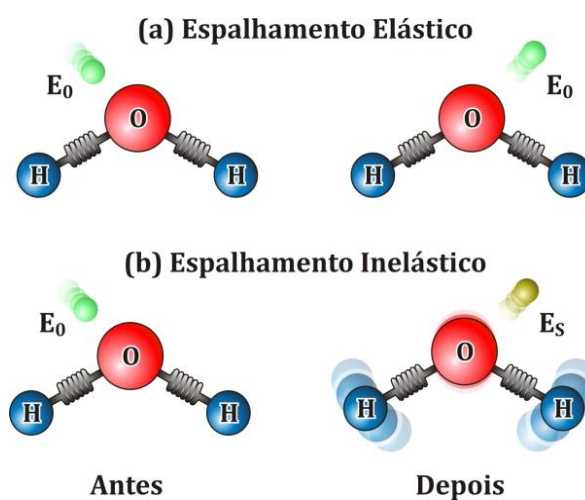
Figura 12 – Representação gráfica das linhas de espectroscopia devido aos espalhamentos Rayleigh e Raman



Fonte: Adaptado de [61].

Na Figura 13 são representados os possíveis resultados da interação de um fóton com uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ . Observe que no (a) espalhamento elástico, a molécula permanece na mesma configuração vibracional (estática) antes e depois de interagir com o fóton, a mesma energia  $E_0$  incidida é espalhada; já no (b) espalhamento inelástico, a molécula passa a vibrar num dos modos normais de vibração esperados para a molécula d'água e o fóton incidido tem sua energia alterada ao ser espalhado (antes era  $E_0$  e depois passou a ser  $E_s$ ).

Figura 13 – Ilustração do espalhamento (a) elástico e (b) inelástico de fóton ao colidir com uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$



Fonte: Adaptado de [61].

Em termos da frequência  $\nu_0$ , há duas possibilidades para o fóton espalhado inelasticamente: ele pode ter frequência menor que o do fóton original, que caracteriza o espalhamento Raman Stokes, ou maior, que caracteriza o espalhamento Raman anti-Stokes. No último caso, o fóton obterá energia da ligação da molécula quando a ligação estiver inicialmente no estado vibracional excitado [57]. Podemos escrever que  $\nu = \nu_0 \pm \nu_{vib}$ , sendo  $\nu_{vib}$  a frequência de vibração da molécula; que no caso do espalhamento Rayleigh,  $\nu_{vib} = 0$ . Os três comportamentos de  $\nu$  em relação a intensidade são representados na Figura 12.

Classicamente, as bandas de ambos os lados (Stokes e anti-Stokes) deveriam ter a mesma intensidade, mas é possível observar que as de Stokes, que apresentam menor energia, são mais intensas. Isto se deve ao fato de que a quantidade de moléculas que já se encontram em estados vibracionais excitados é menor que aquelas que estão no estado fundamental, isso a temperatura ambiente. Por essa razão, é preferível medir os espectros Raman no lado do espalhamento Stokes. A equação a seguir expressa como a intensidade relativa das duas linhas se relaciona com a temperatura  $T$  da amostra:

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \left( \frac{\nu_{vib} + \nu_0}{\nu_{vib} - \nu_0} \right)^4 \exp\left(-\frac{h\nu_0}{k_B T}\right), \quad (55)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $k_B$  é a constante de Boltzmann [61].

Na espectroscopia Raman, medimos a frequência vibracional como deslocamento da frequência do feixe incidente. Em termos de energia, esses deslocamentos da frequência correspondem a fótons na região infravermelho do espectro eletromagnético, que, por conseguinte, estão associados às energias das vibrações intra e intermoleculares típicas encontradas na maioria dos materiais [59]. A seguir, a fim de esclarecer certos detalhes, faremos uma descrição do efeito Raman de acordo com a teoria clássica.

### 2.5.1 Descrição clássica do espalhamento Raman

A intensidade do campo elétrico  $\vec{E}$  da onda eletromagnética (feixe do laser) varia com o tempo ( $t$ ), conforme mostrado pela equação (56) a seguir:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (56)$$

sendo  $\vec{E}_0$  a amplitude da componente elétrica e  $\nu_0$  a frequência da onda eletromagnética (do laser). Ao incidir um feixe de luz sobre uma molécula diatômica, é induzido um momento de dipolo elétrico  $\vec{P}$ , como resultado do produto entre a constante de proporcionalidade  $\alpha$ , também conhecida como polarizabilidade, e a intensidade do campo elétrico  $\vec{E}$ :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (57)$$

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (58)$$

Se a molécula está vibrando com uma frequência  $\nu_{vib}$ , o deslocamento nuclear  $q$  pode ser descrito, em primeira aproximação, como:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t), \quad (59)$$

onde  $q_0$  é a amplitude vibracional. Para uma amplitude de vibração pequena,  $\alpha$  é uma função linear de  $q$  e pode ser escrita como:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots, \quad (60)$$

aqui,  $\alpha_0$  é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e  $(\partial \alpha / \partial q)_0$  é a taxa de variação de  $\alpha$  em relação à variação em  $q$ , em torno da posição de equilíbrio.

Utilizando das equações (59) e (60), podemos reescrever (58) como sendo:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_{vib} t), \quad (61)$$

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t]. \quad (62)$$

De acordo com a teoria clássica, o primeiro termo representa um dipolo oscilante, que irradia luz numa única frequência  $\nu_0$  (espalhamento de Rayleigh), enquanto o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman de frequência  $\nu_0 - \nu_{vib}$  (anti-Stokes) e  $\nu_0 + \nu_{vib}$  (Stokes). Portanto, o espalhamento Raman torna-se possível quando há variação de polarizabilidade em função da deformação, isso ocorre quando a molécula vibra e modifica a polarizabilidade, isto é, um modo só é observado num espectro Raman quando  $(\partial \alpha / \partial q)_0$  é diferente de zero [59].

## 2.5.2 Efeitos da temperatura no espalhamento Raman

As variações de temperatura podem resultar em alterações nos espectros Raman. Normalmente, com a mudança de temperatura, ocorre a modificação do espaçamento interatômico de equilíbrio (via expansão térmica) e a amplitude de vibração dos átomos do cristal em torno de suas posições de equilíbrio. Com a redução da temperatura, os átomos do cristal tendem a se aproximar, o que acaba gerando um aumento na energia de interação entre eles. Em decorrência do aumento da interação dos átomos, os modos vibracionais são

deslocados para números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) maiores. Por sua vez, quando há o aumento da temperatura, os átomos tendem a se afastar, diminuindo sua energia de interação. Como resultado, os modos vibracionais se deslocaram para números de onda menores.

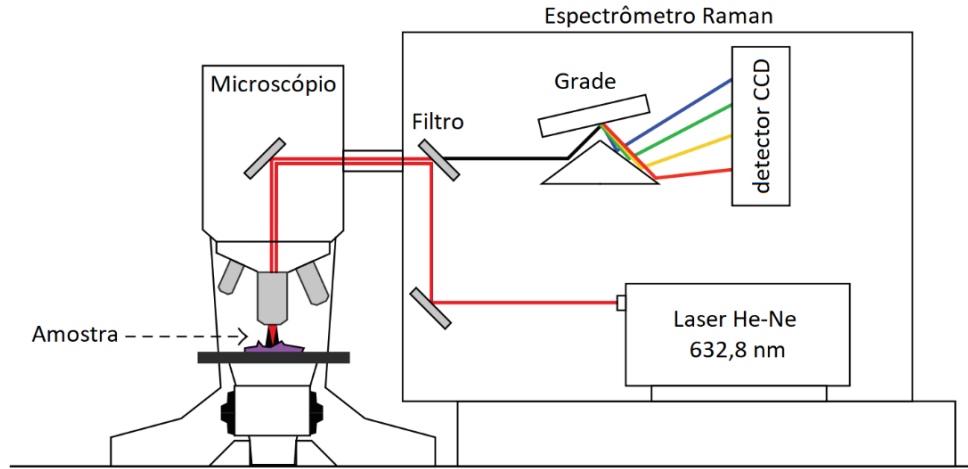
A simetria do cristal é quem dita as regras de seleção que influenciam na forma do espalhamento Raman; com as mudanças de temperatura, podem ocorrer transições de fase estruturais, que resultam em modificações da simetria do cristal. As regras de seleção mudam de acordo com as diferentes simetrias, o que pode levar ao surgimento (ou desaparecimento) de bandas, que correspondem a modos de vibração Raman. Portanto, modos antes proibidos pelas regras de seleção, podem ser ativos, assim como modos ativos podem desaparecer. Geralmente, quando a amostra é levada a altas temperaturas, sua simetria aumenta gerando combinações de alguns seus modos vibracionais; com a redução da temperatura, essa simetria é reduzida e pode ocorrer o desdobramento dos modos [61].

### 2.5.3 Instrumentação básica

Considerando que o espalhamento Raman ocorre apenas em pequenas frações dos fótons incidentes, torna-se necessária a utilização de uma fonte de luz monocromática intensa. Os lasers cumprem bem esse papel, e por essa razão são comumente utilizados; a maior parte da sua luz, ao ser refletida pela amostra, não apresenta alteração de cor (energia), por isso é importante a utilização de filtros holográficos (*edge* ou *notch*) para separar a fração de cor (energia) alterada. Esta fração é analisada por um espectrômetro óptico que provoca a dispersão da luz com grades de difração e os diferentes comprimentos de onda são detectados simultaneamente (em um dispositivo de carga acoplada, CCD) ou sequencialmente (em um monocromador com uma fotomultiplicadora). Isso resulta num espectro Raman característico da amostra – ou um espectro micro-Raman, que é quando a amostra é iluminada por uma lente objetiva de um microscópio, e o laser focalizado para uma região da amostra com poucos micrômetros de diâmetro.

Existem espectrômetros portáteis e relativamente baratos, com linhas espectrais mais largas, mas também existem os espectrômetros de bancada, com laser mais potente (diferentes comprimentos de onda), microscópio óptico, filtros (sintonizados com os comprimentos de onda do laser), espectrômetros com grades holográficas e câmera CCD refrigerada por nitrogênio líquido ou por efeito Peltier. Na Figura 14 é apresentado um diagrama esquemático das diferentes partes do espectrômetro micro-Raman [62].

Figura 14 – Diagrama esquemático dos componentes principais de um espectrômetro Raman dispersivo



Fonte: Adaptado de [63].

A luz do laser de He-Ne ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ , indicada pela linha vermelha) incide sobre a amostra através da lente objetiva do microscópio, interage com ela e retorna pela lente até o filtro holográfico, onde apenas os fótons com energias alteradas (indicados pela linha preta) alcançam a grade de difração, sendo dispersados e então detectados pela CCD.

## 2.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Para tratarmos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), devemos primeiro entender o que caracteriza a impedância, e como ela se relaciona com a resistência. A resistência  $R$  é comumente interpretada como sendo a capacidade de um elemento de circuito resistir ao fluxo de corrente elétrica, e é definida para o regime DC como a razão entre a tensão aplicada  $V$  e a corrente elétrica  $I$  [64,65]:

$$R \equiv \frac{V}{I}. \quad (63)$$

No regime AC, onde tanto a tensão quanto a corrente oscilam com frequência angular  $\omega$  (em rad/s, correspondente a uma frequência linear  $f = \omega/2\pi$ , em Hz), a razão entre  $V$  e  $I$  é mais complicada. Primeiro, porque os valores dessa razão tipicamente pertencem aos números complexos, devido a uma diferença de fase  $\delta(\omega)$  entre a fase da tensão  $\delta_V(\omega)$  e a fase da corrente  $\delta_I(\omega)$ . Segundo, porque os valores da razão  $V/I$  possuem dependência com  $\omega$  (exceto no caso de um resistor ideal). Sendo assim, no regime AC, a razão  $V/I$  no espaço de frequências corresponde a outra grandeza, mais geral – a impedância:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)}. \quad (64)$$

Enquanto a parte real  $Z'$  da impedância equivale à resistência  $R$ , a parte imaginária  $Z''$  é chamada de reatância  $X$  (interpretada como a oposição de um elemento de circuito a uma *variação* da corrente):

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega); \quad (65)$$

$$Z(\omega) = R(\omega) + iX(\omega). \quad (66)$$

A resistência está relacionada com a dissipação de energia pelo sistema (como no caso de resistores ideais), enquanto a reatância se relaciona com o armazenamento de energia pelo mesmo (como no caso de capacitores e indutores ideais). A razão entre as duas componentes,

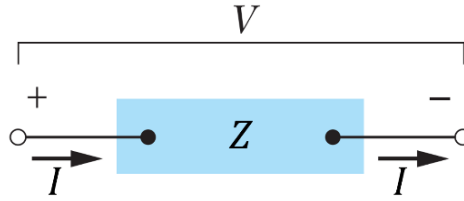
$$\tan(\delta) \equiv \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)}, \quad (67)$$

fornece uma proporção entre a dissipação e o armazenamento de energia no sistema. Ela é comumente chamada de *tangente de perda dielétrica*, por razões que ficarão evidentes mais abaixo.

Para distinguir a impedância aqui considerada de outros tipos de impedância (como a impedância acústica, por exemplo), em alguns contextos refere-se a ela como impedância elétrica ou *impedância eletroquímica*. Esta última terminologia é a usada no contexto de materiais para baterias, inclusive quando o sistema em questão é uma cerâmica ou filme, em vez de uma célula eletroquímica. Nesse mesmo contexto, é também mais comum referir-se à tensão como *voltagem*.

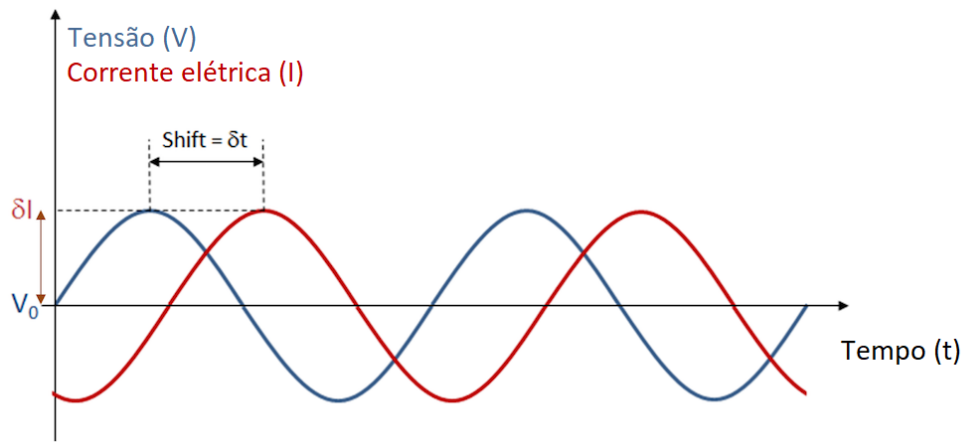
Uma medida de  $Z$  para certo valor de  $\omega$  é realizada através da aplicação de uma voltagem AC de amplitude  $|V_0|$  ao sistema (que pode ser um material, circuito, célula eletroquímica etc.), sendo medida a corrente que atravessa o sistema [64], conforme ilustrado na Figura 15. Usa-se então a expressão (64) para obter  $Z$ . Quando isso é feito para vários valores de  $\omega$  separadamente, obtém-se um espectro de impedância, de forma que tal técnica é chamada de *espectroscopia de impedância eletroquímica* (EIS). Esse procedimento de obtenção do espectro de impedância é realizado de forma automatizada por um equipamento (por exemplo, um analisador de resposta de frequência – FRA), ao qual geralmente refere-se como *impedancímetro*. Os parâmetros que o usuário fornece ao equipamento em uma medida típica são o intervalo de frequências, a densidade de pontos (usualmente em pontos por década) de frequências e  $|V_0|$ .

Figura 15 – Sistema arbitrário de impedância  $Z$  submetido a diferença de potencial  $V$



Fonte: Adaptado de [66].

Figura 16 – Representação da resposta de corrente senoidal em um sistema linear em comparação com a excitação (tensão também senoidal)



Fonte: Adaptado de [67].

O sinal de excitação usualmente é representado na forma polar,

$$V(\omega) = |V_0| e^{i[\omega t + \delta_V(\omega)]}, \quad (68)$$

cuja parte real,  $|V_0| \cos(\omega t + \delta_V(\omega))$ , é ilustrada em azul na Figura 16. Para valores pequenos de  $|V_0|$  (menores que  $\sim 25$  mV), o sinal de resposta é linear, podendo ser representado como

$$I(\omega) = |I_0(\omega)| e^{i[\omega t + \delta_I(\omega)]}, \quad (69)$$

cuja parte real,  $|I_0(\omega)| \cos(\omega t + \delta_I(\omega))$ , é ilustrada em vermelho na Figura 16. A impedância pode então ser expressa (usando a Eq. (64)) como

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{i\delta(\omega)}, \quad (70)$$

onde  $\delta(\omega) = \delta_V(\omega) - \delta_I(\omega)$  é chamada de *fase da impedância* (diferença de fase entre a tensão aplicada e a corrente medida), e  $|Z(\omega)| = |V_0|/|I_0(\omega)|$  é o *módulo da impedância* para

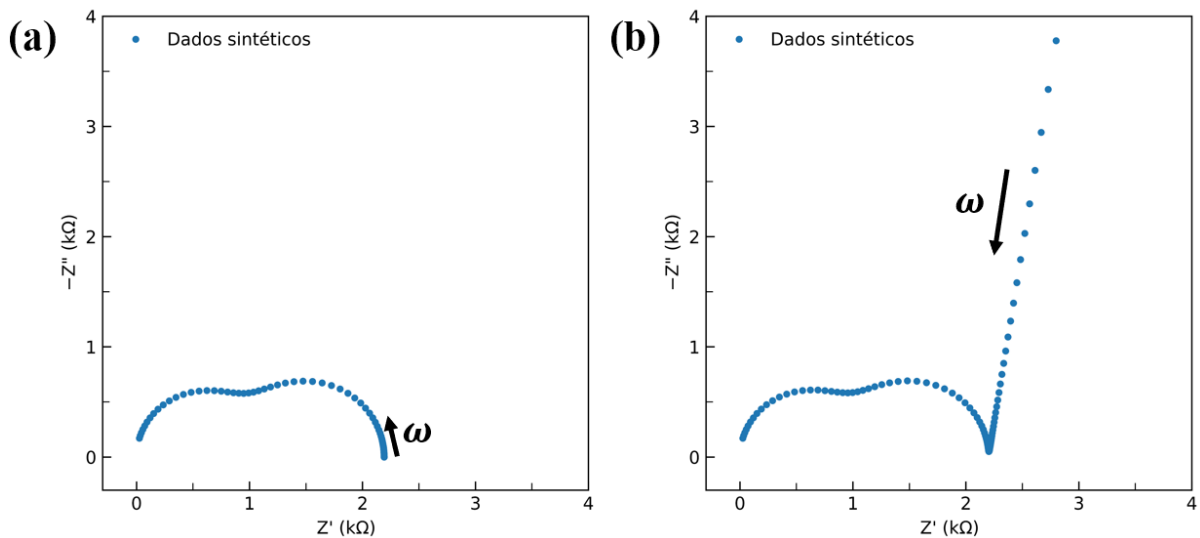
uma frequência  $\omega$ . Reescrevendo a representação polar da impedância em termos das partes real e imaginária usando a relação de Euler,

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cos(\delta(\omega)) + i|Z(\omega)| \sin(\delta(\omega)), \quad (71)$$

observa-se que a razão  $Z''(\omega)/Z'(\omega)$  corresponde à tangente da fase da impedância, o que justifica a nomenclatura adotada para essa razão no contexto da Eq. (67).

Buscando facilitar a interpretação dos resultados de EIS que serão futuramente apresentados e discutidos (nas seções 4.1.3 e 4.2.3) na forma de *plots* de Nyquist, trazemos na Figura 17 dois exemplos de *plots* de Nyquist, considerando as situações onde há (a) apenas condução de origem eletrônica e (b) onde há condução de origem iônica (podendo ter ou não contribuição eletrônica também). Em casos em que há condutividade iônica, como na Figura 17 (b), observa-se um aumento súbito de  $-Z''(\omega)$  a baixas frequências. Esse aumento é causado pela formação de uma interface capacitiva entre a superfície da pastilha e o eletrodo bloqueante a íons (como no caso do eletrodo de prata). Quando a condução é puramente eletrônica, essa característica não está presente porque o eletrodo de prata permite a passagem de elétrons, não havendo assim acúmulo significativo de portadores de carga na interface.

Figura 17 – Representação dos *plots* de Nyquist obtidos através de simulações para os casos em que há condutividade de origem (a) eletrônica e (b) condutividade de origem eletrônica e iônica

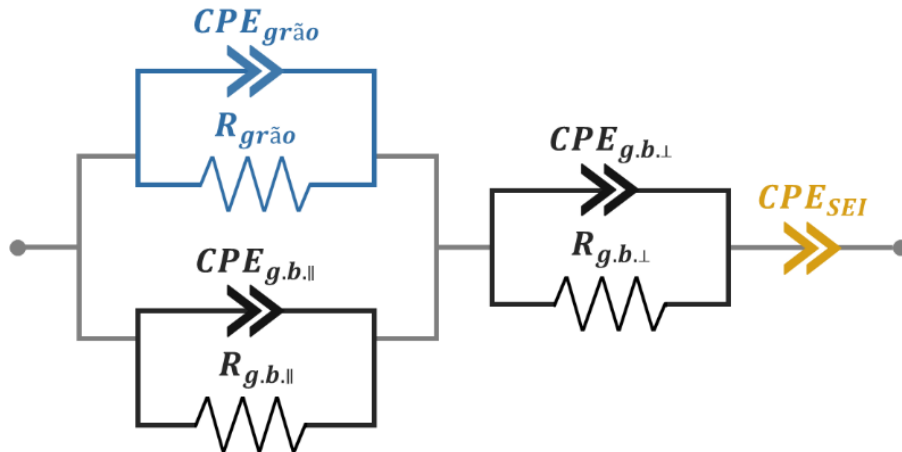


Fonte: Própria autoria.

Neste trabalho, dentre as propriedades que podem ser obtidas usando EIS, nosso foco foi a condutividade DC, devido a sua relevância para eletrólitos sólidos. Para isso, tipicamente a resposta de impedância da cerâmica é assumida como sendo aquela do circuito equivalente

baseado no modelo de camadas de tijolos (*brick layer model*, BLM). O BLM modela a cerâmica como sendo formada de grãos cúbicos idênticos e regularmente espaçados (ou seja, formando uma rede cúbica simples), com todo o espaço entre eles sendo ocupado por um segundo meio, rotulado genericamente de contorno de grão. O circuito equivalente correspondente é mostrado na Figura 18. Ainda não está disponível na literatura uma solução exata para este modelo, de forma que tipicamente são feitas aproximações adicionais a este modelo para conseguir obter simultaneamente as contribuições do grão e do contorno de grão para a condutividade total. Contudo, R. Mouta chegou recentemente a uma solução exata para o BLM (a ser submetida em breve a um periódico científico [68]) que permite a obtenção simultânea de ambas as contribuições não apenas para condutividade, mas também para a constante dielétrica. Tal solução exata foi empregada neste trabalho.

Figura 18 – Representação do circuito equivalente proposto para prever a resposta de impedância



Fonte: Adaptado de [69].

As expressões para as principais propriedades físicas calculadas neste trabalho são descritas abaixo a partir de parâmetros do circuito equivalente:  $\{R_i, T_i, p_i\}$ , onde  $R_i$  é a resistência do resistor  $i$  e  $T_i$  e  $p_i$  são parâmetros do elemento de fase constante (CPE)  $i$ , com  $i$  representando grãos ( $g$ ) ou contornos de grão em paralelo ( $\parallel$ ) ou em série ( $\perp$ ) com grãos. O conjunto de parâmetros  $\{R_i, T_i, p_i\}$  é obtido por meio de um ajuste de mínimos quadrados.

A condutividade DC total é dada por

$$\sigma'_{DC,tot} = \left[ S_{pellet} \left( \frac{R_g R_{\parallel}}{R_g + R_{\parallel}} + R_{\perp} \right) \right]^{-1}, \quad (72)$$

enquanto as contribuições dos grãos ( $g$ ) e contornos de grão ( $gb$ ) são dadas por

$$\sigma'_{DC,g} = (S_g R_g)^{-1}, \quad (73)$$

$$\sigma'_{DC,gb} = (S_{\parallel} R_{\parallel})^{-1} = (S_{\perp} R_{\perp})^{-1}. \quad (74)$$

$S_{pellet}$ ,  $S_g$ ,  $S_{\parallel}$  e  $S_{\perp}$  são os fatores de forma da pastilha, dos grãos, e dos contornos de grão em paralelo e em série, respectivamente, calculados pelas expressões

$$S_{pellet} = A/L, \quad (75)$$

$$S_g = \frac{S_{pellet}}{1 + \delta}, \quad (76)$$

$$S_{\parallel} = \frac{S_{pellet} \delta (2 + \delta)}{1 + \delta}, \quad (77)$$

$$S_{\perp} = \frac{S_{pellet} (1 + \delta)}{\delta}, \quad (78)$$

onde  $A$  é a área da face da pastilha,  $L$  é a espessura dela, e  $\delta = d/D$  é a razão entre a espessura  $d$  dos contornos de grão e a largura  $D$  dos grãos. Essa razão é calculada por

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{2}r} + \frac{2}{5r} + \left(\frac{2}{5r}\right)^2, \quad (79)$$

onde  $r$ , por sua vez, é a razão entre os fatores de forma de contornos de grão em série e em paralelo com grãos:

$$r \equiv \frac{S_{\perp}}{S_{\parallel}} = \frac{T_{\perp}}{T_{\parallel}}. \quad (80)$$

As capacitâncias “eletrostáticas” de cada contribuição  $i$  são dadas por:

$$C_{\langle \rangle, i} = \frac{(R_i T_i)^{\frac{1}{p_i}}}{R_i}, \quad (81)$$

enquanto a capacitância equivalente do circuito total é dada por:

$$C_{\langle \rangle, tot} = \frac{(C_{\langle \rangle, g} + C_{\langle \rangle, \parallel}) C_{\langle \rangle, \perp}}{C_{\langle \rangle, g} + C_{\langle \rangle, \parallel} + C_{\langle \rangle, \perp}}. \quad (82)$$

Tais expressões para as capacitâncias  $C_{\langle \rangle, i}$  foram obtidas [68] com base na relação entre o tempo de relaxação  $\tau$  de um circuito RC paralelo, a capacitância do capacitor e a resistência do resistor de tal circuito. Em um circuito RQ paralelo (onde Q representa o CPE), não há um tempo de relaxação único, mas uma distribuição de tempos de relaxação, cujo valor médio é

$$\langle \tau \rangle_i = (R_i T_i)^{1/p_i}. \quad (83)$$

Esse tempo de relaxação médio que foi usado para calcular as capacitâncias  $C_{\langle \rangle, i}$ :

$$C_{\langle \rangle, i} = \langle \tau \rangle_i / R_i. \quad (84)$$

É importante ressaltar que o parâmetro  $p_i \in [0,1]$  é quem determina quão espalhada é a distribuição dos tempos de relaxamento. Quanto mais próximo de 1, mais concentrada em torno de  $\langle \tau \rangle_i$  é a distribuição; para  $p_i = 1$ , a distribuição se reduz à delta de Dirac e o RQ recai em um RC.

A partir das capacitâncias  $C_{\langle \rangle, i}$ , podem também ser calculadas constantes dielétricas “eletrostáticas”  $\epsilon'_{\langle \rangle, i}$ , independentes da frequência [68]:

$$\epsilon'_{\langle \rangle, g} = \frac{C_{\langle \rangle, g}}{S_g \epsilon_0} = \frac{(R_g T_g)^{1/p_g}}{S_g R_g \epsilon_0}; \quad (85)$$

$$\epsilon'_{\langle \rangle, gb} = \frac{C_{\langle \rangle, \parallel}}{S_{\parallel} \epsilon_0} = \frac{(R_{\parallel} T_{\parallel})^{1/p_{\parallel}}}{S_{\parallel} R_{\parallel} \epsilon_0} = \frac{C_{\langle \rangle, \perp}}{S_{\perp} \epsilon_0} = \frac{(R_{\perp} T_{\perp})^{1/p_{\perp}}}{S_{\perp} R_{\perp} \epsilon_0}, \quad (86)$$

onde  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo.

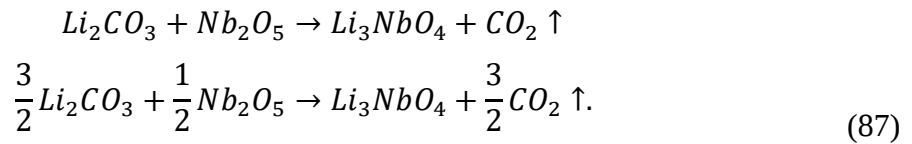
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, apresentaremos a metodologia empregada na produção de cada um dos materiais investigados durante a nossa pesquisa. Trataremos desde a síntese dos materiais e confecção de pastilhas até as caracterizações por XRD, Raman e EIS.

#### 3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

##### 3.1.1 $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ordenado não monofásico

O material em questão é resultado da nossa primeira síntese buscando obter 5 g do material  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ordenado (o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ) monofásico, seguindo o método de síntese por reação de estado sólido. Inicialmente, estabelecemos os reagentes que seriam utilizados e os produtos que seriam obtidos. A relação de balanceamento entre eles é apresentada a seguir, normalizada em relação ao o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ :



Com base na equação balanceada, podemos efetuar o cálculo estequiométrico que irá nos permitir determinar em gramas a quantidade ideal de massa dos reagentes que serão utilizados, nesse caso  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Primeiro, definimos a relação entre o número de mols dos reagentes e o número de mols do material desejado:

$$n_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = \frac{2}{3} n_{\text{Li}_3\text{NbO}_4}, \quad (88)$$

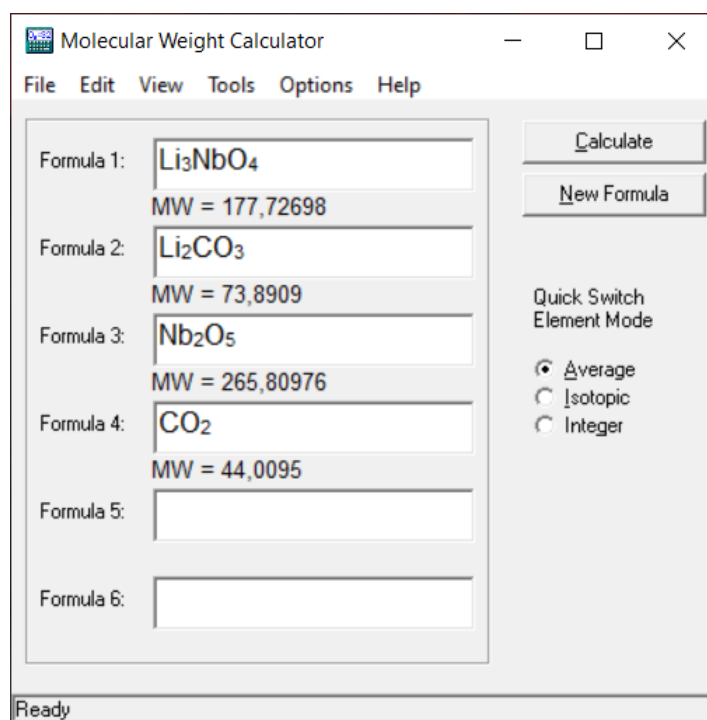
$$n_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 2 n_{\text{Li}_3\text{NbO}_4}. \quad (89)$$

Considerando a relação  $n = m/M$  (Eq. (37)), temos:

$$n_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = \frac{2}{3} \frac{m_{\text{Li}_3\text{NbO}_4}}{M_{\text{Li}_3\text{NbO}_4}}, \quad (90)$$

$$n_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 2 \frac{m_{\text{Li}_3\text{NbO}_4}}{M_{\text{Li}_3\text{NbO}_4}}. \quad (91)$$

Dessa forma, obtemos o número de mols através da relação entre a massa (em g) e a massa molar (em g/mol). Para o presente caso,  $m_{\text{Li}_3\text{NbO}_4} = 5$  g (quantia de material que desejamos obter ao final da reação de síntese) e  $M_{\text{Li}_3\text{NbO}_4} = 177,7270$  g/mol, sendo a última obtida através do *Molecular Weight Calculator* [70], conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19 – Ilustração do software *Molecular Weight Calculator* [70]

Fonte: Própria autoria.

Uma vez conhecido o número de mols dos reagentes e produtos, podemos determinar o valor de suas massas, sendo  $m_i = M_i n_i$ . Na Tabela 2 são apresentados os dados obtidos através do cálculo estequiométrico.

Tabela 2 – Valores obtidos para as massas dos reagentes utilizados na síntese do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> não monofásico

| Reagentes                        |                     |         |           |
|----------------------------------|---------------------|---------|-----------|
| Composto                         | Massa Molar (g/mol) | Mol     | Massa (g) |
| Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 73,891              | 0,04220 | 3,118     |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 265,810             | 0,01407 | 3,739     |
| Produtos                         |                     |         |           |
| Composto                         | Massa Molar (g/mol) | Mol     | Massa (g) |
| Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> | 177,727             | 0,02813 | 5,000     |
| CO <sub>2</sub>                  | 44,009              | 0,04220 | 1,857     |

Fonte: Própria autoria.

O número de casas decimais adotado reflete a precisão (0,001 g) da balança de precisão utilizada (SHIMADZU, modelo AY220). Os valores de massas alvo e massa pesada são apresentados na Tabela 3.

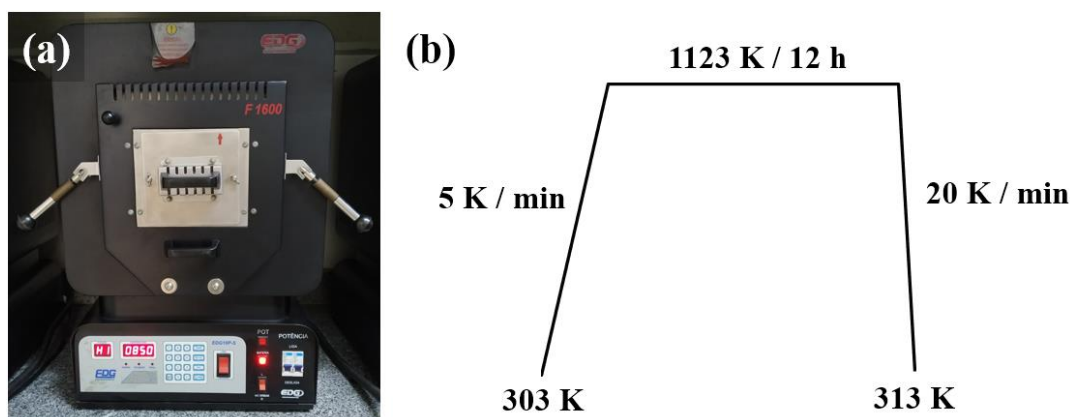
Tabela 3 – Quantidades utilizadas na síntese do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico

| Reagente                 | Massa alvo | Massa pesada |
|--------------------------|------------|--------------|
| $\text{Li}_2\text{CO}_3$ | 3,118 g    | 3,118 g      |
| $\text{Nb}_2\text{O}_5$  | 3,739 g    | 3,739 g      |

Fonte: Própria autoria.

Após a pesagem, os reagentes foram colocados num jarro de inox revestido internamente com zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), com 11 esferas de  $\text{ZrO}_2$ , sendo acrescentado álcool isopropílico até cobrir as esferas e os reagentes. O jarro foi tampado e levado ao moinho de bolas, onde permaneceu por 12 h a 400 rpm em processo de moagem. Ao término, a mistura foi transferida para um béquer de 150 ml e levada ao forno para secar a 393 K por 12 h. O pó resultante foi desaglomerado em um almofariz de ágata por alguns minutos e transferido para um cadinho de alumina, sendo este levado ao forno. Partindo da temperatura ambiente, houve um acréscimo de 5 K/min até chegar ao patamar de 1123 K (850 °C), onde a amostra permaneceu por 12 h. Em seguida, ela foi resfriada a uma taxa nominal de 20 K/min, até retornar à RT. Destacamos que, na prática, o resfriamento só acontece a essa taxa no começo da rampa de descida. A temperaturas mais baixas, a taxa torna-se mais lenta que o valor nominal, visto que o forno não dispõe de um sistema de refrigeração. Essa observação se aplica para os demais processos térmicos (realizados em fornos) relatados neste trabalho. Na Figura 20, é apresentado (a) o forno utilizado e (b) um diagrama ilustrando a programação do processo de calcinação.

Figura 20 – (a) Forno utilizando e (b) diagrama do processo de calcinação



Fonte: Própria autoria.

Após a calcinação a amostra foi desaglomerada novamente, sendo o pó caracterizado por difração de raios X (XRD). Com a análise do difratograma obtido, constatamos que a amostra não estava monofásica; além do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , havia uma subfase de  $\text{LiNbO}_3$ .

### 3.1.2 $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ordenado monofásico

Como mencionado na seção anterior (3.1), apesar de utilizamos os valores de massa adequados para síntese do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  monofásico, o o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  estava acompanhado de uma subfase ( $\text{LiNbO}_3$ ), o que atribuímos à perda de Li e O a temperaturas superiores a 973 K (conforme é discutido no capítulo de resultados). Com base nos resultados de XRD e do refinamento Rietveld que fizemos (também discutidos no capítulo de resultados), percebemos que a perda de Li e O correspondia a uma perda de aproximadamente 0,008 g de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para cada 1,000 g de o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  sintetizado sob as condições descritas na Figura 20 (b). Determinamos então a quantidade de  $\text{Li}_2\text{CO}_3^*$  (aqui o asterisco simboliza o excesso) que deve ser acrescentada durante a pesagem dos reagentes para que possamos obter o material monofásico. Na Tabela 4 são apresentados os valores das massas necessários para síntese, quanto na Tabela 5 são apresentados os dados de pesagem dos reagentes.

Tabela 4 – Valores obtidos para as massas dos reagentes utilizados na síntese do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  monofásico

| Reagentes                  |                     |         |           |
|----------------------------|---------------------|---------|-----------|
| Composto                   | Massa Molar (g/mol) | Mol     | Massa (g) |
| $\text{Li}_2\text{CO}_3$   | 73,891              | 0,04220 | 3,118     |
| $\text{Li}_2\text{CO}_3^*$ | 73,891              | 0,04220 | 0,039     |
| $\text{Nb}_2\text{O}_5$    | 265,810             | 0,01407 | 3,739     |
| Produtos                   |                     |         |           |
| Composto                   | Massa Molar (g/mol) | Mol     | Massa (g) |
| $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  | 177,727             | 0,02813 | 5,000     |
| $\text{CO}_2$              | 44,009              | 0,04220 | 1,857     |

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5 – Quantidades utilizadas na síntese do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  monofásico

| Reagente                 | Massa alvo | Massa pesada |
|--------------------------|------------|--------------|
| $\text{Li}_2\text{CO}_3$ | 3,157 g    | 3,157 g      |
| $\text{Nb}_2\text{O}_5$  | 3,739 g    | 3,739 g      |

Fonte: Própria autoria.

Após a pesagem, os reagentes foram colocados no jarro revestido com  $\text{ZrO}_2$ , junto com as 11 esferas de mesmo material, sendo acrescentado álcool isopropílico a mistura. Assim como na síntese anterior, foi feita a moagem por 12 horas a 400 rpm e a secagem da mistura num forno a 393 K/12 h. O pó foi desaglomerado num almofariz de ágata por alguns minutos e transferido para um cadinho de alumina, retornando ao forno, onde seguiu exatamente a mesma programação térmica descrita na Figura 20, com 12 h de patamar a 1123 K. Ao término da calcinação, o pó foi desaglomerado e foram feitas medidas de XRD, onde pudemos observar que o material estava monofásico.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO POR XRD E REFINAMENTO RIETVELD

Todas as caracterizações por XRD foram realizadas na Central Multiusuário de Pesquisa em Materiais e Biosistemas (CeMatBio), localizada no Centro de Ciências Exatas e Tecnologias (CCET) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). As medidas foram feitas em ar, com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  (com  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), operando com 40 kV de tensão e 40 mA de corrente. Salvo exceções, que serão especificadas, foi utilizado um filtro de Ni para reduzir a intensidade dos picos de radiação  $K_\beta$  que costumam aparecer nos difratogramas.

As medidas feitas apenas à RT foram realizadas no difratômetro modelo D8 Advance da Bruker, como ilustrado na Figura 21. Ele é equipado com um detector linear LYNXEYE XE-T, que filtra a radiação da fluorescência do Fe excitado pela radiação do Cu, fazendo com que não seja necessária a utilização de filtros metálicos ou monocromadores secundários [71].

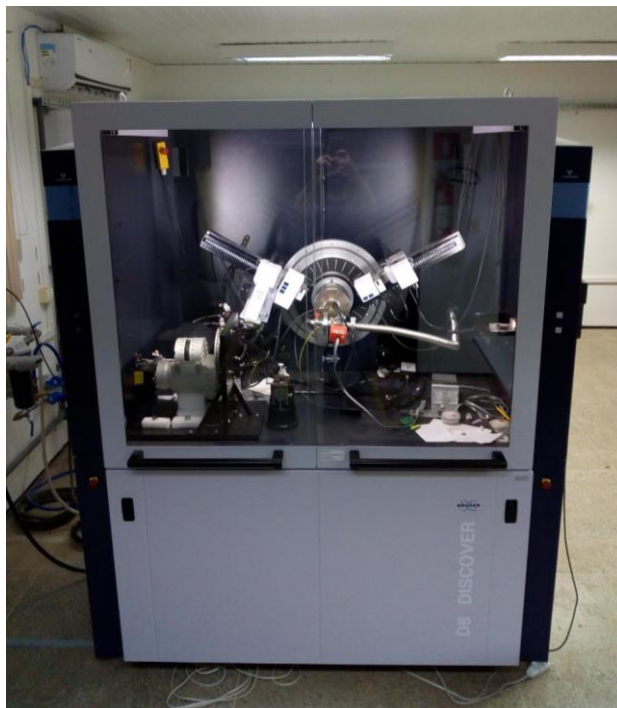
Figura 21 – Imagem ilustrativa do difratômetro D8 Advance da Bruker



Fonte: Adaptado de [72].

As medidas em função da temperatura foram realizadas em outro difratômetro, também da Bruker: D8 Discover, equipado com uma câmara de forno de alta temperatura modelo HTK 1200N da marca Anton Paar, conforme apresentado na Figura 22.

Figura 22 – Difratômetro D8 Discover da Bruker equipado com a câmara de forno HTK 1200N da Anton Paar



Fonte: Própria autoria.

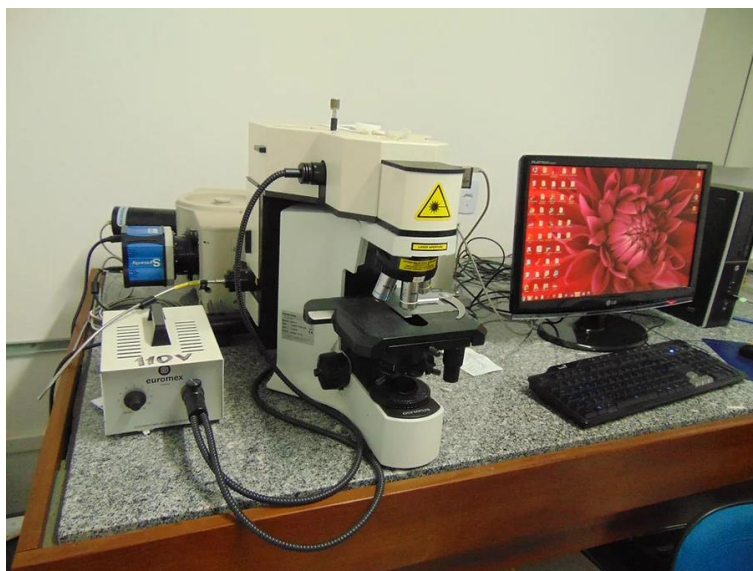
Os refinamentos Rietveld do  $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$  foram realizados usando o programa GSAS-II, partindo do CIF da entrada #75264 do banco de dados de estrutura cristalina inorgânica (ICSD) [45].

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para as medidas de espectroscopia Raman, utilizamos um espectrômetro Raman modelo iHR550, da marca HORIBA, com um microscópio BX41 da marca Olympus acoplado, como pode ser visto na Figura 23. O microscópio é equipado com lentes objetivas de diferentes magnificações, incluindo uma lente de 20x com distância de trabalho longa (20,4 mm), que permite focalizar a superfície da amostra dentro dos acessórios usados para alterar as condições de temperatura e pressão local. As amostras foram excitadas por um laser He-Ne (Innova 70, Coherent) de comprimento de onda 632,8 nm, sendo o sinal Raman coletado por meio de fibra óticas, dispersado no monocromador e detectado por um dispositivo de carga acoplada (CCD)

Synapse resfriada termoeletricamente a  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A potência do laser na superfície da amostra ficou  $< 2\text{mW}$  e o sistema foi configurado para conferir uma resolução espectral de  $2\text{ cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas no intervalo entre  $70$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , sendo feitas duas acumulações, com tempo de aquisição de  $60\text{ s}$ .

Figura 23 – Espectrômetro Raman iHR550 da Horiba com microscópio BX41 Olympus acoplado



Fonte: Adaptado de [73].

## 4 RESULTADOS DO $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ORDENADO

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos por medidas de difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia de impedância eletroquímica. Buscamos observar o comportamento das propriedades estruturais e vibracionais do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  em função da temperatura, bem como obter sua condutividade e entalpia de ativação, separando, quando possível, as contribuições do grão e do contorno de grão.

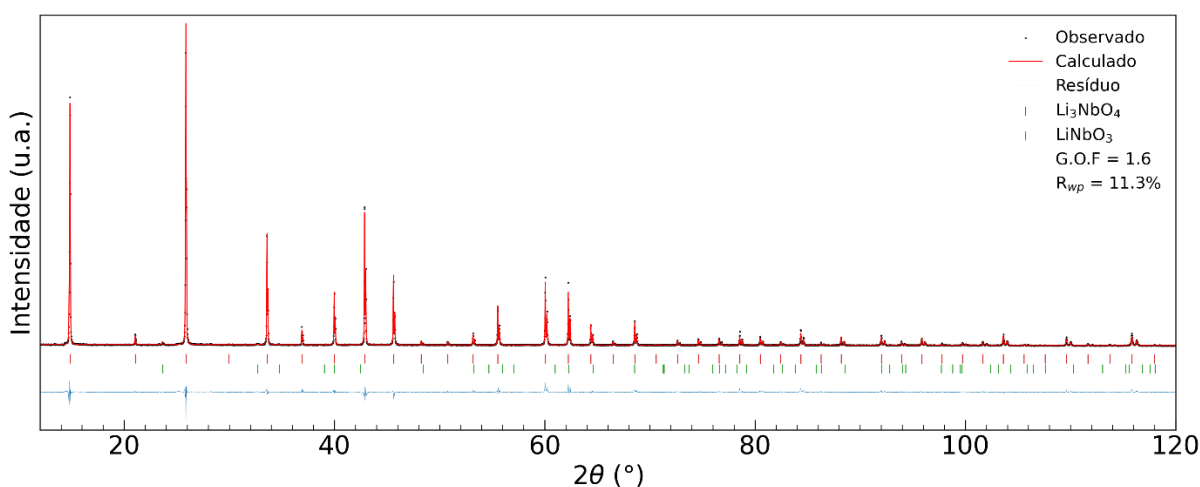
### 4.1 o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ NÃO MONOFÁSICO

Os resultados das medidas realizadas para o material ordenado não monofásico serão apresentados a seguir. O pó utilizado nas medidas foi previamente sintetizado em um forno, pelo processo a seguir. Partindo da RT, foram aumentados 5 K/min até chegar ao patamar de 1123 K, onde a mistura estequiométrica dos reagentes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  permaneceu por 12 h, sendo, logo após, resfriada até a temperatura ambiente a uma taxa nominal de 20 K/min.

#### 4.1.1 XRD

Inicialmente, foi feita uma medida de XRD do material calcinado, onde, pela análise de identificação de fases, constatamos a presença da subfase  $\text{LiNbO}_3$ . Em seguida, foi feito o refinamento Rietveld (Figura 24), buscando determinar alguns parâmetros estruturais do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  e quantificar a fração da subfase. O G.O.F. obtido (1.6) indica um ajuste satisfatório entre o modelo calculado e os dados experimentais.

Figura 24 – Refinamento Rietveld resultante de medida de XRD do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico, realizada à RT



Fonte: Própria autoria.

De acordo com os resultados do refinamento Rietveld, o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  na amostra não monofásica possui parâmetro de rede 8,43103(3) Å e o tamanho de cristalito 1,18(3)  $\mu\text{m}$ . As coordenadas fracionárias obtidas estão listadas na Tabela 8. A fração em massa da subfase  $\text{LiNbO}_3$  foi de 1,3(2) %. Isso equivale a uma perda de 8 mg de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para cada 1 g de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  pretendido.

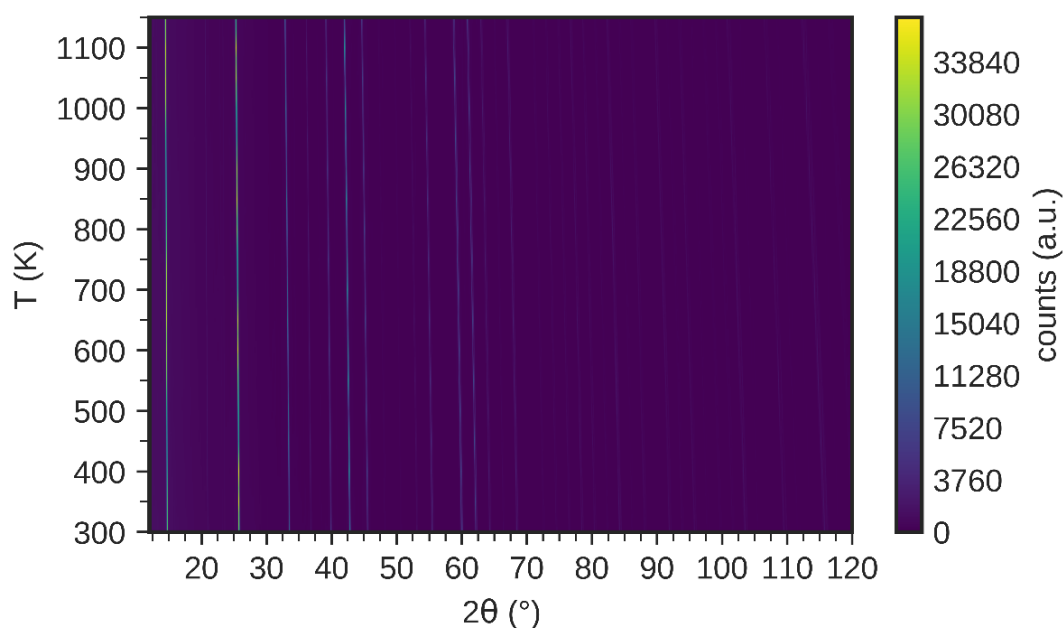
Tabela 6 – Coordenadas fracionárias do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  obtidas pelo refinamento Rietveld

| Átomo | $x$        | $y$        | $z$        |
|-------|------------|------------|------------|
| Li    | 0,3811(12) | 0,3811(12) | 0,1029(14) |
| Nb    | 0,1410(1)  | 0,1410(1)  | 0,1410(1)  |
| O1    | 0,8921(6)  | 0,8921(6)  | 0,8921(6)  |
| O2    | 0,1284(5)  | 0,1284(5)  | 0,3686(7)  |

Fonte: Própria autoria.

As medidas de difração de raios X do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico também foram feitas em função da temperatura, no intervalo de 300 a 1150 K, com passo de 50 K. Foi varrido o intervalo  $2\theta$  de 12-120°, com 0,5 s de aquisição por passo, o que corresponde a 47 min e 16 s de duração por passo. Não utilizamos filtro de Ni para a radiação  $K\beta$ .

Figura 25 – Gráfico de contorno resultante de medidas consecutivas de XRD do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico, realizadas em função da temperatura, partindo de 300 K e chegando até 1150 K, com passo de 50 K



Fonte: Própria autoria.

Na Figura 25 é apresentado o gráfico de contorno mostrando a evolução do padrão de difração em função da temperatura. É possível observar que os picos tiveram uma leve variação de intensidade, mas o principal efeito foi o seu deslocamento para esquerda com o aumento da temperatura, evidenciando o aumento do parâmetro de rede. A dilatação térmica do material, quando analisamos o parâmetro de rede  $a$  em função da temperatura, apresentou um comportamento monótono crescente, com variação de menos de 2 % entre 300 e 1150 K. A evolução estrutural com a temperatura é discutida de forma mais aprofundada apenas para o material monofásico, na seção 4.2.1, em virtude da próxima semelhança entre ambos os casos.

#### 4.1.2 RAMAN

A técnica de espectroscopia Raman, além de fornecer informações sobre as vibrações moleculares, é muito sensível a alterações estruturais. Por essa razão, ela foi utilizada de forma complementar à difração de Raios X, buscando sondar possíveis variações estruturais locais devido ao aumento da temperatura.

Antes de realizar as medidas de espectroscopia Raman e suas análises, foi feita uma análise por meio de teoria de grupos (também conhecida como análise do grupo fator) para ter uma estimativa de quantos e quais são os fônons do  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  acessíveis pela técnica.

##### 4.1.2.1 Teoria de grupos para o $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{NbO}_4$

O  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  pertence ao grupo espacial  $I\bar{4}3m$  ( $T_d^3$  – n° 217) e seu número de fórmulas por célula unitária é  $Z = 8$ . Seus átomos Li e O2 ocupam o sítio  $C_s$  (24g) enquanto Nb e O1 ocupam o sítio  $C_{3V}$  (8c). Os possíveis sítios de simetria permitidos para a estrutura  $T_d^3$  foram obtidos teoricamente por [74] e são apresentados na Tabela 31A dessa referência. Portanto,

$$\begin{aligned} T_d^3(I\bar{4}3m) = & \infty[hC_1(48)] + \infty[gC_s(24)] + \infty[fC_2(24)] + \infty[eC_{2V}(12)] \\ & + dS_4(12) + \infty[cC_{3V}(8)] + bD_{2d}(6) + aT_d(2). \end{aligned} \quad (92)$$

A fim de evitar que a representação irreduzível da estrutura contenha mais vibrações que o necessário para representação das vibrações da rede cristalina, já que a célula unitária pode conter mais de uma célula de Bravais, devemos utilizar  $Z'$  no cálculo do total de modos esperados (através da relação  $3NZ'$ ), sendo  $Z'$  resultado da razão entre  $Z$  e o número de pontos da rede (LP) na célula unitária. Para a estrutura  $T_d^3$ , temos que  $LP = 2$  e, portanto,  $Z' = 4$  [59]. Logo, sendo  $N = 8$  (número de átomos da fórmula geral do composto), o total de modos esperados são 96.

Os modos translacionais, conforme a tabela 31B [74], são:

$$\begin{aligned}
 \text{T: } 4\text{Li} - \text{C}_s(12) &\rightarrow 2A_1 + A_2 + 3E + 4F_1 + 5F_2, \\
 \text{T: } 4\text{O}_2 - \text{C}_s(12) &\rightarrow 2A_1 + A_2 + 3E + 4F_1 + 5F_2, \\
 \text{T: } 4\text{Nb} - \text{C}_{3v}(4) &\rightarrow A_1 + E + F_1 + 2F_2, \\
 \text{T: } 4\text{O}_1 - \text{C}_{3v}(4) &\rightarrow A_1 + E + F_1 + 2F_2.
 \end{aligned} \tag{93}$$

Por meio da teoria de grupos, encontramos o número total de modos vibracionais de acordo com suas respectivas representações irredutíveis:

$$\Gamma_{T_d} = 6A_1 + 2A_2 + 8E + 10F_1 + 14F_2. \tag{94}$$

O total de modos vibracionais, separado em modos óticos e acústicos, são:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{\text{optic}} &= 6A_1 + 2A_2 + 8E + 10F_1 + 13F_2, \\
 \Gamma_{\text{acoustic}} &= F_2.
 \end{aligned} \tag{95}$$

A tabela de caracteres 31E [74] nos mostra quais são os modos ativos no Raman e no infravermelho (IR):

Tabela 7 – Tabela de caracteres 31E com os modos ativos no Raman e IR para o grupo espacial  $T_d^3$

| $T_d$    | E | $6S_4$ | $3C_2$ | $8C_3$ | $6\sigma_d$ |        | Selection Rules                                                |
|----------|---|--------|--------|--------|-------------|--------|----------------------------------------------------------------|
| $A_1$    | 1 | 1      | 1      | 1      | 1           | R<br>T | $a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}$                                     |
| $A_2$    | 1 | -1     | 1      | 1      | -1          |        |                                                                |
| E        | 2 | 0      | 2      | -1     | 0           |        | $(a_{xx} + a_{yy} - 2a_{zz}, \sqrt{3}a_{xx} - \sqrt{3}a_{yy})$ |
| $F_1$    | 3 | 1      | -1     | 0      | -1          |        |                                                                |
| $F_2$    | 3 | -1     | -1     | 0      | 1           |        | $(a_{xy}^z, a_{yz}^x, a_{xz}^y)$                               |
| $\chi_T$ | 3 | -1     | -1     | 0      | 1           |        |                                                                |

Fonte: Adaptada de [74].

Logo, o número de vibrações ativas no Raman é:

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 6A_1 + 8E + 13F_2 \text{ (Modos acústicos não incluídos)}. \tag{96}$$

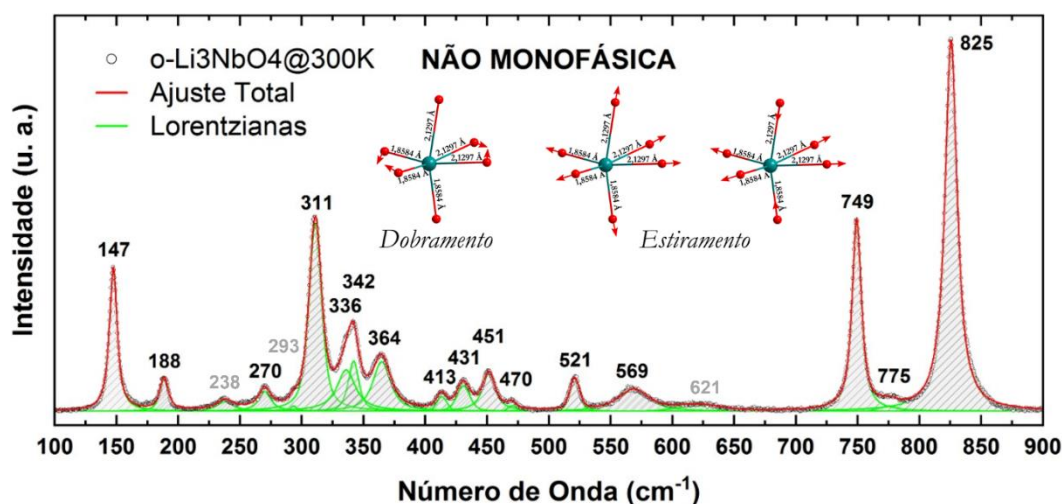
Já o número de vibrações ativas no IR é:

$$\Gamma_{\text{IR}} = 13F_2 \text{ (Modos acústicos não incluídos)}. \tag{97}$$

#### 4.1.2.2 Medidas e análises

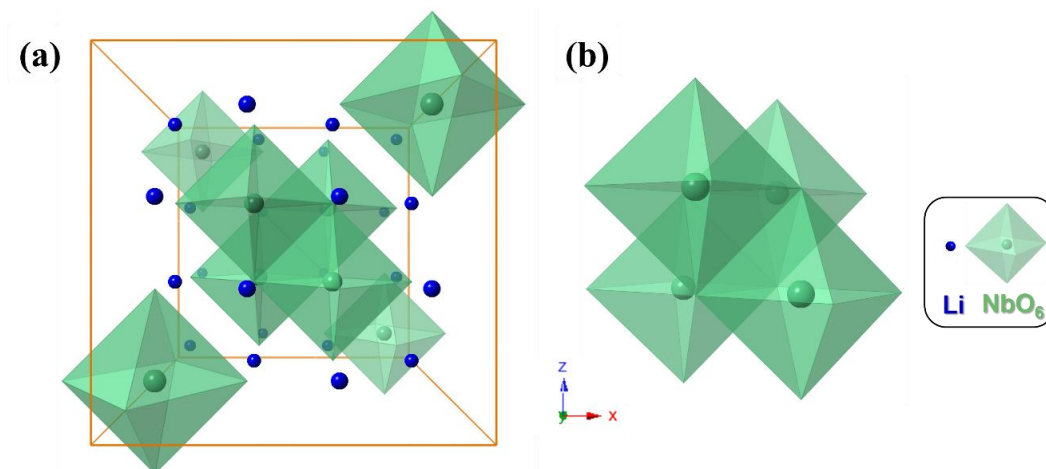
Fizemos inicialmente uma medida à RT (Figura 26) no pó do  $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico. O intervalo de número de onda observado foi de 100 a  $900\text{ cm}^{-1}$ , sendo utilizada uma lente com zoom óptico de 100x para focalizar a amostra. Por se tratar de uma medida não polarizada, há modos de vibração que foram sobrepostos ou interagiram, sofrendo degenerescência, o que dificultou bastante a distinção e atribuição dos modos vibracionais dos espectros. Além disso, como podemos ver na Figura 27a, a estrutura do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  contém octaedros de  $\text{NbO}_6$  distorcidos que compartilham oxigênios apicais e equatoriais entre si, formando *clusters* de  $[\text{Nb}_4\text{O}_{16}]^{12-}$  (Figura 27b), que dão os contornos da rede tridimensional. Entre os octaedros de  $\text{NbO}_6$ , encontram-se os átomos de Li, que, assim como os átomos de Nb, estão coordenados por seis átomos de oxigênio. Portanto, os modos relativos às sub-redes dos cátions provavelmente estão acoplado por conta do compartilhamento de oxigênios inter- e intra-redes. Assim, dos 28 ativos, apenas 16 modos distintos, centrados em 147, 188, 270, 311, 336, 342, 364, 413, 431, 451, 470, 521, 569, 749, 775 e  $825\text{ cm}^{-1}$  foram observados, além de três modos centrados em 238, 293 e  $621\text{ cm}^{-1}$  devidos à subfase  $\text{LiNbO}_3$ . Tanto os modos observados para o  $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$  [75–77] quanto os atribuídos ao  $\text{LiNbO}_3$  [77] estão de acordo com resultados encontrados na literatura.

Figura 26 – Espectro Raman do  $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico. A medida realizada no pó à RT. Os modos atribuídos à subfase  $\text{LiNbO}_3$  foram indicados em cinza



Fonte: Própria autoria.

Figura 27 – Representação gráfica da (a) estrutura cristalina do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , com (b) *cluster*  $[\text{Nb}_4\text{O}_{16}]^{-12}$  formado por octaedros  $\text{NbO}_6$  mostrado em destaque. Os íons de oxigênio foram omitidos para facilitar a visualização



Fonte: Própria autoria.

De acordo com a literatura, a maioria dos modos presentes no espectro Raman do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  são devidos aos octaedros de  $\text{NbO}_6$ ; visto que o íon  $\text{Nb}^{5+}$  possui carga elétrica 5 vezes maior que o íon  $\text{Li}^+$ , interagindo assim mais fortemente com os íons  $\text{O}^{2-}$  que o coordenam. Contudo, ainda não há uma classificação precisa para eles na literatura. Isso só seria possível por meio de cálculo teórico, o qual não foi possível até o momento. Assim, a classificação dos modos foi realizada nesse trabalho com base em resultados encontrados na literatura para o  $\text{Na}_3\text{NbO}_4$  [75–77] e por comparação com os resultados de materiais com estrutura semelhante [78–80]. Devido à sobreposição de alguns modos, o espectro foi separado em regiões para facilitar a identificação; os modos foram classificados como segue: Região I:  $70\text{--}250\text{ cm}^{-1}$  – região dos modos da rede (translacionais e libracionais); Região II:  $250\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  – região dos modos de estiramento das ligações  $\text{Li-O}$  e  $\text{Nb-O}$  (mais longa) e de dobramento da conexão  $\text{Nb-O-Nb}$  (mais longa); Região III:  $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  – região dos modos de dobramento da conexão  $\text{Nb-O-Nb}$  (mais curta) e de estiramento das ligações  $\text{Nb-O-Nb}$  (mais longas) dos octaedros de  $\text{NbO}_6$  conectados pelas laterais; e Região IV:  $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  – região dos modos de estiramento da ligações  $\text{Nb-O}$  terminais dos octaedros.

As medidas dos espectros Raman do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico em função da temperatura são apresentadas na Figura 28. Iniciamos as medidas em 300 K e fomos até 1150 K, sendo obtido o espectro Raman a cada 50 K. A medida a 300 K sinalizada com o asterisco, representa a medida feita ao resfriar o material, logo após a medida a 1150 K. O intervalo de número de onda observado foi de  $88\text{ a }885\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 28 – Espectros Raman das medidas do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico em função da temperatura, partindo de 300 K e chegando até 1150 K, com passo de 50 K. A medida 300 K\* foi realizada após a medida a 1150 K

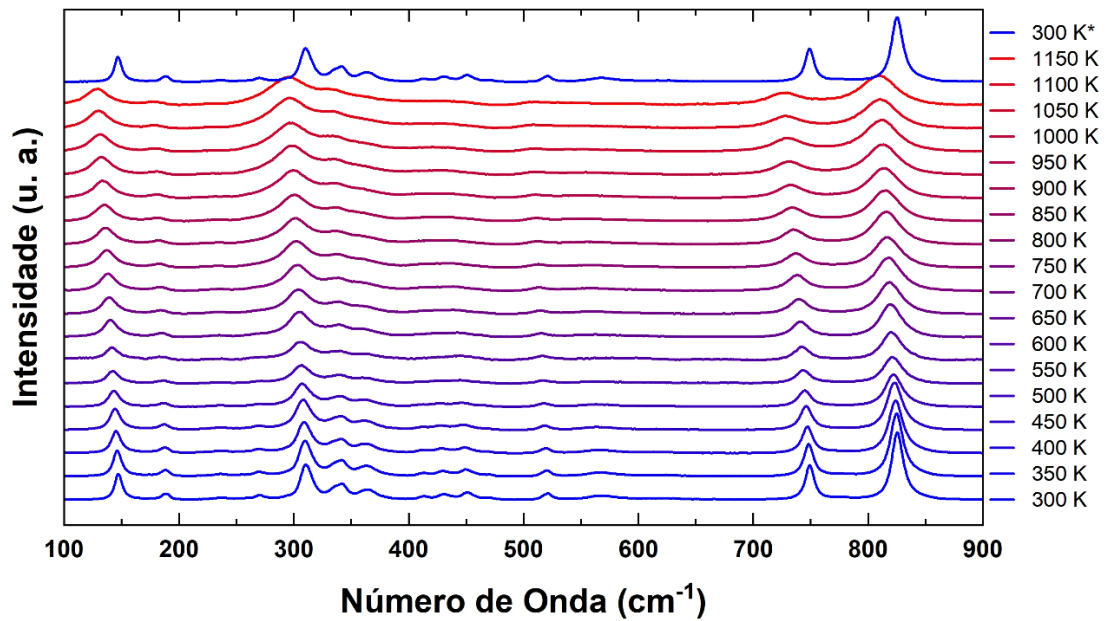
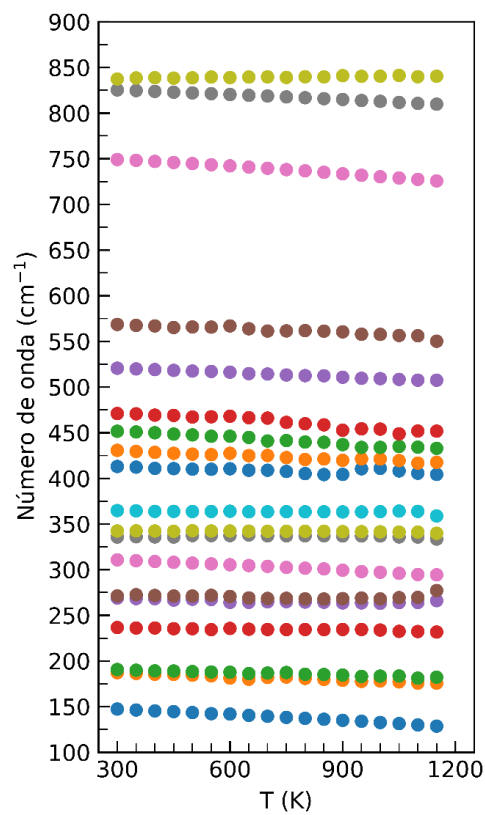


Figura 29 – Modos de vibração do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico em função da temperatura, de 300 K e até 1150 K



De forma complementar, é apresentada na Figura 29 uma análise do comportamento dos modos de vibração do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico em função da temperatura. Com o aumento da temperatura, observamos que os modos de vibração se deslocaram para números de onda menores, o que era esperado, pois os átomos tendem a se afastar devido a expansão térmica, fazendo com que suas energias de interação diminuam. Apesar da alta variação de temperatura, não foram observadas transições de fase estruturais, portanto, a simetria do cristal não apresentou alterações. Ao retornar a 300 K, os modos de vibração retornam para suas posições originais. Podemos notar um deslocamento bem linear dos modos de vibração em decorrência do aumento da temperatura, reforçando assim a argumentação apresentada na discussão da Figura 28.

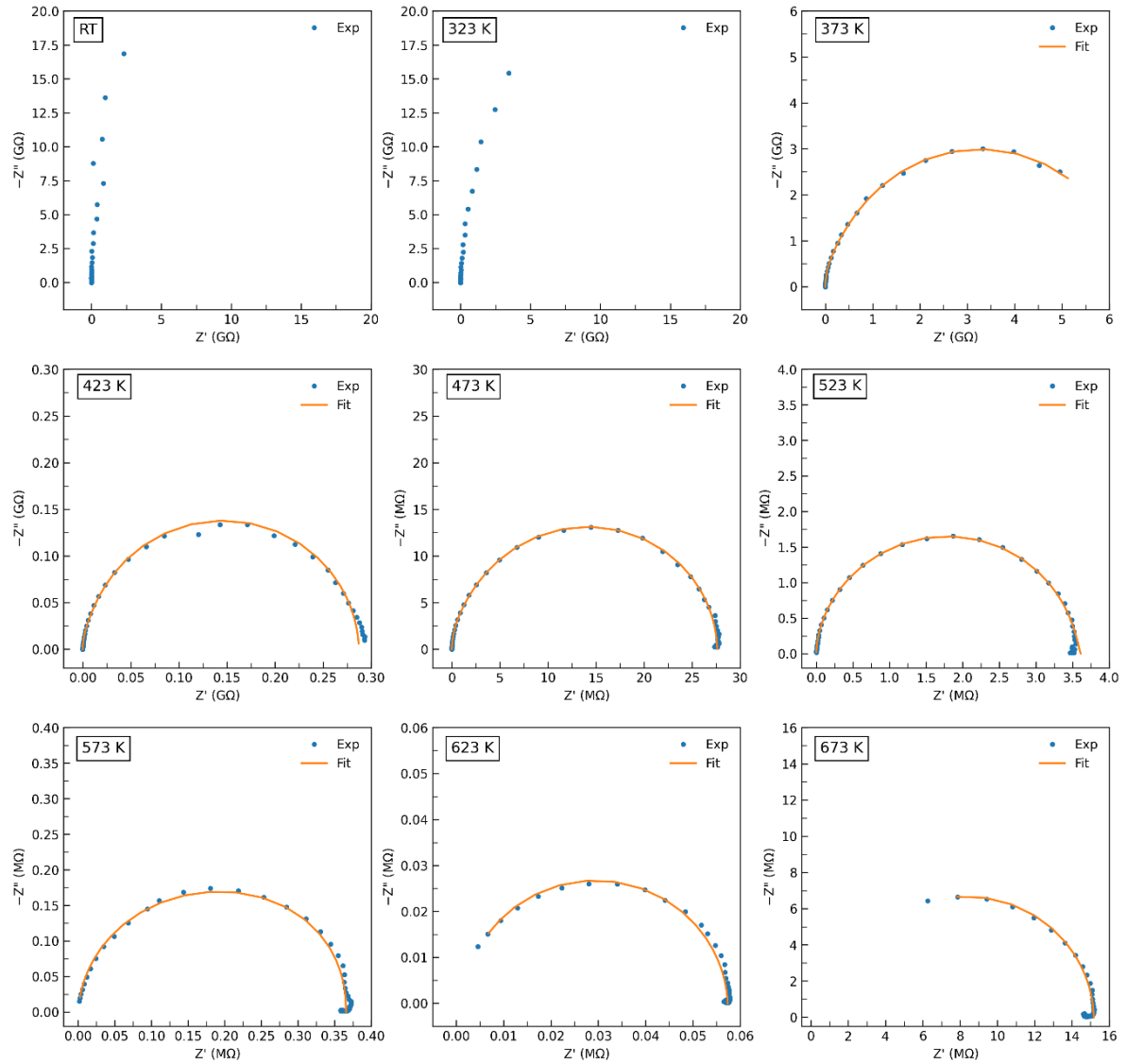
#### 4.1.3 EIS

A seguir, são apresentados os resultados das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica realizadas na pastilha do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico sob diferentes temperaturas. Devido à presença da subfase, não foi possível usar o modelo de camada de tijolos (BLM), visto que sua aplicação é limitada a materiais monofásicos. Em vez disso, usamos uma associação em série de dois circuitos RQ (um resistor em paralelo com um CPE) para modelar a resposta de impedância. Com isso, não foi possível atribuir com confiança significado físico específico a cada uma das duas resistências usadas como parâmetros em cada ajuste. Porém, a soma das duas resistências pode ser atribuída à resistência total da pastilha, a partir da qual se obtém a condutividade total da amostra a cada temperatura.

Na Figura 30 temos os gráficos de Nyquist, mostrando o bom acordo entre os dados ajustados (Fit) e os dados experimentais (Exp) de impedância. Neles, não se observa o aumento súbito da parte imaginária da impedância a baixas frequências característico de condutores iônicos, causado pela formação de uma interface capacitiva entre a superfície da pastilha e o eletrodo bloqueante a íons (como no caso do eletrodo de prata). Isso indica que, ao contrário do desejado, a condução no o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico é de origem eletrônica, não iônica.

A variação da condutividade DC do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico em função da temperatura é mostrada na Tabela 8 e na Figura 31. As condutividades à temperatura ambiente (RT) e a 323 K na Tabela 8 foram obtidas por extrapolação, visto que não foi possível obter a resistência total da amostra para tais temperaturas, uma vez que apenas a parte inicial do arco é observável na faixa de frequências usadas – um comportamento típico quando as resistências envolvidas são muito altas.

Figura 30 – Gráfico de Nyquist do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> não monofásico para diferentes temperaturas



Fonte: Própria autoria.

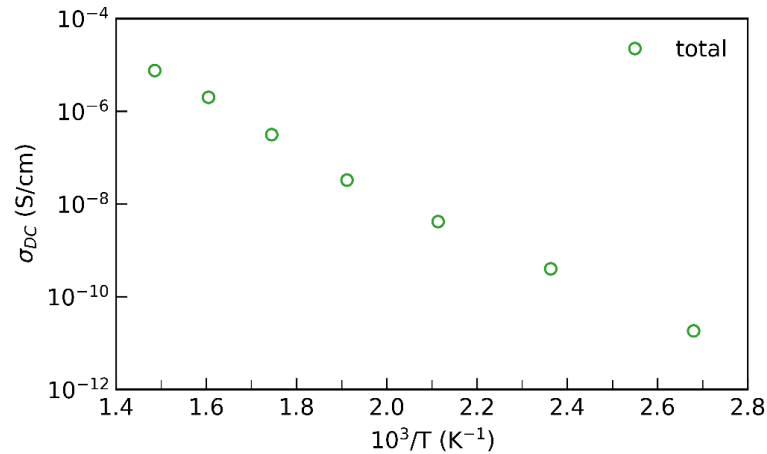
Observamos que, para cada acréscimo de 50 K na temperatura, houve o aumento de aproximadamente uma ordem de grandeza na condutividade DC total, que alcançou valores próximos a  $10^{-5}$  S/cm a 673 K. Contudo, a condutividade DC do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> não monofásico à RT é da ordem de  $10^{-15}$  S/cm, um valor cerca de 11 ordens de grandeza abaixo do desejado para aplicação como eletrólito sólido para ASSLIBs, tornando inviável sua utilização comercial em tal aplicação no estado estudado aqui (sem modificações).

Tabela 8 – Condutividade total do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico para diferentes temperaturas. Os resultados com o asterisco (\*) são valores extrapolados a partir do ajuste do *plot* de Arrhenius, na Figura 32

| T (K) | $\sigma'_{DC,tot}$ (S/cm) |
|-------|---------------------------|
| 298*  | $7,37 \times 10^{-15}$    |
| 323*  | $1,29 \times 10^{-13}$    |
| 373   | $1,83 \times 10^{-11}$    |
| 423   | $4,00 \times 10^{-10}$    |
| 473   | $4,17 \times 10^{-9}$     |
| 523   | $3,27 \times 10^{-8}$     |
| 573   | $3,14 \times 10^{-7}$     |
| 623   | $2,01 \times 10^{-6}$     |
| 673   | $7,58 \times 10^{-6}$     |

Fonte: Própria autoria.

Figura 31 – Condutividade total do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico entre 373-673 K

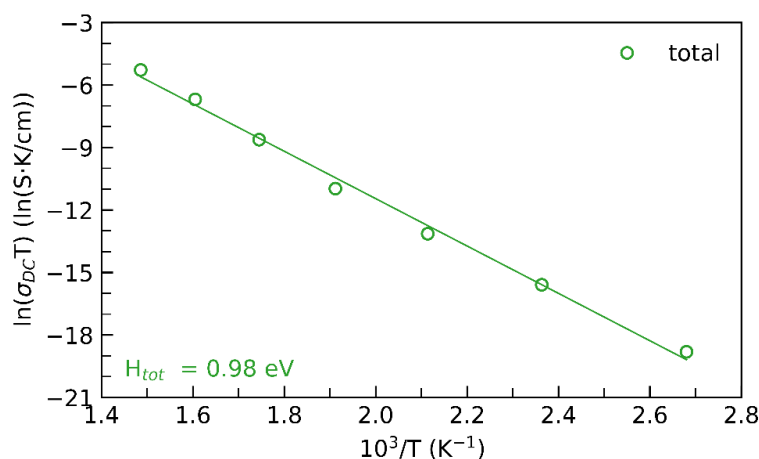


Fonte: Própria autoria.

Esse baixo valor de condutividade pode ser, em parte, atribuído à alta entalpia de ativação total  $H_{tot}$ , de 0,98 eV – obtida a partir da inclinação da reta que ajusta o comportamento da impedância no *plot* de Arrhenius (Figura 32). Essa entalpia de ativação corresponde à barreira de energia que os portadores de carga devem vencer para poder migrar no material (entalpia de migração). Se a concentração de portadores de carga for termicamente ativada (o que ocorre na presença de defeitos intrínsecos como de Schottky ou de Frenkel, ou no caso da criação de pares elétron-buraco não induzidos por dopagem), o valor da entalpia de ativação também possuirá a contribuição da energia de formação do portador de carga correspondente. O valor obtido é considerado alto quando comparado a eletrólitos sólidos promissores, como é o caso *garnets*, que possuem  $H_{tot}$  de aproximadamente 0,35 eV [81]. Isso

mostra que o mecanismo de migração no o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> não monofásico sem modificações é energeticamente desfavorável.

Figura 32 – Gráfico do ajuste de Arrhenius da condutividade DC do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> não monofásico em função do inverso da temperatura



Fonte: Própria autoria.

Há algumas hipóteses para termos obtido baixa condutividade DC. Uma é que a quantidade de portadores de carga é insuficiente nessa faixa de temperaturas para gerar uma condução significativa. Nesse caso, isso pode ser contornado pela criação de portadores de carga iônica, por meio de dopagem, substituição ou não-estequiometria. Outra hipótese é que a estrutura ordenada no estado original não favoreça a condução. Isso pode ser contornado por meio da indução de desordem catiônica, ou por substituições que modifiquem as energias de migração. Ainda outra hipótese é que a subfase, apesar de presente em baixa concentração, possua resistividade demasiadamente alta a ponto de prejudicar a condutividade da amostra estudada. Para testar essa última hipótese, buscamos obter o material sem a presença de subfases. A ausência de subfases também tem a potencial vantagem de permitir a separação entre as contribuições de grãos e contornos de grão para a condutividade DC total, por meio do uso do BLM.

## 4.2 o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> MONOFÁSICO

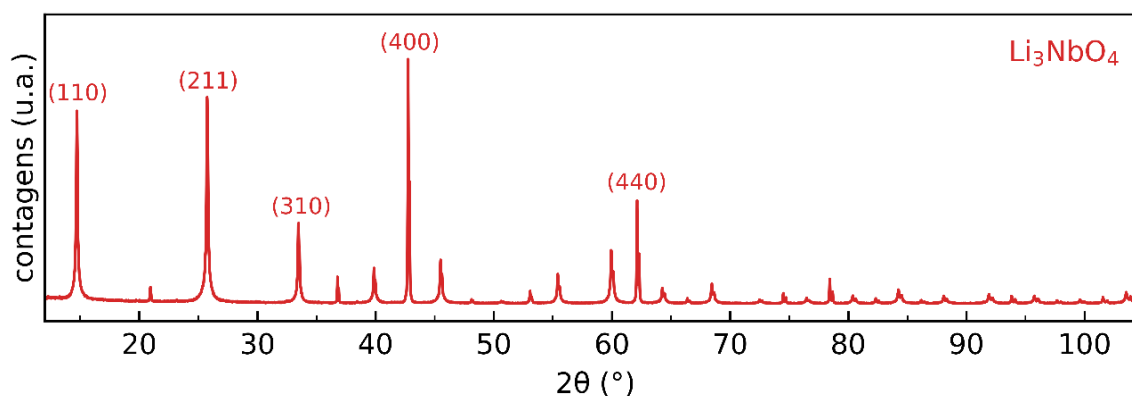
O o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico foi obtido ao repetir o mesmo processo de síntese do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> não monofásico, mas com a adição de ~ 8 mg de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para cada 1 g de o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> a ser obtido. Essa adição compensa a perda de lítio que induz a perda de estequiometria com formação da subfase LiNbO<sub>3</sub>.

Assim como no caso do material não monofásico, estudamos as propriedades estruturais, vibracionais e condutivas do material monofásico por meio de XRD, espectroscopia Raman e EIS, cujos resultados serão apresentados a seguir.

### 4.2.1 XRD

O padrão de difração do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico (Figura 33) exibiu um comportamento pouco usual, onde as larguras dos diferentes picos não poderiam ser explicadas simultaneamente com base no modelo tradicional, que as atribui ao tamanho de cristalito e microstrain – nem mesmo assumindo um cristalito de formato elipsoidal e microstrain anisotrópico. Sendo assim, não foi possível realizar o refinamento Rietveld. Em vez disso, o parâmetro de rede foi o único dado obtido, por meio de um refinamento que permitiu o ajuste dos perfis de diferentes picos de forma independente. Ele foi feito no *GSAS-II* [53], assumindo o grupo espacial  $I\bar{4}3m$ . O parâmetro de rede obtido à RT foi 8,431 Å.

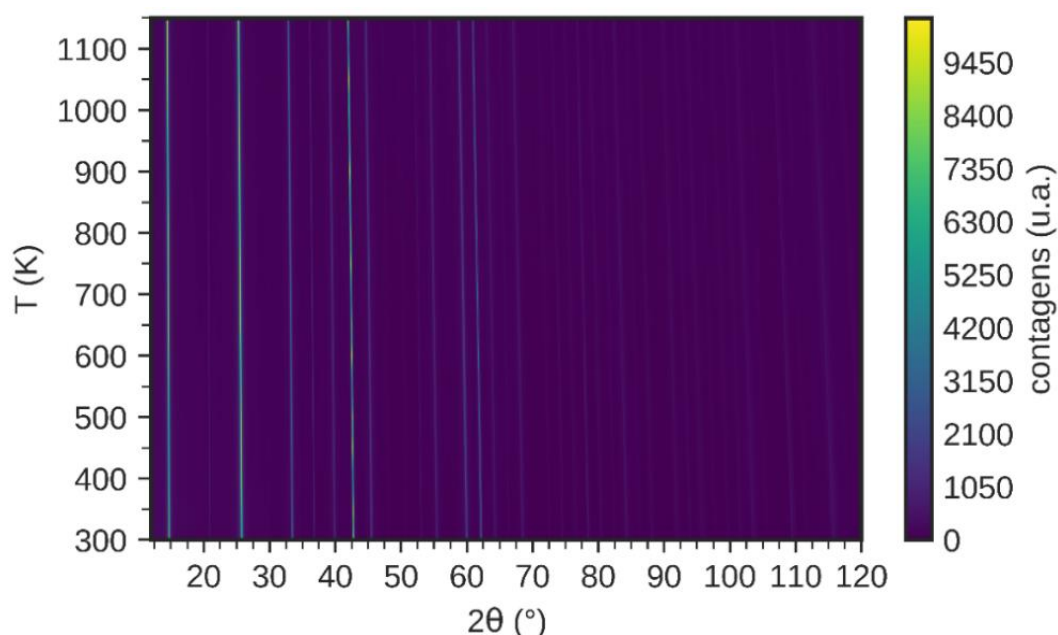
Figura 33 – Padrão de difração do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico obtido à RT



Fonte: Própria autoria.

Medidas de difração de raios X do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico foram também feitas em função da temperatura, no intervalo de 300 a 1150 K, com passo de 50 K. O intervalo 2θ observado foi de 12-120°, com 0,3 s de aquisição por passo, o que corresponde a 29 min e 09 s de duração por passo. Utilizamos filtro de Ni para a radiação  $K\beta$ .

Figura 34 – Gráfico de contorno resultante de medidas consecutivas de XRD do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  monofásico, realizadas em função da temperatura, partindo de 300 K e chegando até 1150 K, com passo de 50 K

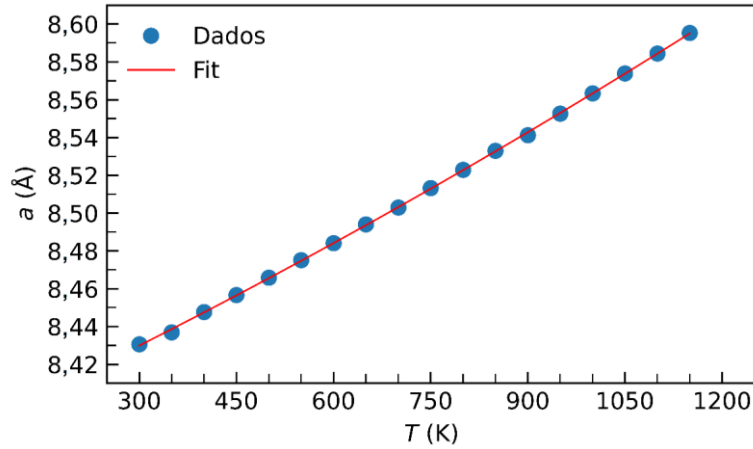


Fonte: Própria autoria.

Os resultados de XRD apresentados para o o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  monofásico (Figura 34) muito se assemelham aos resultados obtidos para o material não monofásico (Figura 25). Quando comparados, diferem apenas no número de contagens dos picos (como era de se esperar, visto que o tempo de aquisição diferiu nas duas medidas) e nos picos da subfase  $\text{LiNbO}_3$ , presentes apenas no material não monofásico.

Para complementar o resultado anterior, apresentamos na Figura 35 o gráfico da variação do parâmetro de rede  $a$  em função da temperatura. Considerando os valores de  $a$  obtidos nos extremos observados (300 e 1150 K), percebe-se uma variação de menos de 2 %. Tal parâmetro de rede apresentou um comportamento monótono crescente, sendo bem ajustado por um polinômio do segundo grau  $a(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2$  com coeficientes  $a_0 = 3,38$ ,  $a_1 = 1,58 \times 10^{-4}$  e  $a_2 = 2,46 \times 10^{-8}$ .

Figura 35 – Parâmetro de rede do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico em função da temperatura. A curva foi ajustada usando um polinômio de segundo grau



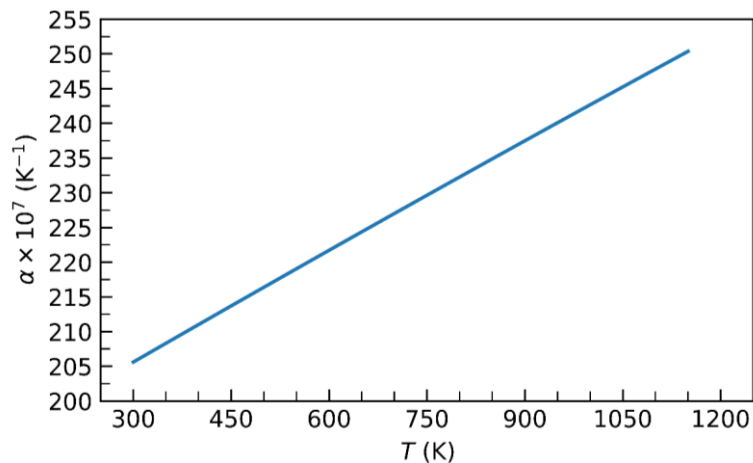
Fonte: Própria autoria.

O coeficiente de dilatação térmica linear  $\alpha$  do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico em função da temperatura, calculado pela expressão

$$\alpha(T) = \frac{1}{a(T)} \frac{da(T)}{dT} = \frac{a_1 + 2a_2}{a_0 + a_1T + a_2T^2}, \quad (98)$$

é apresentado na Figura 36. Os valores dos coeficientes são os citados no parágrafo anterior.

Figura 36 – Gráfico do coeficiente de dilatação térmica linear  $\alpha \times 10^7$  (K<sup>-1</sup>) do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico em função da temperatura T (K)



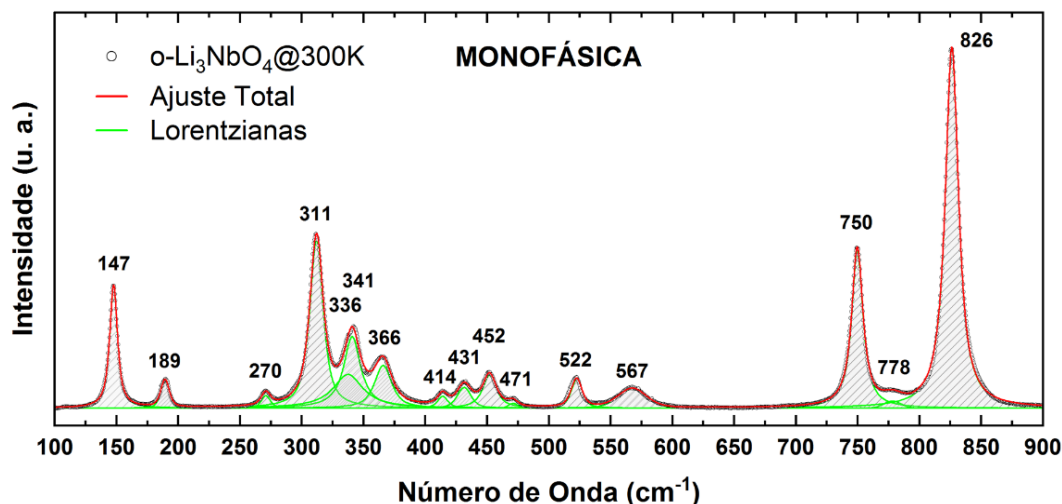
Fonte: Própria autoria.

#### 4.2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O espectro Raman apresentado na Figura 37 é resultado de uma medida à RT (não polarizada) realizada no pó do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico. O intervalo de número de onda observado foi de 100 a 900 cm<sup>-1</sup>, sendo utilizada uma lente com zoom óptico de 100x para

focalizar a amostra. Dos 28 ativos, foram observados apenas 16 modos distintos, centrados em 147, 189, 270, 311, 336, 341, 366, 414, 431, 452, 471, 522, 567, 750, 778 e 826  $\text{cm}^{-1}$ , o que está de acordo com resultados encontrados na literatura [75–77]. Nota-se que não foram observados os três modos que haviam sido atribuídos previamente ao  $\text{LiNbO}_3$  (na medida do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico), o que corrobora a pureza de fase dessa nova amostra.

Figura 37 – Espectro Raman do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  monofásico, medida realizada no pó à RT



Fonte: Própria autoria.

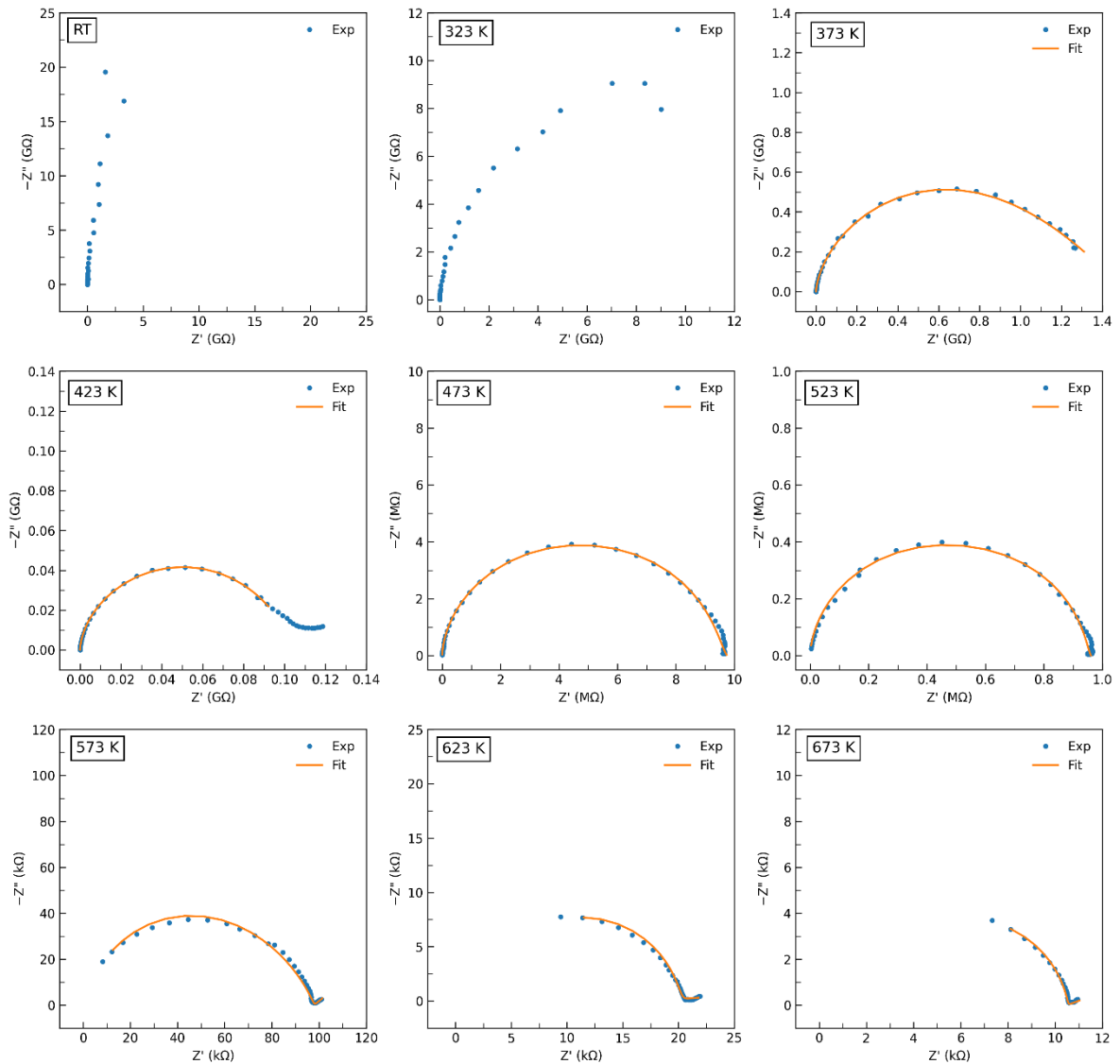
#### 4.2.3 EIS

Seguindo o mesmo procedimento usado para o o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não monofásico, realizamos medidas de EIS na pastilha do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  monofásico sob diferentes temperaturas, cujos *plots* de Nyquist são mostrados na Figura 38. Os dados ajustados (Fit) estão em bom acordo com os dados experimentais (Exp), como observado ainda na Figura 38.

Para as temperaturas 373, 423, 473 e 523 K, conseguimos utilizar o BLM para modelar a resposta de impedância, tendo sido possível separar as contribuições de grão e contorno de grão para a resposta total. Para 573 e 623 K, o circuito equivalente usado consistiu em uma associação em série entre dois circuitos RQ e um CPE, com os dois RQs modelando a resposta da amostra e o CPE modelando a resposta capacitiva da interface entre a pastilha e o eletrodo de prata (que é bloqueante a íons de lítio). Já para 673 K, a região do arco visualizável na faixa de frequências é bem limitada, o que tornou necessário substituir o RQ que modela a região mais à esquerda por um resistor. Devido aos modelos usados, para as temperaturas 573, 623 e 673 K, não foi possível separar as contribuições de grão e contorno de grão. Apenas a condutividade DC total pôde ser obtida nesses casos, a partir da soma das resistências

individuais em cada circuito, correspondente à resistência total da amostra. Por outro lado, para RT e 323 K não foi possível sequer obter a resistência total da amostra (como também ocorreu para a amostra não monofásica), então a condutividade total para essas duas temperaturas foi obtida por extrapolação. É importante destacar que, para temperaturas iguais ou maiores que 573 K, observamos uma anomalia a baixas frequências compatível com o começo da reta tipicamente observada em condutores iônicos a baixas frequências, o que pode ser um indicativo de que a contribuição iônica para a condutividade DC pode estar começando a se tornar relevante a partir dessa temperatura.

Figura 38 – Gráfico de Nyquist do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  monofásico para diferentes temperaturas



Fonte: Própria autoria.

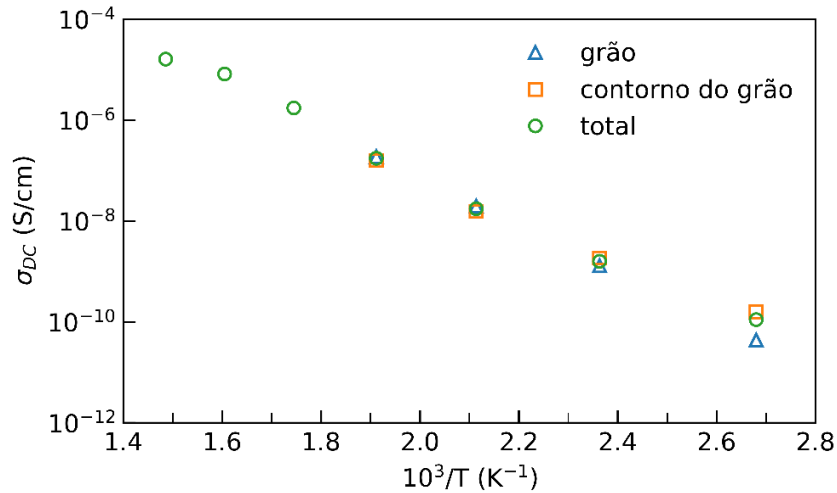
Para as temperaturas 373, 423, 473 e 523 K, as condutividades do grão  $\sigma'_{DC,g}$ , do contorno do grão  $\sigma'_{DC,gb}$  e total  $\sigma'_{DC,tot}$  foram calculadas a partir das eqs. (73), (74) e (72), respectivamente, e apresentadas na Tabela 9 e no gráfico da Figura 39.

Tabela 9 – Condutividades DC do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico para diferentes temperaturas. Os resultados com o asterisco (\*) são valores extrapolados a partir do ajuste do *plot* de Arrhenius, na Figura 40

| T (K) | $\sigma'_{DC,g}$ (S/cm) | $\sigma'_{DC,gb}$ (S/cm) | $\sigma'_{DC,tot}$ (S/cm) |
|-------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 298*  | $2,55 \times 10^{-14}$  | $3,13 \times 10^{-13}$   | $1,43 \times 10^{-13}$    |
| 323*  | $4,46 \times 10^{-13}$  | $3,23 \times 10^{-12}$   | $1,75 \times 10^{-12}$    |
| 373   | $4,37 \times 10^{-11}$  | $1,58 \times 10^{-10}$   | $1,12 \times 10^{-10}$    |
| 423   | $1,30 \times 10^{-9}$   | $1,84 \times 10^{-9}$    | $1,59 \times 10^{-9}$     |
| 473   | $1,97 \times 10^{-8}$   | $1,55 \times 10^{-8}$    | $1,76 \times 10^{-8}$     |
| 523   | $1,90 \times 10^{-7}$   | $1,59 \times 10^{-7}$    | $1,76 \times 10^{-7}$     |
| 573   | -                       | -                        | $1,75 \times 10^{-6}$     |
| 623   | -                       | -                        | $8,25 \times 10^{-6}$     |
| 673   | -                       | -                        | $1,63 \times 10^{-5}$     |

Fonte: Própria autoria.

Figura 39 – Gráfico da condutividade DC do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico em função do inverso da temperatura



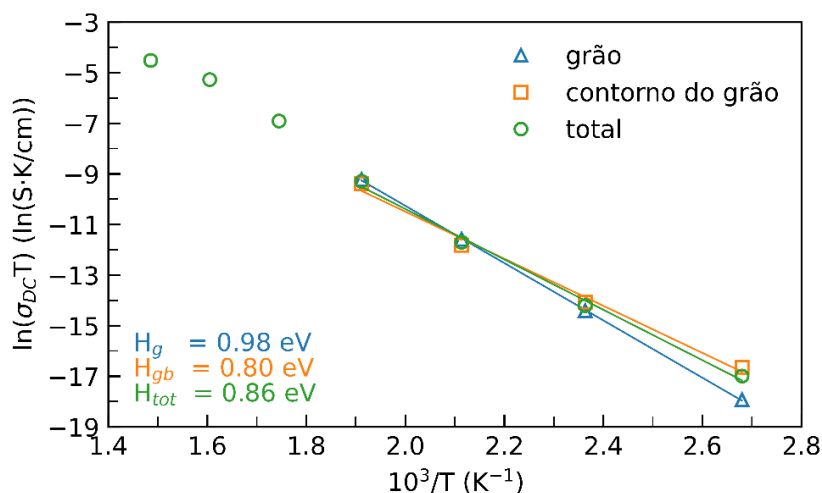
Fonte: Própria autoria.

As variações mais expressivas ocorrem ao mudar de 373 para 423 K, onde  $\sigma'_{DC,g}$  teve um aumento de duas ordens de grandeza. Para as temperaturas 473 e 523 K, a condutividade acompanhou a mesma tendência, mas com variações menores – aproximadamente uma ordem de grandeza. A  $\sigma'_{DC,gb}$  não apresentou grandes mudanças quando comparadas duas temperaturas

próximas, e seu comportamento foi na mesma direção da condutividade DC do grão. A condutividade obtida a 673 K é da ordem de  $10^{-5}$  S/cm. Porém, as condutividades extrapoladas para a RT são da ordem de  $10^{-14}$ - $10^{-13}$  S/cm, pelo menos nove ordens de grandeza abaixo do aceitável para aplicação comercial como SE para ASSLIBs. Observa-se, contudo, um ganho de cerca de uma a duas ordens de grandeza em relação à amostra não monofásica.

Com base nos resultados obtidos para as condutividades, obtivemos o *plot* de Arrhenius e realizamos os respectivos ajustes lineares para obtenção das entalpias de ativação do grão  $H_g$ , dos contornos de grão  $H_{gb}$  e total  $H_{tot}$ , conforme representados na Figura 40. O valor de 0,88 eV para a  $H_{tot}$  até 523 K, apesar de ser  $\sim 10\%$  menor que o da amostra não monofásica, ainda é alto quando comparado a eletrólitos sólidos promissores ( $H_{tot} < 0.4$  eV, tipicamente). Isso mostra que o mecanismo de migração no o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  monofásico sem modificações é energeticamente desfavorável. Porém, uma diminuição da inclinação da curva do *plot* de Arrhenius é observada após essa temperatura, refletindo uma diminuição da entalpia de ativação total. Ela coincide com a faixa de temperaturas onde há indício nos *plots* de Nyquist de que a condução iônica pode estar começando a se tornar relevante.

Figura 40 – Gráfico do ajuste de Arrhenius do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  monofásico em função do inverso da temperatura



Fonte: Própria autoria.

Observamos que, apesar de a presença da subfase ser prejudicial para a condutividade DC do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , a eliminação das subfases não é suficiente, sozinha, para aumentá-la a níveis satisfatórios. Isso não é surpreendente, visto que a vasta maioria dos bons SEs na realidade possuem baixa condutividade iônica no estado original, sendo necessário realizar modificações no material para torná-lo um bom condutor iônico. Assim, para tornar a condutividade do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  satisfatória já à RT, propomos a substituição parcial do Nb por íons aliovalentes, a fim

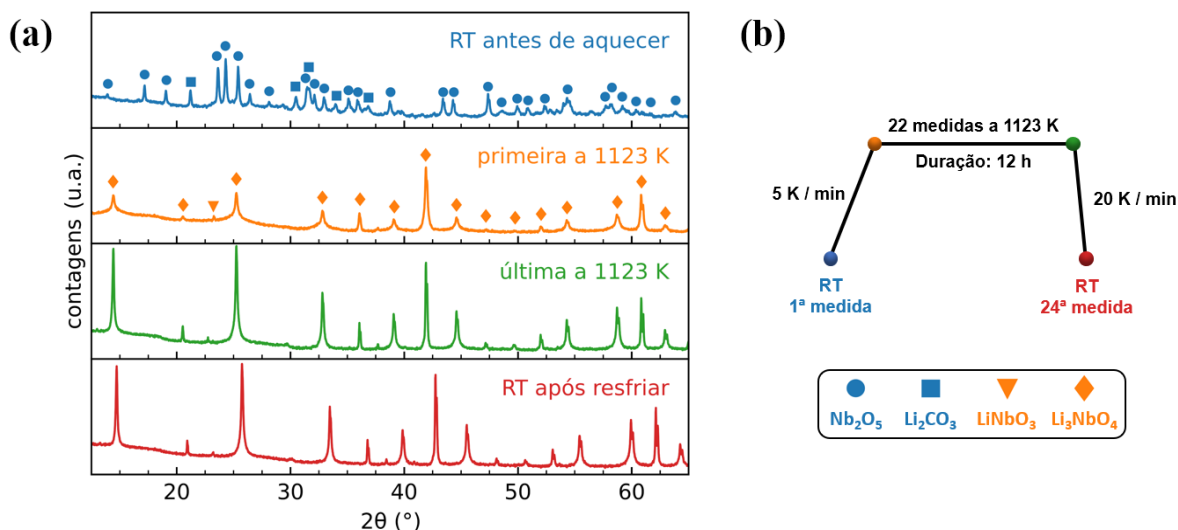
de promover a formação de portadores de carga (vacâncias ou interstícios de lítio). Além disso, resultados preliminares obtidos pelo autor indicam que a fase  $d\text{-Li}_3\text{NbO}_4$  possui condutividade iônica mais alta, sendo, portanto, mais promissora. Investigações mais aprofundadas de ambas as abordagens (substituição parcial e desordem) serão feitas em breve.

## 5 SÍNTESE DO $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ANALISADA POR XRD DE PÓ IN-SITU

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos por medidas de XRD de pó realizadas durante a reação de síntese. Buscamos observar em tempo real a evolução da formação do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  a partir da mistura homogeneizada (via moinho de bolas) dos reagentes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em proporções estequiométricas, sem a inclusão do excesso de lítio.

O processo térmico escolhido para a análise foi o mesmo adotado durante a síntese em forno convencional: partindo da temperatura ambiente, foram aumentados 5 K/min até chegar ao patamar de 1123 K, onde a mistura permaneceu por 12 horas; em seguida, foi resfriada até à RT a uma taxa nominal de 20 K/min. Ao todo, foram 24 medidas. A primeira medida foi realizada à RT, antes do início do processo térmico. Todas as demais foram feitas no patamar de 1123 K, exceto a última medida, que foi feita à RT, após o resfriamento, como representado no diagrama da Figura 41b. Cada medida foi feita em um intervalo  $2\theta$  de 12-105°, com 0,39 s de aquisição por passo, o que corresponde a 32 min e 30 s de duração. No patamar, as medidas foram realizadas de forma consecutiva. Não foi usado filtro de Ni para a radiação  $\text{K}\beta$ .

Figura 41 – (a) Quatro dos padrões de difração obtidos a partir de medidas *in-situ* feitas em diferentes momentos da síntese do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , com contagens em escala raiz quadrada; e (b) diagrama detalhado do processo térmico

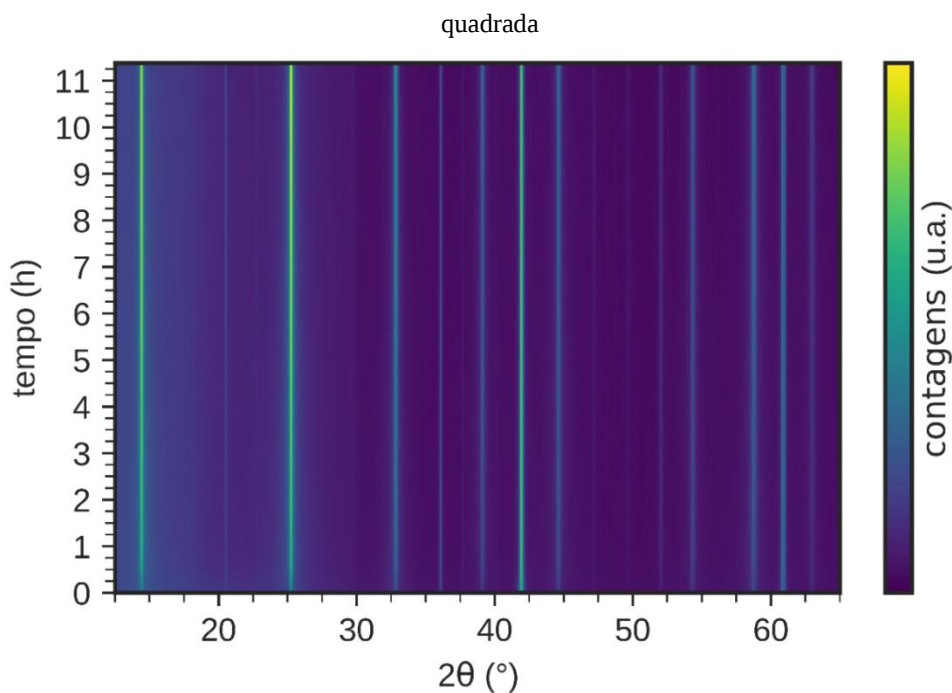


Fonte: Própria autoria.

Dos 24 difratogramas obtidos a partir das medidas de XRD *in-situ* realizadas durante o processo de síntese do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , os quatro mais representativos são mostrados na Figura 41a, onde analisamos apenas o intervalo  $2\theta$  de 12,5-65°, que compreende os picos mais intensos. O primeiro difratograma mostra o estágio inicial à RT, onde havia apenas a mistura homogeneizada de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (PDF 00-037-1468) e  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (PDF 01-083-1454). O segundo

difratograma mostra a primeira medida realizada no patamar a 1123 K, onde notamos a presença de picos característicos do  $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$  (nas posições  $14,4^\circ$ ;  $25,2^\circ$ ;  $33,6^\circ$  e  $41,9^\circ$  em  $2\theta$ ). Considerando suas respectivas intensidades, acreditamos que o material está parcialmente ordenado. O terceiro difratograma apresenta a última medida realizada no patamar, onde os picos do  $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$  estão bem mais intensos, indicando que houve o completo ordenamento do material, que aconteceu ao longo das 12 h a 1123 K. O quarto e último difratograma ilustra a medida final após retornar à RT, onde o padrão de difração permaneceu essencialmente inalterado em relação ao anterior, havendo apenas um deslocamento das posições dos picos devido à contração do parâmetro de rede do  $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$ .

Figura 42 – Gráfico de contorno das medidas consecutivas de XRD realizadas ao longo do processo de síntese do  $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$ , correspondendo a 12 h de medidas a 1123 K. As contagens encontram-se na escala de raiz quadrada



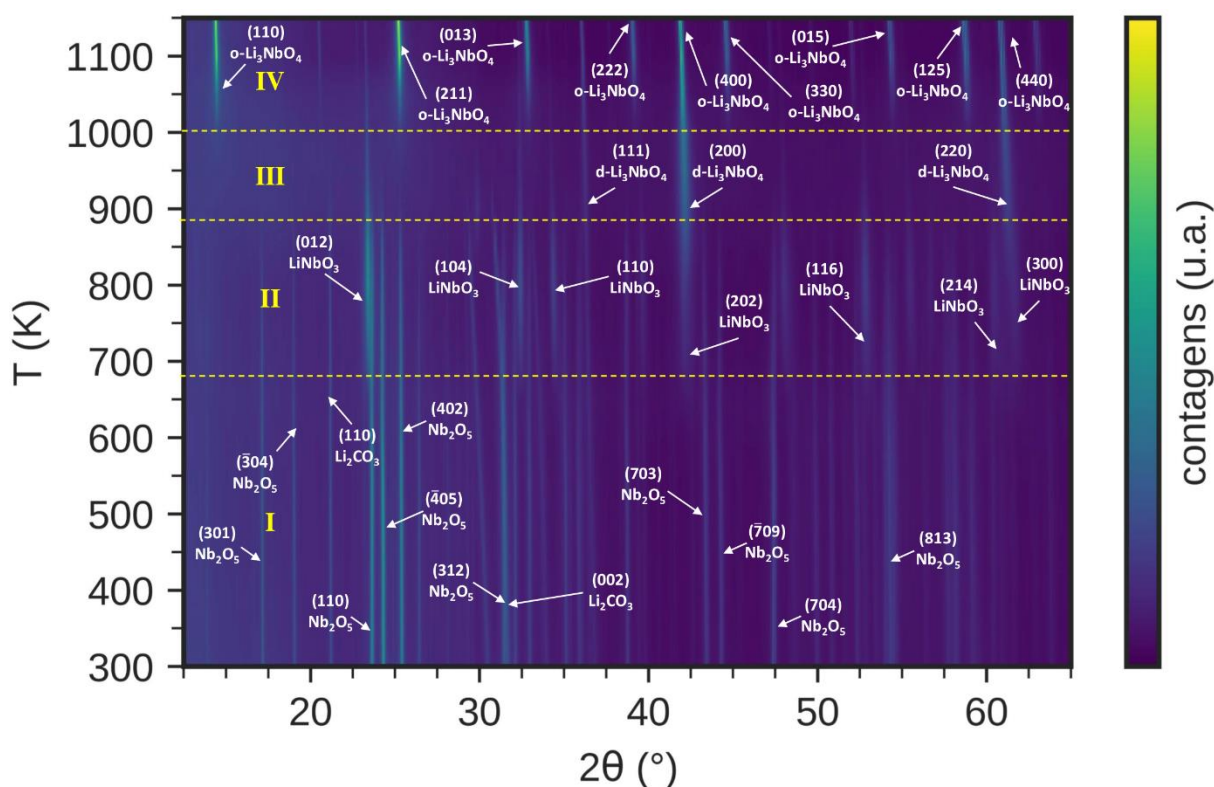
Fonte: Própria autoria.

O gráfico de contorno mostrando a evolução do padrão de difração em função do tempo decorrido desde o começo do patamar é mostrado na Figura 42. É possível observar o aumento do número de contagens dos picos característicos do  $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$  com o passar do tempo. A continuidade das linhas indica que não houve transição de fase durante o patamar.

Para complementar as informações obtidas por meio da análise *in-situ* por XRD, foi feito um segundo conjunto de medidas por XRD que nos permitisse acessar o mecanismo de

síntese, sondar a estabilidade térmica do produto a altas temperaturas, e ganhar *insights* sobre a estabilidade de fases no sistema pseudo-binário  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Para isso, também partimos dos reagentes previamente moídos em proporções estequiométricas, desconsiderando o excesso de lítio (que seria necessário para obtenção do material monofásico), e mapeamos a evolução das fases em patamares de 56 min e 19 s de duração, a cada 50 K, partindo de 300 K e chegando até 1150 K. A taxa de aquecimento entre patamares foi de 10 K/min. Não utilizamos filtro de Ni para a radiação  $\text{K}\beta$ , o intervalo  $2\theta$  foi de  $12-120^\circ$  e o tempo de aquisição de 0,6 s.

Figura 43 – Gráfico de contorno resultante de medidas consecutivas de XRD realizadas ao longo do processo de síntese do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , partindo de 300 K à 1150 K, com passo de 50 K. As contagens estão em escala raiz quadrada. A descrição das regiões I, II, III e IV é feita no texto



Fonte: Própria autoria.

O gráfico de contorno mostrando a evolução do padrão de difração em função da temperatura é mostrado na Figura 43. É evidente a predominância dos picos referentes às fases  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  até aproximadamente 850 K; a partir desse ponto, a intensidade deles cai drasticamente. Contudo, essa perda de intensidade tem início um pouco antes de 700 K, quando parte do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  reagem pra formar  $\text{LiNbO}_3$  (início da região II na Figura 43). A partir de então é possível observar os picos mais intensos do  $\text{LiNbO}_3$  em  $2\theta = 23,5^\circ$ ;  $32,5^\circ$ ;  $34,5^\circ$  e  $48,2^\circ$ . A formação do  $\text{LiNbO}_3$  em vez do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  indica que o  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ainda não é

termodinamicamente estável a essa temperatura, mas o  $\text{LiNbO}_3$  é, o que está de acordo com diagramas de fase teóricos, pois o  $\text{LiNbO}_3$  aparece como fase estável antes do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  com o aumento da temperatura.

Ainda considerando o diagrama de fases, como a composição do pó em termos da razão  $\text{Li:Nb:O}$  é 3:1:4, se a calcinação prosseguisse por tempo longo o suficiente a 750 K, seria esperada a coexistência apenas de  $\text{LiNbO}_3$  com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , numa proporção molar de 1:1. O fato de que também foi observado  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  significa que a reação desse reagente com parte do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para formar  $\text{LiNbO}_3$  ainda não se completou, porque o pó passou relativamente pouco tempo nessa temperatura. De fato, durante as medidas seguintes (a temperaturas mais elevadas), a intensidade dos picos do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (e do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) diminui progressivamente.

É possível que a formação do  $\text{LiNbO}_3$  influencie o processo de síntese do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , seja por motivos termodinâmicos ou cinéticos. Do ponto de vista termodinâmico, a força motriz para a reação que geraria esse produto é reduzida, porque a energia de Gibbs de formação do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  a partir de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{LiNbO}_3$  é necessariamente menor do que a energia de Gibbs de formação desse mesmo produto a partir de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Do ponto de vista cinético, a difusão entre o par  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{LiNbO}_3$  ao longo da interface entre eles para formar  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  é diferente da difusão entre  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , já que as barreiras cinéticas são diferentes nos dois casos. Entretanto, ainda não sabemos se a presença do  $\text{LiNbO}_3$  acelera ou retarda a cinética da reação.

Durante as medidas de XRD (a partir do início da região III na Figura 43, pouco antes de 900 K), foi também observada a formação da fase com estrutura *rocksalt* desordenada, d- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , com grupo espacial Fm-3m. Em 1000 K (início da região IV na Figura 43) já aparecem picos característicos da fase o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , como aqueles em  $2\theta = 14,4^\circ$  e  $25,2^\circ$ , referentes às reflexões 110 e 221. O aumento progressivo da intensidade desses dois picos com o aumento da temperatura está associado ao ordenamento do  $\text{Li}^+$  e  $\text{Nb}^{5+}$ , que passam a ocupar sítios cristalograficamente distintos. Como a fase *rocksalt* desordenada parece ser transiente, existente entre  $\sim 900$ -1000 K, esse parece ser o melhor intervalo de temperaturas para tentar obtê-la de forma monofásica.

A fase d- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  coexiste com as fases  $\text{LiNbO}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que já estavam presentes, mas são indesejadas. Do ponto de vista termodinâmico, como a composição  $\text{Li:Nb:O}$  do pó é 3:1:4, se o d- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  for termodinamicamente estável a 900 K, bastaria manter o pó a essa temperatura para que as fases do  $\text{LiNbO}_3$  e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se convertessem para d- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  eventualmente. Porém, não se sabe quanto tempo isso levaria. Há ainda a possibilidade de que

d-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> não seja a fase termodinamicamente mais favorável a essa temperatura; ela pode ser apenas uma precursora da ordenada. Nesse caso, mantendo o pó por um tempo longo o suficiente nessa temperatura, eventualmente a fase obtida seria a o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>. Mesmo que a fase desordenada seja a mais estável a 900 K e consigamos obtê-la de forma monofásica, não se sabe se ela seria mantida quando resfriássemos até a temperatura ambiente.

Durante o patamar de 1000 K aparece a fase o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>, além da fase LiNbO<sub>3</sub>. Os picos dessas duas fases se intensificam nos patamares de 1050 K a 1150 K. Não houve modificações estruturais após retornar à RT; na medida final, em 300 K, a intensidade dos picos se manteve.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, investigamos as propriedades estruturais e físicas do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> em função da temperatura, buscando verificar se sua condutividade o habilitava para aplicação como eletrólito sólido para ASSLIBs, ou se havia a necessidade de aumentar sua condutividade iônica por meio de modificações.

Primeiro obtivemos o o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> por reação de estado, calcinando proporções estequiométricas dos reagentes Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (previamente moídos) a 1123 K por 12 h. Nessa primeira amostra, foi detectada uma pequena fração da subfase LiNbO<sub>3</sub> (1,3 wt.%, conforme determinado por refinamento Rietveld), resultante de uma ligeira perda da estequiometria causada pela volatilização de Li e O durante a síntese. Com base nessa fração, determinamos que a proporção de excesso de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> necessária para compensar a perda de estequiometria era de ~ 8 mg para cada 1 g pretendido do produto. Realizamos então uma segunda síntese do material pelo mesmo processo, mas com adição desse excesso de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, conseguindo assim obter o o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico.

Análises da estrutura do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico e do não monofásico foram realizadas em diferentes temperaturas por XRD e espectroscopia Raman, onde notamos alta estabilidade dos materiais, não sendo observada nenhuma transição de fase estrutural entre 300 e 1150 K. Não foi observada diferença no parâmetro de rede (8,431 Å) entre a amostra monofásica e a não monofásica e o coeficiente de dilatação térmico variou de forma aproximadamente linear entre 2,05 e 2,50 × 10<sup>-5</sup> K<sup>-1</sup> no intervalo 300-1150 K. Dos 28 modos ativos no Raman previstos pela Teoria de Grupos, 16 foram observados. A diferença deve-se à sobreposição e degenerescência de modos pelo fato de a medida não ser polarizada, bem como ao acoplamento dos modos relativos às sub-redes dos cátions por conta do compartilhamento de oxigênios inter- e intra-redes. As posições dos picos do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> não diferiram significativamente ( $\Delta < 3 \text{ cm}^{-1}$ ) entre a amostra monofásica e a não monofásica.

Através de medidas de EIS, foram determinadas as condutividades em diferentes temperaturas (separando as contribuições de grão e contorno de grão para o valor total, quando possível) e entalpias de ativação para o o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico e o não monofásico. Constatamos que a eliminação da subfase de LiNbO<sub>3</sub> aumenta a condutividade em aproximadamente uma ordem de grandeza e diminui a entalpia de ativação em ~ 0,1 eV. Ainda assim, notamos que o o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> apresenta baixa condutividade total à RT ( $\sigma < 5 \times 10^{-13} \text{ S/cm}$ ) e alta entalpia de ativação total ( $H_{\text{tot}} \geq 0,88 \text{ eV}$ ) quando comparado aos SEs mais promissores ( $\sigma_{\text{Li}} \geq 10^{-4} \text{ S/cm}$  e  $H_{\text{tot}} \leq 0,4 \text{ eV}$ ). Além disso, o perfil dos *plots* de Nyquist indica que a condução

do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  não modificado é, na realidade, de origem eletrônica em vez de iônica, exceto para a amostra monofásica a partir de 573 K, onde a contribuição iônica aparentemente começa a se tornar relevante, modificando o perfil dos *plots* de Nyquist a baixas frequências e reduzindo a entalpia de ativação. Portanto, esse material não é viável para aplicação como SE na faixa de temperaturas investigada ( $T \leq 673$  K) no estado não modificado. Isso não é surpreendente, visto que a vasta maioria dos bons SEs possuem baixa condutividade iônica no estado original, sendo necessário realizar modificações no material para torná-lo um bom condutor iônico.

Investigamos também o mecanismo de reação entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para formar o  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , partindo da RT. Um pouco antes de 700 K esses dois reagentes começam a reagir, formando inicialmente  $\text{LiNbO}_3$ . Isso indica que essa fase é termodinamicamente mais estável que o  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  a esta temperatura. Pouco antes de 900 K, o  $\text{LiNbO}_3$  e o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  remanescente começam a reagir para formar o  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  na fase *rocksalt* com desordem catiônica (entre  $\text{Li}^+$  e  $\text{Nb}^{5+}$ ), d- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ . Essa fase começa a sofrer um ordenamento catiônico parcial em 1000 K, e este ordenamento vai aumentando com o aumento da temperatura, culminando na fase totalmente ordenada, o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , a partir de  $\sim 1050$  K. Assim, a melhor faixa de temperaturas para obtenção da fase d- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  é entre 900 K e 1000 K, enquanto a faixa mais apropriada para obter o o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  é acima de 1050 K.

## 6.1 PERSPECTIVAS

Para aumentar a condutividade do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  monofásico, propomos a substituição parcial do Nb por íons aliovalentes, a fim de promover a formação de portadores de carga (vacâncias ou interstícios de lítio). Resultados preliminares indicam que a fase desordenada possui condutividade iônica mais alta, sendo, portanto, mais promissora. Investigações mais aprofundadas de ambas as abordagens (substituição parcial e desordem) serão feitas em breve. Além disso, propomos também a realização de cálculos de DFT visando a obter informações mais detalhadas sobre os fônons da rede e propriedades elétricas.

## REFERÊNCIAS

- [1] Y. Wu, X. Yuan, S. Zhao, T. van Ree, History of Batteries, in: *Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications*, CRC Press, Boca Raton, 2015.
- [2] Y. Orikasa, Y. Uchimoto, Overview of Lithium-Ion Batteries, in: *Lithium-Ion Batteries: Overview, Simulation, and Diagnostics*, Jenny Stanford Publishing, New York, 2019.
- [3] A. Manthiram, An Outlook on Lithium Ion Battery Technology, *ACS Central Science*. 3 (2017) 1063–1069. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00288>.
- [4] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*. 18 (2015) 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [5] N.P. Outreach, Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2019, NobelPrize.Org. Nobel Media AB. (2019).
- [6] Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2019, NobelPrize.Org. Nobel Media AB. (2019). <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/> (accessed December 11, 2019).
- [7] J.-L. Brédas, J.M. Buriak, F. Caruso, K.-S. Choi, B.A. Korgel, M.R. Palacín, K. Persson, E. Reichmanis, F. Schüth, R. Seshadri, M.D. Ward, An electrifying choice for the 2019 Chemistry Nobel Prize: Goodenough, Whittingham, and Yoshino, *Chemistry of Materials*. 31 (2019) 8577–8581. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04345>.
- [8] G. Armstrong, The Li-ions share, *Nature Chemistry*. 11 (2019) 1076–1076. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0386-7>.
- [9] A.K. Stephan, The Age of Li-Ion Batteries, *Joule*. 3 (2019) 2583–2584. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.11.004>.
- [10] P. V. Kamat, Lithium-ion batteries and beyond: celebrating the 2019 Nobel Prize in Chemistry – A virtual issue, *ACS Energy Letters*. 4 (2019) 2757–2759. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b02280>.
- [11] J.B. Goodenough, How we made the Li-ion rechargeable battery, *Nature Electronics*. 1 (2018) 204–204. <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0048-6>.
- [12] D. Deng, Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges, *Energy Science and Engineering*. 3 (2015) 385–418. <https://doi.org/10.1002/ese3.95>.
- [13] Y. Tang, Y. Zhang, W. Li, B. Ma, X. Chen, Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries, *Chemical Society Reviews*. 44 (2015) 5926–5940. <https://doi.org/10.1039/c4cs00442f>.

- [14] C. Liu, Z.G. Neale, G. Cao, Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Materials Today*. 19 (2016) 109–123. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009>.
- [15] Y. Miao, P. Hynan, A. Von Jouanne, A. Yokochi, Current li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements, *Energies*. 12 (2019) 1–20. <https://doi.org/10.3390/en12061074>.
- [16] E. Fan, L. Li, Z. Wang, J. Lin, Y. Huang, Y. Yao, R. Chen, F. Wu, Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects, *Chemical Reviews*. (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535>.
- [17] Y. Tang, Y. Zhang, W. Li, B. Ma, X. Chen, Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries, *Chemical Society Reviews*. 44 (2015) 5926–5940. <https://doi.org/10.1039/C4CS00442F>.
- [18] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M.O. Lai, L. Lu, Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 389 (2018) 198–213. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>.
- [19] Z. Gao, H. Sun, L. Fu, F. Ye, Y. Zhang, W. Luo, Y. Huang, Promises, Challenges, and Recent Progress of Inorganic Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries, *Advanced Materials*. 30 (2018) 1705702. <https://doi.org/10.1002/adma.201705702>.
- [20] Y. Zhu, X. He, Y. Mo, First principles study on electrochemical and chemical stability of solid electrolyte–electrode interfaces in all-solid-state Li-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*. 4 (2016) 3253–3266. <https://doi.org/10.1039/C5TA08574H>.
- [21] A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nature Reviews Materials*. 2 (2017) 16103. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>.
- [22] J.G. Kim, B. Son, S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, O. Kwon, M.J. Choi, H.Y. Chung, S. Park, A review of lithium and non-lithium based solid state batteries, *Journal of Power Sources*. 282 (2015) 299–322. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.054>.
- [23] Z. Wu, Z. Xie, A. Yoshida, Z. Wang, X. Hao, A. Abudula, G. Guan, Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 109 (2019) 367–385. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.035>.

- [24] J.B. Goodenough, H.Y.-P. Hong, J.A. Kafalas, Fast Na<sup>+</sup>-ion transport in skeleton structures, *Materials Research Bulletin*. 11 (1976) 203–220. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5).
- [25] F. Sudreau, D. Petit, J.P. Boilot, Dimorphism, phase transitions, and transport properties in LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*. 83 (1989) 78–90. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90056-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90056-X).
- [26] J. Fu, Fast Li<sup>+</sup> ion conducting glass-ceramics in the system Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Solid State Ionics*. 104 (1997) 191–194. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00434-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00434-7).
- [27] H.Y.-P. Hong, 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, *Materials Research Bulletin*. 13 (1978) 117–124. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90075-2).
- [28] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A lithium superionic conductor, *Nature Materials*. 10 (2011) 682–686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066>.
- [29] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *Solid State Communications*. 86 (1993) 689–693. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A).
- [30] A.R. Alves, A. dos Reis Coutinho, The evolution of the niobium production in Brazil, *Materials Research*. 18 (2015) 106–112. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.276414>.
- [31] D. Alvarenga, Nióbio: G1 visita em MG complexo industrial do maior produtor do mundo, G1. (2019).
- [32] C. Sambrana, A CBMM, a joia da coroa dos Moreira Salles, “corre contra o tempo,” *NeoFeed*. (2020).
- [33] A. Peres, CBMM investe em baterias produzidas com nióbio para carros elétricos, *Portal O Tempo*. (2020).
- [34] V. Thangadurai, H. Kaack, W.J.F. Weppner, Novel fast lithium ion conduction in garnet-type Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>M<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (M = Nb, Ta), *Journal of the American Ceramic Society*. 86 (2003) 437–440. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03318.x>.
- [35] P. Zhao, Y. Xiang, Y. Xu, Y. Wen, W. Zhang, X. Zhu, M. Li, S. Zhang, H. Ming, Z. Jin, G. Cao, Dense garnet-like Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> solid electrolyte prepared by self-consolidation method, *Journal of Power Sources*. 388 (2018) 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.072>.

- [36] S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka, High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0-2$ ), *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 3342–3345. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.089>.
- [37] S.P. Ong, L. Wang, B. Kang, G. Ceder,  $\text{Li-Fe-P-O}_2$  Phase Diagram from First Principles Calculations, *Chemistry of Materials*. 20 (2008) 1798–1807. <https://doi.org/10.1021/cm702327g>.
- [38] G. Hautier, C. Fischer, V. Ehrlacher, A. Jain, G. Ceder, Data Mined Ionic Substitutions for the Discovery of New Compounds, *Inorganic Chemistry*. 50 (2011) 656–663. <https://doi.org/10.1021/ic102031h>.
- [39] S.O. Yoon, J.H. Yoon, K.S. Kim, S.H. Shim, Y.K. Pyeon, Microwave dielectric properties of  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  ceramics with  $\text{TiO}_2$  additions, *Journal of the European Ceramic Society*. 26 (2006) 2031–2034. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.028>.
- [40] X. Fan, Q. Qin, D. Liu, A. Dou, M. Su, Y. Liu, J. Pan, Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ -based cation-disordered rock-salt cathode materials for Li-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*. 797 (2019) 961–969. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.163>.
- [41] H. Ji, D.A. Kitchaev, Z. Lun, H. Kim, E. Foley, D.-H. Kwon, Y. Tian, M. Balasubramanian, M. Bianchini, Z. Cai, R.J. Clément, J.C. Kim, G. Ceder, Computational Investigation and Experimental Realization of Disordered High-Capacity Li-Ion Cathodes Based on Ni Redox, *Chemistry of Materials*. 31 (2019) 2431–2442. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05096>.
- [42] Z. Yu, X. Qu, A. Dou, M. Su, Y. Liu, F. Wu, Synthesis and Redox Mechanism of Cation-Disordered, Rock-Salt Cathode-Material  $\text{Li-Ni-Ti-Nb-O}$  Compounds for a Li-Ion Battery, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 11 (2019) 35777–35787. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b12822>.
- [43] H. Chung, Z. Lebens-Higgins, B. Sayahpour, C. Mejia, A. Grenier, G.E. Kamm, Y. Li, R. Huang, L.F.J. Piper, K.W. Chapman, J.-M. Doux, Y.S. Meng, Experimental considerations to study Li-excess disordered rock salt cathode materials, *Journal of Materials Chemistry A*. 9 (2021) 1720–1732. <https://doi.org/10.1039/D0TA07836K>.
- [44] K. Persson, Materials Data on  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  (SG:217) by Materials Project, (2014). <https://materialsproject.org/materials/mp-31488/> (accessed February 11, 2022).
- [45] K. Ukei, H. Suzuki, T. Shishido, T. Fukuda,  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. 50 (1994) 655–656. <https://doi.org/10.1107/S010827019300890X>.

- [46] Jr., W.D. Callister, D.G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th ed., 2009.
- [47] D2 PHASER - World's fastest X-ray Benchtop Diffractometer, (n.d.). <https://www.d2phaser.com/en/> (accessed December 21, 2021).
- [48] M. Razeghi, Semiconductor Characterization Techniques, in: Fundamentals of Solid State Engineering, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 597–621. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-75708-7\\_18](https://doi.org/10.1007/978-3-319-75708-7_18).
- [49] C. Kittel, Introdução a Física Do Estado Solido / Charles Kittel; Tradução Ronaldo Sérgio Biasi, 8ª, LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- [50] R.D. Deslattes, E.G. Kessler Jr., P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth, J. Anton, J.S. Coursey, D.J. Schwab, C. Chang, R. Sukumar, K. Olsen, R.A. Dragoset, X-ray Transition Energies (version 1.2). [Online], National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. (2005). <https://doi.org/10.18434/T4859Z>.
- [51] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer US, Boston, MA, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>.
- [52] R.A. Young, The Rietveld Method, Oxford University Press, New York, 1993.
- [53] B.H. Toby, R.B. von Dreele, GSAS-II : the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, Journal of Applied Crystallography. 46 (2013) 544–549. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.
- [54] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials, 1974.
- [55] G. Will, Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2006.
- [56] É.J. Kinast, Refinamento Estrutural Com O Método Rietveld: Implementação e Ensaios Com O Programa Fullprof, 2000.
- [57] P. Rostron, S. Gaber, D. Gaber, Raman Spectroscopy, Review, International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR). 6 (2016).
- [58] D.W. Shipp, F. Sinjab, I. Notingher, Raman spectroscopy: techniques and applications in the life sciences, Advances in Optics and Photonics. 9 (2017) 315. <https://doi.org/10.1364/AOP.9.000315>.

- [59] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Scattering*, Second, Academic Press, San Diego, 2003.
- [60] D.L.A. de Faria, L.G.C. Santos, N.S. Gonçalves, Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman, *Química Nova*. 20 (1997) 319–323. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421997000300014>.
- [61] A. Correa, Estudo do espectro de fônons das perovskitas  $A_2NiB''O_6$  ( $A = Sr, Ba$ ;  $B'' = W, Mo$ ) em função da temperatura, 2018.
- [62] R. Hinrichs, M.A.Z. Vasconcellos, Espectroscopia micro-Raman, in: *Técnicas Instrumentais Não Destrutivas Aplicadas a Gemas Do Rio Grande Do Sul*, IGeo/UFRGS, Porto Alegre, 2014: pp. 145–157.
- [63] M.B. Fenn, P. Xanthopoulos, G. Pyrgiotakis, S.R. Grobmyer, P.M. Pardalos, L.L. Hench, *Raman Spectroscopy for Clinical Oncology, Advances in Optical Technologies*. 2011 (2011) 1–20. <https://doi.org/10.1155/2011/213783>.
- [64] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Gamry Instruments. (2006). <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (accessed January 1, 2022).
- [65] R.A. Serway, J.W. Jewett Jr., *Princípios de Física*, 1st ed., Cengage Learning, São Paulo, 2014.
- [66] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentals of Physics*, 10th ed., Wiley, 2013.
- [67] Edmund Dickinson, *Electrochemical Impedance Spectroscopy: Experiment, Model, and App*, COMSOL Blog. (2017). <https://www.comsol.com/blogs/electrochemical-impedance-spectroscopy-experiment-model-and-app/> (accessed January 5, 2022).
- [68] R. Mouta, Exact solution to the brick layer model, (2022).
- [69] F.S.M. Sinfrônio, J.A.O. Rodrigues, F.C. Silva, R.S.P. Fonseca, A.S. de Menezes, R. Mouta, S.K. Sharma, M.C. Castro Junior, Effect of Co-substitution on the Vibrational, Magnetic, and Dielectric Properties of Copper Ferrites Obtained by Microwave-Assisted Hydrothermal Method, *Journal of Electronic Materials*. 47 (2018) 6821–6832. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6598-6>.
- [70] Matthew Monroe, *Molecular Weight Calculator*, (2014).
- [71] Bruker, D8 ADVANCE, (n.d.). <https://www.bruker.com/pt/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html> (accessed February 8, 2022).
- [72] INTERCOVAMEX, D8 ADVANCE, (2020). <https://intercovamex.com/product/d8-advance-eco/?lang=en> (accessed December 19, 2021).

- [73] CeMatBio, (n.d.). <https://www.cmpnb-ufma.com> (accessed December 19, 2021).
- [74] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, Normal mode determination in crystals, *Journal of Raman Spectroscopy*. 10 (1981) 253–290. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250100152>.
- [75] J. Bian, Z. Liang, L. Wang, Structural Evolution and Microwave Dielectric Properties of  $\text{Li}(3-3x)\text{M}_4x\text{Nb}(1-x)\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}$ ;  $0 \leq x \leq 0.9$ ), *Journal of the American Ceramic Society*. 94 (2011) 1447–1453. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04244.x>.
- [76] J.J. Bian, J.Y. Wu, L. Wang, Structural evolution, sintering behavior and microwave dielectric properties of  $(1-x)\text{Li}_3\text{NbO}_4-x\text{LiF}$  ( $0 \leq x \leq 0.9$ ), *Journal of the European Ceramic Society*. 32 (2012) 1251–1259. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.026>.
- [77] A. Bartasyte, V. Plausinaitiene, A. Abrutis, S. Stanionyte, S. Margueron, P. Boulet, T. Kobata, Y. Uesu, J. Gleize, Identification of  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  and  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  phases in thin films synthesized with different deposition techniques by means of XRD and Raman spectroscopy, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 25 (2013) 205901. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/20/205901>.
- [78] G. Blasse, G.P.M. van den Heuvel, Vibrational and electronic spectra and crystal structure of cubic  $\text{Na}_3\text{NbO}_4$ , *Materials Research Bulletin*. 7 (1972) 1041–1043. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(72\)90156-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(72)90156-0).
- [79] J.M. Jehng, I.E. Wachs, Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides, *Chemistry of Materials*. 3 (1991) 100–107. <https://doi.org/10.1021/cm00013a025>.
- [80] Q. Deng, M. Li, J. Wang, P. Zhang, K. Jiang, J. Zhang, Z. Hu, J. Chu, Exploring optoelectronic properties and mechanisms of layered ferroelectric  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  nanocrystalline films and nanolaminas, *Scientific Reports*. 7 (2017) 1883. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01838-6>.
- [81] Y. Ren, K. Chen, R. Chen, T. Liu, Y. Zhang, C.-W. Nan, Oxide Electrolytes for Lithium Batteries, *Journal of the American Ceramic Society*. 98 (2015) 3603–3623. <https://doi.org/10.1111/jace.13844>.
- [82] Does anyone know how much pressure is needed for a ceramic green body? Or, is there an equation to obtain the optimized pressure?, *ResearchGate*. (2015). <https://www.researchgate.net/post/Does-anyone-know-how-much-pressure-is-needed-for-a-ceramic-green-body-Or-is-there-an-equation-to-obtain-the-optimized-pressure> (accessed February 6, 2020).

- [83] How is PVA (Binder) added to make a pellet?, ResearchGate. (2015). [https://www.researchgate.net/post/How\\_is\\_PVA\\_Binder\\_added\\_to\\_make\\_a\\_pellet](https://www.researchgate.net/post/How_is_PVA_Binder_added_to_make_a_pellet) (accessed February 6, 2020).
- [84] Which are the optimal conditions to remove PVA (binder) on ceramic pellet before sintering process?, ResearchGate. (2019). [https://www.researchgate.net/post/Which\\_are\\_the\\_optimal\\_conditions\\_to\\_remove\\_PVA\\_binder\\_on\\_ceramic\\_pellet\\_before\\_sintering\\_process](https://www.researchgate.net/post/Which_are_the_optimal_conditions_to_remove_PVA_binder_on_ceramic_pellet_before_sintering_process) (accessed February 6, 2020).
- [85] Pellets are broken after sintering. Any suggestion why it's happening ?, ResearchGate. (2016). [https://www.researchgate.net/post/Pellets\\_are\\_broken\\_after\\_sintering\\_Any\\_suggestion\\_why\\_its\\_happening](https://www.researchgate.net/post/Pellets_are_broken_after_sintering_Any_suggestion_why_its_happening) (accessed February 6, 2020).
- [86] How to prepare 1M of Oleic acid, Stearic acid and Lauric acid in lab?, ResearchGate. (2019). [https://www.researchgate.net/post/How\\_to\\_prepare\\_1M\\_of\\_Oleic\\_acid\\_Stearic\\_acid\\_and\\_Lauric\\_acid\\_in\\_lab](https://www.researchgate.net/post/How_to_prepare_1M_of_Oleic_acid_Stearic_acid_and_Lauric_acid_in_lab) (accessed February 6, 2021).
- [87] How to prepare pellets for measuring ferroelectricity and piezoelectricity?, ResearchGate. (2015). [https://www.researchgate.net/post/how\\_to\\_prepare\\_pellets\\_for\\_measuring\\_ferroelectricity\\_and\\_piezoelectricity](https://www.researchgate.net/post/how_to_prepare_pellets_for_measuring_ferroelectricity_and_piezoelectricity) (accessed February 6, 2020).
- [88] How to make hard pellets from nickel oxide powder?, ResearchGate. (2017). [https://www.researchgate.net/post/How\\_to\\_make\\_hard\\_pellets\\_from\\_nickel\\_oxide\\_powder](https://www.researchgate.net/post/How_to_make_hard_pellets_from_nickel_oxide_powder) (accessed February 6, 2020).
- [89] B. Lopez-Bermudez, W.G. Zeier, S. Zhou, A.J. Lehner, J. Hu, D.O. Scanlon, B.J. Morgan, B.C. Melot, Lithium-ion conductivity in  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ : a thermally and electrochemically robust solid electrolyte, *Journal of Materials Chemistry A*. 4 (2016) 6972–6979. <https://doi.org/10.1039/C5TA09436D>.
- [90] G. Zhao, K. Suzuki, M. Yonemura, M. Hirayama, R. Kanno, Enhancing Fast Lithium Ion Conduction in  $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_3\text{PO}_4$  Solid Electrolytes, *ACS Applied Energy Materials*. 2 (2019) 6608–6615. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01152>.
- [91] X. Han, Y. Gong, K. (Kelvin) Fu, X. He, G.T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E.D. Wachsman, L. Hu, Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries, *Nature Materials*. 16 (2016) 572–579. <https://doi.org/10.1038/nmat4821>.

- [92] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nature Methods*. 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.

## **APÊNDICE A – Protocolo de pastilhamento elaborado**

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica devem ser realizadas em pastilhas densas, com baixa porosidade e sem trincas/rachaduras, cuja obtenção é por vezes desafiadora. Com base em experiências prévias de alguns grupos pesquisa [82–88], incluindo o nosso, este autor colaborou para a elaboração de um protocolo de pastilhamento que permitiu a confecção de pastilhas com tais características e com baixo risco de contaminação durante o processo. Tal protocolo é replicado neste apêndice (na Seção A.2A.2), não apenas por sua relevância metodológica para este trabalho, mas também para servir para referência futura. Antes de descrever o protocolo desenvolvido, fazemos a seguir uma breve discussão dos fundamentos que o embasam.

### **A.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **A.1.1 Lubrificante**

A lubrificação das paredes internas do pastilhador facilita a remoção da pastilha e reduz o risco de rachaduras nela, pois permite que os grãos do pó fluam durante a prensagem em vez de aderirem às paredes, o que reduz a tensão mecânica.

O lubrificante costuma ser uma solução de um ácido graxo em solvente apolar, sendo o último rapidamente volatilizado logo após a aplicação, formando assim um filme sobre as paredes do pastilhador. Normalmente se usa ácido cítrico ou um ácido graxo (como o ácido oleico, o esteárico e o láurico). Em princípio, pode ser usado um sal de um desses ácidos, como o estearato de zinco, mas seria necessário verificar se, após a sua decomposição, podem ser formadas partículas de óxidos que venham a contaminar a cerâmica (como seria o caso do ZnO). Optamos por utilizar o ácido oleico por ele estar na forma de óleo, o que facilita seu manuseio e sua dissolução em isopropanol, e por ser de baixo custo. O ácido esteárico é uma graxa e o ácido láurico e cítrico são sólidos.

#### **A.1.2 Ligante (aglutinante)**

Se os pós de interesse não forem plásticos (como são os pós de metais, argilas e alguns polímeros, por exemplo), torna-se praticamente obrigatório o uso de um ligante orgânico. O ligante atua aglutinando as partículas, facilitando a conformação da amostra na forma desejada (pastilha) e, por ser orgânico, ele é liberado da amostra a altas temperaturas durante o tratamento térmico. Usando tais ligantes é possível atingir uma maior pressão e, consequentemente, maior densidade e melhor resistência mecânica, ainda no estado ‘verde’ (i.e., antes do tratamento

térmico). Seu uso contribui também para a granulação, que por sua vez, faz com que o pó (pressionado uniaxialmente) não grude nas paredes internas dos pastilhador, e facilita a remoção da pastilha.

Depois do pastilhamento é necessário retirar o ligante da pastilha por volatilização. Isso é feito mantendo o material em um patamar (ou seja, uma temperatura fixa) ligeiramente acima da temperatura de decomposição do ligante (bem como de qualquer outro orgânico ou água) presente. Alternativamente, é escolhido um patamar no qual ocorra a sinterização (densificação) da pastilha, com a volatilização do ligante acontecendo durante a taxa de aquecimento e/ou ao longo de um patamar anterior. A decomposição do ligante pode ocorrer em várias etapas e resultar na formação de gases como CO, CO<sub>2</sub> e vapor de H<sub>2</sub>O. Se a taxa de aquecimento for muito rápida, a densificação do material e a decomposição do ligante ocorrerão simultaneamente, aprisionando os gases de decomposição em bolhas na microestrutura. A depender da quantidade de gás formada, existe o risco da amostra ‘explodir’. Esta é basicamente a mesma razão pela qual deve ser feita uma etapa de secagem antes do tratamento térmico. Recomenda-se, portanto, chegar ao patamar por meio de uma taxa de aquecimento lenta para maximizar a densidade da pastilha e evitar possíveis rachaduras.

A remoção do ligante é feita principalmente para amostras de cerâmica que são estáveis a temperaturas mais altas. Para amostras orgânicas, normalmente não é necessário adicionar nenhum ligante, pois elas possuem características de aderência e fluxo suficientes. Tais compostos podem ser diretamente sedimentados sem adição de ligante, principalmente quando se usa pouco pó da amostra, resultando numa pastilha de espessura menor.

Usamos o álcool polivinílico (PVA) como ligante, sendo ele um polímero sintético hidrossolúvel e largamente utilizado para esse fim. Ele se decompõe no intervalo  $573\text{ K} < T \leq 873\text{ K}$ , muito abaixo das temperaturas típicas de sinterização de cerâmicos. O PVA é um sólido, então na prática é usada uma solução dele (a 2-5 %) em água destilada. Porém, é importante destacar que essa solução pode não ser ideal para qualquer tipo de pó. Por exemplo, se a amostra for sensível à umidade (higroscópica, deliquescente ou solúvel em água), deve-se procurar uma alternativa que não leve água. No caso de pós muito finos, um ligante com resistência mecânica mais baixa pode ser melhor.

### **A.1.3 Pressão**

É importante otimizar a força de prensagem das pastilhas verdes, pois a aplicação de alta pressão pode levar à formação de trincas ou delaminação. Caso isso ocorra, recomenda-se repetir todo o processo, dessa vez com uma pressão menor.

Sugere-se que a prensagem seja feita em vários estágios. Tanto o aumento quanto a redução da pressão devem ser realizadas de maneira sistemática e gradual, dedicando tempo suficiente para cada uma dessas etapas e evitando fazer movimentos bruscos. Entre o aumento e a redução da pressão, a pastilha deve ser mantida por algum tempo em um patamar de pressão (pressão nominal sob a qual o pó sendo pastilhado é submetido). O ideal é testar diferentes pressões e perfis de pressão para definir qual o mais adequado para a amostra em questão, embora nem sempre isso seja prático/viável.

### **A.1.4 Dimensões da pastilha**

O usual é que a seção dos pastilhadores seja circular, resultando em pastilhas cilíndricas, isto é, com faces circulares. Tipicamente, para aplicações em medidas elétricas, a espessura das pastilhas ‘verdes’ gira em torno de 2 a 3 mm. Para outros fins, pode ser interessante ter pastilhas mais espessas. Contudo, elas tendem a apresentar rachaduras se tiverem um baixo fator de forma (razão entre a área da face e a altura da pastilha).

### **A.1.5 Quantidade de pó**

Apenas uma pequena porção de pó com ligante deve ser colocada no almofariz (antes da transferência ao pastilhador). Uma quantidade excessiva de pó no almofariz leva à formação de ‘cascas’ de pó, com as superiores deslizando sobre as inferiores.

### **A.1.6 Pós-sinterização**

A pastilha, após sinterizada, deve apresentar alta densidade e ser monofásica para ser considerada de boa qualidade. A densidade pode ser aferida pelo método de Arquimedes, enquanto a presença ou não de fases adicionais pode ser analisada através do difratograma obtido como resultado de uma medida de DRX.

Para o uso da pastilha em medidas elétricas, é desejável reduzir sua espessura até uns 0,5-0,7 mm, utilizando uma lixa d’água de maior granulometria (geralmente à base do abrasivo alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Esse passo deve ser sucedido por lixamentos sucessivos usando lixas de granulometria progressivamente menores (geralmente à base do abrasivo carbetto de silício, SiC), para um polimento fino das faces da pastilha. Além disso, deve-se remover quaisquer

regiões da pastilha com trincas ou camadas delaminadas. Isso pode ser feito usando uma lâmina ou uma lixa.

## A.2 TUTORIAL DE PASTILHAMENTO

### A.2.1 Preparação do lubrificante

A solução de ácido oleico a 5 % é feita em álcool isopropílico (5 mL de ácido oleico e 95 mL de álcool isopropílico para cada 100 mL de solução resultante). Obtém-se a solução resultante (o lubrificante) misturando ambos compostos num béquer com o auxílio de um bastão de vidro até o ácido oleico ser completamente dissolvido.

### A.2.2 Preparação da solução aquosa de PVA

Adotamos uma solução de PVA a 5 % em água destilada (5 mg de PVA em 95 mL de água destilada). Para obter uma solução límpida, é preciso fervê-la numa chapa térmica, onde será agitada com um bastão de vidro até o álcool polivinílico ser completamente dissolvido. Alternativamente, se a chapa térmica for magnética, pode-se mergulhar um agitador magnético na solução para promover sua homogeneização.

### A.2.3 Limpeza e lubrificação do pastilhador

Deve-se verificar se o pastilhador está devidamente limpo, não havendo nenhum resquício de pó. Se houver, será necessário limpar. Para garantir que o pastilhador está realmente limpo, deve-se fazer a lavagem do pastilhador e o pastilhamento de papel, conforme descrito abaixo:

- Lavagem do pastilhador: Deve ser realizada utilizando uma esponja com detergente neutro. Pode-se usar uma escova dental dedicada para ajudar a limpeza. Em seguida, secar com papel toalha.
- Pastilhamento de papel: Executar o processo de pastilhamento (descrito mais abaixo na Seção A.2.5) com pequenos pedaços de papel higiênico amassados. Deve-se observar as laterais do papel pastilhado para identificar se havia sujeira nas paredes internas do pastilhador. O passo deve ser repetido utilizando um pedaço novo de papel enquanto ainda houver sujeira aparente na última pastilha de papel.

Tendo segurança da limpeza do pastilhador, o próximo passo é a lubrificação das suas paredes internas, utilizando a solução a 5 % de ácido oleico em álcool isopropílico (cuja

preparação foi descrita na Seção A.2.1). Isso é feito com um papel toalha embebido no lubrificante.

#### A.2.4 Maceração do pó e adição do ligante

Com o pastilhador limpo e lubrificado, o próximo passo é deixar o pó pronto para ser pastilhado. É recomendado estimar previamente a massa  $m$  de pó que será necessária para fazer as  $n$  pastilhas desejadas, de acordo com a expressão

$$m = \begin{cases} \frac{(n+1)\pi\rho h D^2}{4}, & n \leq 3 \\ \frac{5n\pi\rho h D^2}{16}, & n \geq 4 \end{cases}, \quad (99)$$

onde  $\rho$  é a densidade teórica do material a ser pastilhado,  $h$  é a altura aproximada desejada para cada pastilha ‘verde’ e  $D$  é o diâmetro interno do pastilhador. A expressão acima aproxima a densidade da pastilha ‘verde’ como sendo a densidade teórica, e assume uma quantidade extra suficiente para uma pastilha (se o número pretendido delas for  $\leq 3$ ) ou uma quantidade extra de 25 % (se o número pretendido delas for  $\geq 4$ ), prevendo potenciais perdas de material. Sugere-se então pesar uma quantidade de massa  $m$  do pó e despejá-lo cuidadosamente no almofariz de ágata (previamente limpo e seco).

Com a ajuda de uma pipeta descartável (ou uma de vidro, limpa e seca), acrescenta-se ao pó algumas gotas da solução de PVA (uma gota para cada 1 g de pó, arredondando a massa  $m$  para o inteiro mais próximo, exceto se  $m \leq 0.5$  g; nesse caso, usa-se uma gota). A solução de PVA deve ser pingada cuidadosamente sobre o pó, de forma a não deixar o pó em suspensão no ar. A mistura (pó + solução de PVA) deve ser homogeneizada com o pistilo de ágata, até que o pó não esteja mais grudando nem nas paredes do almofariz, nem no pistilo. Idealmente, serão formados pequenos aglomerados de pó. Se os aglomerados estiverem muito grandes (maiores que 1 mm), pode-se tentar reduzir seu tamanho usando as bordas de papel de pesagem. Alternativamente, pode-se peneirar o pó com uma peneira granulométrica com a malha (*mesh*) desejada. A fim de favorecer a formação de aglomerados, pode ser necessário adicionar mais algumas gotas de PVA e repetir o processo de homogeneização.

Quando o ligante é utilizado, é preciso estar atento à quantidade adicionada. Se for pequena, serão observadas rachaduras nas bordas da pastilha ao retirá-la do pastilhador após aplicação da pressão (próxima etapa). Se houver excesso, serão formadas camadas na região central e média da pastilha. A depender de cada caso, deve-se deixar o pó secar por mais alguns minutos ou adicionar mais ligante antes de tentar novamente.

### A.2.5 Aplicação da pressão e cuidados adicionais

Agora pode-se colocar o pó no pastilhador, buscando distribuí-lo uniformemente pelo molde. O ideal é que a pastilha tenha  $\sim 3$  mm de espessura após a prensagem, e o pó deve ser adicionado em uma quantidade que leve isso em conta. Para uma estimativa mais precisa da massa de pó que deve ser pastilhado para obtenção de uma pastilha com espessura  $h$ , pode-se usar a seguinte fórmula:

$$m = \frac{\pi \rho h D^2}{4}. \quad (100)$$

A aplicação de pressão deve ser feita em passos de 0.25 ton, com intervalos de aproximadamente 15 s entre um passo e outro. Mantém-se a pastilha na pressão final (leia mais abaixo) por uns 30 s. Em seguida, a pressão é removida gradualmente (evitando reduções bruscas). Isso é feito afrouxando um pouquinho a válvula que segura a pressão, de forma que a pressão decresça o mais lentamente possível. Se a pressão estiver diminuindo muito rapidamente, basta apertar um pouco a válvula para desacelerar a redução de pressão. Se a diminuição da pressão estagnar em algum momento, pode-se afrouxar mais um pouco a válvula.

Sugere-se usar a força final equivalente a 4 ton para um pastilhador de 13 mm de diâmetro interno. Na realidade, ton é unidade de massa, mas pode-se obter a pressão (no SI) correspondente pela equação:

$$p = \frac{4000 m_{ton} g}{\pi D^2}, \quad (101)$$

onde  $m_{ton}$  é o valor da ‘força’ (na verdade, massa) em ton,  $g = 9.806650 \text{ m/s}^2$ , e  $D$  é o diâmetro interno do pastilhador, em metros. Dependendo da prensa, a unidade apresentada no seu visor pode estar alternativamente em kN. Nesse caso, sugere-se uma força de 40 kN para o mesmo pastilhador considerado acima, utilizando

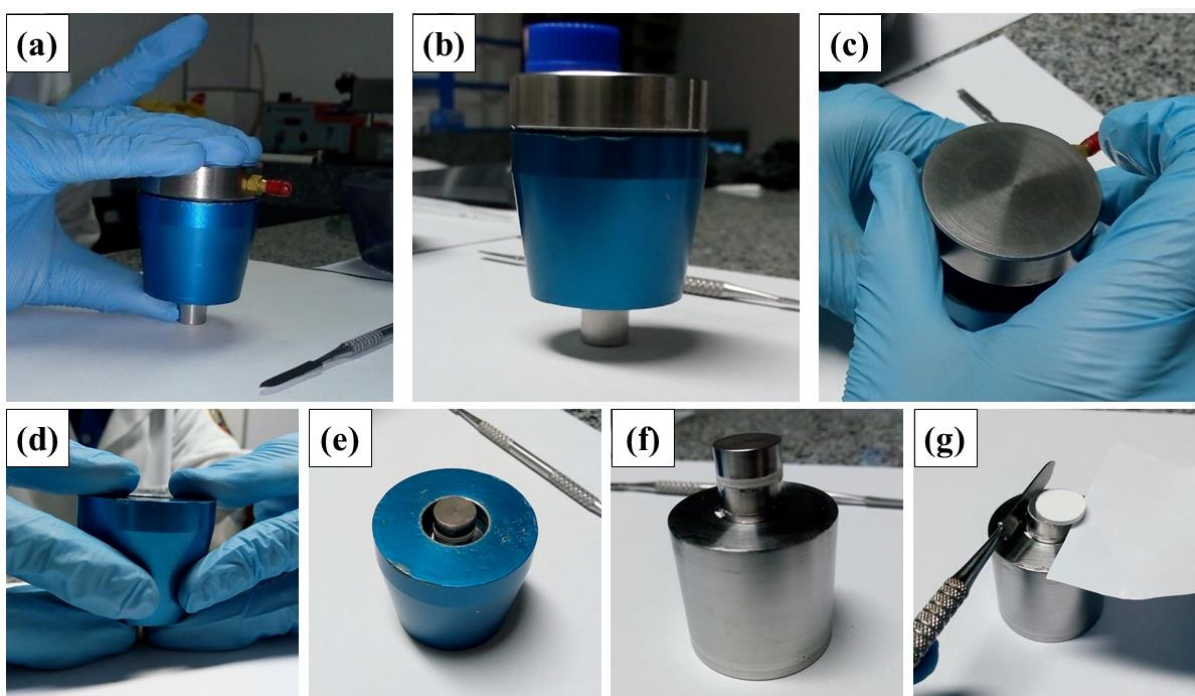
$$p = \frac{4000 f_{kN}}{\pi D^2}, \quad (102)$$

para calcular a pressão no SI, onde  $f_{kN}$  é o valor da força em kN. Portanto, em um caso típico, onde o diâmetro interno do pastilhador é de 13 mm (0,013 m) e a ‘força’ aplicada é de 4 ton (equivalente a  $\sim 40$  kN), a pressão calculada seria de  $\sim 300$  MPa.

A remoção da pastilha requer bastante cuidado, com movimentos suaves. Movimentos bruscos podem acarretar a quebra da pastilha. Primeiro, (a) segura-se o êmbolo de aço firmemente com um dedo, para que ele não deslize/caia, e vira-se o pastilhador de cabeça para baixo. Com cuidado, (b) retira-se lentamente o dedo de baixo do êmbolo, apoiando-o sobre uma

bancada estável, de forma que o pastilhador fique apoiado pelo êmbolo na bancada, de cabeça pra baixo. Então (c) a base metálica do pastilhador (que no momento está no topo) é removida verticalmente, enquanto o restante do pastilhador é segurado de forma a permanecer imóvel durante o processo. Em seguida, (d) deve-se colocar alguns dedos de ambas as mãos entre a bancada e o pastilhador, como amortecimento, e então pressionar as bordas do pastilhador para baixo, para soltar a pastilha. Quando se perceber que a pastilha soltou, (e) deixa-se o pastilhador descer verticalmente e lentamente até o nível da bancada, à medida que se remove cuidadosamente os dedos que estão por baixo dele. O próximo passo é (f) levantar verticalmente a capa externa do pastilhador, para que se possa acessar a pastilha com mais facilidade. Com isso, já é possível remover verticalmente a pastilha de aço que está por cima da pastilha feita. Por fim, (g) coloca-se um papel limpo no mesmo nível da base da pastilha feita e desliza-se ela para o papel. Isso pode ser feito com o auxílio de uma espátula. As etapas da remoção da pastilha são ilustradas na Figura 44.

Figura 44 – Processo de remoção da pastilha, seguindo os cuidados descritos acima. Para descrição dos passos (a)-(g), *vide* o texto acima



Fonte: Própria autoria.

Se a pastilha estiver trincando/delaminando após a aplicação da pressão, pode-se tentar reduzir a pressão final em 0.5 ton ou mais na próxima tentativa. Outra alternativa é tentar reduzir ou aumentar a quantidade de ligante (veja observação da seção anterior).

Entre a confecção de cada duas pastilhas do mesmo material, todas as partes internas do pastilhador devem ser limpas com papel higiênico ou papel toalha, para remover grãos residuais que possam prejudicar a conformação da pastilha ou até causar o emperramento do pastilhador! Entre a confecção de pastilhas de materiais distintos, o pastilhador deve ser lavado para evitar contaminação cruzada entre amostras.

A lavagem deve ser feita de forma cabal, usando esponja macia e detergente. Ao final, deve-se jogar jatos de isopropanol em todas as partes do pastilhador que podem entrar em contato direto com amostras. O isopropanol expulsa a água, evitando possível deterioração dessas peças. Antes de jogar o jato de isopropanol, pode-se opcionalmente primeiro secar as peças, contanto que não se deixe fiapos de papel nas peças. Por fim, todas as peças devem ser deixadas secar antes de serem novamente guardadas na maleta.

## APÊNDICE B – Processo de confecção das pastilhas

Para realização das medidas de EIS para obtenção da condutividade DC, é padrão a utilização de pastilhas do material cerâmico [89–91]. Aqui, foram confeccionadas pastilhas de aproximadamente 13 mm de diâmetro, feitas a partir do pó do material sintetizado (conforme descrito em 3.1). Inicialmente, foi estabelecida a quantidade pastilhas que seriam feitas, e então estimamos quantos gramas de pó seriam necessários, utilizando da eq. (99) do Apêndice. A fim de evitar rachaduras nas pastilhas, acrescentamos uma gota de um ligante (solução de PVA em água destilada, como descrito na Seção A.2.4 do Apêndice) para cada 1 g de pó, sendo a mistura desaglomerada em um almofariz de ágata até o pó se soltar com facilidade do pistilo e paredes do almofariz, como ilustrado na Figura 45.

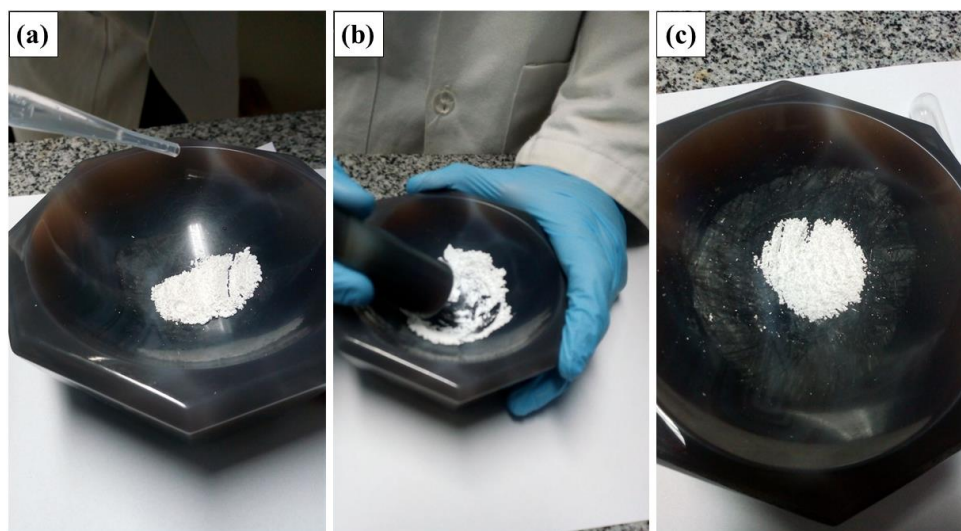
É importante que o *pastilhador* (molde de aço no qual as pastilhas serão confeccionadas) esteja limpo e lubrificado, para evitar aderência da pastilha às paredes internas do pastilhador, o que poderia resultar em rachaduras ou mesmo fratura da pastilha. Portanto, realizamos a limpeza do pastilhador (marca Pike, com diâmetro interno de 13 mm) com o auxílio de papel toalha embebido em álcool isopropílico e, para verificar se a limpeza foi bem-feita, “pastilhamos” pequenos pedaços de papel (toalha ou higiênico), pois, caso o pastilhador ainda estivesse sujo, as pastilhas de papel apresentariam manchas em suas laterais. Vale salientar que a adesão de um material que não volatilize a altas temperaturas à superfície da pastilha pode resultar na difusão de átomos extrínsecos para o interior da pastilha durante o tratamento térmico, inesperadamente dopando a amostra e podendo assim afetar suas propriedades elétricas. A lubrificação do pastilhador foi feita com ácido oleico, com atenção maior para aplicação nas paredes internas (vide Seção A.2.3 do Apêndice).

Com o pastilhador devidamente limpo e lubrificado, demos início ao pastilhamento. Pesamos a quantia de pó necessária para confecção de uma pastilha e, com o auxílio de um pedaço de papel de pesagem, despejamos o pó no pastilhador. Introduzimos a peça espelhada que fica em contato com o pó e, por cima dela, o êmbolo de aço que recebe a pressão da prensa hidráulica, como pode ser observado na Figura 46.

Para confecção das pastilhas, aplicamos (em etapas de 0,25 ton a cada 15 s) a força equivalente a 4 ton, que corresponde à pressão de 300 MPa (conversão feita através da Eq. (101) do Apêndice). Após a aplicação do valor final da força, esperamos alguns minutos e fizemos a remoção da pastilha, seguindo os procedimentos descritos apresentadas na Seção A.2.5 do Apêndice. Uma vez removida, observamos se não há quaisquer imperfeições ou

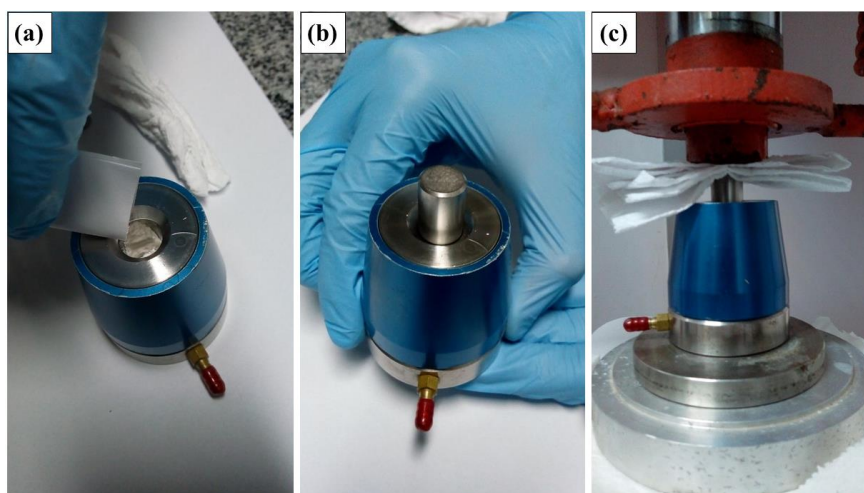
rachaduras na pastilha. Se houver e forem superficiais, podemos aproveitar a pastilha e remover (futuramente) essas partes indesejadas lixando; do contrário, é necessário refazer a pastilha.

Figura 45 – Preparação do pó que será pastilhado. (a) adição do ligante ao pó, (b) homogeneização da mistura pó + ligante através da maceração e (c) mistura homogeneizada



Fonte: Própria autoria.

Figura 46 – Início do pastilhamento. (a) colocação do pó no pastilhador, (b) logo após a introdução do êmbolo de aço, imediatamente antes de levar o pastilhador à prensa e (c) posicionamento do pastilhador na prensa hidráulica



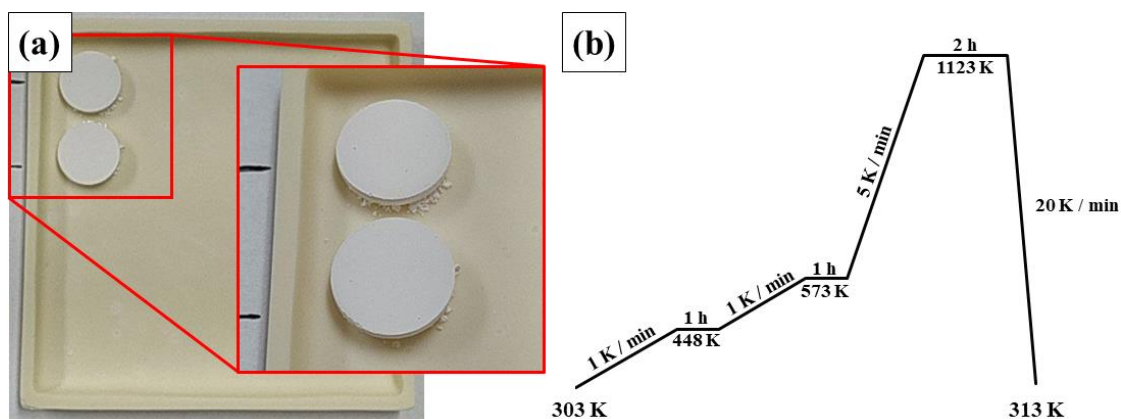
Fonte: Própria autoria.

As pastilhas bem-sucedidas/aproveitáveis são colocadas em uma placa de alumina (Jomon) sobre uma “cama de pó” (*powder-bed*) que impede o contato (e potencial aderência e/ou difusão) entre as pastilhas e a alumina, e são levadas ao forno, para serem termicamente

tratadas. O processo térmico é feito em diferentes patamares a fim de remover o ácido oleico (448 K/1 h), o PVA (573 K/1 h) e realmente tratar termicamente a pastilha (1123 K/2 h).

Na Figura 47 temos algumas das pastilhas que foram levadas ao forno e o diagrama do processo térmico, incluindo as taxas de aquecimento e a taxa nominal de resfriamento.

Figura 47 – Processo de sinterização das pastilhas. (a) algumas das pastilhas a ser levadas ao forno, (b) diagrama do tratamento térmico para aumentar a resistência mecânica e remover o ligante e o lubrificante



Fonte: Própria autoria.

Após a sinterização, as pastilhas ficam mais rígidas e podem ser lixadas com lixas d'água (3M, com abrasivo à base de alumina ou carbeto de silício, a depender da numeração) até atingirem a mínima espessura que permita manuseá-las sem o risco de quebrar, algo em torno de 0,5 mm. Lixas de menor granulação (numeração entre 2000 e 2500) são usadas no acabamento e garantem um aspecto de espelhamento nas pastilhas, indicando uma superfície mais plana. Uma vez lixadas, são feitas medidas de espessura (utilizando um paquímetro) e cálculos das áreas das pastilhas, através do software ImageJ [92], que utiliza de fotos das pastilhas tiradas sobre papel milimetrado.

### APÊNDICE C – Parâmetros de ajuste de EIS e propriedades calculadas

Os parâmetros que se ajustaram aos dados de impedância medidos do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico são apresentados na Tabela 10 e Tabela 11 a seguir.

Tabela 10 – Parâmetros que se ajustaram aos dados de impedância medidos do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico, através do modelo *Brick Layer*

| Parâmetro                               | 373 K   | 423 K   | 473 K   | 523 K   | Unidade                                    |
|-----------------------------------------|---------|---------|---------|---------|--------------------------------------------|
| $R_g$                                   | 5476    | 173,600 | 10,9350 | 1,0860  | MΩ                                         |
| $T_g$                                   | 0,0780  | 0,12340 | 0,1796  | 0,2704  | nF(rad/s) <sup>1-<math>p_g</math></sup>    |
| $p_g$                                   | 0,50386 | 0,53691 | 0,56996 | 0,60301 | -                                          |
| $R_{  } = R_{\perp} T_{\perp} / T_{  }$ | 1582,6  | 166,582 | 23,566  | 2,8967  | MΩ                                         |
| $T_{  }$                                | 5,891   | 5,6160  | 5,511   | 5,3500  | pF(rad/s) <sup>1-<math>p_{gb}</math></sup> |
| $p_{  } = p_{\perp}$                    | 1       | 1       | 1       | 1       | -                                          |
| $R_{\perp}$                             | 308,10  | 22,440  | 2,2877  | 0,18134 | MΩ                                         |
| $T_{\perp}$                             | 0,0326  | 0,0417  | 0,0568  | 0,0855  | nF(rad/s) <sup>1-<math>p_{gb}</math></sup> |

Fonte: Própria autoria.

Tabela 11 – Parâmetros que se ajustaram aos dados de impedância medidos do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico, através de um modelo que compreende dois circuitos RQ e um CPE, todos em série

| Parâmetro | 573 K                 | 623 K | 673 K | Unidade                                    |
|-----------|-----------------------|-------|-------|--------------------------------------------|
| $R_1$     | 51,3                  | 7,76  | 1,80  | kΩ                                         |
| $T_1$     | 0,944                 | 63,6  | -     | nF(rad/s) <sup>1-<math>p_1</math></sup>    |
| $p_1$     | 0,723                 | 0,453 | -     | -                                          |
| $R_2$     | 46,7                  | 13,0  | 8,71  | kΩ                                         |
| $T_2$     | 13,2                  | 16,4  | 55,5  | pF(rad/s) <sup>1-<math>p_2</math></sup>    |
| $p_2$     | 1                     | 1     | 0,907 | -                                          |
| $T_{el}$  | 9,56×10 <sup>-2</sup> | 0,446 | 1,16  | mF(rad/s) <sup>1-<math>p_{el}</math></sup> |
| $p_{el}$  | 0,455                 | 0,300 | 0,236 | -                                          |

Fonte: Própria autoria.

Com o aumento da temperatura, houve reduções significativas nos valores ajustados para as resistências do grão  $R_g$ , do contorno do grão em paralelo  $R_{||}$  e do contorno do grão em série  $R_{\perp}$ . Os parâmetros  $T$  do CPE do grão  $T_g$ , do contorno do grão em paralelo  $T_{||}$  e do contorno do grão em série  $T_{\perp}$  sofreram leves variações com o aumento da temperatura. O parâmetro  $p$

do CPE do grão  $p_g$  teve um aumento linear, enquanto o do contorno do grão em paralelo  $p_{\parallel}$  e do contorno do grão em série  $p_{\perp}$  permaneceram fixos em 1.

Na Tabela 12 temos os tempos  $\langle \tau \rangle$  e as frequências  $\langle f \rangle$  médias de relaxação dos grãos ( $g$ ) e dos contornos de grão ( $gb$ , do inglês *grain boundary*) e as constantes dielétricas eletrostáticas  $\epsilon'_{\langle \rangle, \alpha}$  ( $\alpha = g, gb$  e  $tot$ ). Observando os parâmetros do grão, notamos que as variações mais expressivas aparecem ao mudar de 373 para 423 K; o  $\langle \tau \rangle_g$  reduziu três ordens de grandeza enquanto a  $\langle f \rangle_g$  aumentou três ordens de grandeza; a  $\epsilon'_{\langle \rangle, g}$  foi reduzida para 1/8 do seu valor inicial. Para as temperaturas seguintes, 473 e 523 K, os parâmetros acompanharam a mesma tendência, mas as variações foram menores – aproximadamente uma ordem de grandeza. Os parâmetros do  $gb$  não apresentaram grandes mudanças quando comparadas duas temperaturas próximas. Com exceção do  $\epsilon'_{\langle \rangle, gb}$ , que aumentou enquanto o  $\epsilon'_{\langle \rangle, g}$  reduziu, os demais parâmetros do  $gb$  foram na mesma direção dos parâmetros do grão.

Tabela 12 – Parâmetros do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico para diferentes temperaturas

| Parâmetro                          | 373 K                 | 423 K                 | 473 K                 | 523 K                 | Unidade |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------|
| $\langle \tau \rangle_g$           | $1,85 \times 10^{-1}$ | $7,78 \times 10^{-4}$ | $1,78 \times 10^{-5}$ | $1,39 \times 10^{-6}$ | s       |
| $\langle \tau \rangle_{gb}$        | $9,32 \times 10^{-3}$ | $9,36 \times 10^{-4}$ | $1,30 \times 10^{-4}$ | $1,55 \times 10^{-5}$ | s       |
| $\langle f \rangle_g$              | $8,61 \times 10^{-1}$ | 204                   | $8,93 \times 10^3$    | $1,15 \times 10^5$    | Hz      |
| $\langle f \rangle_{gb}$           | 17,1                  | 170                   | $1,23 \times 10^3$    | $1,03 \times 10^4$    | Hz      |
| $\epsilon'_{\langle \rangle, g}$   | 91,2                  | 11,4                  | 3,97                  | 2,97                  | -       |
| $\epsilon'_{\langle \rangle, gb}$  | 16,8                  | 19,5                  | 22,8                  | 27,9                  | -       |
| $\epsilon'_{\langle \rangle, tot}$ | 33,2                  | 15,7                  | 12,3                  | 11,9                  | -       |

Fonte: Própria autoria.

A razão  $r$ , o delta  $\delta$ , os fatores de forma da pastilha  $S_{pellet}$ , do grão  $S_g$ , do contorno do grão em paralelo  $S_{\parallel}$  e do contorno do grão em série  $S_{\perp}$ , e as capacitâncias  $C'_{\langle \rangle, i}$  ( $i = g, \parallel, \perp$ ) e  $C'_{\langle \rangle, tot}$  são apresentados na Tabela 13. Notamos o aumento de  $r$  (obtido pela eq. (80)) em função da temperatura, o que é justificado pelo aumento do  $T_{\perp}$  e redução do  $T_{\parallel}$ , como visto na Tabela 10. O  $\delta$  (obtido pela eq. (79)), por ser inversamente proporcional ao  $r$ , reduziu com o aumento da temperatura. Utilizamos para as diferentes temperaturas, o mesmo valor de  $S_{pellet}$  obtido à RT. Os fatores de forma apresentaram um comportamento linear, a cada 50 K, o  $S_g$  (obtido pela eq. (76)) teve um aumento médio de 5 % enquanto o  $S_{\parallel}$  (obtido pela eq. (77)) reduziu 18 % e o  $S_{\perp}$  (obtido pela eq. (78)) aumentou 19 %.

Tratando das capacitâncias  $C'_{\langle \rangle, i}$  (calculadas através da eq. (81)), a  $C'_{\langle \rangle, g}$  apresentou as maiores alterações em função da temperatura, nos primeiros 50 K, ela reduziu uma ordem de grandeza, o que corresponde a 87 % do seu valor inicial; as reduções seguintes foram menores, mas também expressivas – correspondendo respectivamente a 63 e 21 %. A  $C'_{\langle \rangle, \parallel}$  permaneceu praticamente constante, com uma oscilação média de 3 %, enquanto  $C'_{\langle \rangle, \perp}$  teve um crescimento médio de 41 %. O cálculo da  $C'_{\langle \rangle, tot}$  (obtido através da eq. (82)) leva em consideração as três capacitâncias anteriores, seu resultado ressalta o que foi observado para  $C'_{\langle \rangle, g}$ , as maiores reduções ocorreram nos intervalos iniciais: 53 % de 373 a 423 K, 22 % de 423 a 473 K e 3 % de 473 a 523 K.

Tabela 13 – Parâmetros do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> monofásico para diferentes temperaturas

| Parâmetro                         | 373 K   | 423 K   | 473 K   | 523 K    | Unidade |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|----------|---------|
| $r$                               | 5,13665 | 7,42343 | 10,3012 | 15,97383 | -       |
| $\delta$                          | 0,39593 | 0,31631 | 0,26065 | 0,20259  | -       |
| $S_{pellet}$                      | 5,84    | 5,84    | 5,84    | 5,84     | cm      |
| $S_g$                             | 4,18    | 4,44    | 4,63    | 4,85     | cm      |
| $S_{\parallel}$                   | 3,97    | 3,25    | 2,73    | 2,17     | cm      |
| $S_{\perp}$                       | 20,58   | 24,29   | 28,23   | 34,65    | cm      |
| $C'_{\langle \rangle, g}$         | 33,8    | 4,48    | 1,63    | 1,28     | pF      |
| $C'_{\langle \rangle, \parallel}$ | 5,89    | 5,62    | 5,51    | 5,35     | pF      |
| $C'_{\langle \rangle, \perp}$     | 30,3    | 41,7    | 56,8    | 85,5     | pF      |
| $C'_{\langle \rangle, tot}$       | 17,2    | 8,13    | 6,34    | 6,15     | pF      |

Fonte: Própria Autoria.

Para o o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> não monofásico, os dados foram ajustados através das resistências  $R_1$  e  $R_2$ , conforme apresentadas na Tabela 14 a seguir.

Tabela 14 – Resistências do o-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> não monofásico para diferentes temperaturas

| T (K) | $R_1$ (M $\Omega$ ) | $R_2$ (M $\Omega$ ) |
|-------|---------------------|---------------------|
| 298   | -                   | -                   |
| 323   | -                   | -                   |
| 373   | $5,92 \times 10^3$  | 380                 |
| 423   | 281                 | 6,69                |
| 473   | 26,4                | 1,20                |
| 523   | 3,31                | 0,204               |

|     |                       |                       |
|-----|-----------------------|-----------------------|
| 573 | 0,336                 | $3,13 \times 10^{-2}$ |
| 623 | $5,59 \times 10^{-2}$ | $1,50 \times 10^{-3}$ |
| 673 | $1,35 \times 10^{-2}$ | $1,63 \times 10^{-3}$ |

Fonte: Própria autoria.

Elas sofreram reduções significativas com o aumento da temperatura. Nos intervalos de 373 a 423 K e de 423 a 473 K, elas apresentaram redução média de, respectivamente, 96,75 e 86,34 %, aproximadamente uma ordem de grandeza para cada caso. De 573 a 623 K e de 623 a 673 K, as reduções foram menores, com média de 68,54 e 33,65 %.