



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Salomão dos Santos Costa

EFEITO DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES
ELÉTRICAS DOS COMPÓSITOS
 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{POMA}$ E $\text{POMA}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Manaus, AM.

2023

Salomão dos Santos Costa

**EFEITO DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES
ELÉTRICAS DOS COMPÓSITOS
Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃/POMA E POMA/Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃**

Tese apresentada ao Instituto de Ciências Exatas, no Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal do Amazonas, para obtenção do Título de Doutor em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz

Manaus, AM.

2023

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C837e Costa, Salomão dos Santos
Efeito da temperatura nas propriedades elétricas dos compósitos
Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃/POMA e POMA/Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ /
Salomão dos Santos Costa . 2023
136 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Yurimiler Leyet Ruiz
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do
Amazonas.

1. Compósitos. 2. Caracterização elétrica. 3. Poli(o-metoxianilina).
4. Titanato de sódio. I. Ruiz, Yurimiler Leyet. II. Universidade
Federal do Amazonas III. Título

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus. Agradeço a minha família, minha esposa Ingrid Nascimento da Costa e meus filhos Miguel Nascimento Costa e Laura Nascimento Costa, pelo apoio, suporte, cooperação, participação e incentivo durante todo esse período de formação e confecção da Tese.

Agradeço ao meus pais, Mario de Nazaré Oliveira Costa e Rosa Maria dos Santos Costa pela vida, suporte e orientação. Agradeço também a meus sogros Marcos Marques da Costa e Maria de Jesus Nascimento da Costa pelo suporte e a paciência.

Agradeço ao meu orientador Professor Dr. Yurimiler Leyet Ruiz por toda orientação, dedicação e paciência. Agradeço aos professores do Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas, em especial a professora a Angsula Ghosh e o professor Fidel Zayas, por todo conhecimento compartilhado, paciência e pelo suporte.

A todos os meus amigos e colegas do mestrado e doutorado do PPGFIS deixo meus agradecimentos, em especial ao colega Luã Catique. Agradeço também todos os colegas do grupo de pesquisa LP_MAT, em especial a Juliana da Silva, pelo suporte durante este período de provação do Doutorado.

Agradeço a CAPES, a FAPEAM e a UFAM, pelo auxílio financeiro, pela infra estrutura na qual foi de grande importância no desenvolvimento dessa pesquisa.

RESUMO

Os materiais compósitos com base em cerâmica e polímeros vêm ganhando destaque nos últimos anos, pois combinam as excelentes propriedades físico-químicas das cerâmicas com a flexibilidade e propriedades adicionais dos polímeros. Com base nisso, foram preparados dois conjuntos de compósitos a partir dos precursores: o polímero Poli(o-metoxianilina) (POMA) e a cerâmica de titanato de sódio (TS). O primeiro conjunto contém 1%, 10%, 15%, 35% e 50% em massa de polímero na matriz cerâmica de TS. O segundo conjunto contém 10%, 15% e 35% em massa da cerâmica na matriz de POMA.

Para caracterizar estruturalmente os compósitos, foram utilizadas as técnicas de Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TGA) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). A técnica de Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC) foi empregada para a caracterização elétrica das amostras. Este trabalho realiza um estudo sobre a influência das proporções em massa do TS e da POMA na estrutura e nas propriedades elétricas dos compósitos, tanto da matriz cerâmica TS/POMA quanto da matriz polimérica POMA/TS. Além disso, analisa-se a influência da temperatura sobre as propriedades elétricas desses compósitos. O objetivo é melhorar o entendimento da influência das proporções destes materiais na estrutura e nas características elétricas dos compósitos, a fim de determinar suas futuras aplicações, como, por exemplo, em eletrolitos para baterias de estado sólido.

De maneira geral, observou-se uma diminuição da resistência elétrica das amostras com o aumento do conteúdo de POMA. Por outro lado, houve um aumento na resistência elétrica das amostras com o aumento da temperatura. As características elétricas foram analisadas nos formalismos da permissividade dielétrica, condutividade AC e tangente de perdas, utilizando os modelos de Cole-Cole, Roy et al. e Arya e Sharma.

Palavras Chave: Compósitos, Caracterização elétrica, POMA, Titanato de sódio.

ABSTRACT

Composite materials based on ceramics and polymers have gained prominence in recent years, as they combine the excellent physicochemical properties of ceramics with the flexibility and additional properties of polymers. Based on this, two sets of composites were prepared from the precursors: the polymer Poly(o-methoxyaniline) (POMA) and the sodium titanate (TS) ceramic. The first set contains 1%, 10%, 15%, 35%, and 50% by weight of the polymer in the TS ceramic matrix. The second set contains 10%, 15%, and 35% by weight of the ceramic in the POMA matrix.

To structurally characterize the composites, X-Ray Diffraction (DRX), Raman Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry (TGA), and Differential Scanning Calorimetry (DSC) techniques were used. The technique of Complex Impedance Spectroscopy (EIC) was employed for the electrical characterization of the samples. This work conducts a study on the influence of the mass proportions of TS and POMA on the structure and electrical properties of the composites, both in the TS/POMA ceramic matrix and the POMA/TS polymer matrix. Additionally, the influence of temperature on the electrical properties of these composites is analyzed. The objective is to improve the understanding of the influence of these material proportions on the structure and electrical characteristics of the composites in order to determine their future applications, such as in solid-state battery electrolytes.

In general, a decrease in the electrical resistance of the samples was observed with the increase in POMA content. On the other hand, there was an increase in the electrical resistance of the samples with the increase in temperature. The electrical characteristics were analyzed in the formalisms of dielectric permittivity, AC conductivity, and loss tangent, using the models of Cole-Cole, Roy et al., and Arya and Sharma.

Keywords: Composites, Electrical characterization, POMA, Sodium titanate.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Esquema para classificação de materiais nanoestruturados.	5
2.2	Esquema da estrutura cristalina do trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	7
2.3	Esquema da estrutura cristalina do hexatitanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	8
2.4	Sistema $\text{NaO}_0\text{-TiO}_2$, calculado.	9
2.5	Os esquemas a) e b) representam, a estrutura cristalina lamelar de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e a estrutura tunelar de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, respectivamente.	10
2.6	Representação da estrutura de POMA.	11
2.7	Ilustração esquemática da barreira de potencial que o íon precisa superar para saltar para uma vacância.	12
2.8	Representação esquemática da condução iônica através das vacâncias	12
2.9	O esquema a) representa um defeito Schottky em 2D, e o esquema b) representa um defeito Frenkel em 2D.	13
2.10	Esquema da configuração da amostra nos eletrodos.	15
2.11	Plano complexo da impedância Z^* em coordenadas polares.	17
2.12	Modelo grão/contorno de grão para uma cerâmica.	18
2.13	Circuito equivalente ao modelo de brick-layer no caso $\rho_{cg} \gg \rho_g$. R_b e R_{cg} são resistores, C_b é um capacitor e CPE é um elemento de constante de fase.	19
2.14	Modelo grão/contorno de grão para uma cerâmica descrita por Maier e Fleig.	20

LISTA DE FIGURAS

2.15	Comportamento do campo elétrico em um material com diferentes repostas de contorno de grão, descrito por Maier e Fleig.	20
2.16	Ilustração dos tipos de mecanismos de polarização dielétrica pela frequência típico de perovskitas halogenadas.	22
2.17	Ilustração esquemática de circuito equivalente para descrever a polarização do eletrodo com condução e capacitância de camada dupla dependente de frequência.	25
4.1	Fluxograma dos passos do método de síntese do titanato de sódio.	30
4.2	Fluxograma dos passos do método de síntese da POMA.	30
4.3	Fluxograma dos passos da preparação dos compósitos.	32
5.1	Padrão de difração do titanato de sódio bifásico após tratamento térmico.	36
5.2	Padrão de difração do compósito contendo 1%, 10%, 15%, 35% e 50% da POMA.	37
5.3	Espectro Raman do titanato de sódio bifásico (linha preta) e compósitos CCP1 contendo 1% (linha laranja), CCP2 contendo 10% (linha verde), CCP3 contendo 15% (linha azul), CCP4 contendo 35% (linha ciano) e CCP5 contendo 50% (linha roxa) da POMA.	39
5.4	Espectro FTIR do titanato de sódio bifásico (linha preta) e compósitos contendo 1% (linha laranja), 10% (linha verde), 15% (linha azul), 35% (linha ciano) e 50% (linha roxa) da POMA.	40
5.5	Imagens de MEV das superfícies do titanato de sódio bifásico (0%) e compósitos, com conteúdo de 1%, 10%, 15%, 35% e 50% da POMA, com 10 μm de ampliação.	42
5.6	Padrão de difração da POMA e dos compósitos CPC1, CPC2 e CPC3.	43
5.7	Espectro Raman da POMA e dos compósitos CPC1, CPC2 e CPC3.	44
5.8	Espectro FTIR da POMA e dos CPC contendo 10%, 15% e 35% de TS.	45
5.9	Espectro de absorção UV-Visível da POMA e CPCs contendo 10%, 15% e 35% de TS.	47

LISTA DE FIGURAS

5.10 a) Termogravimetria (TGA) e b) Escaneamento de calorimetria diferencial (DSC) da POMA e compósitos contendo 10%, 15% e 35% de TS.	48
5.11 Diagrama de Cole-Cole (Z'' versus Z') para diferentes curvas de CCP a temperatura ambiente	49
5.12 Circuito equivalente empregado para ajuste de curvas de impedância das amostras de TS e CCPs. O circuito contém dois conjuntos R-CPE	51
5.13 Diagrama de Cole-Cole da permissividade complexa (ϵ'' versus ϵ') para diferentes concentrações da POMA no CCP a temperatura ambiente	52
5.14 Diagrama de Bode de ϵ' das diferentes concentrações da POMA no CCP a temperatura ambiente	53
5.15 Diagrama de Bode ϵ'' para diferentes concentrações da POMA no CCP a temperatura ambiente	55
5.16 Diagrama da condutividade complexa (σ'' versus σ') para diferentes concentrações da POMA no CCP a temperatura ambiente	57
5.17 Diagrama de Bode da condutividade real (σ') para diferentes concentrações da POMA nos CCPs a temperatura ambiente	58
5.18 Diagrama de Bode de σ'' para diferentes concentrações da POMA nos CCPs a temperatura ambiente	59
5.19 Diagrama da tangente de perda para diferentes concentrações da POMA no CCP a temperatura ambiente	61
5.20 Diagrama de Cole-Cole Z' versus Z'' para diferentes curvas de CPC a temperatura ambiente	63
5.21 Circuito equivalente empregado para ajuste de curvas de impedância das amostras de TS e CCPs. O circuito contém dois conjuntos R-CPE	64
5.22 Diagrama de Cole-Cole da permissividade complexa (ϵ' versus ϵ'') para as diferentes concentrações 0%, 10%, 15% e 35% de ST no CPC a temperatura ambiente.	65

LISTA DE FIGURAS

5.23	Diagrama de Bode (ϵ' versus frequência) da POMA das diferentes concentrações de titanato de sódio no CPC a temperatura ambiente	66
5.24	Diagrama de Bode (ϵ'' versus frequência) da POMA das diferentes concentrações de titanato de sódio no CPC a temperatura ambiente	68
5.25	Diagrama de Cole-Cole σ' versus σ'' para diferentes curvas da POMA e CPCs contendo 10%, 15% e 50% de titanato de sódio a temperatura ambiente	69
5.26	Diagrama de Bode da condutividade real (σ') para diferentes concentrações do TS nos CPCs a temperatura ambiente	70
5.27	Diagrama de Bode de σ'' para diferentes concentrações do TS nos CPCs a temperatura ambiente	71
5.28	Diagrama da tangente de perda para diferentes concentrações do TS nos CPCs a temperatura ambiente	73
5.29	Diagrama Cole-Cole (Z'' versus Z') da impedância real Z' em função impedância imaginária Z'' do titanato de sódio e compósito CCP1 contendo 1% da POMA entre as temperaturas 298 K e 368 K.	78
5.30	Os diagramas Cole-Cole (Z'' versus Z') da impedância real Z' em função impedância imaginária Z'' dos compósitos CCP2 e CCP3 contendo 10% e 15% da POMA entre as temperaturas 298 K e 368 K.	79
5.31	Os diagramas Cole-Cole (Z'' versus Z') da impedância real Z' em função impedância imaginária Z'' dos compósitos CCP4 e CCP5 contendo 35% e 50% da POMA entre as temperaturas 298 K e 368 K.	80
5.32	Diagramas Cole-Cole (Z' versus Z'') dos CPC nas amostras CPC2 e CPC3 em várias temperaturas.	83
5.33	Diagramas Cole-Cole (Z'' versus Z') da amostras da POMA e CPC1 em várias temperaturas.	84
5.34	Diagrama da σ' versus T das curvas das frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz da amostra de Titanato de sódio e do compósito CCP1 na janela de temperatura 298 K á 368 K.	85

LISTA DE FIGURAS

- 5.35 Diagrama de σ' versus T das curvas das frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz das amostras de compósito CCP2 a) e CCP3 b) na janela de temperatura 298 K á 368 K. 86
- 5.36 Condutividade total do nano-YSZ com diferentes tamanhos de grão sob ar saturado em água em função da temperatura. 87
- 5.37 Diagrama $\text{Log}(\sigma')$ versus $1/T$ das curvas das frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz das amostras de compósito CCP4 a) e CCP5 b) na janela de temperatura 298 K á 368 K. 88
- 5.38 Diagrama $\text{Log}(\sigma')$ versus $1/T$ das curvas das frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz das amostras de compósito CPC3 e CPC2 em varias temperaturas. 89
- 5.39 Diagrama da condutividade eletrica (σ') versus T das curvas das frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz da amostra de compósito CPC1 a), e da POMA b) em varias temperaturas. 91
- 5.40 Diagrama de condutividade versus frequência na faixa de 313 K á 343 K da amostra de CPC3. O diagrama também apresenta no canto direito inferior o ajuste de Arrhenius $\text{Ln}(\sigma')$ versus $1/T$ 92
- 5.41 Diagrama de condutividade versus frequência na faixa de 298 K á 343 K da amostra de CPC1. O diagrama também apresenta no canto direito inferior o ajuste de Arrhenius $\text{Ln}(\sigma')$ versus $1/T$ 92
- 5.42 Diagrama de condutividade versus frequência na faixa de 298 K á 343 K da amostra de POMA. O diagrama também apresenta no canto direito inferior o ajuste de Arrhenius $\text{Ln}(\sigma')$ versus $1/T$ 93
- 5.43 Diagrama da tangente de perda do titanato de sódio a), e CCP CCP1 b) entre as temperaturas 298 K à 363 K. As linhas vermelhas são os ajustes de curva. . . . 94
- 5.44 Diagrama da tangente de perda as amostras de compósito CCP2 a), e CCP3 b) entre as temperaturas 298 K à 363 K. As linhas vermelhas são os ajustes de curva 95

LISTA DE FIGURAS

- 5.45 Diagrama da tangente de perda as amostras de compósito CCP4 a), e CCP5 b) entre as temperaturas 298 K à 363 K. As linhas vermelhas são os ajustes de curva. 96
- 5.46 Diagrama da tangente de perda as amostras de compósito CPP2 a), e CPC3 b) entre as temperaturas 298 K à 353 K. As linhas vermelhas são os ajustes de curva. 97
- 5.47 Diagrama da tangente de perda as amostras de compósito CCP2 a), e CCP3 b) entre as temperaturas 298 K à 363 K. As linhas vermelhas são os ajustes de curva. 98

LISTA DE TABELAS

2.1	Relações entre os quatro formalismos básicos ^a	21
5.1	Parâmetros do refinamento de Rietveld.	36
5.2	Os valores R_g , QPE_g , $nQPE$, R_{cg} , CPE e $nCPE$, para as amostras de titanato de sódio e CCPs de 1 a 5 em temperatura ambiente, obtidos usando o método de circuito equivalente.	51
5.3	Os valores ϵ_∞ , $\Delta\epsilon$, α e τ_ϵ da permissividade real ϵ' e imaginária ϵ'' , do TS e dos CCPs de 1 a 5 em temperatura ambiente, obtidos através do modelo de Cole-Cole.	54
5.4	Os valores σ_b , C_{dl} , α , w_h e n , da POMA e compósitos CCP1, CCP2, CCP3, CCP4 e CCP5 em temperatura ambiente	60
5.5	Os valores r , β e τ , do titanato de sódio e dos compósitos CCP1, CCP2, CCP3, CCP4 e CCP5 em temperatura ambiente.	62
5.6	Os valores R_g , C_g , R_{cg} , $CPE1$, $CPEP1$, R_{dl} , $CPE2$ e $CPEP2$, para a amostra de POMA e compósitos CPC1, CPC2 e CPC3 em temperatura ambiente, obtidos usando o método de circuito equivalente	64
5.7	Os valores ϵ_∞ , ϵ_1 , ϵ_2 , α_1 , α_2 e τ_ϵ 1 e 2 da permissividade real ϵ' e imaginária ϵ'' , da POMA e dos compósitos CPC1, CPC2 e CPC3 em temperatura ambiente, obtidos através do modelo de Cole-Cole.	67
5.8	Os valores σ_b , C_{dl} , α , ω_h e n , da POMA e compósitos CPC1, CPC2 e CPC3 em temperatura ambiente.	71
5.9	Os valores r_1 , β_1 , τ_1 , r_2 , β_2 e τ_2 , da POMA e compósitos CPC1, CPC2 e CPC3 em temperatura ambiente.	74

LISTA DE TABELAS

5.10	Variação da resistividade total R_T nas amostras de titanato de sódio, na POMA e nas diferentes composições dos compósitos. As porcentagens ao lado de cada sigla corresponde a concentração de POMA nos compósitos. Todos os valores dispostos na tabela possuem incerteza menor que 5%. O valor d indica que a amostra degradou.	81
5.11	Os valores r , β e τ , do titanato de sódio e compósito CCP1 no intervalo de temperatura 298 K a 328 K	99
5.12	Os valores r , β e τ , dos compósitos CCP2 e CCP3 no intervalo de temperatura 298 K a 373 K.	99
5.13	Os valores r , β e τ , dos compósitos CCP4 e CCP5 no intervalo de temperatura 298 K a 373 K.	99
5.14	Os valores r_1 , β_1 , τ_1 , r_2 , β_2 e τ_2 , da POMA e compósito CPC1 no intervalo de temperatura 298 K a 358 K.	101
5.15	Os valores r_1 , β_1 , τ_1 , r_2 , β_2 e τ_2 , dos compósitos CPC2 e CPC3 no intervalo de temperatura 298 K a 358 K.	102

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Referencial teórico	4
2.1	Materiais compósitos	4
2.2	Titanatos de sódio	6
2.3	Polímeros condutores	8
2.3.1	POMA Poli(o-metoxianilina)	10
2.4	Condução iônica	11
2.5	Espectroscopia de impedância complexa	14
2.5.1	Fundamentos do comportamento elétrico dos materiais	14
2.5.2	Medidas de impedância	14
2.5.3	Conceitos básicos da espectroscopia de impedância complexa	16
2.5.4	Circuito equivalente	17
2.5.5	Funções relacionadas a impedância	21
3	Objetivos	27
3.1	Objetivos específicos	27
4	Materiais e Métodos	29

SUMÁRIO

4.1	Preparação dos compósitos de titanato de sódio/POMA	29
4.1.1	Síntese do titanato de sódio	29
4.1.2	Síntese da poli(o-metoxianilina)	29
4.1.3	Preparação dos compósitos TS/POMA	30
4.1.4	Preparação dos compósitos da POMA/TS	31
4.2	Difração de raios X	32
4.3	Espectroscopia Raman	32
4.4	Espectroscopia de FTIR	33
4.5	Microscopia eletrônica de varredura	33
4.6	Espectroscopia de UV-VIS	33
4.7	Termogravimetria e calorimetria de varredura diferencial	33
4.8	Espectroscopia de impedância complexa	34
5	Resultados e discussões	35
5.1	Estudo da estrutura do compósito $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{POMA}$	35
5.1.1	Análise de DRX	35
5.1.2	Análise Raman	38
5.1.3	Análise FTIR	39
5.1.4	Análise de microscopia eletrônica de varredura	41
5.2	Estudo estrutural do compósito $\text{POMA}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	43
5.2.1	Análise de DRX	43
5.2.2	Análise de Raman	44
5.2.3	Análise de FTIR	45
5.2.4	Análise de UV-VIS	46

SUMÁRIO

5.2.5	Análise de TG	47
5.3	Espectroscopia de impedância complexa das amostras de CCPs TS/POMA . . .	49
5.3.1	Análise da permissividade dielétrica das amostras de CCPs TS/POMA .	51
5.3.2	Análise da condutividade AC das amostras de CCPs TS/POMA	56
5.3.3	Análise da tangente de perda das amostras de CCPs TS/POMA	60
5.4	Espectroscopia de impedância complexa dos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/TS	62
5.4.1	Análise da permissividade dos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/TS	64
5.4.2	Análise da condutividade AC dos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/TS	68
5.4.3	Análise da tangente de perdas dos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/TS	72
5.5	Efeito da temperatura nas propriedades elétricas dos compósitos TS/POMA e POMA/TS	74
5.5.1	Efeito temperatura sobre a condutividade nos compósito TS/POMA e POMA/TS	82
5.5.2	Efeito da temperatura sobre a tangente de perda nos compósito TS/POMA e POMA/TS	93
6	Conclusões	103
6.1	Perspectivas futuras	106
6.2	Publicações em anais e eventos	106
	Referências	107

INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas energéticos atuais é o custo dos materiais utilizados na construção de dispositivos de armazenamento de energia. As baterias possuem um amplo leque de aplicações em dispositivos eletrônicos recarregáveis, sendo que as baterias de íon-lítio são a principal tecnologia presente no mercado, devido à sua alta densidade de energia e longa vida útil [1, 2]. A necessidade por formas econômicas e sustentáveis de armazenamento de energia tem impulsionado a busca por materiais alternativos, como o sódio ou o magnésio, que são comuns na natureza, mais baratos e seguros do que o lítio [3, 4]. Dessa forma, os compósitos à base de sódio têm ganhado espaço como um novo campo de pesquisa [5, 6].

Compostos de titanato de sódio estão em destaque devido ao seu grande potencial como substituto de estruturas à base de lítio em aplicações de armazenamento de energia. Entre as características em destaque, podem ser mencionados o baixo custo em relação ao lítio, a baixa toxicidade e a abundância dos principais componentes, como titânio e sódio, por exemplo [7, 8]. Dentre esses, a família $\text{Na}_2\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$ ganhou bastante destaque por apresentar boa condutividade iônica, estabilidade e baixo custo de produção [3, 5]. Recentemente, diversos artigos têm sido publicados sobre a síntese e caracterização estrutural de titanato de sódio e seus compostos, como $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Esses materiais apresentam grande potencial para serem usados em baterias de estado sólido [9–11].

Recentemente a classe de materiais compósitos vem atraindo a atenção de pesquisadores e tecnólogos no mundo todo. Os materiais compósitos são compostos por mais de uma fase cristalina e/ou mais de um tipo de material. Esses materiais podem ser modelados sob medida para apresentar propriedades dos seus componentes, e ainda potencializar essas propriedades [12, 13]. Materiais poliméricos se destacam na produção de compósitos de alta performance devido à sua adaptabilidade e seu baixo custo. Dentre os polímeros condutores a polianilina e seus derivados se destacaram por sua estabilidade e ampla variação de condutividade que depende do dopante, pH e da concentração utilizada [14, 15]. A poli(o-metoxianilina) (POMA)

se destacou em um estudo realizado por Biondo et al. [16], onde apresentou boa condutividade elétrica à temperatura ambiente, $6,6 \times 10^{-1}$ S/cm, em comparação os polímeros presentes no estudo.

Em geral, materiais com condutividade entre 10^{-6} S/cm e 10^0 S/cm são considerados semicondutores. Os semicondutores possuem propriedades ótimas para aplicações em dispositivos eletrônicos, pois apresentam resposta iônica e elétrica sob o estímulo de um campo elétrico e podem ser projetados para trabalhar em ambientes extremos, como, por exemplo, em altas temperaturas [17, 18]. Dispositivos semicondutores de potência, como transistores, são frequentemente usados em ambientes de alta temperatura sem sofrer danos. Outros dispositivos, como circuitos integrados, são projetados para operar em temperaturas mais baixas [18, 19].

O trabalho recente realizado por Da Silva et al. [20] produziu um compósito semicondutor à base de cerâmica com a mistura da POMA, melhorando a condutividade do material em relação à sua matriz. De acordo com Da Silva, os materiais precursores foram capazes de formar uma espécie de sinergia entre seus processos de condução.

Para analisar as propriedades elétricas destes compósitos a técnica de espectroscopia de impedância complexa foi selecionada. A espectroscopia de impedância complexa é uma técnica habitualmente usada para caracterização elétrica de materiais. Essa técnica analisa as propriedades elétricas dos materiais, com variações de frequência e/ou temperatura, através da aplicação de um campo elétrico oscilante no tempo, o que fornece diversas informações sobre o comportamento dielétrico do material, bem como permite apontar diversas aplicações industriais, tais como: aplicações em fontes de energia (baterias, células de combustível, supercapacitores, membranas), controle de corrosão (revestimentos e tintas), reações eletrocatalíticas, sensores, semicondutores e outros [21–23].

Nesse contexto, é interessante caracterizar eletricamente o polímero poli(o-metoxianilina), o composto cerâmico $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e as diferentes composições do compósito $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{POMA}$, com base cerâmica, e o compósito $\text{POMA}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, com base polimérica, aplicando a técnica de espectroscopia de impedância complexa em uma faixa de temperatura. O objetivo é melhorar o entendimento da influência das estruturas cerâmica e polimérica nos processos de condução, bem como da influência térmica nesse processo. Dessa forma, será possível verificar a estabilidade térmica desses processos nesses materiais, o que possibilitará determinar suas futuras aplicações na indústria.

Para a caracterização das propriedades elétricas de materiais através de um campo elétrico, há três principais abordagens: a investigação da resposta estática do material submetido a um campo elétrico constante no tempo; técnicas baseadas no tempo de resposta do material a um campo elétrico aplicado em degraus de potencial; e técnicas baseadas na frequência, onde a resposta do material é mensurada sob a influência de um campo elétrico alternado aplicado em várias frequências. Dentre elas, as abordagens de campo elétrico alternado, variante no tempo, fornecem informações sobre o comportamento dielétrico, uma propriedade importante para determinar uma grande variedade de propriedades com aplicações industriais [22].

No segundo capítulo, será abordada a revisão da literatura. A primeira seção descreve os materiais compósitos, suas características e aplicações. Na segunda seção, os titanatos serão apresentados, com ênfase nos titanatos de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. A terceira seção terá ênfase na discussão sobre os polímeros condutores, em especial a POMA, suas características estruturais e elétricas. A quarta seção descreve a condução iônica. A quinta seção descreve a técnica de espectroscopia de impedância complexa.

O terceiro capítulo descreve os objetivos do presente trabalho. O quarto capítulo descreve os materiais e métodos aplicados para a caracterização dos compósitos em diferentes concentrações de titanato de sódio e POMA. No quinto capítulo, inicia-se a apresentação dos resultados com a influência da concentração da POMA nas características estruturais dos compósitos de titanato de sódio/POMA, seguido da influência da concentração de titanato de sódio nas características estruturais dos compósitos de matriz polimérica de POMA/titanato de sódio. Neste mesmo capítulo, são apresentadas a influência da concentração da POMA nas características elétricas, resistividade, permissividade, condutividade e tangente de perdas, dos compósitos de matriz cerâmica e a influência da concentração do titanato nos compósitos de matriz polimérica, sobre as mesmas características elétricas. Finalmente, a última seção do quinto capítulo é dedicada à influência da temperatura sobre as características elétricas, resistividade, condutividade e tangente de perdas, dos compósitos de diferentes concentrações de titanato e POMA.

Por último, na conclusão, serão apresentados os resultados de maior relevância, assim como as perspectivas futuras do trabalho e as produções resultantes deste trabalho.

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Materiais compósitos

Materiais compostos ou compósitos podem ser obtidos através da combinação de duas ou mais fases de um mesmo material e/ou adição de outro material da mesma categoria ou não. Por exemplo a adição de fibras de vidro a uma matriz polimérica para produzir o compósito popularmente conhecido como fibra de vidro. O objetivo de combinar materiais é conseguir exibir uma combinação das características, ou potencializar uma característica desejada, através da adição de cada componente no material composto. Um exemplo são materiais usados para contatos elétricos em interruptores que devem ter boa resistência ao desgaste e boa condutividade elétrica. A prata reforçada com tungstênio fornece essa combinação de características. Enquanto a prata conduz eficientemente a corrente, o tungstênio oferece resistência ao desgaste [24, 25]. Outro benefício de materiais na engenharia de compósitos é a redução no custo dos novos materiais.

A matriz pode ser polimérica, metálica ou cerâmica, o mesmo vale para o reforço. Há diversas formas de se misturar esses materiais. A forma de produção destes materiais também afeta a microestrutura. Recentemente foram reportados diversos artigos sobre a síntese de titanatos via sonoquímica [5, 9, 10]. Estudos desse tipo permitem a formação das microestruturas sob medida nesses materiais. Ao controlar a formação dessas microestruturas, compósitos passam também a oferecer outros benefícios de engenharia como a melhoria de propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas, catalíticas e termodinâmicas adicionais [26, 27]. Quando se observa estes materiais em pequena escala as estruturas em uma ou duas dimensões se tornam evidentes, onde passam a ser observadas formações do tipo camadas, túneis ou bastonetes. Na Figura 2.1 é possível observar estruturas diferenciadas a formadas a partir de diferentes matrizes hospedeiras.

As figuras Figura 2.1a), b) e c) mostram o esquema de três tipos de microestrutura que podem se formar em diferentes casos da variação da composição dos materiais precursores

2.1 Materiais compósitos

nos compósitos. A Figura 2.1a) apresenta um composto com duas fases do mesmo material, com proporção molecular semelhante, coexistindo. A Figura 2.1b) apresenta um composto com materiais diferentes em proporções moleculares semelhantes. A Figura 2.1c) apresenta um composto com cristalitos isolados de um material disperso, em menor proporção no compósito, em um material matriz, em proporção significativamente maior no compósito.

A Figura 2.1d) mostra estrutura do tipo bastão vista em forma bidimensional. A Figura 2.1e) mostra uma estrutura composta na qual os materiais formam camadas. A Figura 2.1f) mostra túneis formados entre os cristais dispersos na matriz do compósito. A formação das estruturas de camadas, ou bastões cristalinos podem facilitar a difusão de portadores de carga ao longo dessas estruturas, melhorando a condutividade [3, 26, 27].

Figura 2.1: Esquema para classificação de materiais nanoestruturados. As figuras a), b) e c) mostram materiais nanocristalinos com escalas de comprimento no regime nanométrico em todas as três dimensões. As figuras d), e) e f) apresentam sistemas de baixa dimensão onde as regiões nanocristalinas são restritas a duas dimensões, evidenciando estruturas em forma de bastão, em forma de camadas e tunelares, respectivamente. As figuras c) e f) apresentam nanocristais isolados depositados em uma matriz hospedeira. Esta matriz pode ser cristalina ou amorfa.

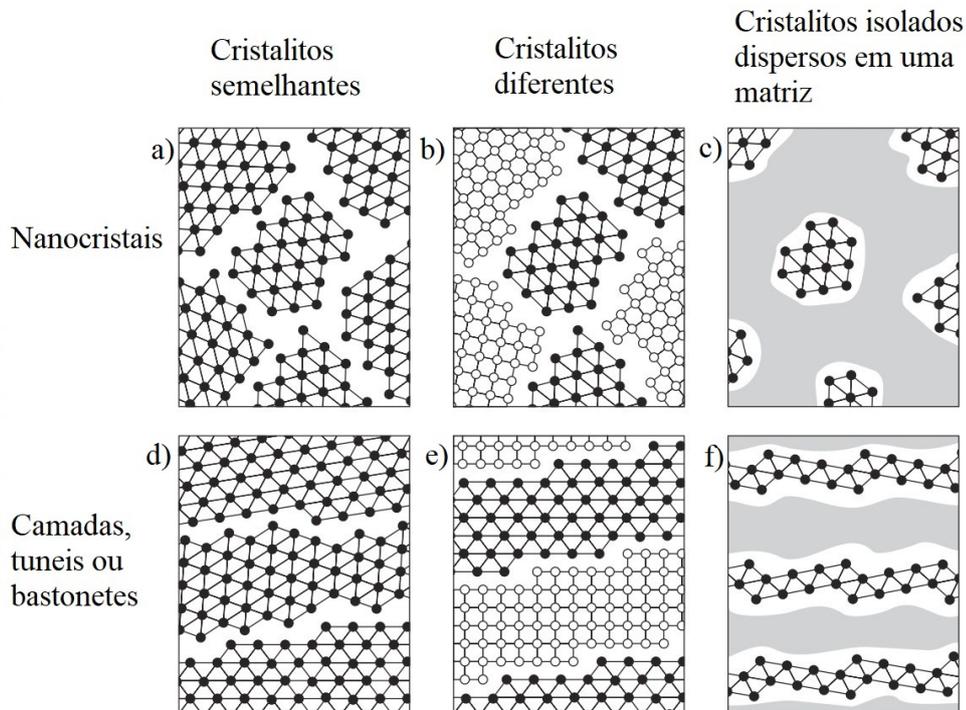


Imagem adaptada de Paul Heitjans e Sylvio Indris [26]

Ao se comparar a quantidade de estudos de compósitos de matrizes metálicas e poliméricas os compósitos de matriz cerâmica estão em um estágio relativamente inicial de desen-

volvimento. Dessa forma, esses materiais têm ganhado atenção dos pesquisadores devido a necessidade de mais pesquisas em conjunto com o grande potencial de aplicações desses compósitos [7, 17]. Compósitos cerâmicos condutores possuem diversas aplicações como capacitores dielétricos, varistores, sistemas microeletrônicos, substratos, sensores, circuitos integrados, etc [17, 28].

Entre os vários óxidos, os óxidos à base de titânio têm atraído bastante atenção como materiais para aplicações em componentes eletrônicos, devido à sua estabilidade de voltagem, baixo custo e baixa toxicidade. Atualmente, as pesquisas em materiais para aplicações como eletrolitos de estado sólido se concentram em três tipos principais de óxidos de titânio: os compostos de titanato de espinela-lítio, os dióxidos de titânio e o titanato de sódio [29, 30].

2.2 Titanatos de sódio

Titanatos são materiais usualmente cerâmicos com parte de sua composição química composta por óxido de titânio. Eles apresentam diversas fases com diferentes tipos de estruturas como, perovskita, espinélio, lepidrocrocita, entre outras [31]. Titanatos alcalinos com fórmula $A_2Ti_nO_{2n+1}$ são compostos por octaedros de TiO_6 compartilhando arestas. Possuem estruturas de camadas de óxido de titânio e os metais alcalinos estão localizados no espaço intercamadas formando uma estrutura cristalina de túnel para esses íons [32].

Devido às diversas aplicações dos titanatos, torna-se necessário realizar pesquisas para melhorar o manejo, a compatibilidade e a integração desses materiais com a tecnologia atual e com outros materiais [17]. De acordo com Silva, F. L. et al. [33], esses materiais possuem estrutura aberta com boa capacidade de troca iônica para $n < 6$. A família de titanatos com a fórmula química $A_2Ti_nO_{2n+1}$ ($n = 3, 4, 5, 6$) passou a receber considerável atenção devido ao seu potencial tecnológico em vários campos, tais como condutores iônicos, fotocatalisadores, cerâmicas bioativas, adsorvedores de corante e sensores [34, 35].

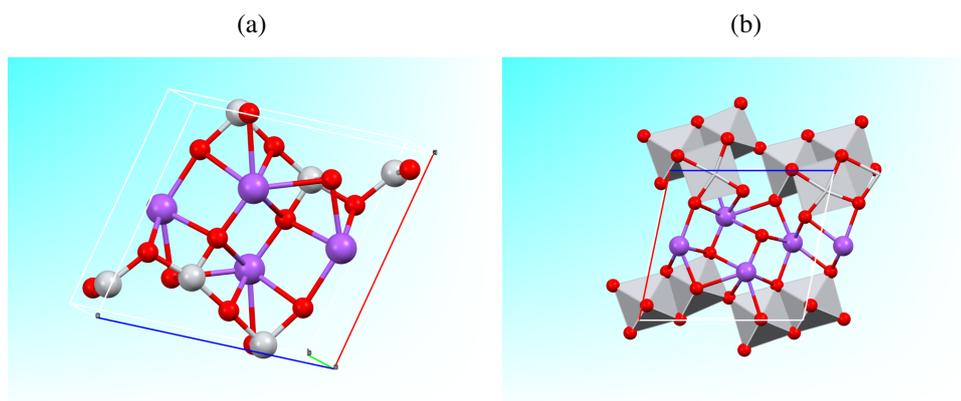
Uma dessas estratégias é misturar materiais com fases de estruturas semelhantes como as fases de estruturas tipo perovskita do titanato. As estruturas tipo perovskita do titanato consistem num arranjo de octaedros TiO_6 e octaedros AO_6 que partilham arestas. Os octaedros TiO_6 estão ligeiramente distorcidos e apresentam um padrão alternado de ligações curtas e longas Ti-O. Os octaedros AO_6 estão também ligeiramente distorcidos e formam uma rede tridimensional

em volta dos octaedros TiO_6 . A estrutura é mantida unida por fortes forças eletrostáticas entre as cargas Ti^{4+} e O^{2-} [29, 36, 37]. As fases trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e hexatitanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ foram misturadas produzindo um composto com boa densidade iônica e melhor mobilidade de carga em relação aos materiais precursores, além de apresentar o comportamento de aumento positivo do coeficiente de resistividade com a temperatura (efeito PTCR) [6].

A fase trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ possui uma estrutura monoclínica tipo perovskita, com octaedros de TiO_6 , e grupo espacial P12/m [38]. Sua estrutura cristalina está representada na Figura 2.2a), onde é evidenciada a estrutura formada por octaedros inclinados de TiO_6 . As esferas roxas representam átomos de sódio, enquanto os octaedros de TiO_6 são representados por octaedros cinza com esferas vermelhas nos vértices. A fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ possui uma estrutura lamelar, como mostrado na Figura 2.5a).

A perovskita de trititanato de sódio possui uma série de propriedades interessantes, incluindo uma vasta gama de propriedades ópticas e elétricas. É um semicondutor de banda larga, o que significa que pode ser usado em aplicações optoeletrônicas, como células solares. O trititanato também é um candidato para aplicações em células de bateria e eletrodos, devido à sua boa condutividade iônica [4, 33].

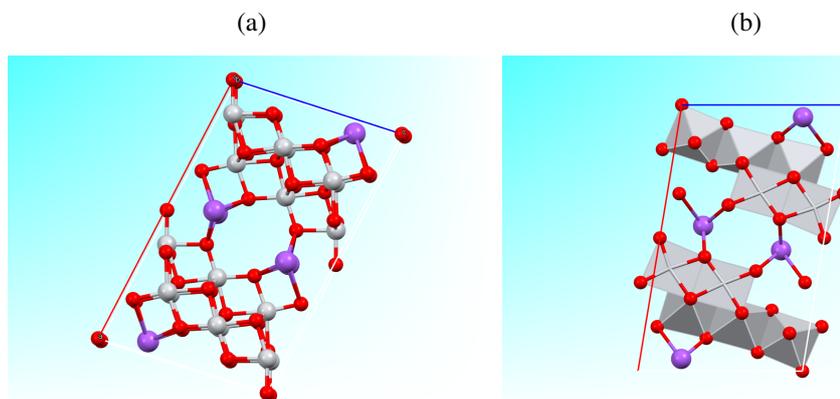
Figura 2.2: O esquema a) representa a estrutura cristalina do trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (15463-ICSD), e b) representa sua estrutura de octaedros. As esferas roxas, cinzas e vermelhas representam os átomos de sódio Na, titânio Ti e oxigênio O.



A fase hexatitanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ possui uma estrutura monoclínica tipo perovskita, com grupo espacial C2/m [38]. Sua estrutura cristalina está representada na Figura 2.3a). A fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ apresenta uma estrutura formada por octaedros de TiO_6 , como mostra a Figura 2.3b). Nesta figura, os octaedros de TiO_6 adjacentes estão representados em cinza, centrados no átomo de titânio, e as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio.

O hexatitanato tem sido relatado como ânodo para baterias, devido à sua estabilidade de ciclo e sua baixa voltagem [11, 39].

Figura 2.3: O esquema a) da estrutura cristalina do hexatitanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (23877-ICSD), e b) representa a sua estrutura de octaedros. As esferas roxas, cinzas e vermelhas representam os átomos de sódio Na, titânio Ti e oxigênio O.



Na Figura 2.4 é apresentado o diagrama de fases para titanato de sódio, no qual, a estequiometria é dada por $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, n pode assumir valores inteiros na faixa $2 \leq n \leq 9$. No diagrama observa-se uma grande faixa de coexistência entre as fases trititanato e hexatitanato de sódio para baixas concentrações de óxido de TiO_2 na mistura [31].

Para aplicações que necessitam de uma boa condutividade de troca iônica os titanatos de sódio do tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ tem despertado grande interesse [3, 6, 36, 40]. Em particular, o composto $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{POMA}$ demonstrou, com seu misto de estruturas (Figura 2.5a e b)), resistividade de $8.18 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ correspondendo a um condutor iônico rápido, o que pode torná-lo um excelente candidato a eletrolito sólido [20].

De acordo com Ondrej Cech, a diferença tunelar e lamelar na disposição dos átomos permite que as estruturas criem um tipo de sinergia entre as formas de condução. Essa sinergia é apontada como a causa do aumento na condutividade no composto bifásico de hexatitanato e trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [3].

2.3 Polímeros condutores

Polímeros são longas cadeias de elementos orgânicos como carbono, hidrogênio, e outros elementos não-metálicos. Em geral esses materiais se destacam por sua baixa condutividade elétrica e térmica, grande flexibilidade e baixa corrosão. A família dos polímeros inclui plásti-

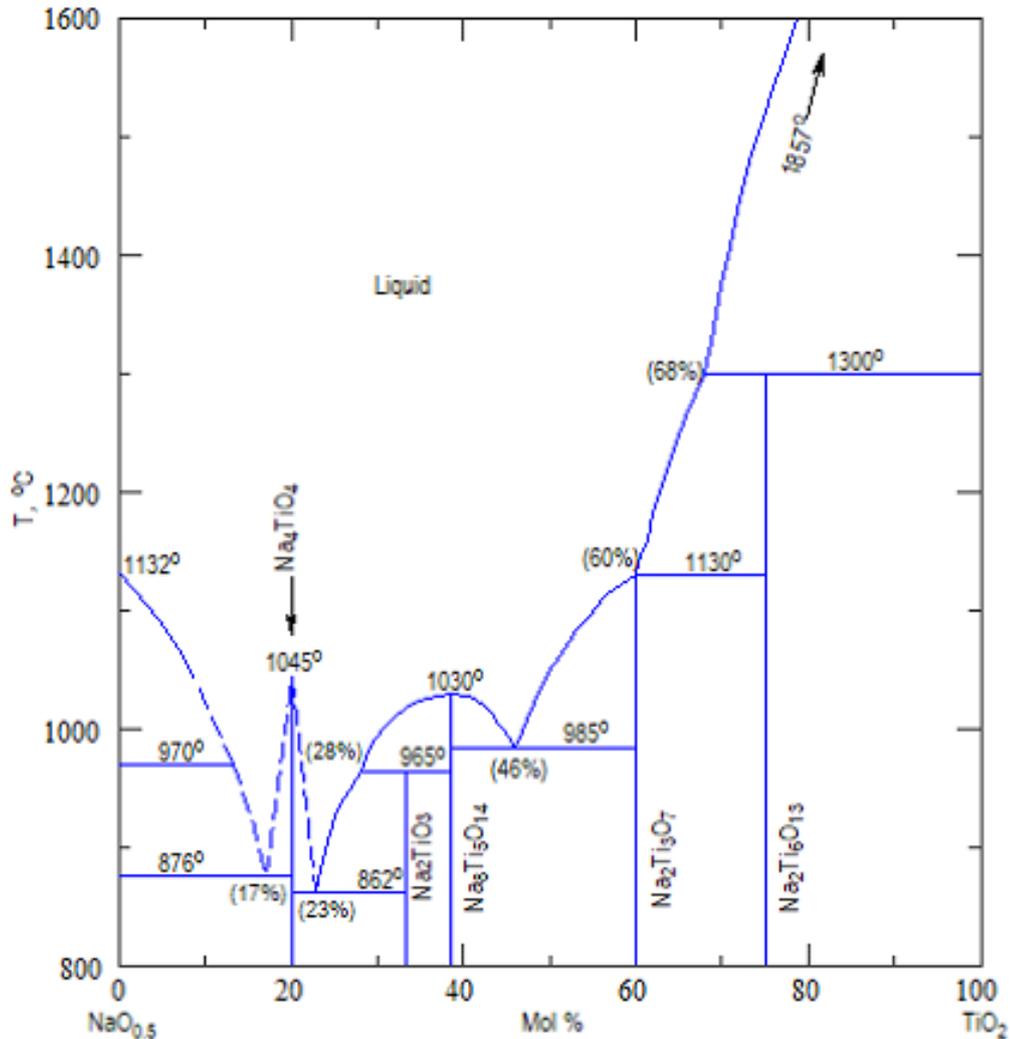
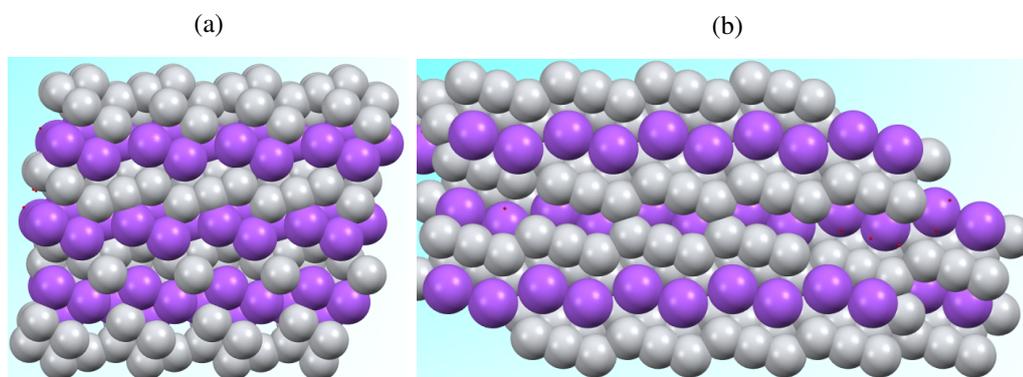
Figura 2.4: Sistema $\text{NaO}_0\text{-TiO}_2$, calculado.

Imagem adaptada de G. Eriksson e A. D. Pelton [31].

cos, borracha e vários tipos de adesivos [18]. A base para a maior parte das cadeias poliméricas é o carbono. Eles são produzidos por um processo chamado polimerização. O que torna ligação dentro das cadeias direcional e covalente, enquanto a ligação entre cadeias consiste no emaranhado não conectado [24].

Os polímeros condutores têm recebido grande atenção da comunidade científica por suas diversas propriedades e aplicações potenciais. Ao contrário dos polímeros orgânicos convencionais, eles possuem propriedades como condutividade elétrica, alta afinidade eletrônica e atividade redox que podem ser aplicadas em armazenamento e conversão de energia, sensores, dispositivos eletrônicos entre outras aplicações [16,41].

Figura 2.5: Os esquemas a) e b) representam, a estrutura cristalina lamelar de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e a estrutura tunelar de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, respectivamente. As esferas roxas e cinzas representam os átomos de sódio Na e titânio Ti em suas respectivas estruturas.



Entre os polímeros condutores a polianilina (PANI) tem se destacado devido à sua boa estabilidade química e baixo custo. A condutividade da PANI depende do dopante e da concentração utilizada e varia entre 10^{-10} a 10^2 Scm^{-1} . PANI é um semiconductor do tipo P, ou seja, seus portadores de carga são na maioria positiva (buracos) [15,42].

2.3.1 POMA Poli(o-metoxianilina)

A poli(o-metoxianilina) (POMA) é um polímero condutor derivado da PANI, um produto da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido. A forma de sal de esmeraldina de poli(o-metoxianilina) apresenta estrutura molecular semelhante à da PANI, possuindo alta condutividade, propriedades eletroquímicas, electrocromicas e ópticas estáveis. É solúvel em solventes orgânicos e ácidos, permitindo a formação de filmes ultrafinos em diferentes substratos por polimerização eletroquímica ou formação a partir de solução. Isso torna o POMA um material adequado para uso em displays e sensores orgânicos, bem como em diodos Schottky [16,43–46].

O processo de dopagem do POMA é fortemente dependente da natureza do ácido dopante, e as modificações conformacionais desses polímeros são influenciadas pelos substituintes doadores de elétrons presentes ao longo dos anéis aromáticos. Em estudo sobre dopagem de POMA com diferentes contra íons M. M. Biondo [16] identificaram que a composição de POMA/HCl possuiu a menor condutividade dentre os contra íons POMA/HCl, POMA/ HNO_3 , POMA/ H_2SO_4 e POMA/ H_3PO_4 analisados, com o valor de condutividade $6.60 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$. Além disso, o polímero POMA/HCl apresentou o menor tamanho de contra íon [16,43–45].

As ligações tipo pontes de hidrogênio também pode ser a força motriz para a adsorção de POMA em filmes camada por camada ou automontados. Sua estabilidade térmica é um

Figura 2.6: Representação da estrutura de POMA.

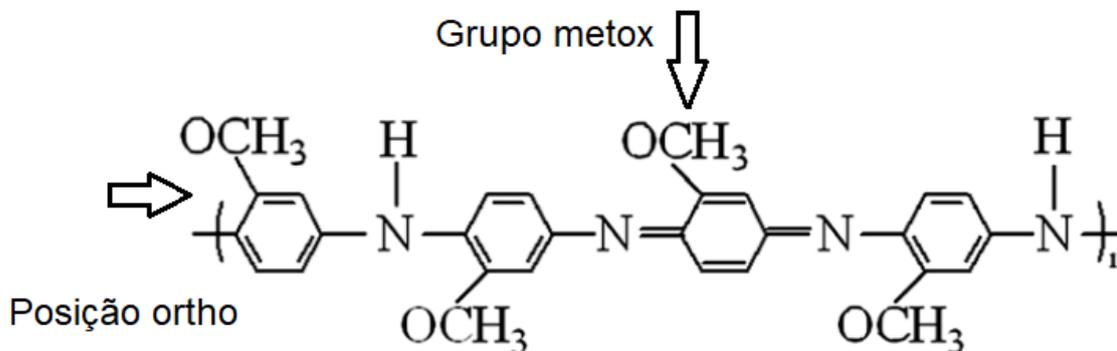


Imagem adaptada de CHERPAK, V. et al. [43].

parâmetro significativo para aplicações comerciais devido à influência da temperatura em seu estado de oxidação e estrutura molecular [16, 43–45].

Além disso, o POMA pode ser usado como componente em células solares sensibilizadas por corantes. A POMA pode ser usado como material de contra-eletrodo devido ao seu baixo custo e processo de fabricação simples. Também pode ser combinado com o grafeno para formar materiais nanocompósitos [45]. Devido a essas características a POMA/HCl foi selecionada para produzir um compósito de alta eficiência.

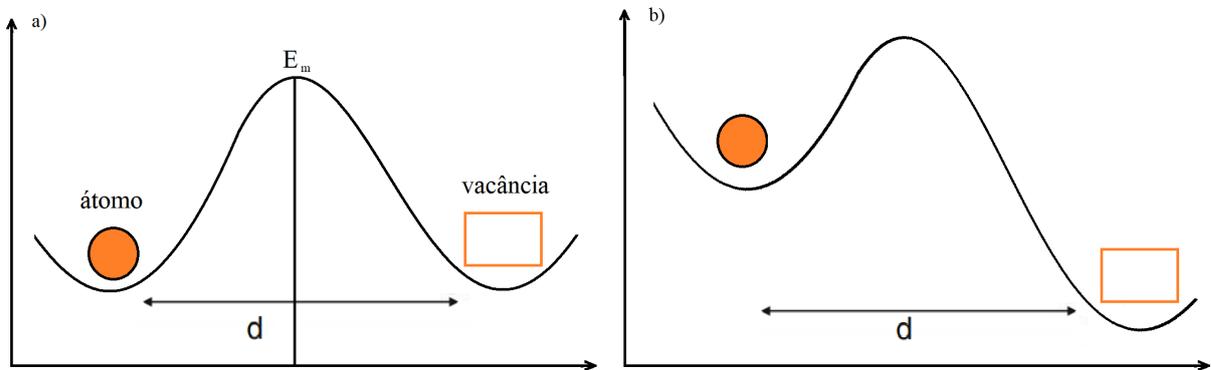
2.4 Condução iônica

A condução iônica ocorre pelo "saltitar" de íons entre sítios (posições da estrutura cristalina) através do cristal. Para que isso aconteça é necessária a desocupação de um sítio circunvizinho da mesma energia ou energia semelhante [17, 18, 47]. Comprida essa condição um íon com energia suficiente pode atravessar o sítio para alcançar o novo sítio, como mostrado na Figura 2.7.

Em um material cristalino perfeito, todos os átomos estão arranjados em um padrão regular, vibrando fracamente em torno de uma única posição e a vibração apenas não é capaz de gerar o deslocamento dos átomos. Contudo, quando o sistema é submetido a ação adicional de perturbações, como temperatura e/ou campo elétrico, ocorre um aumento na amplitude de vibração dos átomos na estrutura, alguns dos átomos são deslocados, ou liberados resultando

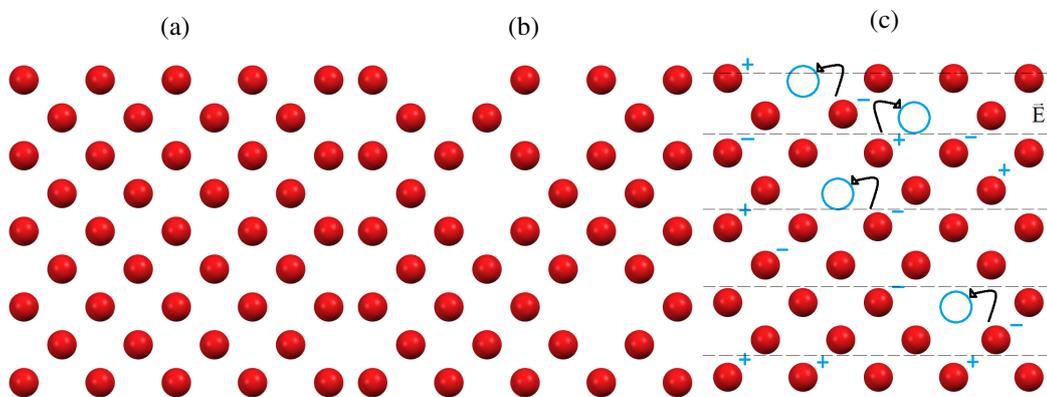
2.4 Condução iônica

Figura 2.7: Ilustração esquemática da barreira de potencial que o íon precisa superar para saltar para uma vacância: a) Representação sem o campo elétrico; b) Com campo elétrico externo. E_m é a energia da barreira [17].



em defeitos, ou imperfeições da estrutura cristalina [17, 18, 47]. A energia térmica em conjunto de uma diferença de potencial (ddp) possibilitam a condução iônica. Outra forma de entender esse fenômeno é através da entropia do sistema.

Figura 2.8: Representação esquemática da condução iônica através das vacâncias: em a) uma estrutura cristalina perfeita, em b) uma estrutura cristalina com vacâncias, em c), após adquirirem energia suficiente os íons podem saltar para sítios vazios.



Uma descrição usual da entropia é que ela corresponde ao grau de desordem do sistema. Com o aumento da temperatura, a contribuição da entropia na energia livre se torna maior. Portanto, com o aumento da temperatura defeitos e vacâncias surgem na tentativa do sistema de minimizar a energia livre através do aumento da desordem do sistema [47, 48]. A Figura 2.8 mostra um esquema de como uma estrutura evolui conforme o sistema adquire energia.

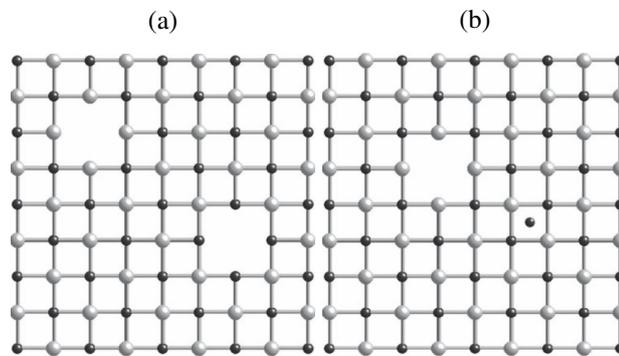
Há três tipos principais de defeitos que propiciam mecanismos de condução iônica e são classificados como: Vacância, Defeito Schottky e Migração intersticial. O defeito de vacância ocorre quando há a ausência de um átomo dentro da rede cristalina. A vacância atômica

2.4 Condução iônica

facilita o deslocamento iônico, permitindo que os átomos dos sítios vizinhos se desloquem preenchendo a vacância adjacente e criando uma nova vacância em sua antiga posição. Assim, um íon adjacente à vacância é capaz de fazer um salto, deixando sua posição vazia para o próximo íon [25, 47, 49]. Observa-se na Figura 2.9a) essa representação. Já o defeito Schottky ocorre quando um par cátion e ânion desaparecem da rede, devido, por exemplo, à agitação térmica, deixando suas posições vazias e produzindo um par de vacâncias.

Uma outra forma de deslocamento iônico acontece através das posições intersticiais. Esses espaços estão geralmente vazios em uma estrutura cristalina ideal. Um único íon, com dimensões suficientemente pequenas em relação à estrutura, fora de sua posição regular, pode vagar pelas vacâncias intersticiais, como pode ser observado na Figura 2.9c) [17, 18]. Esses processos de transporte podem ocorrer cooperativamente, permitindo o transporte dos íons pela estrutura. Os movimentos iônicos de longo alcance pela estrutura são responsáveis pela condutividade iônica e pela corrente elétrica. Esse mecanismo é conhecido como "migração de vacância" [17, 47, 49].

Figura 2.9: O esquema a) representa um defeito Schottky em 2D, e o esquema b) representa um defeito Frenkel em 2D.



Essa imagem foi adaptada de Carter, C Barry [17].

Uma grandeza muito importante a ser considerada ao se estudar a condutividade iônica é a concentração de vacâncias. Em materiais cristalinos a concentração de vacâncias é normalmente definida como a concentração do átomo vacante A por área ($A/(\mu m^2)$). A concentração de vacâncias depende de vários fatores, além da temperatura, como o tipo da estrutura, a presença de impurezas na estrutura, a natureza química das ligações entre os íons, o tamanho dos íons, etc. [18, 47, 49, 50].

Para estimar a concentração de vacâncias devido à variação da entropia ΔS , primeiramente

considera-se que o número de arranjos possíveis W de n vacâncias em N sítios atômicos é

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!}. \text{ Sendo assim, } S = k \cdot \ln \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right], \quad (2.1)$$

onde k é a constante de Boltzmann. Considerando um material cristalino à pressão e a temperatura constantes o equilíbrio é atingido quando a energia de Gibbs $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ for mínima. Considerando que o aumento da energia interna ou a entalpia do cristal como uma função linear do número de lacunas, tem-se, $\Delta H = nH_f$, onde H_f é a energia de formação de uma lacuna. Essa consideração é válida, pois nas transformações do estado sólido P e V são muito pequenas, além de $H \approx U$ [28]. Substituindo ΔH e S em ΔG obtém-se

$$G = nH_f - Tk \cdot \ln \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right] + C(T) \quad (2.2)$$

Onde C é uma constante relativa aos valores iniciais das variações. Após aplicar a aproximação de Stirling e determinar o mínimo de G , $\frac{\partial G}{\partial n} = 0$, obtém-se:

$$H_f - kT \cdot \ln \left[\frac{N-n}{n} \right] = 0, \text{ no entanto como } N \gg n, \text{ reescrevendo como:} \quad (2.3)$$

$$\frac{n}{N} = \exp \left(-\frac{E_f}{kT} \right) \quad (2.4)$$

Onde n/N representa a probabilidade de haver uma vacância em um sítio adjacente com a variação temperatura e E_f é a energia necessária para formação de um único defeito.

2.5 Espectroscopia de impedância complexa

2.5.1 Fundamentos do comportamento elétrico dos materiais

Para fins da melhor compreensão dos aspectos relacionados aos experimentos realizados e suas análises será tomado como conhecidos os conceitos de números complexos, eletrostática, campos elétricos, ondas eletromagnéticas, circuitos elétricos e equações de Maxwell.

2.5.2 Medidas de impedância

A espectroscopia de impedância complexa (EIC) é uma técnica poderosa que permite a caracterização elétrica de materiais através da aplicação de uma voltagem monocromática (em

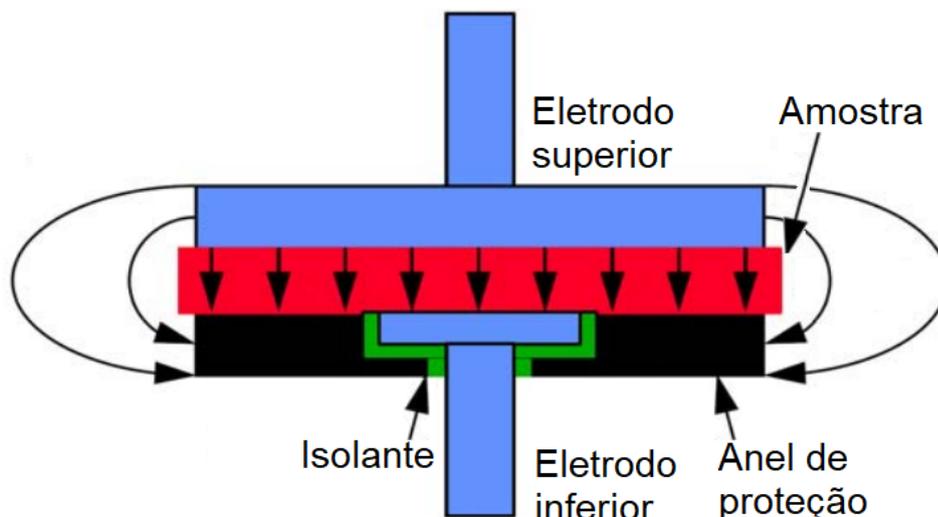


Figura 2.10: Esquema da configuração da amostra nos eletrodos. Com exceção das setas que indicam o isolante e o anel de proteção, as setas representam as linhas de campo.

uma única frequência) em oscilações senoidais que culminam em uma medida de grande precisão. Este processo de medida é repetido em uma faixa de frequência, geralmente entre 10 Hz à 10 MHz. EIC é frequentemente utilizada em dispositivos que envolvem uma combinação de processos eletroquímicos, elétricos, de transporte e termodinâmicos [21, 51, 52]. Através desta técnica é possível estabelecer a relação entre a estrutura, e microestruturas, do material e suas propriedades elétricas.

Para a aferição das medidas de impedância complexa as amostras são colocadas entre dois eletrodos como descrito no esquema da Figura 2.10. Na Figura 2.10 são representados os elementos do dispositivo de medição do sinal de impedância. eletrodos na cor azul, a amostra na cor vermelha, o anel de proteção em preto e o isolante em verde. Não existe diferença de potencial entre o anel de proteção e o eletrodo inferior. O anel de proteção está conectado ao potencial base pelo porta amostra, enquanto o eletrodo inferior está no potencial base através do Modulab system [53]. O Modulab system simula um potencial equivalente ao potencial base, um potencial "terra virtual". Desta forma não há diferença de potencial entre o anel protetor e o eletrodo inferior. A impedância da amostra é calculada a partir da parte central da amostra apenas. Onde a queda de tensão e a corrente que flui através da amostra possuem linhas de campo paralelas. A corrente que flui através da borda da amostra e o ar ao redor da amostra não contribui para a medição [53].

2.5.3 Conceitos básicos da espectroscopia de impedância complexa

Em condições ideais e sistemas DC (independente da frequência) a Lei de Ohm define a resistência R de meio condutor como a razão entre a tensão V e a corrente I :

$$R = \frac{V}{I}. \quad (2.5)$$

No entanto, a maior parte dos materiais exibem comportamentos muito mais complexos e não são simplesmente resistivos. Efeitos de polarização adicionam um termo capacitivo, processos como difusão são dependentes da frequência [21,54,55]. Portanto, para um sistema real, a impedância $Z^*(\omega)$ é uma grandeza complexa usada em vez da resistência elétrica Ôhmica.

A impedância $Z^*(\omega)$ é a resposta do material sob influencia de um campo elétrico alterado (CEA). A forma da relação corrente-tensão também pode ser expressa como a impedância aplicado em um material na frequência f_i e a impedância $Z^*(\omega)$ é a razão entre a tensão $V(t)$ e a corrente $I(t)$ no domínio da frequência [21,52,54]. O asterisco passará a ser usado para denotar um número complexo.

$$Z^*(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)}. \quad (2.6)$$

A impedância $Z^*(\omega)$ é uma quantidade complexa e somente é real quando $\theta = 0$, desse modo, apresentando um comportamento puramente resistivo com impedância independente da frequência. Como Z^* é um número complexo, pode ser separado em parte real (Z') e imaginária (Z'') e expressada como: $Z^* = Z' - iZ''$, $Z' = |Z^*| \cos(\theta)$ e $Z'' = |Z^*| \sin(\theta)$ [21,56].

Em coordenadas polares, isso se torna

$$Z^* = |Z^*| e^{i\theta}, \quad (2.7)$$

onde $|Z^*| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$ é o módulo e $\theta = \tan^{-1}(Z''/Z')$ é a fase correspondente a uma dada frequência. Em geral EIC fornece medições precisas de impedância na faixa de frequência 10 Hz à 10 MHz. Isto porque, em EIC, a energia do sinal de excitação senoidal é condensada em uma única frequência fornecendo estimativas de impedância média no tempo [21,51,54].

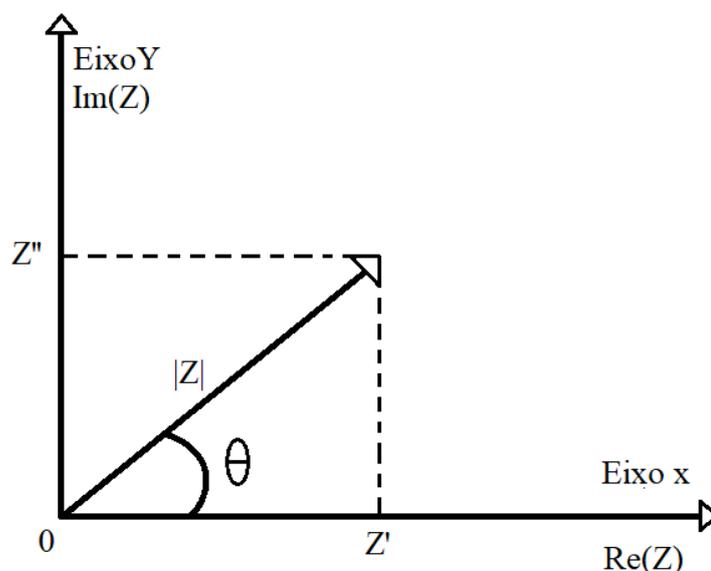


Figura 2.11: Plano complexo da impedância Z^* em coordenadas polares [21].

2.5.4 Circuito equivalente

Os sistemas em EIC são geralmente representados por circuitos analógicos contendo resistências, capacitâncias e indutâncias, incluindo alguns elementos distribuídos como, por exemplo, o elemento de constante fase. Também existem softwares comerciais que permitem a modelagem simples dos resultados experimentais de impedância [23].

Usando circuitos equivalentes é possível descrever o sistema eletrodo-eletrolito-eletrodo, Figura 2.10, e extrair informações do sinal da impedância das amostras [13, 51, 52, 57]. O modelo conhecido como brick-layer, ou grão/contorno de grão, é bastante utilizado para descrever sólidos cristalinos. Este modelo separa a corrente em dois caminhos, onde primeiro passa principalmente através da região conhecida como bulk, região mais cristalina (fase grão interno mais um contorno de grão), de menor resistência elétrica, e o segundo passa na interseção dos microcristais (fase contorno de grão) como apresentado na Figura 2.12. Na Figura 2.12a) estão representados o esquema do conjunto grão/contorno de grão.

Neste trabalho será considerado o caso em que o contorno de grão é muito mais resistivo que o grão $\rho_{cg} \gg \rho_g$. Desta forma, o circuito apresentado na Figura 2.12b) se resume apenas a contribuição do caminho (I). Conseqüentemente, o circuito equivalente utilizado será formado por dois resistores (R) em série, e cada resistor possuirá um capacitor (C) ou um elemento de constante de fase (CPE) em paralelo. Os resistores R_b e R_{cg} no circuito representam as resistências das regiões do bulk e do contorno de grão, respectivamente. De forma similar, o

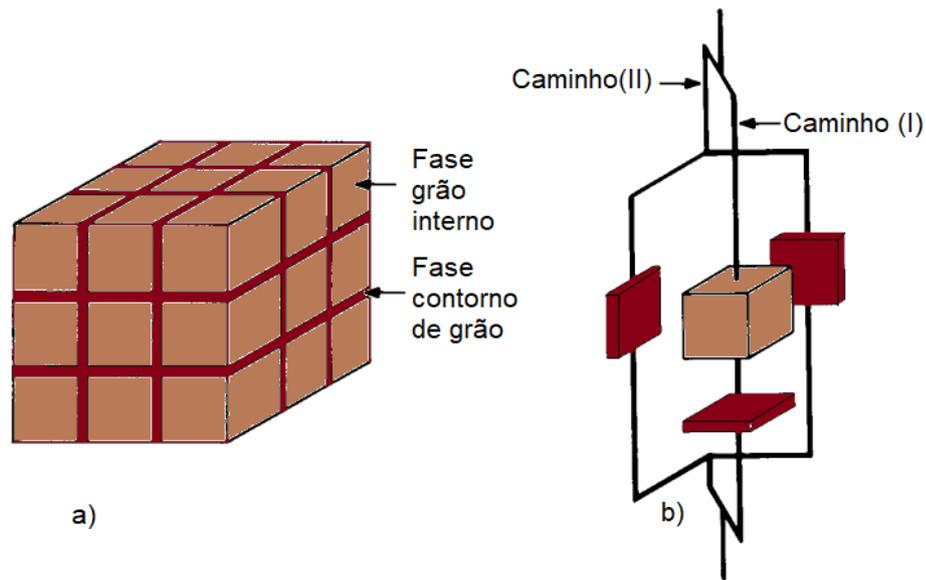


Figura 2.12: Modelo grão/contorno de grão para uma cerâmica: a) Visão geral do material disposto em um arranjo de regiões cristalinas cúbicas (grãos) separados por regiões de defeitos (contornos de grão). b) Visão dos caminhos elétricos de um único conjunto grão/contorno de grão: (I) através do grão e contorno de grão, e (II) através apenas dos contornos de grão [21].

capacitor e o elemento de constante de fase representam a resposta capacitivas dos constituintes do grão e da fronteira de grão [3, 57], como mostrado na Figura 2.13.

Através dessa determinação, a resistência do bulk, a resistência de contorno de grão calcula-se a resistência total ($R_T = R_b + R_{cg}$). A resistividade elétrica ρ do material é determinada pelo produto da resistência com o coeficiente de geometria da amostra

$$\rho = R \frac{S}{L}, \quad (2.8)$$

onde ρ é a resistividade elétrica do material, R é a resistência, S é área do disco de amostra e L é a espessura do disco [58].

O circuito usado no ajuste das curvas de impedância, Figura 2.13, é composto por dois resistores, um capacitor e um elemento de constante de fase (CPE). Os resistores são descritos pela equação $V = RI$, enquanto o capacitor é descritos pela equação $V = \frac{1}{iC\omega}I$ e o elemento de constante de fase é descrito por $V = \frac{1}{Y_0(i\omega)^n}I$. Convencionando i minúsculo para indicar números complexos.

O modelo de circuito equivalente pode ser modificado possibilitando a análise da resposta elétrica de uma quantidade ampla de materiais. Um semicírculo no diagrama Cole-Cole (Z''

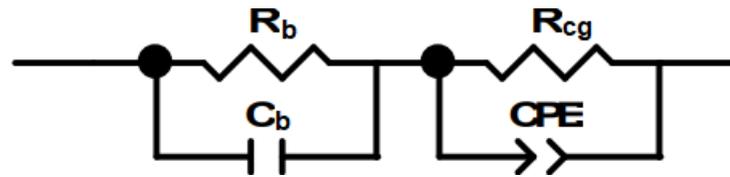


Figura 2.13: Circuito equivalente ao modelo de brick-layer no caso $\rho_{cg} \gg \rho_g$. R_b e R_{cg} são resistores, C_b é um capacitor e CPE é um elemento de constante de fase.

versus Z') do material pode, em muitos casos, ter origem em um processo de condução no material, sendo representado no modelo como um conjunto R-C ou R-CPE. Contudo, existem outros efeitos que podem gerar o comportamento semicircular na resposta do material. O efeito de carga espacial [59], onde a condutância de um material policristalino contém três regiões: o interior de grão (g), o contorno de grão (cg) e uma região seguinte ao contorno de grão, dominada por polarização espacial (pe). Cada uma das regiões pode ser descrita por um conjunto R-C, ou R-CPE. De acordo com J. Fleig [60], o efeito de carga espacial tem origem na distribuição inhomogênea de potencial resultante da diferença de caminho, dos portadores de carga, gerada devido a variações das propriedades do contorno de grão [60].

Por exemplo, em um material policristalino com 1/3 do contorno de grão isolante, enquanto o restante do contorno de grão apresenta baixa resistência ρ_{cg} , conforme a Figura 2.14, a corrente desvia dos contornos de grão isolantes resultando na diferença de caminho da corrente contínua (DC) [59, 60]. Observe a Figura 2.15a), em baixas frequências, a distribuição inhomogênea do campo produz a diferença de caminhos de condução [54, 60]. Em altas frequências, Figura 2.15 b), todos os contornos de grão se tornam dielectricamente condutivos levando a uma "abertura" capacitiva dos grãos isolantes, resultando em uma distribuição homogênea do potencial [60].

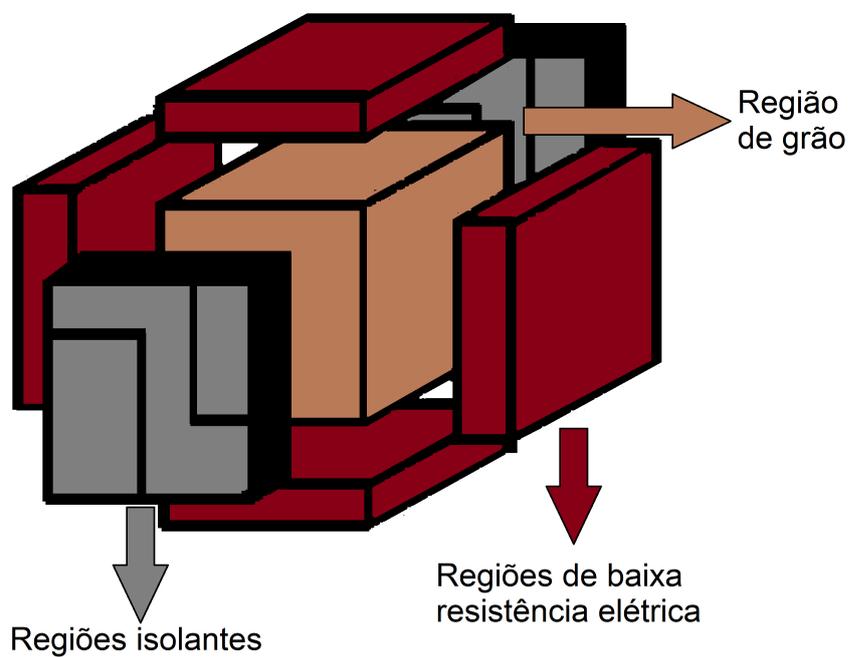


Figura 2.14: Modelo grão/contorno de grão para uma cerâmica descrita por Maier e Fleig [54, 59, 60]. A região marrom representa o grão, a região cinza representa o contorno de grão isolante e a região em vermelho representa a região do contorno de grão com baixa resistividade.

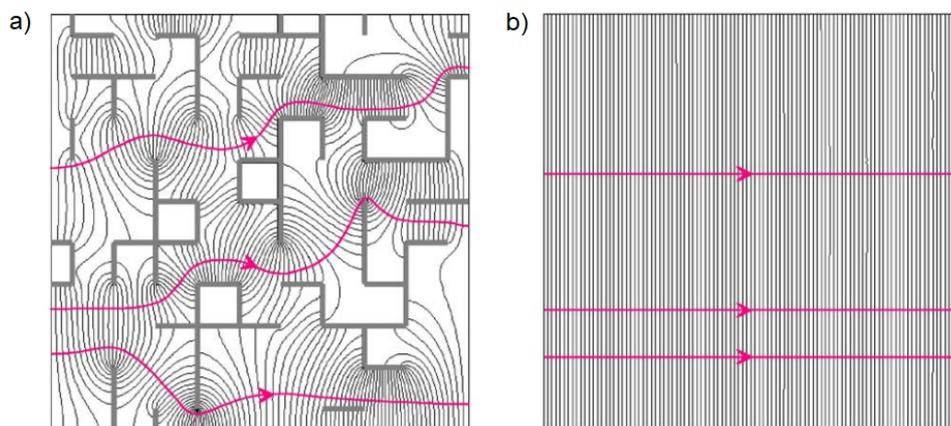


Figura 2.15: Comportamento do campo elétrico em um material com diferentes repostas de contorno de grão, descrito por Maier e Fleig [54, 59, 60], em baixa a) e alta frequência b) [60].

2.5.5 Funções relacionadas a impedância

As medidas de impedância estão relacionadas a várias grandezas e muitas vezes as propriedades elétricas medidas são melhores expressas em termos de outras grandezas. Os dados de EIC podem ser analisados em termos de quatro formalismos: i) impedância elétrica Z^* , ii), a permissividade elétrica ϵ^* , iii) a admitância Y^* , iv) e o módulo elétrico M^* [21].

Tabela 2.1: Relações entre os quatro formalismos básicos^a.

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

$\mu = i\omega C_c$, onde C_c é a capacitância de uma célula vazia [21].

A permissividade dielétrica está relacionada com a capacidade do material se polarizar sob o efeito de campo elétrico. Em geral, quando um campo elétrico é aplicado em um material semicondutor as cargas se movimentam em resposta ao campo elétrico para tentar recuperar o equilíbrio eletrostático. Esse processo de reorganização pode ser quase instantâneo ou levar anos para cessar, da mesma forma a reorganização quando em um segundo momento quando o campo é retirado. Esta característica dos material dielétricos semicondutores permite o armazenamento de energia elétrica, além de outras diversas aplicações em dispositivos eletrônicos. Esta capacidade é conhecida como polarização.

Um semicondutor com polarização parcial ou total permite o movimento de orientação dos dipolos elétricos dentro do material, sob efeito de um campo elétrico [22]. Quando um campo alternado é aplicado a um material dielétrico, a principio os dipolos não acompanham a oscilação do campo instantaneamente, ou seja, o campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, causando perdas de energia. Aplicando a relação entre a impedância e a permissividade da Tabela 2.1, tem-se:

$$\epsilon^* = \frac{1}{i\omega C_c Z^*} = \frac{1}{i\omega \epsilon_0 \frac{A}{d} Z^*}, \quad (2.9)$$

onde C_c é a capacitância de uma célula vazia, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, A é a área dos

eletrodos e d é a espessura da amostra. Separando as partes real e imaginária, tem-se as relações:

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' = -\frac{dZ''}{\omega\epsilon_0 A |Z^*|^2} - i\frac{dZ'}{\omega\epsilon_0 A |Z^*|^2}. \quad (2.10)$$

A mudança de formalismo possibilita a análise, por exemplo, do tipo de polarização através permissividade complexa ϵ^* , como mostrado na Figura 2.16.

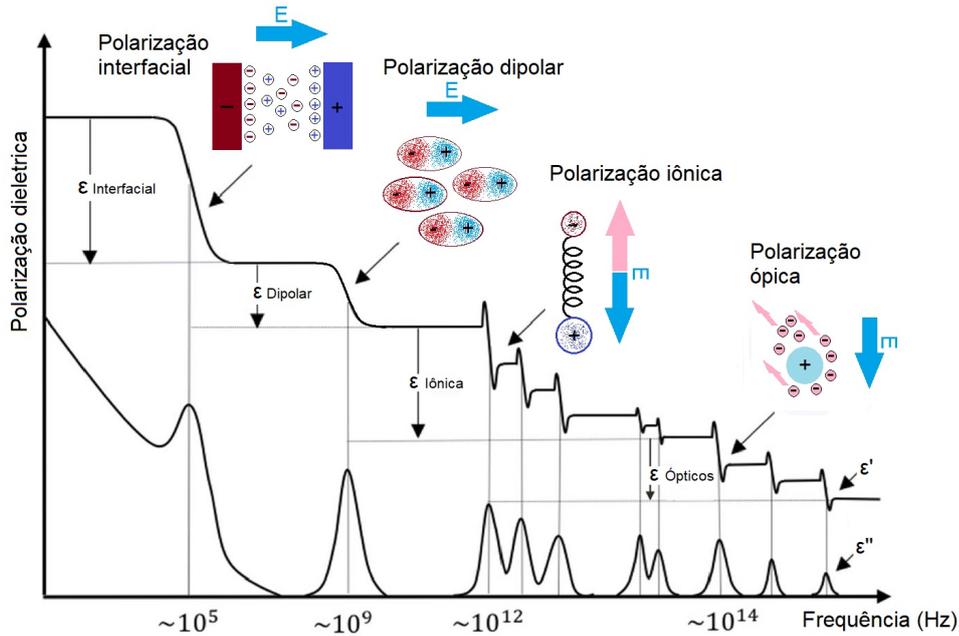


Figura 2.16: Ilustração dos tipos de mecanismos de polarização dielétrica pela frequência típica de perovskitas halogenadas. O eixo x fornece a indicação das frequências de ressonância dos diferentes mecanismos de polarização. A curva superior representa a componente real (1) e a curva inferior representa a componente imaginária (2), respectivamente. Estão representados esquematicamente os mecanismos físicos de resposta dielétrica estática nas imagens inseridas [61].

2.5.5.1 Modelo de Cole-Cole para a distribuição do tempo de relaxação

Para descrever o modelo Cole-Cole é necessário entender o modelo de Debye. Debye descreve o processo de polarização um material sob o efeito de um campo elétrico. Os constituintes do material, em estado de equilíbrio eletrostático, ao sentirem a presença do campo elétrico se deslocam a procura de um novo estado de equilíbrio. No entanto, este equilíbrio não ocorre instantaneamente em materiais dielétricos [22, 54, 62, 63]. A carga resultante devido ao atraso da resposta elétrica dos constituintes do material é conhecido como polarização. Considerando que a variação da polarização é proporcional ao seu valor total P_o [22, 23, 54, 62, 63], tem-se:

$$\frac{dP_o(t)}{dt} = \frac{P_o(t)}{\tau_o}. \quad (2.11)$$

Onde t é o tempo e τ_o é o tempo de relaxação do material. Considerando agora o campo elétrico alternado são obtidas as equações:

$$\begin{aligned}\varepsilon^* &= \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D} \\ \varepsilon' &= \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\omega\tau_D)^2} \\ \varepsilon'' &= \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2}\end{aligned}\tag{2.12}$$

Onde ε_∞ é a permissividade no infinito $\omega \rightarrow \infty$, ω é a frequência do campo elétrico alternado e τ_D é que os componentes internos do material, ou portadores de carga, levam para entrar em equilíbrio com o campo aplicado. As equações (2.12) são conhecidas como equações de Debye da dispersão dielétrica [22, 23, 54, 62, 63]. O modelo de Debye considera que o material dielétrico apresenta apenas um tempo de relaxação τ_D . Para contornar este problema Cole-Cole propuseram a distribuição do tempo de relaxação com a adição da potencia $1 - \alpha$ a equação de Debye [13, 22, 23, 54, 62, 63], desta forma tem-se:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (iX)^{(1-\alpha)}}\tag{2.13}$$

Onde $X = \omega\tau_{CC}$, τ_{CC} é o tempo de relaxação de Cole-Cole, a lei de potencia $1 - \alpha$, para $0 \leq \alpha \leq 1$, denota a dispersão do tempo de relaxação na amostra. Se $\alpha = 0$, o modelo decai no modelo de Debye. $\alpha > 0$ indica que as características do material distribuem o tempo de relaxação ao longo da frequência estudada [13, 22, 23, 54, 62, 63]. O que é visualmente observado por um achatamento no semicírculo dielétrico na representação da resposta dielétrica, gráfica de Cole-Cole ε' versus ε'' [13, 22, 23, 54, 62, 63].

As componentes real e imaginaria da resposta do modelo de Cole-Cole são:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon(1 + X^{1-\alpha}\cos((1-\alpha)\pi/2))}{1 + 2X^{1-\alpha}\cos((1-\alpha)\pi/2) + X^{2(1-\alpha)}} \\ \varepsilon'' &= \frac{\Delta\varepsilon(1 + X^\alpha\sen((1-\alpha)\pi/2))}{1 + 2X^{1-\alpha}\cos((1-\alpha)\pi/2) + X^{2(1-\alpha)}}\end{aligned}\tag{2.14}$$

Onde $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ é a intensidade de relaxação dielétrica, ε_s é a constante dielétrica estática ($\omega \rightarrow 0$), ε_∞ é constante dielétrica ($\omega \rightarrow \infty$), $X = \omega\tau_\varepsilon$, ω é a frequência e τ_{CC} é o tempo de relaxação de Cole-Cole.

Outra medida importante da dissipação de energia no material é a tangente de perdas, também conhecida como tangente de perdas dielétricas. A tangente de perdas é descrita pela equação:

$$\text{Tan}(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{Z''}{Z'} \quad (2.15)$$

Onde ε' , ε'' , Z' e Z'' possuem o mesmo significado da equação (2.10). A tangente de perdas representa a dissipação de energia devido, em grande parte, a processos de deslocamento de carga não-Ôhmicos como a migração de íons (hopping), polarons, entre outros portadores de carga [10, 13, 22, 64]. Substituindo (2.12) em (2.15), tem-se:

$$\text{Tan}(\delta) = \frac{r-1}{r+X^2}X \quad (2.16)$$

Onde r é a razão de relaxação ($\varepsilon_s/\varepsilon_\infty$) e X é $\omega\tau_{\text{Tand}}$ [13, 55, 65, 66]. A equação (2.16) é a tangente de perdas proposta por Debye [13, 22, 65–67]. As equações de Debye são conhecidas como polarização dinâmica com apenas um tempo de relaxação. As equações não levam em conta as interações entre partículas, condição, em geral, satisfeita apenas por soluções diluídas [13, 22, 54].

Para medir o desempenho do deslocamento dos portadores de carga elétrica no material é conveniente utilizar o formalismo da condutividade. Em um material semicondutor a condutividade complexa σ^* , ou condutividade AC, é uma medida da movimentação dos portadores de carga em relação ao campo elétrico alternado [13, 22, 23, 54, 62, 63]. A componente real (σ') desta representação expressa a condutividade na mesma fase angular que o campo elétrico alternado. Em outras palavras, a corrente de portadores de carga capaz de acompanhar a variação do campo elétrico. Enquanto a parte imaginária representa a condutividade fora de fase, quando os portadores de carga que não acompanham a alternância do campo [13, 22, 23, 54, 62, 63]. A visualização da condutividade complexa e das componentes real e imaginária das medidas é alcançada através das equações:

$$\begin{aligned}\sigma^* &= \sigma' + i\sigma'' = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^* \\ \sigma' &= \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \\ \sigma'' &= \omega\varepsilon_0\varepsilon'\end{aligned}\tag{2.17}$$

Roy et al [68] propôs um modelo para a polarização de eletrodo onde cations e anions, em um eletrólito polimérico salinizado, carregam a mesma quantidade de carga. Sob influencia de uma voltagem AC, as cargas do eletrólito ficam confinadas entre as barreiras dos eletrodos, em um capacitor placas paralelas. Em outras palavras a condutividade, do conjunto eletrodo-eletrólito-eletrodo, dependente da frequência é associada ao acúmulo de cargas interfacial entre eletrodo e eletrólito. Este efeito é conhecido como efeito de capacitivo de duas camadas (C_{dl}). O circuito mostrado na Figura 2.17 esquematiza o fenômeno.

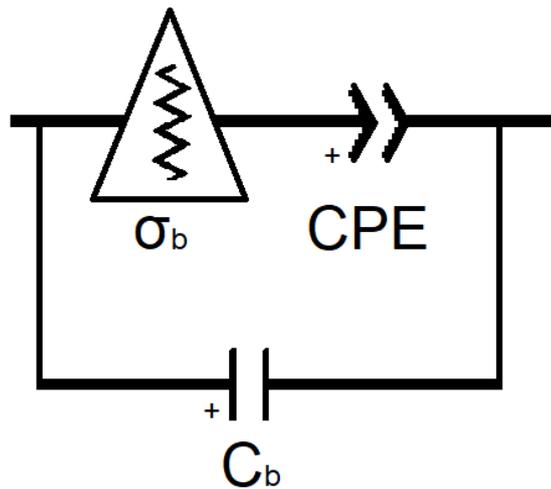


Figura 2.17: Ilustração esquemática de circuito equivalente para descrever a polarização do eletrodo com condução e capacitância de camada dupla dependente de frequência.

Onde ρ_b significa a condutividade do bulk (conjunto grão/contorno de grão), C_b é a capacitância do bulk e o CPE presente no circuito descreve a capacitância de dupla camada que é dependente da frequência, pois os dados experimentais apresentam comportamento dependente da frequência. Isto é considerado ao se assumir que as interfaces eletrodo eletrólito possuem aspereza e poros, em substituição a simplificação de interfaces perfeitamente planas [66, 68]. Desta forma, a partir do circuito Figura 2.17, a condutividade efetiva σ_{eff} é dada por:

$$\sigma_{eff} = \left(\frac{1}{\sigma_b} + Z_{CPE} \right)^{-1} + i\omega C_b\tag{2.18}$$

Aqui a condutividade do bulk $\sigma_b = (d/A)(1/R_b)$ representa a condutividade em frequências muito maiores que aquelas onde a polarização interfacial domina, a $C_{dl} = A\epsilon_0\epsilon_s/2L$ capacitância dupla camada independente da frequência e a $C_b = A\epsilon_0\epsilon_s/2d$ é a capacitância de bulk. R_b é a resistência do bulk A é a área das placas dos eletrodos, e L e d são a espessura da amostra e o comprimento de Debye, respectivamente.

O modelo de Roy et al. [68] caracteriza o sinal da condutividade real σ' e imaginária σ'' através das equações:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_b^2 C_{dl} \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + \sigma_b (C_{dl} \omega^\alpha)^2}{\sigma_b^2 + 2\sigma_b C_{dl} \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (C_{dl} \omega^\alpha)^2} \quad (2.19)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{\sigma_b^2 C_{dl} \omega^\alpha \sin(\alpha\pi/2)}{\sigma_b^2 + 2\sigma_b C_{dl} \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (C_{dl} \omega^\alpha)^2} + \omega C_b$$

Onde σ_b é a condutividade do bulk, C_{dl} é a capacitância de dupla camada independente da frequência, C_b é a capacitância do bulk, α é um expoente menor que um ($\alpha > 1$) relacionado ao elemento de constante de fase e ω é a frequência angular. Para abranger fenômenos em um intervalo maior de frequências a frequência de bulk é substituída pela lei de potencia de Jonscher [66, 68, 69]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_b \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h} \right)^n \right], \quad (2.20)$$

a equação 2.19 para parte real se torna:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\left(\sigma_b \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h} \right)^n \right] \right)^2 C_{dl} \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + \left(\sigma_b \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h} \right)^n \right] \right) (C_{dl} \omega^\alpha)^2}{\left(\sigma_b \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h} \right)^n \right] \right)^2 + 2 \left(\sigma_b \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h} \right)^n \right] \right) C_{dl} \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (C_{dl} \omega^\alpha)^2}. \quad (2.21)$$

Onde ω_h é a frequência correspondente ao início do processo de hopping, conhecida como frequência de hopping, e n representa um parâmetro de potencia com valores entre 0 e 1 ($0 \leq n \leq 1$) [68–70]. Através do arcabouço teórico introduzido neste capítulo o presente trabalho se propõe investigar a resposta elétrica dos compósitos de titanato de sódio/POMA e POMA/titanato de sódio, sem e com variação da temperatura. No próximo capítulo serão abordados os objetivos do presente trabalho para melhor direcionar a discussão dos resultados.

OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral a caracterização elétrica dos compósitos de matriz cerâmica do titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{POMA}$), contendo as concentrações de 1%, 10%, 15%, 35% e 50% de poli(o-metoxianilina) (POMA), e a caracterização elétrica dos compósitos de matriz polimérica da poli(o-metoxianilina) ($\text{POMA}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) nas concentrações de 10%, 15% e 35% de titanato de sódio. Isso visa a melhor compreensão da influência das estruturas cerâmica e polimérica nos processos de condução elétrica dos compósitos. Além disso, o estudo analisa os efeitos da temperatura sobre as características elétricas desses materiais, a fim de melhorar o entendimento da influência térmica nesse processo de condução elétrica e verificar a estabilidade térmica desse processo. Essas condições são determinantes para possíveis aplicações em componentes eletrônicos, como eletrolito para baterias de estado sólido.

3.1 Objetivos específicos

- Sintetizar os compósitos de matriz de Titanato de sódio com adição da Poli(o-metoxianilina) (TS/POMA) e os compósitos de matriz de Poli(o-metoxianilina) com adição do Titanato de POMA/TS;
- Caracterizar os compósitos TS/POMA por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de transformada de Fourier no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar a estrutura e morfologia dos compósitos;
- Caracterizar os compósitos POMA/TS por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de transformada de Fourier no infravermelho (FTIR), por espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-VIS), Termogravimetria (TGA) e Escaneamento de colorimetria diferencial (DSC) para determinar a estrutura e a estabilidade térmica dos compósitos;

3.1 Objetivos específicos

- Caracterizar os compósitos TS/POMA e POMA/TS por espectroscopia de impedância complexa, nos formalismos de permissividade dielétrica e condutividade AC, além da tangente de perdas. Utilizando modelos para observar parâmetros (resistividade elétrica, condutividade elétrica, tempo de relaxação, distribuição do tempo de relaxação, etc.) que avaliem a sua aplicabilidade no setor de conversão e armazenamento de energia a temperatura ambiente;
- Analisar os efeitos da temperatura sobre as características elétricas dos compósitos TS/POMA e POMA/TS, observando parâmetros (Resistividade elétrica total, energia de ativação e tempo de relaxação) relevantes para aplicações no setor de conversão e armazenamento de energia.

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação dos compósitos de titanato de sódio/POMA

A síntese, caracterização estrutural e análise das propriedades elétricas a temperatura ambiente das amostras do compósito cerâmico-polímero (CCP) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{POMA}$ foram preparadas pelo grupo de pesquisa LP_MAT da Universidade Federal do Amazonas em conjunto com outras instituições. A síntese do material ocorreu via método de sonoquímica, amplamente discutido nos artigos [5, 6, 9, 20], também do grupo de pesquisa LP_MAT e colaboradores.

A preparação dos compósitos cerâmico-polímero $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{POMA}$ se inicia com síntese dos precursores $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e POMA separadamente.

4.1.1 Síntese do titanato de sódio

A síntese do titanato bifásico (TS) de sódio foi realizada de acordo com o método descrito por Da Silva et al. [20]. A síntese do titanato de sódio é descrita no fluxograma da Figura 4.1. As amostras de titanato de sódio foram produzidas por irradiação ultrassônica (487,5 Watts) em um ciclo de 15 min, utilizando um sonicador Sonics Vibra-Cell VCX 750. A síntese foi realizada a partir de uma solução contendo isopropóxido de titânio [$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, Sigma-Aldrich, 97%], diluído em álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, Synth, 99,5%), e uma solução de hidróxido de sódio 1 mol.L^{-1} (NaOH , Synth, 98%), dissolvido em água deionizada. A solução obtida após a sonicação foi seca em estufa a 383 K por 12 h. Não foi realizado nenhum tratamento térmico adicional devido à pureza dos reagentes.

4.1.2 Síntese da poli(o-metoxianilina)

A síntese da poli(o-metoxianilina) (POMA) foi realizada de acordo com o método descrito por Biondo et al. [16]. A síntese da POMA é descrita no fluxograma da Figura 4.2. A

4.1 Preparação dos compósitos de titanato de sódio/POMA

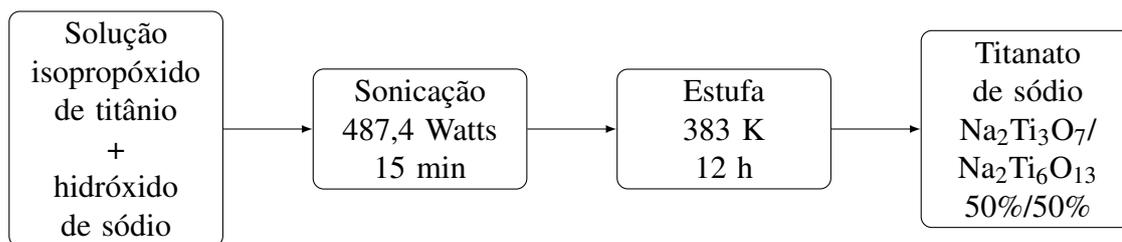


Figura 4.1: Fluxograma dos passos do método de síntese do titanato de sódio.

POMA foi preparada utilizando um método de polimerização química convencional. O substrato o-anisidina ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, Sigma-Aldrich, 99%) recebeu o agente oxidante persulfato de amônia - APS ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Sigma-Aldrich, 98%), dissolvido em 300 mL de ácido clorídrico 2 mol.L^{-1} (HCl, Synth, 37%), por gotejamento. Em seguida, a solução foi agitada constantemente durante o processo. A solução final foi mantida sob agitação por 3 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, foi realizada a filtração a vácuo com água destilada, e o material sólido foi seco em um dessecador até atingir peso constante.

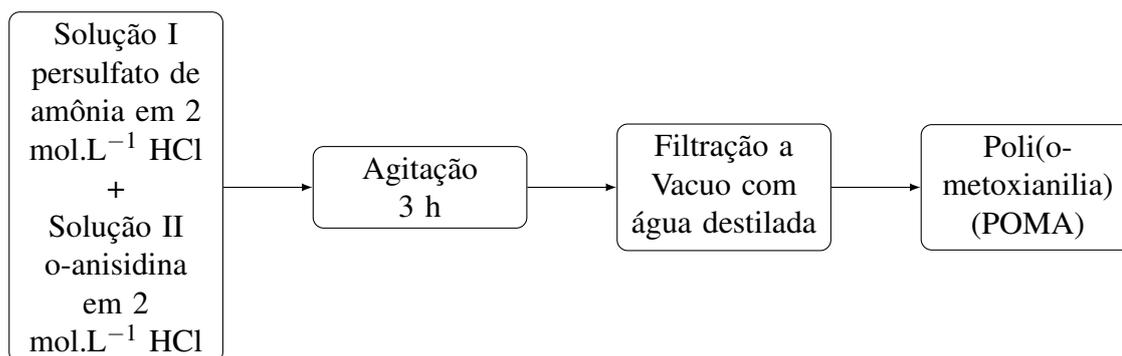


Figura 4.2: Fluxograma dos passos do método de síntese da POMA.

4.1.3 Preparação dos compósitos TS/POMA

Os compósitos TS/POMA foram preparados em concentrações de massa da POMA de 0% (TS), 1% (CCP1), 10% (CCP2), 15% (CCP3), 35% (CCP4) e 50% (CCP5), respectivamente. Um passo a passo do preparo dos compósitos é descrita no fluxograma da Figura 4.3A massa polimérica de cada composição foi adicionada em 10 mL de água destilada para homogeneização em banho ultrassônico por 10 min. Em seguida, quantidades variáveis de titanato de sódio em pó foram adicionadas às suspensões de POMA e a amostra foi mantida em banho ultrassônico por 10 min, seguida de secagem em estufa a 318 K. Como método o descrito por Da Silva et al [20].

Os resultados do trabalho de síntese, caracterização estrutural e análise das propriedades

4.1 Preparação dos compósitos de titanato de sódio/POMA

elétricas em temperatura ambiente foram discutidos e publicados por Da Silva et al. [20] no periódico *Journal of Alloys and Compounds*. Na publicação, a caracterização estrutural do material foi realizada por meio das análises de DRX, Raman, FTIR e SEM.

Neste trabalho, serão apresentadas a caracterização estrutural dos compósitos [20]. Foram realizadas medições termogravimétricas (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC). Além disso, foram realizadas análises adicionais do comportamento elétrico, considerando agora o efeito da variação térmica. As medidas resultaram no artigo "Temperature dependence of the electrical properties of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ composites", que é um resultado direto deste trabalho.

4.1.4 Preparação dos compósitos da POMA/TS

Os compósitos, objetos de estudo inéditos deste trabalho, foram produzidos por meio da adição de titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ à matriz polimérica da poli(o-metoxianilina). Esses compósitos polimérico-cerâmicos (CPC) apresentaram a combinação das propriedades dos materiais precursores, como a estabilidade térmica do titanato de sódio e a densidade de portadores de carga da POMA.

A síntese dos novos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ foi realizada de acordo com a metodologia apresentada anteriormente e descrita por Da Silva et al. [20]. A matriz polimérica POMA foi preparada pelo método de polimerização convencional descrito por Biondo et al. [16]. A matriz polimérica foi submetida a um banho ultrassônico em 10 mL de água destilada por 10 min para homogeneização. Em seguida, foram adicionadas quantidades variáveis de titanato de sódio em pó, correspondentes às concentrações de 0% (POMA), 10% (CPC1), 15% (CPC2) e 35% (CPC3), às suspensões de POMA, e a amostra foi mantida em banho ultrassônico por 10 min, seguida de secagem em estufa a 318 K.

A caracterização estrutural deste novo compósito foi realizada por meio das análises de DRX, Raman, FTIR, UV-VIS, TGA e DSC. Além da caracterização estrutural, também será abordada a caracterização elétrica dos novos compósitos, tanto na condição sem variação térmica quanto com variação térmica, apresentando resultados inéditos neste trabalho.

As técnicas, instrumentos e parâmetros aplicados para a obtenção das medidas serão descritos a seguir e serão os mesmos para todas as amostras, a menos que seja especificado o contrário. As amostras foram submetidas aos seguintes métodos de caracterização estrutural:

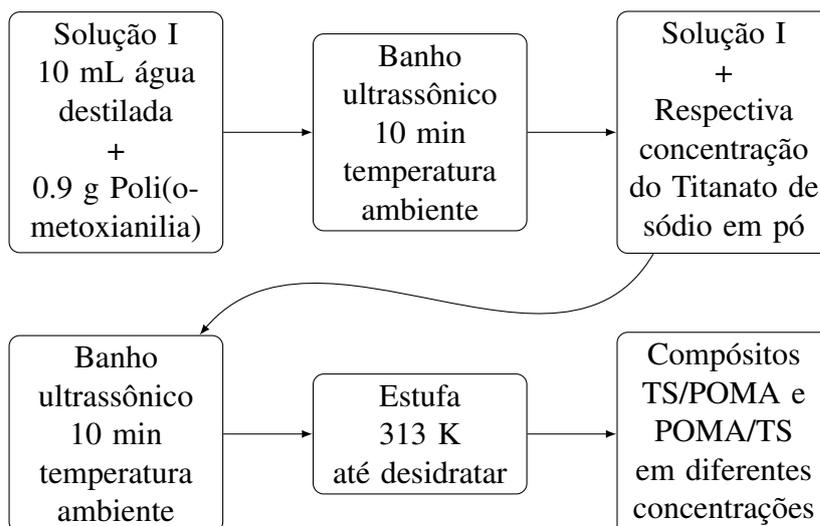


Figura 4.3: Fluxograma dos passos da preparação dos compósitos.

difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, ultravioleta-visível, termogravimetria e calorimetria de varredura diferencial. Para a caracterização elétrica, foi utilizado o método de espectroscopia de impedância complexa.

4.2 Difração de raios X

Os padrões de XRD foram obtidos em um difratômetro de pó Panalytical Empyrean, com radiação monocromática de cobre ($K_{\alpha 1} = 1,540560 \text{ \AA}$ e $K_{\alpha 2} = 1,544390 \text{ \AA}$), com razão $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1} = 0.5000$, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e faixa de difração de variação angular 2θ de 5° a 70° com passo de $0,02^\circ$. O refinamento Rietveld dos padrões XRD foi realizado utilizando o programa FullProf [71].

4.3 Espectroscopia Raman

As medidas de Raman foram realizadas em um intervalo de 200 nm a 1064 nm em um espectrômetro Via Qontor Renishaw usando lentes ligadas diretamente a um microscópio vertical com um comprimento focal de 250 mm. Um laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm foi utilizado. As medições foram realizadas entre 100 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

4.4 Espectroscopia de FTIR

Para análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), as amostras em pó foram dispersas em pastilhas de KBr produzidas por prensagem hidráulica e as medidas foram obtidas utilizando um equipamento Shimadzu modelo IR Prestige-21 na região entre 800 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} no modo de transmissão.

4.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para obter imagens do pó das amostras dos compósitos do titanato de sódio e dos CCPs de 1 à 5, apenas. Para realizar as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizado um microscópio eletrônico Tescan modelo Vega 3, operando a uma tensão de 15 kV. As amostras em pó foram espalhadas em uma fita de carbono, seguida de uma camada fina de ouro, para que as imagens de MEV pudessem ser obtidas.

4.6 Espectroscopia de UV-VIS

Os espectros de absorção ultravioleta-visível (UV-VIS) foram realizados apenas nas amostras de POMA e CPCs de sódio utilizando um espectrofotômetro Global modelo UV-5100 em uma faixa de 190 nm a 1000 nm.

4.7 Termogravimetria e calorimetria de varredura diferencial

Nos compósitos de Titanato de sódio/POMA de 1% à 50% as medições termogravimétricas (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC) foram realizadas usando um instrumento STA-7300 Hitachi da temperatura ambiente a 1173 K com uma taxa de aquecimento de 10 K/min sob um fluxo de gás nitrogênio N_2 de 100 mL/min. Nas amostras dos compósitos de POMA titanato de sódio as medições termogravimétricas (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC) ocorreram em um instrumento Shimadzu 60 sob um fluxo de gás N_2 30 mL/min da temperatura ambiente a 1173 K.

4.8 Espectroscopia de impedância complexa

Para caracterização elétrica amostras de cerâmica foram transformadas em pastilhas na forma de discos com 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram preparadas em prensa hidráulica sob pressão de 2 toneladas por 5 min. Um Solartron 1260 Impedance Analyzer acoplado com uma superfície dielétrica 1296A foi usado para coletar os dados de impedância no espectro de frequência de 20-10⁶ Hz em uma voltagem alternada de 500 mV. As medidas com temperatura foram realizadas de 298 K para 373 K (com intervalo de 5 K) em um forno acoplado ao Solartron.

Os ajustes de circuito equivalente foram realizados utilizando o software Zview [72]. O erro dos ajustes, apresentados nos gráficos e tabelas, obtidos através dos modelos do método de circuito equivalente, é menor que 5%. A dispersão devido à mudança entre os formalismos é menor do que a amplitude do raio dos dados apresentados nas figuras do capítulo de Resultados e discussões. Para aplicação dos modelos propostos, foi utilizado o software Origin Pro 2016 [73]. Para validar os ajustes de curva obtidos pelos modelos propostos, foram estabelecidos os critérios de discordância, o χ -Quadrado, menor que 10⁻⁶, e o R-quadrado (ou coeficiente de correlação), maior que 0,995, como parâmetros mínimos de significância.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estudo da estrutura do compósito

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{POMA}$

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos através das técnicas de caracterização aplicadas nos materiais compósitos TS/POMA e POMA/TS. A partir desses resultados, será discutida a influência das proporções dos precursores poli(o-metoxianilina) e titanato de sódio nas propriedades estruturais e elétricas de cada material compósito. Também será discutida a influência da temperatura nas propriedades elétricas dos compósitos.

5.1.1 Análise de DRX

A Figura 5.1 mostra o padrão de difração de raio-x da cerâmica bifásica de titanato de sódio [20]. Na figura, são observados o padrão de difração (linha preta), o refinamento de Rietveld (linha verde) e o resíduo (linha vermelha). O padrão dos planos cristalográficos dos titanatos de sódio são representados logo abaixo em turquesa ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) e em malva ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).

A amostra do TS com tratamento térmico apresenta composição mista das estruturas $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Os valores obtidos por meio do refinamento de Rietveld estão dispostos na Tabela 5.1. O método Rietveld foi aplicado na amostra TS sem POMA apenas, pois o tratamento térmico modificaria as propriedades do polímero presente nos compósitos. Foi observado aproximadamente 50% de ambas as estruturas de titanato de sódio na amostra do TS. Como comentado anteriormente, os difratogramas dos compósitos cerâmicos-poliméricos (CCP) foram obtidos sem tratamento térmico. Na Figura 5.2, os CCP apresentaram picos estreitos e definidos que podem ser associados majoritariamente às fases dos TS [10, 20, 74]. Na comparação entre os perfis do composto TS, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, e os compósitos CCP1, CCP2, CCP3, CCP4 e CCP5, com concentrações 1%, 10%, 15%, 35% e 50% da POMA, respectivamente, destacam-se: os picos em $10,5^\circ$ e $15,8^\circ$ relacionados à fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Figura 5.1: Padrão de difração do titanato de sódio bifásico após tratamento térmico.

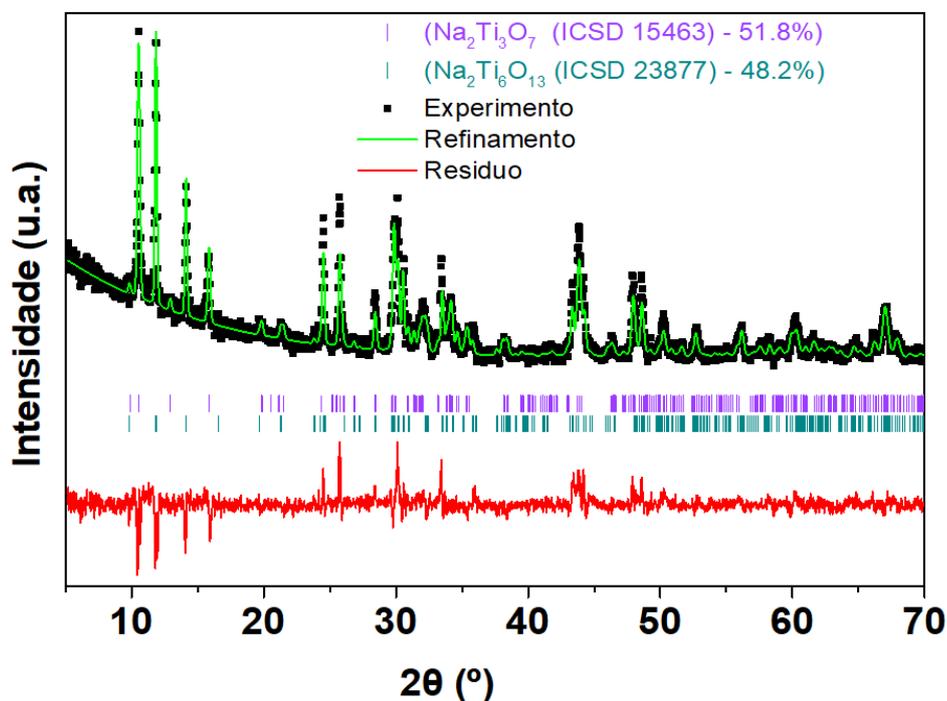
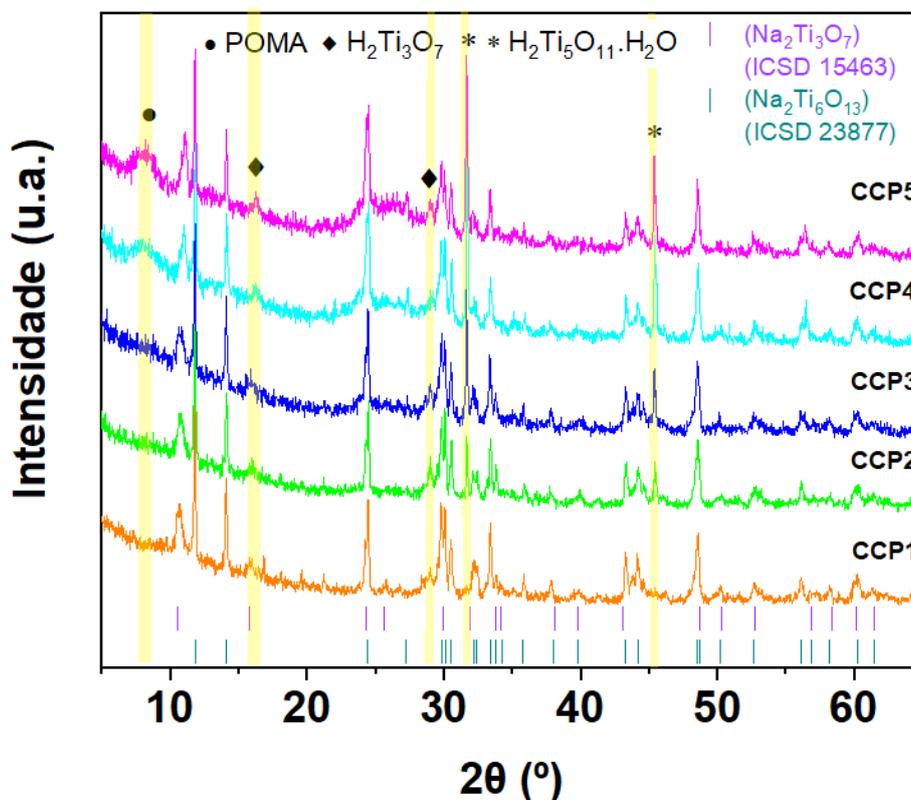


Tabela 5.1: Parâmetros do refinamento de Rietveld.

Parâmetros Refinados	23877-ICSD $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Refinado	15463-ICSD $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Refinado
a (Å)	15,131	15,144	8,571	8,578
b (Å)	3,745	3,744	3,804	3,793
c (Å)	9,159	9,150	9,135	9,130
α (*)	90,00	90,00	90,00	90,00
β (*)	99,30	99,30	101,57	101,57
γ (*)	90,00	90,00	90,00	90,00
Volume da célula V (Å ³)	512,18	512.10	291,79	291.06
Fração de massa (%)	-	48,2	-	51,8
Fatores de qualidade				
R_{wp} (%)	-	38,5	-	38,5
R_p (%)	-	44,6	-	44,6
R_{Exp} (%)	-	27,7	-	27,7
χ^2	-	1,99	-	1,99
R_{Bragg} (%)	-	18,2	-	15,4

Figura 5.2: Padrão de difração do compósito contendo 1% (linha laranja), 10% (linha verde), 15% (linha Azul), 35% (linha ciano) e 50% (linha roxa) da POMA [20].



Os picos $10,5^\circ$ e $15,8^\circ$ apresentam redução na intensidade e deslocamento para ângulos 2θ maiores com o aumento da concentração de POMA nos compósitos. Esta mudança estaria relacionada à substituição de íons de sódio (Na^+) por íons de hidrogênio (H^+) na estrutura do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [75]. Esses íons advêm da suspensão das amostras em água e/ou do ácido clorídrico residual provindo do contato com a POMA. Os picos $25,7^\circ$, $43,82^\circ$ e $47,8^\circ$ relacionados à fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ não foram observados nos compósitos. Segundo Papp et al. [76], a estrutura lamelar da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ susceptível a tratamento ácido em relação a estrutura tunelar da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, que retém os íons de Na^+ em condições similares. Por outro lado, o pico em $11,8^\circ$, associado à distância entre camadas e ao plano (2 0 0) da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, não apresentou mudanças apreciáveis em relação ao precursor TS.

Picos associados à POMA são observados apenas nas amostras CCP4 e CCP5, contendo 35% e 50% de POMA. Apenas dois picos relacionados à POMA são observados nos difratogramas, e ambos apresentam largura estendida. O primeiro pico, em torno de 8° , está relacionado com o alinhamento das cadeias poliméricas carregadas com íons hidroxilas OH^- ou íons de cloro Cl^- . Geralmente, óxidos titânio quando desidratados contêm elementos de água como

H_2O , OH^- ou H_3O^+ em sua estrutura [75, 77]. O segundo pico, que se estende na faixa de 20° a 30° , pode ser atribuído a reflexões entre os anéis benzênicos [20].

Nos compósitos, fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ apresentou um deslocamento sutil do pico em $15,8^\circ$ para maiores ângulos. Em especial, nas concentrações de 35% e 50%, o pico em $15,8^\circ$, atribuído ao plano (1 0 1) da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, passou a ser atribuído à estrutura $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (JCPDS card N°00-047-0561) [20, 75]. O surgimento de picos nas posições $37,7^\circ$ e $45,4^\circ$, em concentrações de POMA acima de 1%, sugere a presença de estruturas de pentatitanatos $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS card N°00-044-0131) [20, 78]. As estruturas $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ observadas nos compósitos também podem ser atribuídas à influência da introdução da POMA na matriz cerâmica de TS.

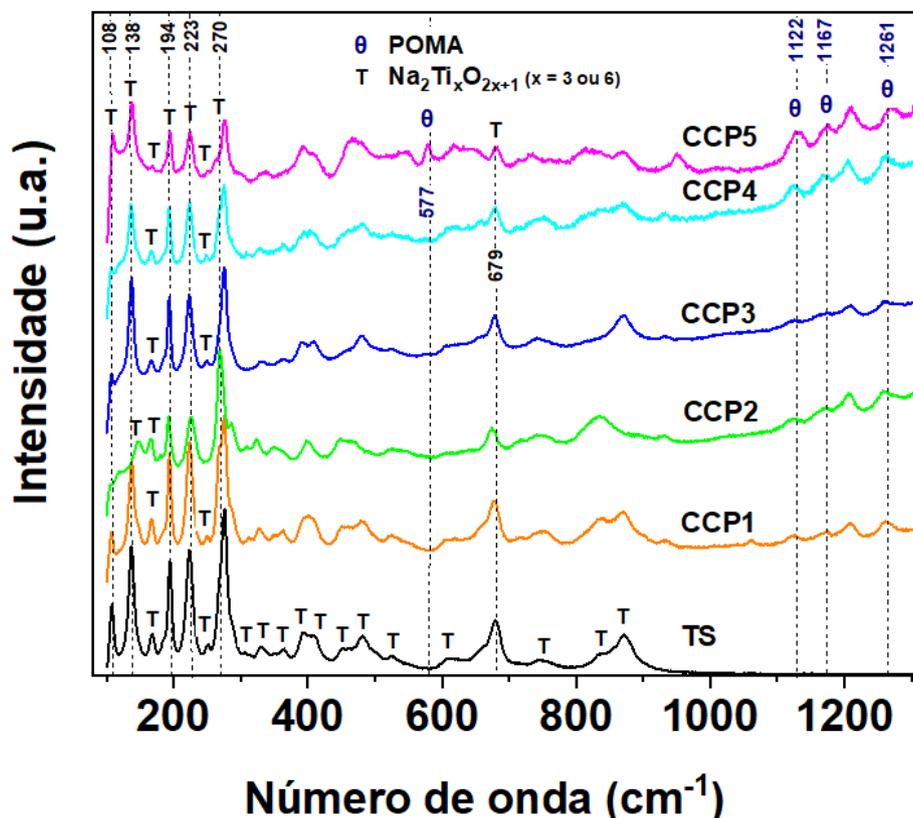
As estruturas $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ são dois tipos diferentes de compostos à base de óxido de titânio. $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ é uma estrutura bidimensional em camadas de óxido de titânio com baixa cristalinidade, enquanto $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ é uma rede tridimensional de óxido de titânio [79, 80]. A propriedade hidrofílica dessas estruturas dificulta o controle do teor de água no material. Ambas as fases têm sido utilizadas como ânodos para baterias devido à sua característica de serem amigáveis ao meio ambiente e possuírem um custo relativamente baixo [78, 81, 82].

5.1.2 Análise Raman

As curvas de intensidade Raman do TS (0%) e CCPs (1%, 10%, 15%, 35% e 50%) são apresentadas na Figura 5.3. A amostra do TS apresentou mistura das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ em concordância com o observado no DRX. Foram obtidas bandas bem definidas e com maior intensidade abaixo de 300 cm^{-1} , indicando cristalinidade no material e relacionadas principalmente às fases cerâmicas [20, 33, 83–87]. Nessa faixa, os picos em 139 cm^{-1} , 223 cm^{-1} , 275 cm^{-1} e 290 cm^{-1} observados no espectro Raman da amostra do TS (0%) correspondem a vibrações de diferentes tipos de ligações O-Ti-O, presentes nas fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Os picos em 308 cm^{-1} e 451 cm^{-1} , característicos da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, estão associados ao estiramento das ligações Na-O-Ti e às ligações O-Ti-O tipo tesoura, respectivamente [20, 33, 35, 82, 87]. Enquanto os modos de vibração em 331 cm^{-1} , 362 cm^{-1} , 393 cm^{-1} , 482 cm^{-1} , 610 cm^{-1} e 871 cm^{-1} estão associados à fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [86, 87]. Em especial, a em banda 871 cm^{-1} advém das vibrações de ligações Ti-O curtas da estrutura tunelar.

Ao se acrescentar a POMA à matriz cerâmica de TS, surgem bandas e fluorescência a par-

Figura 5.3: Espectro Raman do titanato de sódio bifásico (linha preta) e compósitos CCP1 contendo 1% (linha laranja), CCP2 contendo 10% (linha verde), CCP3 contendo 15% (linha azul), CCP4 contendo 35% (linha ciano) e CCP5 contendo 50% (linha roxa) da POMA.

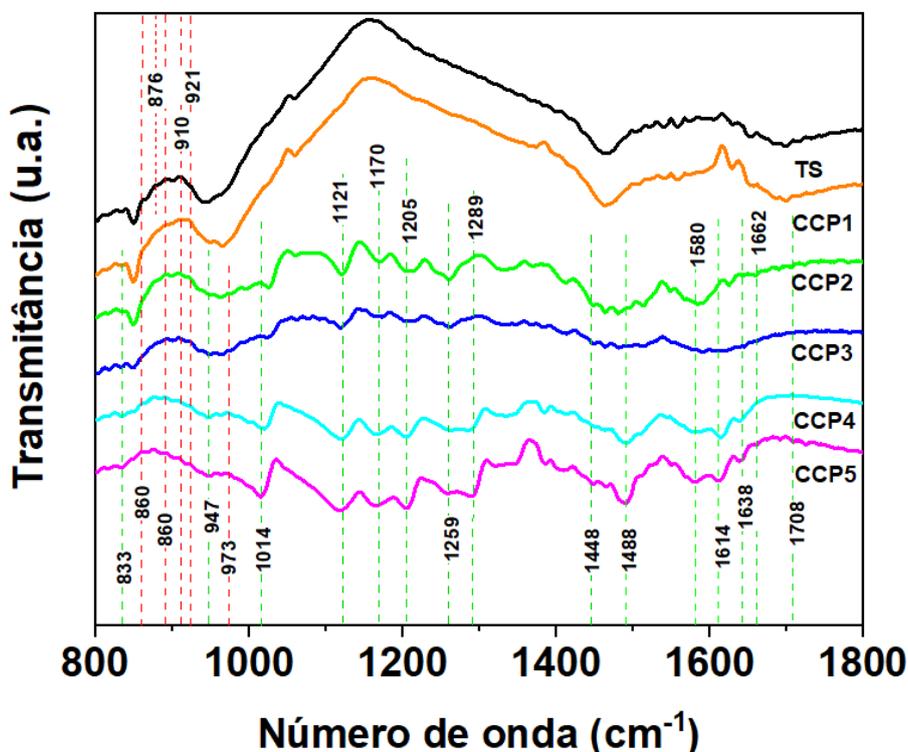


tir de 1000 cm^{-1} . A aparição das bandas em 1122 cm^{-1} , atribuída à deformação de ligações C-H; 1170 cm^{-1} , relacionada à deformação das ligações C-H de anéis quínoídes; e 1261 cm^{-1} , proveniente do estiramento de ligações C-N, é atribuída à POMA [20, 88]. O aumento da concentração de POMA no compósito provoca a redução da intensidade dos picos em 108 cm^{-1} e 194 cm^{-1} [20]. A concentração de 10% apresenta mudanças distintas: a perda do modo em 138 cm^{-1} ; o surgimento do modo em 147 cm^{-1} encontrado na estrutura $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [79, 82, 89], relacionado à fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; e o sutil deslocamento do pico em 270 cm^{-1} para ângulos menores. A banda em 577 cm^{-1} , característica da POMA, é observada apenas no compósito contendo 50% de polímero [20, 82, 90]. Todas as amostras do compósito apresentaram a banda em 679 cm^{-1} relacionada à matriz cerâmica de TS.

5.1.3 Análise FTIR

O espectro infravermelho do titanato de sódio (TS) e dos compósitos CCP1, CCP2, CCP3, CCP4 e CCP5, contendo 1%, 10%, 15%, 35% e 50% de concentração de POMA, é apresentado na Figura 5.4. As amostras do TS (0%) e CCP1 apresentam espectros de absorção similares. As

Figura 5.4: Espectro FTIR do titanato de sódio bifásico (linha preta) e compostos contendo 1% (linha laranja), 10% (linha verde), 15% (linha azul), 35% (linha ciano) e 50% (linha roxa) da POMA.



bandas da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ estão em 876 cm^{-1} , relacionadas às vibrações das ligações Na-O; 860 cm^{-1} e 921 cm^{-1} , ambas podem ser atribuídas ao estiramento das ligações O-Ti-O [5,20,33,82]. As bandas 891 cm^{-1} e 921 cm^{-1} podem ser associadas a vibrações das ligações Ti-O de átomos de oxigênio menos coordenados, interagindo diretamente com íons de sódio Na^+ [20,39,80]. As amostras contendo 10%, 15%, 35% e 50% de POMA apresentam o perfil próximo ao reportado na literatura para POMA. Isso se deve provavelmente ao maior grau de liberdade das ligações na estrutura polimérica. A presença da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ foi observada pelo surgimento da banda 973 cm^{-1} , atribuída à deformação das ligações Ti-OH nos compostos com conteúdo superior a 10% de POMA [5,20,80,82].

As bandas relacionadas à POMA estão representadas por linhas transversais verdes tracejadas na Figura 5.4. As bandas em 1708 cm^{-1} e 1289 cm^{-1} correspondem ao estiramento das ligações C-C ou C=C nos componentes aromáticos [41,91,92]. A banda em 1662 cm^{-1} está relacionada à vibração C=C nos anéis quinoides. O surgimento da banda em 1448 cm^{-1} é resultado da torção C-H do grupo metoxi $-\text{OCH}_3$ [46,91,92]. A banda em 1259 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-O-C do grupo metoxi [15,41,46,93]. A presença das bandas em 1205 cm^{-1} e 1014 cm^{-1} está relacionada à substituição 1-4 dos anéis benzenicos [46,91]. As bandas em

1167 cm^{-1} , 1121 cm^{-1} e 833 cm^{-1} são atribuídas à vibração C-H in-plane dos anéis quinoides, e a banda em 947 cm^{-1} é atribuída à vibração C-H out-of-plane [15,93,94]. As bandas em 1638 cm^{-1} , 1614 cm^{-1} e 1488 cm^{-1} presentes nas amostras CCP4 e CCP5 podem ser atribuídas à deformação de moléculas de água [20, 80, 86].

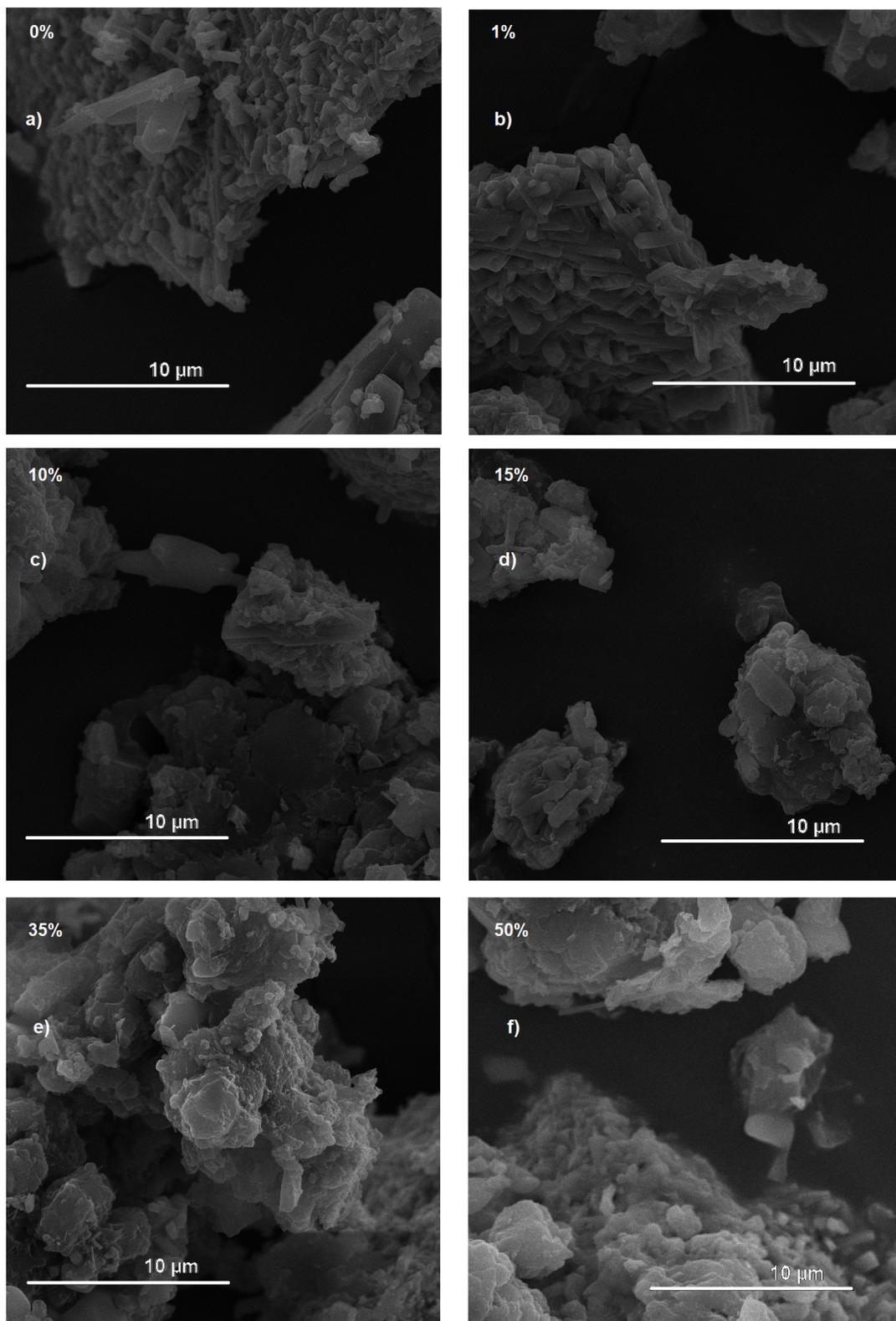
5.1.4 Análise de microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite a visualização da morfologia superficial das amostras. Essa medida é especialmente reveladora, considerando que o processo final de preparação das amostras ocorre pela mistura da cerâmica e do polímero em uma pastilha sob pressão mecânica. A morfologia do titanato de sódio bifásico e dos compósitos cerâmico-poliméricos (CCPs) é apresentada na Figura 5.5. A amostra de TS apresenta uma estrutura com formatos de paralelepípedos de tamanhos variados. Estruturas semelhantes são conhecidas para amostras de TS $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ submetidos a tratamento térmico entre 1073 K e 1273 K. O compósito contendo 1% de POMA apresentou majoritariamente estruturas de pequenos paralelepípedos [20]. Por outro lado, a amostra com 50% de POMA apresentou superfície irregular e suave similar ao relatado por Biondo et al. [16] para a POMA. Já as composições intermediárias, de 10% a 35%, apresentaram uma mistura entre as estruturas anteriores, indicando uma superposição entre as estruturas de paralelepípedo do titanato de sódio e a superfície irregular da POMA no compósito.

Os resultados dessas análises mostraram que houve mudança estrutural e morfológica nas amostras de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{POMA}$ com o aumento do conteúdo de POMA/HCl. Essas mudanças são mais acentuadas para amostra com porcentagem maiores que 10%.

5.1 Estudo da estrutura do compósito $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{POMA}$

Figura 5.5: Imagens de MEV das superfícies do titanato de sódio bifásico (0%) e compósitos, com conteúdo de 1%, 10%, 15%, 35% e 50% da POMA, com 10 μm de ampliação.



5.2 Estudo estrutural do compósito

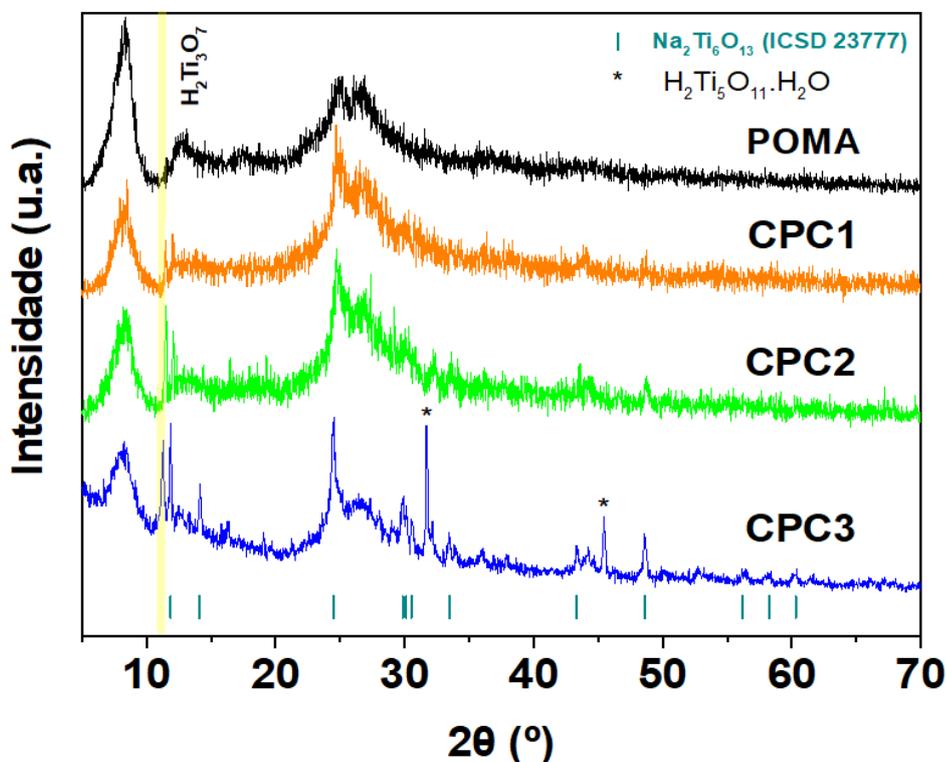
POMA/Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃

Os materiais compósitos polímero-cerâmicos (CPC) de POMA/Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ foram preparados e estes resultados destes novos compósitos serão apresentados. Esses compósitos são formados pela mistura física de concentrações de 0% até 35% da cerâmica de titanato de sódio Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ (TS) na matriz polimérica de poli(o-metoxianilina) (POMA). As Características estruturais dos compósitos polímero-cerâmicos foram obtidas através das técnicas de DRX, Raman, FTIR e UV-Vis.

5.2.1 Análise de DRX

A Figura 5.6 apresenta o difratograma da POMA e dos compósitos contendo 10%, 15% e 35% de TS. As amostras apresentam perfis similares ao da POMA na forma esmeraldina sal, com a presença dos picos em 8°, 12,5°, 17,4°, 24,5° e 26,4° [95].

Figura 5.6: Padrão de difração da POMA e dos compósitos CPC1, CPC2 e CPC3.



Como nas amostras de CCP, o pico em 8° pode ser relacionado ao alinhamento bidimensional das cadeias poliméricas contendo átomos de cloro (Cl) ou hidroxilas (OH). O pico em

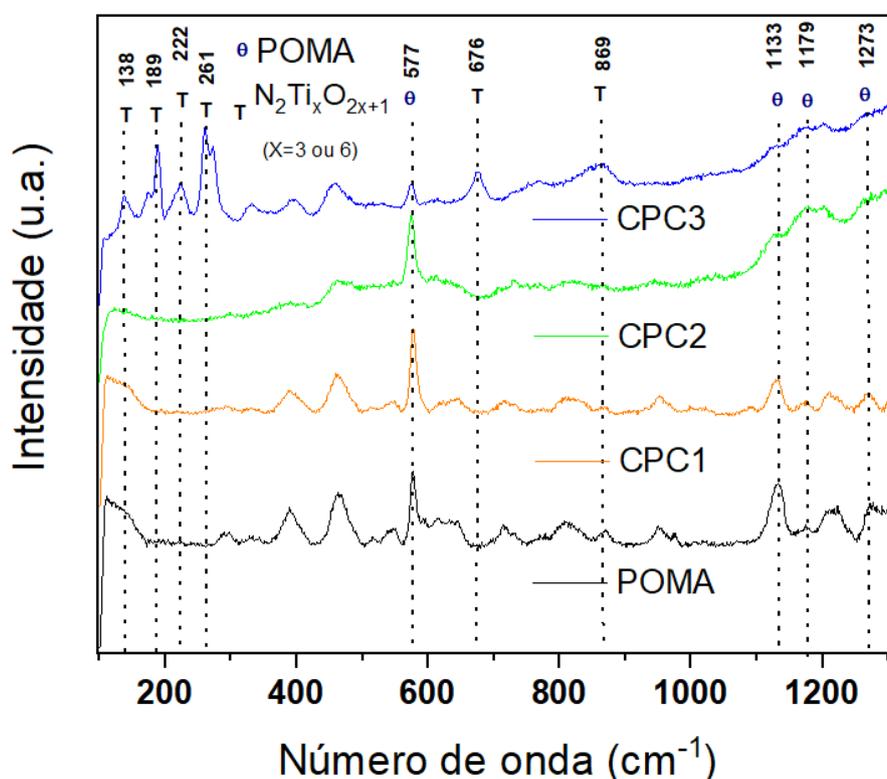
24,5° também pode ser proveniente das reflexões de anéis benzênicos de cadeias próximas.

A presença da fase Na₂Ti₆O₁₃ se destaca pelo picos característicos que podem ser identificados em 11,9°, 14,1°, 25,5°, 30,1°, 48,5°, etc. (ICSD card no. 23877). Por outro lado, a ausência da fase Na₂Ti₃O₇ no CPC pode ser explicada sua susceptibilidade à substituição iônica do íon Na⁺ por H⁺, introduzindo as fases H₂Ti₃O₇ (ICSD card n°00-047-0561), pico 11,5°, e H₂Ti₃O₇.H₂O (JCPDS card n°00-044-0131), picos 31,7° e 45,4°, como relatado anteriormente [20].

5.2.2 Análise de Raman

A Figura 5.7 apresenta o espectro Raman das amostras de POMA e compósitos na faixa de comprimento de onda de 100 cm⁻¹ a 1315 cm⁻¹. A POMA apresenta um pico característico em 577 cm⁻¹ [33,83,85,87,88]. Além disso, os picos em 1273 cm⁻¹, 1179 cm⁻¹ e 1133 cm⁻¹ são atribuídos ao estiramento de ligações C-N, à deformação das ligações C-H dos anéis quinoides e à deformação das ligações C-H relacionados a POMA [20, 83–86, 88].

Figura 5.7: Espectro Raman da POMA e dos compósitos CPC1, CPC2 e CPC3.



Acima de 1000 cm⁻¹, há uma intensificação da fluorescência nos compósitos com aumento da concentração de titanato de sódio. Os picos 138 cm⁻¹, 189 cm⁻¹, 222 cm⁻¹ e 676 cm⁻¹ são

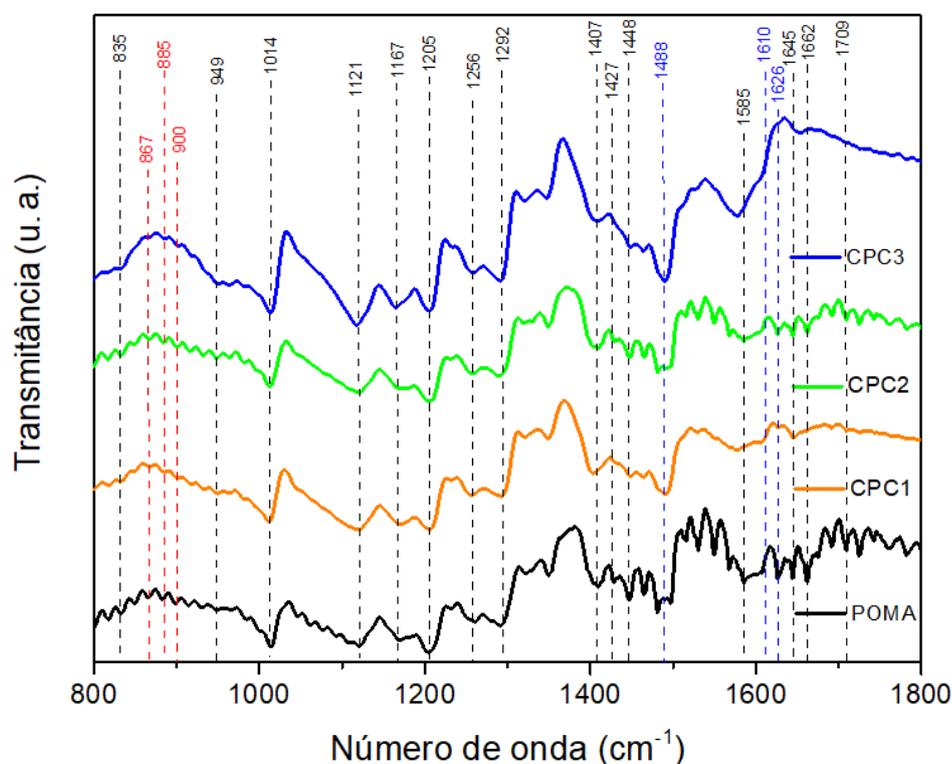
atribuídos às ligações Ti-O-Ti. O pico em 261 cm⁻¹ está relacionado às vibrações das ligações Na-Ti-O de ambas as fases de titanato sódio. O pico localizado em 869 cm⁻¹ é atribuído à vibração de estiramento Ti-O com baixa coordenação [20,35,85–87]. A amostra CPC1 apresenta um pico não identificado em 590 cm⁻¹.

5.2.3 Análise de FTIR

A figura 5.8 mostra o espectro infravermelho das principais características vibracionais associadas à POMA e aos compósitos CPC1, CPC2 e CPC3 contendo 10%, 15% e 35% de TS. Todos os espectros são similares aos reportados na literatura para a POMA.

As bandas em 1708 cm⁻¹ e 1289 cm⁻¹ pertencem ao estiramento das ligações C=N ou C=C nos anéis aromáticos [41, 91, 92]. A banda em 1662 cm⁻¹ corresponde à vibração C=C nos anéis quinoides. A presença de bandas em 1448 cm⁻¹ e 1409 cm⁻¹ corresponde ao estiramento de ligações N-N, que ocorrem devido à torção dos grupos metoxi -OCH₃ [46, 91, 92].

Figura 5.8: Espectro FTIR da POMA e dos CPC contendo 10%, 15% e 35% de TS.



A banda em 1259 cm⁻¹ corresponde ao estiramento C-O-C do grupo metoxi [15, 41, 46, 93]. A presença das bandas em 1202 cm⁻¹, 1014 e 803 cm⁻¹ revela a substituição dos anéis

benzênicos 1-4. As bandas em 1167 cm⁻¹, 1121 cm⁻¹ e 835 cm⁻¹ são atribuídas à vibração C-H fora de plano e à substituição dos anéis benzenoides [15, 94, 96].

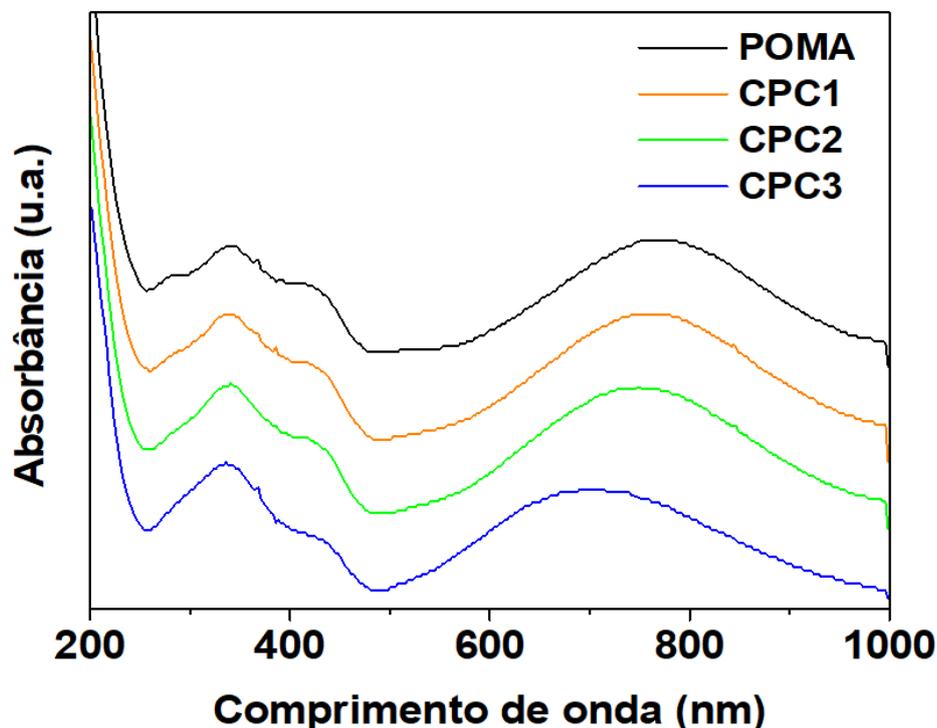
A amostra CPC3 (35%) apresentou banda uma banda em 867 cm⁻¹ associada à fase Na₂Ti₃O₇. Essa banda corresponde às vibrações das ligações Na-O [5, 20]. As bandas 885 cm⁻¹ e 900 cm⁻¹ podem ser associadas às vibrações das ligações Ti-O de átomos de oxigênio menos coordenados interagindo diretamente com íons de sódio Na⁻ [20, 39, 80].

As bandas em 1626 cm⁻¹, 1610 cm⁻¹, 1585 cm⁻¹ e 1488 cm⁻¹, associadas à deformação de moléculas de água, estão presentes em todas as amostras [20, 80, 86]. No entanto, a banda 1626 cm⁻¹ apresenta maior intensidade nas amostras de POMA e CPC2, enquanto a banda em 1488 cm⁻¹ se torna mais intensa na amostra CPC3. O deslocamento da banda em 1585 cm⁻¹ sugere a protonação da POMA com contra-íons hidroxila OH⁻ [97].

5.2.4 Análise de UV-VIS

A Figura 5.9 apresenta o espectro de absorção da poli(o-metoxianilina) (POMA) e dos compósitos CPCs contendo 10%, 15% e 35% de titanato de sódio (TS). Todos os compósitos apresentam um perfil semelhante ao da POMA, com exceção da amostra CPC3. As bandas em 272 nm (4.55 eV) e 342 nm (3.62 eV) são observadas em todas as amostras, contudo a banda 272 nm é menos intensa na amostra CPC3, e podem ser atribuídas à transição entre polarons de orbitais ligante (π) e anti-ligante (π) dos anéis benzenoides das duas formas de POMA esmeraldina, ou a transições ligante e anti-ligante não locais [44, 97, 98]. As amostras também apresentam bandas de absorção em torno de 431 nm (2.87 eV) e 770 nm (1.61 eV). Essas bandas podem ser atribuídas a uma transição eletrônica entre polarons e orbitais anti-ligante (π), e a uma transição entre orbitais ligantes (π) e polarons, respectivamente [44, 97].

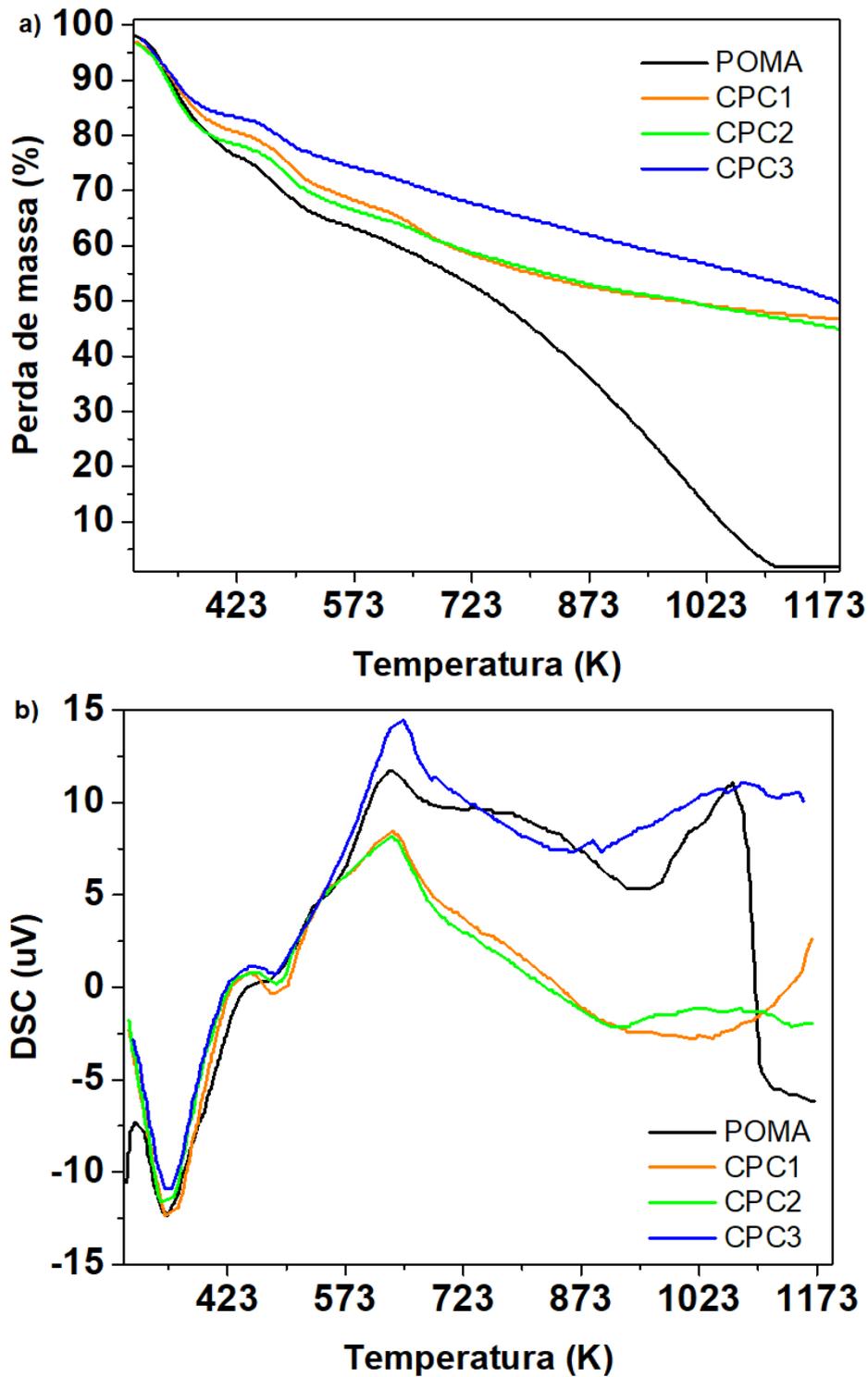
Além disso, a amostra CPC3 apresenta um deslocamento da banda em torno de 700 nm (1.77 eV) para comprimento de ondas menores. Isto sugere a dopagem da POMA devido a maior concentração de TS [99]. A falta da banda de absorção em 600 nm (2.1 eV), característica da forma esmeraldina base, sugere a predominância da fase esmeraldina sal em acordo com os resultados de DRX e FTIR dos compósitos [98].

Figura 5.9: Espectro de absorção UV-Visível da POMA e CPCs contendo 10%, 15% e 35% de TS.

5.2.5 Análise de TG

A primeira observação da influência da temperatura sobre os compósitos de POMA/Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃ é apresentada na Figura 5.10. A Termogravimetria-TGA (Figura 5.10a) da POMA e dos compósitos poliméricos-cerâmicos CPC1, CPC2, CPC3 contendo 10%, 15% e 35% de titanato de sódio apresenta três principais eventos de perda de massa. O primeiro, entre 298 K e 373 K, é atribuído à perda de umidade. A ocorrência de picos endotérmicos em entorno de 358 K para amostra de CPC1 e 348 K para as outras amostras pode estar relacionada à desadsorção do ácido clorídrico da estrutura da POMA [9, 92, 100, 101]. O segundo evento térmico ocorre na região de 423 K e 523 K. Este evento é acompanhado por picos endotérmicos de degradação do ácido clorídrico, e outras moléculas de menor peso molecular, em 492 K para a amostra de CPC1 e 482 K para as outras amostras. A degradação da POMA inicia-se próximo a 573 K, enquanto os compósitos apresentam picos exotérmicos em 631 K, 643 K para a amostra CPC3, sugerindo a eliminação de grupos hidroxílicos da estrutura do titanato de sódio [16, 92]. Em 672 K, a perda de massa da POMA intensifica-se. Enquanto a variação da massa total da POMA foi aproximadamente de 98,6%, a amostra de CPC3 apresentou perda total de massa de 49,8% destacando a maior estabilidade térmica dos titanatos de sódio em relação à POMA [16, 92, 101].

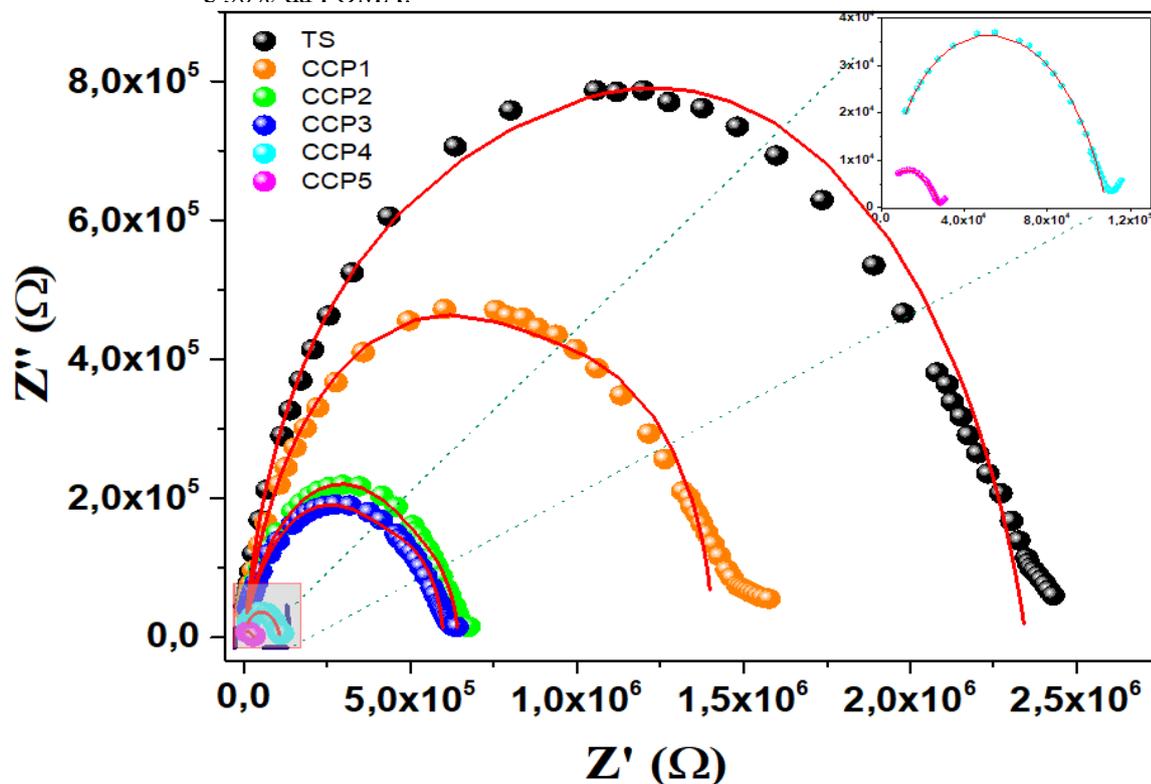
Figura 5.10: a) Termogravimetria (TGA) e b) Escaneamento de calorimetria diferencial (DSC) da POMA e compósitos contendo 10%, 15% e 35% de TS.



5.3 Espectroscopia de impedância complexa das amostras de CCPs TS/POMA

A Figura 5.11 mostra o comportamento da parte imaginária da impedância Z'' em relação à parte real da impedância Z' para a matriz cerâmica bifásica $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e compósitos com diferentes concentrações do polímero POMA/HCl a temperatura ambiente. Também são apresentados, na parte superior da figura, o circuito equivalente usado para o ajustar o comportamento de cada curva e a ampliação das curvas CCP4 e CCP5 do compósito. As linhas contínuas na Figura 5.11 representam o ajuste realizado. Os valores obtidos pelo ajuste estão dispostos na Tabela 5.2. Os desvios dos valores apresentados na Tabela 5.2 foram menores que 5%.

Figura 5.11: Diagrama de Cole-Cole (Z'' versus Z') para diferentes curvas de CCP a temperatura ambiente. No topo desta Figura está representado o circuito equivalente utilizado para ajustar as curvas. As linhas vermelhas são os ajustes de curva. No canto direito superior da figura há uma ampliação para melhor visualização das curvas correspondentes às amostras com 35% e 50% da POMA.



A redução nos diâmetros destes semicírculos com o aumento na quantidade de polímero evidencia a influência da concentração da POMA na matriz cerâmica de titanato de sódio. Esta redução é associada com uma diminuição dos valores da resistência elétrica nos materiais [5,6,

102]. Este comportamento está de acordo com o reportado por Da Silva et al [20].

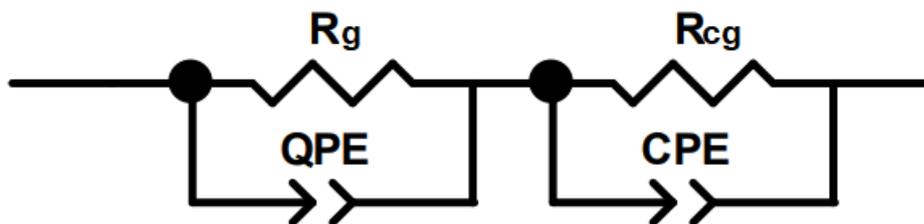
O surgimento de apenas um semicírculo de impedância na resposta elétrica dos compósitos sugere a superposição dos processo de condução elétrica. Isso ocorre porque, de acordo com os difratogramas, o material é formado por, ao menos, 5 fases distintas, e cada fase apresenta seu processo de condução elétrica singular. Portanto, neste trabalho, é de interesse analisar a resposta elétrica dos compósitos como um todo (conjunto de todas as fases presentes no material), em vez de analisar as respostas das fases individuais. Desta forma, os semicírculos serão observados como a resposta de um material de fase única. Assim, o conjunto das respostas elétricas de cada fase (região de altas frequências) será interpretada como a resposta do grão, e o conjunto de todas as respostas elétricas das imperfeições (Região das bordas, interfaces entre fases, etc) do compósito (região de baixa frequência) será interpretado como a resposta do contorno de grão no modelo Brick-layer, conforme ilustrado no esquema da Figura 2.12b) [10, 21, 54, 102].

Devido a imperfeições na estrutura do material, como a mistura de fases, contorno entre regiões cristalinas, vacâncias, etc., ocorrem modificações na difusão dos portadores de carga, principalmente em baixas frequências. Essas modificações afetam a localização do centro dos semicírculos de impedância, que passam a se situar abaixo do eixo das abscissas (Z'), resultando em semicírculos achatados. Dessa forma, um elemento de circuito R-C não é suficiente para descrever o fenômeno, sendo necessário o uso de um CPE no modelo de circuito equivalente. O CPE é utilizado para descrever processos com distribuição das constantes de tempo, como um conjunto de processos, processos dispersivos, independentes do tempo, etc [5, 52, 103]. Foram utilizados dois modelos diferentes de CPE no modelo de circuito equivalente para descrever os semicírculos de impedância, como mostrado na Figura 5.12. O elemento de constante de fase QPE tem o mesmo propósito que o CPE, a diferença é que a capacitância se encontra dentro do expoente. Dessa forma, a equivalência dos elementos de fase CPE e QPE se dá pela equação $Y_0 = (Q)^n$.

Os valores de resistividade de grão (R_g), resistividade de contorno de grão (R_{cg}), capacitância (QPE_g), capacitância (CPE_{cg}) e expoentes ($nQPE$) e ($nCPE$) dos elemento de constante de fase estão dispostos na Tabela 5.2. Observa-se uma redução nos valores de resistividade com o aumento do conteúdo de POMA. Além disso, os valores de R_g e R_{cg} são próximos, indicando sinergia nos processos de condução dos portadores de carga entre essas regiões [6, 20].

A capacitância representa o atraso da resposta elétrica do material em relação ao campo

Figura 5.12: Circuito equivalente empregado para ajuste de curvas de impedância das amostras de TS e CCPs. O circuito contém dois conjuntos R-CPE



elétrico alternado e está relacionada à capacidade de armazenamento de carga do material. O valor da capacitância apresentada na Tabela 5.2 se refere ao máximo da capacitância do circuito R-C, com valores na ordem de 10^{-12} farad (pF). As amostras apresentaram valores de $nCPE$ acima de 0,7, com exceção das amostras CCP4 e CCP5, indicando comportamento capacitivo. A amostra CCP4 apresentou o valor do QPE 0,63 e CPE 0,55, indicando difusão de partículas. Já amostra CCP5 apresentou o valor do QPE 0,57, indicando difusão de partículas e CPE 0,35 indicando comportamento mais resistivo do contorno de grão [5, 21, 103]. Contudo, a amostra CCP5 apresentou a menor resistividade entre os CCPs.

Tabela 5.2: Os valores R_g , QPE_g , $nQPE$, R_{cg} , CPE e $nCPE$, para as amostras de titanato de sódio e CCPs de 1 a 5 em temperatura ambiente, obtidos usando o método de circuito equivalente.

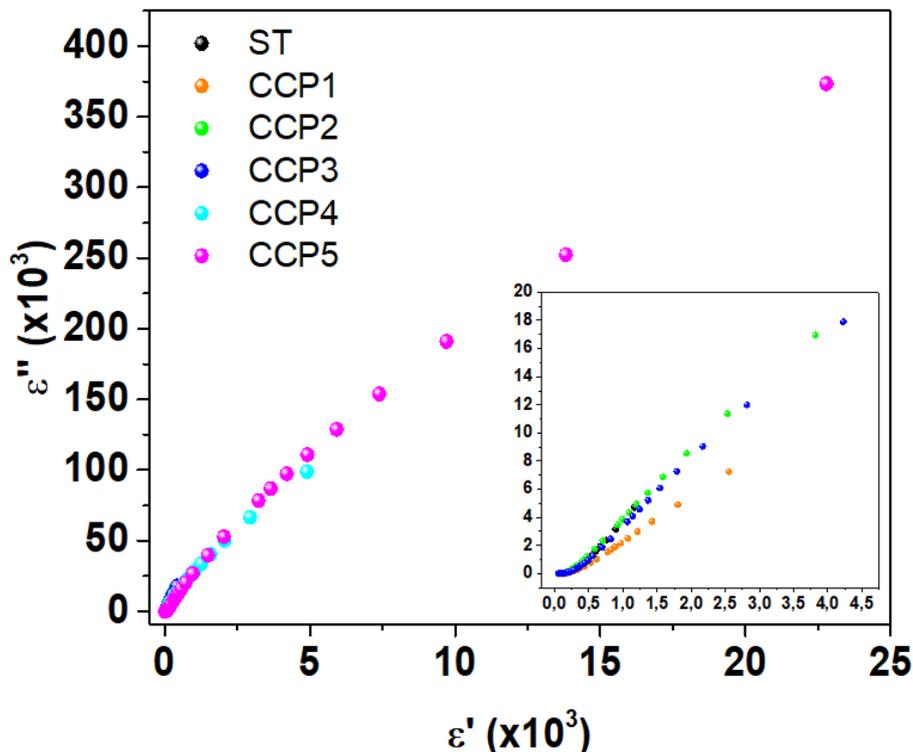
Código da amostra	R_g (Ωcm)	QPE (pF)	$nQPE$	R_{cg} (Ωcm)	CPE (nF)	$nCPE$
TS	$9,13 \times 10^5$	1,15	0,90	$1,35 \times 10^6$	0,10	0,86
CCP1	$6,49 \times 10^5$	1,60	0,88	$7,88 \times 10^5$	0,23	0,83
CCP2	$3,92 \times 10^4$	0,71	0,84	$2,56 \times 10^5$	0,65	0,76
CCP3	$2,73 \times 10^5$	0,95	0,86	$3,35 \times 10^5$	0,49	0,76
CCP4	$9,31 \times 10^4$	0,63	0,80	$1,90 \times 10^4$	89,1	0,55
CCP5	$8,88 \times 10^3$	0,57	0,74	$2,08 \times 10^4$	$1,27 \times 10^3$	0,35

5.3.1 Análise da permissividade dielétrica das amostras de CCPs TS/POMA

O estudo da espectroscopia dielétrica permite a avaliação da perda dielétrica ϵ'' (dissipação de energia) juntamente com a capacidade de armazenamento dielétrico ϵ' (polarização) [54]. A Figura 5.13 apresenta o gráfico Cole-Cole (ϵ'' versus ϵ') das amostras de titanato de sódio (TS) e dos compósitos cerâmico-poliméricos CCP1, CCP2, CCP3, CCP4 e CCP5, contendo 1%, 10%, 15%, 35% e 50% da POMA.

As amostras apresentaram queda nos valores das constantes dielétricas com o aumento da frequência. A redução das constantes dielétricas se deve à redução do número de portadores de

Figura 5.13: Diagrama de Cole-Cole da permissividade complexa (ϵ'' versus ϵ') para diferentes curvas de CCP a temperatura ambiente. No canto inferior direito da figura há uma ampliação para melhor visualização das curvas correspondentes as amostras de TS e CCPs contendo 1%, 10% e 15% da POMA.



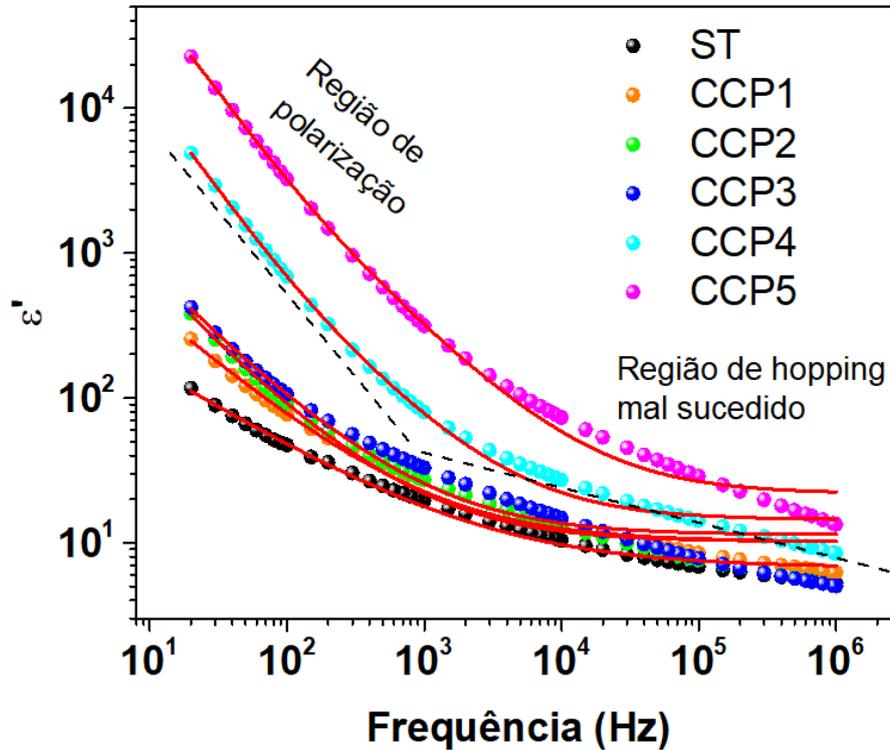
carga que acompanham o campo elétrico alternado. Com o aumento da frequência, a reversão rápida do campo elétrico diminui a difusão dos portadores de carga mais lentos, e dessa forma, reduz as constantes dielétricas. Na região de baixas frequências, é observado o aumento das constantes dielétricas. Esse efeito pode ser atribuído à polarização de dupla camada (nas bordas internas do material, entre diferentes fases presentes no material, ou nos eletrodos externos, etc.) ou a correntes não-ôhmicas. Em materiais dielétricos cargas localizadas podem se deslocar pelo processo de hopping (íons e vacâncias, ou elétrons e buracos) [13, 22, 54]. As amostras de ST e CCP contendo 1%, 10% e 15% apresentam um patamar para ϵ' abaixo de 9 Fm^{-1} , indicando baixa capacidade de armazenamento dielétrico [104, 105].

5.3.1.1 Análise do espectro dielétrico das amostras de CCPs TS/POMA

Enquanto os diagramas Cole-Cole representam a resposta elétrica da componente real ϵ' em relação a componente imaginária ϵ'' do sinal complexo, os diagramas de Bode apresentam os dados das componentes real e imaginária em função da frequência [21, 54, 106].

A Figura 5.14 mostra o diagrama da permissividade real ϵ' em função da frequência para

Figura 5.14: Diagrama de Bode da constante de permissividade dielétrica ϵ' para diferentes curvas de CCP a temperatura ambiente. As linhas vermelhas são os ajustes de curva.



as amostras de TS e compósitos contendo 1%, 10%, 15%, 35% e 50% da POMA. Os diagramas foram ajustados pela função de distribuição proposta por Cole-Cole. A equação (2.13) foi reescrita substituindo α por $1 - \alpha$. A equação (2.14) é obtida para a parte real da permissividade [13, 66]:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon(1 + X^{\alpha}\cos(\alpha\pi/2))}{1 + 2X^{\alpha}\cos(\alpha\pi/2) + X^{2\alpha}}$$

Onde $\Delta\epsilon = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})$ é a intensidade de relaxação dielétrica, ϵ_s é a constante dielétrica estática ($\omega \rightarrow 0$), ϵ_{∞} é constante dielétrica ($\omega \rightarrow \infty$), $X = \omega\tau_{\epsilon'}$, ω é a frequência, α é o expoente de distribuição do tempo de relaxação e $\tau_{\epsilon'}$ é o tempo de relaxação de Cole-Cole. Os valores dos ajustes estão dispostos na Tabela 5.3. O diagrama de permissividade real ϵ' apresenta dispersão em toda a faixa de frequência. Contudo, redução da inclinação das curvas sugere uma mudança entre o regime de polarização de dupla camada, região de baixa frequência, e o regime de hopping, região de alta frequência.

Na Tabela 5.3, observa-se o aumento do valor de α , indicando um tempo de relaxação menos distribuído com o aumento da concentração da POMA no CCP [13, 54, 66]. O aumento

permissividade real em baixas frequências sugere que os portadores de carga passam a acompanhar o campo elétrico nessa região. Esses íons, provavelmente provenientes da redução da água em OH^- e OH_3^+ nos contornos de grão ou na superfície do titanato de sódio [50, 77, 107], não sendo capazes de se deslocar por longas distâncias, comportam-se como dipolos localizados nos contornos de grão do titanato de sódio [50]. Com o tempo suficiente ou em baixas frequências, esses dipolos localizados são capazes de responder a um campo elétrico externo. Outra explicação para o surgimento de dipolos localizados seria o aumento na dificuldade dos portadores de carga de saltarem entre os sítios vizinhos, devido a adição da POMA, provocando o acúmulo de portadores de carga nas interfaces TS/POMA [5, 6, 49].

Na Tabela (5.3), estão dispostos os valores dos ajustes curva apresentados na Figura 5.14. Os valores de ϵ_∞ obtidos estão próximos ao valor 9 Fm^{-1} , observado no patamar da Figura 5.13. O aumento do valor da intensidade de relaxação dielétrica ($\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$) com o aumento da concentração da POMA é uma medida do aumento da polarização [13]. O maior valor, $1,34 \times 10^5 \text{ Fm}^{-1}$, é observado na amostra CCP5 com 50% da POMA, indicando uma melhor distribuição iônica no material. O crescimento do valor de α com o aumento da concentração da POMA nos compósitos indica o aumento da dispersão do tempo de relaxação. Enquanto o tempo de relaxação $\tau_{\epsilon'}$ apresentou redução, indicando a resposta mais rápida dos portadores de carga nos compósitos com o aumento da concentração da POMA.

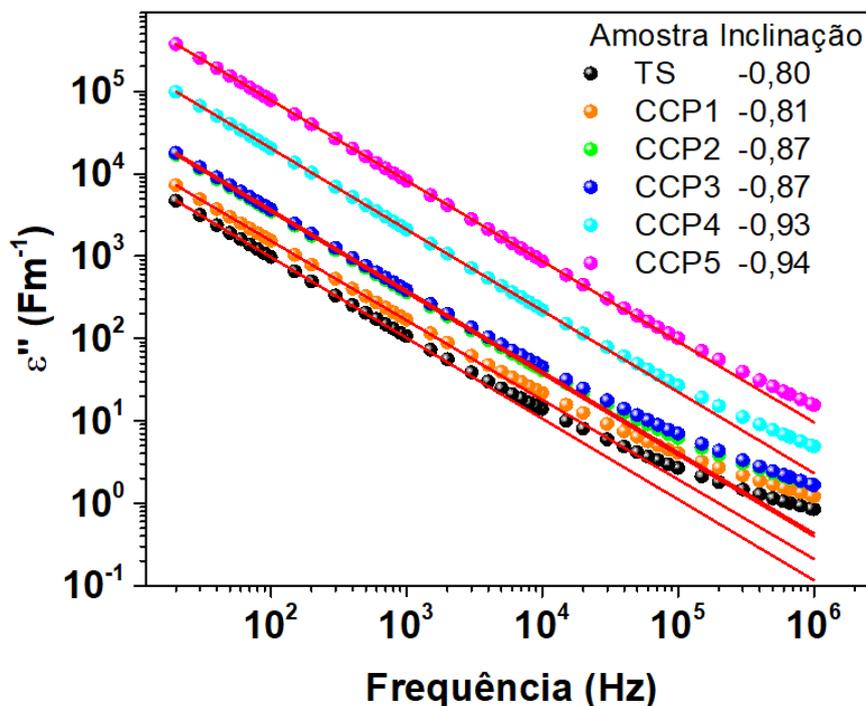
Tabela 5.3: Os valores ϵ_∞ , $\Delta\epsilon$, α e τ_ϵ da permissividade real ϵ' e imaginária ϵ'' , do TS e dos CCPs de 1 a 5 em temperatura ambiente, obtidos através do modelo de Cole-Cole.

Codigo da amostra	ϵ'				ϵ''		
	$\epsilon_\infty (\text{Fm}^{-1})$	$\Delta\epsilon (\text{Fm}^{-1})$	α	$\tau_{\epsilon'} (\text{s})$	$\Delta\epsilon$	α	$\tau_{\epsilon''}$
TS	6,7	$2,55 \times 10^3$	0,57	0,97	$1,43 \times 10^6$	0,98	2,7
CCP1	10,1	$3,27 \times 10^3$	0,71	0,1	$4,99 \times 10^6$	0,96	6,9
CCP2	10,2	$5,88 \times 10^3$	0,80	0,08	$1,70 \times 10^7$	0,98	8
CCP3	11,3	$6,18 \times 10^3$	0,78	0,08	$1,99 \times 10^7$	0,98	10
CCP4	14,4	$3,48 \times 10^4$	0,89	0,02	$1,41 \times 10^6$	0,98	0,1
CCP5	21,8	$1,34 \times 10^5$	0,88	0,02	$4,71 \times 10^6$	0,97	0,1

O diagrama de Bode da permissividade imaginária ϵ'' é apresentado na Figura 5.15. As amostras de TS e CCP contendo 1%, 10%, 15% 35% e 50% da POMA mostram um comportamento dispersivo, com curvas decrescentes (quase lineares) à medida que a frequência aumenta. As amostras de compósito CCP1, CCP2 e CCP3 apresentam uma cauda em altas frequências indicando que os portadores de carga começam a ter dificuldade em acompanhar o campo elétrico

alternado, o que resulta em uma redução das perdas dielétricas.

Figura 5.15: Diagrama de Bode da permissividade imaginária ϵ'' para diferentes curvas de CCP, contendo 1%, 10%, 15%, 35% e 50% da POMA, a temperatura ambiente. As inclinações das curvas de ϵ'' versus a frequência estão dispostas na legenda ao respectivo gráfico. As linhas vermelhas são os ajustes de curva.



Um dos índices do comportamento dos portadores de carga é a inclinação da curva de perda dielétrica ϵ'' em função da frequência. De acordo com Maxwell-Wagner em matérias heterogêneas (coloides, compósitos, polímeros cristalinos, etc.), cada camada homogênea do material é caracterizada por sua permissividade e sua condutividade relativa [49, 50, 54]. Nas interfaces dos materiais heterogêneos, pode ocorrer uma polarização semelhante à observada em dipolos. Quando a inclinação é maior que -1 , indica uma polarização de placas paralelas, enquanto uma inclinação igual a -1 indica uma contribuição das correntes ôhmicas na condutividade. A polarização de Maxwell-Wagner é mais proeminente em materiais condutores [54, 108, 109].

As inclinações das curvas do TS e compósitos estão apresentadas na Figura 5.15. Os valores da inclinação da permissividade imaginária próximos a -1 indicam a presença de polarização de placas paralelas (ou seja, polarização dos eletrodos externos, ou polarização das bordas internas do material). O regime de condutividade puramente ôhmica ($\frac{d\epsilon''}{d\nu} = -1$) não é observado dentro da faixa do espectro dielétrico estudado. A porosidade e a rugosidade das amostras, apresentadas na Figura 5.5, tem influência direta no aumento da amplitude das regiões de polarização com a adição da POMA [20, 49, 50, 64]. O ajuste das curvas foi realizado

pela modificação da equação (2.14) proposta por Cole-Cole para a permissividade imaginária. Ao substituir $1 - \alpha$ por α , a equação (5.1) é obtida [13]:

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon(X^\alpha \sin(\alpha\pi/2))}{1 + 2X^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + X^{2\alpha}}. \quad (5.1)$$

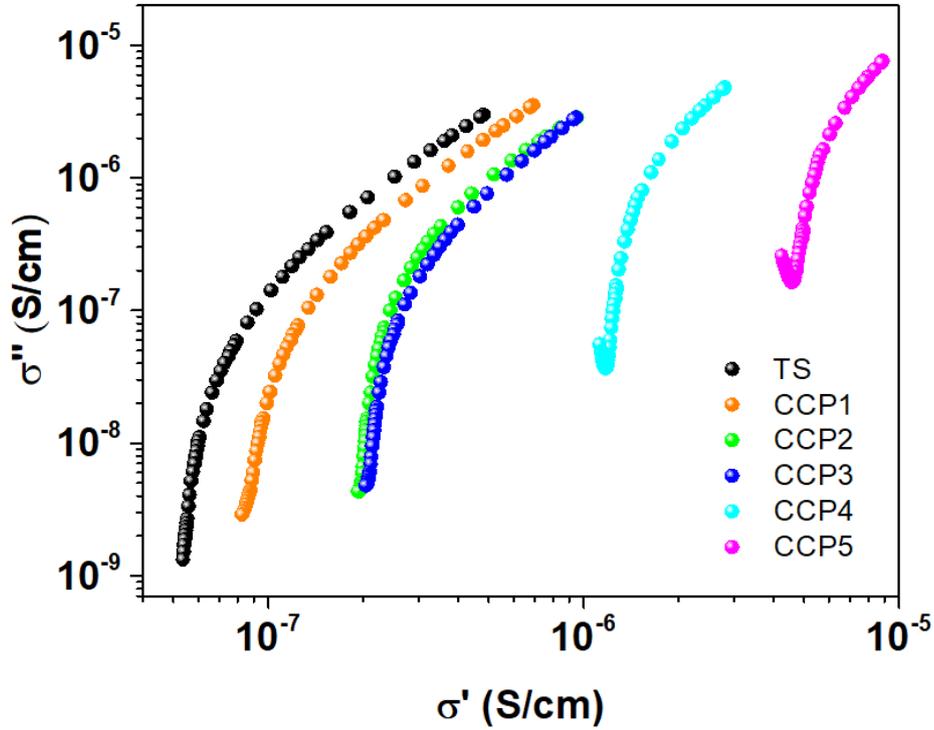
Onde $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ é a intensidade de relaxação dielétrica, ε_s é a constante dielétrica estática ($\omega \rightarrow 0$), ε_∞ é constante dielétrica ($\omega \rightarrow \infty$), $X = \omega\tau_{\varepsilon'}$, ω é a frequência, α é o expoente de distribuição do tempo de relaxação e $\tau_{\varepsilon'}$ é o tempo de relaxação de Cole-Cole. Os valores dos ajustes estão dispostos na Tabela 5.3. A amostra CCP3 apresentou o maior valor, $1,99 \times 10^7 \text{ Fm}^{-1}$, da constante de intensidade de relaxação dielétrica, indicando maior perda dielétrica nesta amostra. O parâmetro α sugere um único tempo de relaxação provavelmente relacionado à polarização na interface eletrodo-eletrolito. O tempo de relaxação τ_ε , relacionado à rapidez de resposta ao campo elétrico externo, é menor nas amostras CCP4 e CCP5 e maior na amostra CCP3 [13, 54, 66].

5.3.2 Análise da condutividade AC das amostras de CCPs TS/POMA

O formalismo da condutividade de corrente alternada (AC) (σ'' versus σ') é uma forma alternativa da representação do sinal de impedância. Em especial, devido a obtenção dos parâmetros σ' e σ'' originar-se da multiplicação da frequência com os parâmetros dielétricos, o que torna próprio desse formalismo a visão das características em altas frequências [13, 34, 68]. Na Figura 5.16, são apresentadas as curvas condutividade complexa (σ'' versus σ') do titanato de sódio (TS) e para as concentrações 1%, 10%, 15%, 35% e 50% da POMA nos CCPs, apresentados pelos números 1 a 5, respectivamente, à temperatura ambiente.

Observa-se na Figura 5.16 que o aumento da concentração da POMA provoca o aumento da condutividade σ' no compósito. Outra característica observada é que os compósitos com 0% a 15% de concentração da POMA no CCP apresentam um comportamento similar, com um único semicírculo com grande dispersão em baixas frequências. Por outro lado, as curvas CCP4 e CCP5, correspondentes às amostras com 35% e 50% de POMA, respectivamente, apresentam o início da formação de um pequeno semicírculo em altas frequências, seguido por um semicírculo maior, também caracterizado por divergência, em baixas frequências. Isso pode ser um indício da formação de um novo processo de condução elétrica relacionado ao hopping de

Figura 5.16: Diagrama apresentando a condutividade complexa (σ'' versus σ') para diferentes concentrações (0%, 1%, 10%, 15%, 35% e 50%) da POMA nos CCPs a temperatura ambiente.



elétron-buraco no material com a introdução da POMA acima de 35% [13, 22, 54].

5.3.2.1 Análise do Espectro da condutividade AC das amostras de CCPs TS/POMA

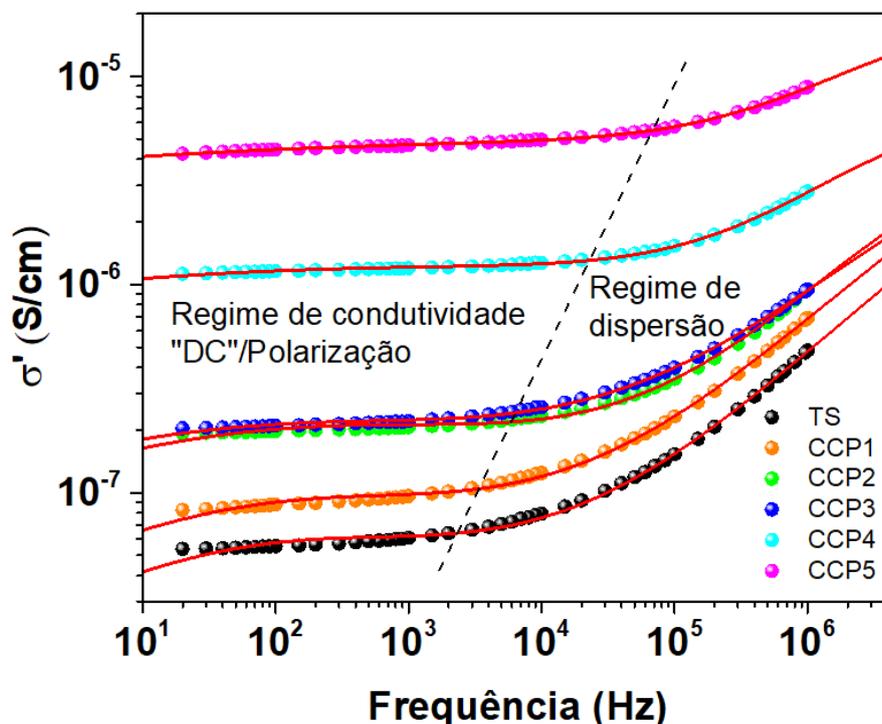
A Figura 5.17 apresenta o gráfico de Bode da condutividade real (σ') em função da frequência para as amostras de TS e CCPs 1 a 5, contendo 1%, 10%, 15%, 35% e 50% da POMA. O modelo proposto por Roy et al. [13, 68] investiga as variáveis da dinâmica iônica na resposta elétrica, considerando um circuito que inclui um condutor (σ_b), um capacitor (C_b) e um elemento de constante de fase (CPE), conforme esquematizado na Figura 2.17. O modelo descreve a condutividade complexa pela equação (2.18). Considerando apenas a parte real da condutividade efetiva, e substituindo a condutividade do bulk por Jonscher, temos a equação (2.21):

$$\sigma'(\omega) = \frac{\left(\sigma_b \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h}\right)^n\right]\right)^2 C_{dl} \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + \left(\sigma_b \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h}\right)^n\right]\right) (C_{dl} \omega^\alpha)^2}{\left(\sigma_b \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h}\right)^n\right]\right)^2 + 2 \left(\sigma_b \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h}\right)^n\right]\right) C_{dl} \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (C_{dl} \omega^\alpha)^2}$$

Onde σ_b é a condutividade bulk, C_{dl} é a capacitância de dupla camada independente da frequência, α é um expoente menor que um ($\alpha > 1$), ω é a frequência angular, ω_h é a frequência

de hopping, e n representa um parâmetro de potencia com valores entre 0 e 1 ($0 \leq n \leq 1$) [68–70].

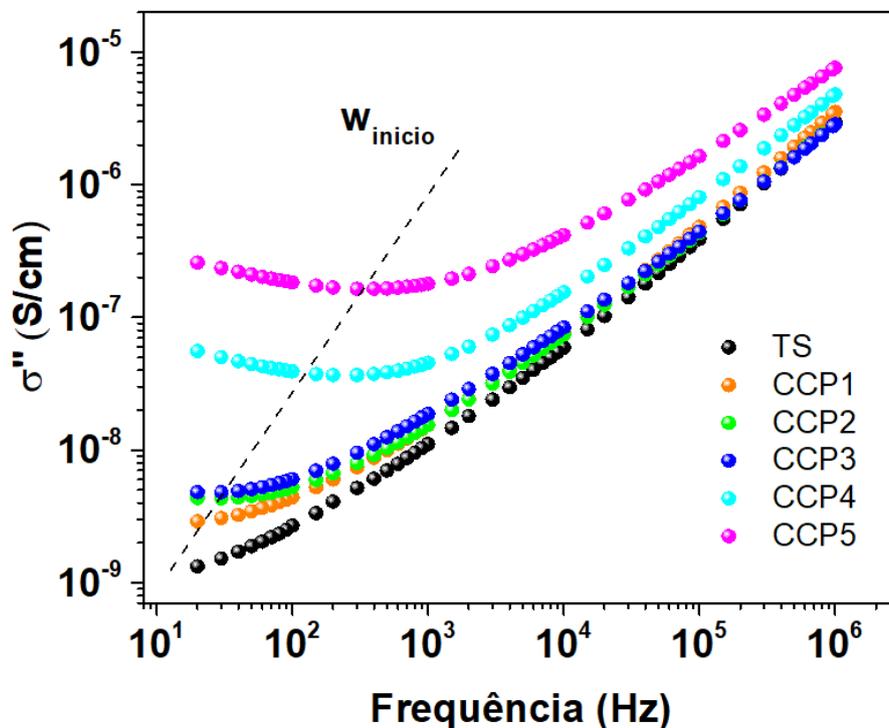
Figura 5.17: Diagrama de Bode da condutividade real (σ') para diferentes curvas de CCP, contendo 0%, 1%, 10%, 15%, 35% e 50% da POMA, a temperatura ambiente. As linhas vermelhas são os ajustes de curva. As curvas da condutividade real (σ') foram ajustadas utilizando o modelo apresentado por Roy et al [68].



Ao observar as curvas de condutividade real (σ'), é possível notar um comportamento semelhante compartilhado por todas as amostras. Elas apresentam um patamar em baixas frequências, relacionado ao processo de condução por hopping ou à polarização de dupla camada, seguido de uma região de dispersão em altas frequências. O intervalo do patamar de condução elétrica aumenta com o acréscimo na concentração da POMA. Os valores obtidos através de ajuste estão dispostos na Tabela 5.4. De acordo com os valores de ajuste, a condutividade de bulk aumenta de 9×10^{-13} (S/cm) para $5,2 \times 10^{-9}$ (S/cm) com a adição da POMA. A maior capacitância C_{dl} determinada pelo modelo é de $3,9 \mu F$ e pertence à amostra CCP5. O valor de α em torno de 0,5 para todas as amostras sugere a transferência de cargas entre eletrodo-eletrolito.

É importante destacar que o modelo de Roy [13, 68] visa estudar a influência da polarização de dupla camada, especialmente em baixas frequências, nas propriedades elétricas de eletrólitos poliméricos. Para frequência abaixo de $\omega < \omega_h$, íons coordenados saltam entre sítios distantes, terminando seu salto em um novo sítio (processo de hopping), gerando condutividade elétrica. Quando $\omega > \omega_h$, o processo de saltos mal sucedidos, onde os íons saltam para frente e

Figura 5.18: Diagrama de Bode da condutividade imaginária (σ'') para diferentes curvas de CCPs, contendo 0%, 1%, 10%, 15%, 35% e 50% da POMA, a temperatura ambiente. A linha tracejada, $W_{início}$, representa a frequência de início de orientação dos portadores de carga ao campo elétrico alternado [13].



para trás retornando à posição inicial, se inicia e a condutividade AC apresenta comportamento dispersivo, com aumento linear com o aumento da frequência. De acordo com Anil Arya e Sharma [66], valores de α e n menores que 1 sugerem que a condutividade nos compósitos é majoritariamente iônica [110].

A literatura sugere que tanto o titanato de sódio quanto a poli(o-metoxianilina) apresentam como principal portador de carga os polarons nos seus processos de condução elétrica [6, 16, 36, 44, 111]. Um polaron é uma quasipartícula que descreve o comportamento de um elétron quando ele interage com átomos, íons e moléculas em um sólido [18, 27]. No titanato de sódio, os polarons são provavelmente provenientes de defeitos estruturais, em especial na fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [6, 36]. Estes defeitos caminham pelo material gerando condução elétrica. Enquanto na POMA, os polarons são formados por torções na estrutura do polímero causadas por ligações do tipo ponte de hidrogênio com a cadeia polimérica [16, 44, 100, 111]. A resposta elétrica dos compósitos sugere uma forte coordenação entre os processos de condução elétrica de ambas as fases TS e POMA nos compósitos [20, 112]. O compartilhamento do mesmo tipo de portador de carga pode facilitar a coordenação entre os processos de condução elétrica.

Tabela 5.4: Os valores σ_b , C_{dl} , α , ω_h e n , da POMA e compósitos CCP1, CCP2, CCP3, CCP4 e CCP5 em temperatura ambiente, obtidos pelo modelo proposto por Roy et al. [68].

Código da mostra	σ_b (S/cm)	μC_{dl} (F)	α	ω_h (Hz)	n
TS	$3,8 \times 10^{-13}$	0,01	0,30	$1,5 \times 10^4$	0,51
CCP1	9×10^{-13}	0,02	0,28	$1,8 \times 10^4$	0,50
CCP2	$6,6 \times 10^{-12}$	0,09	0,21	9×10^4	0,56
CCP3	$6,9 \times 10^{-12}$	0,11	0,20	6×10^4	0,47
CCP4	$3,1 \times 10^{-10}$	0,98	0,10	6×10^5	0,65
CCP5	$5,2 \times 10^{-9}$	3,9	0,08	$1,10 \times 10^6$	0,63

As curvas de condutividade imaginária (σ'') das amostras de TS e CCPs contendo entre 1% e 50% da POMA são observadas na Figura 5.18. Todas as amostras apresentaram um comportamento de dispersão em altas frequências, indicando um intenso movimento de curto alcance dos portadores de carga [5, 13, 105]. No entanto, nas amostras CCP4 e CCP5, foi observado um vale indicando o início do movimento dos portadores de carga, orientado ao campo elétrico alternado. A frequência de início desse processo, $W_{início}$, é apontado na Figura 5.18 pela linha tracejada que corta as curvas [13].

5.3.3 Análise da tangente de perda das amostras de CCPs TS/POMA

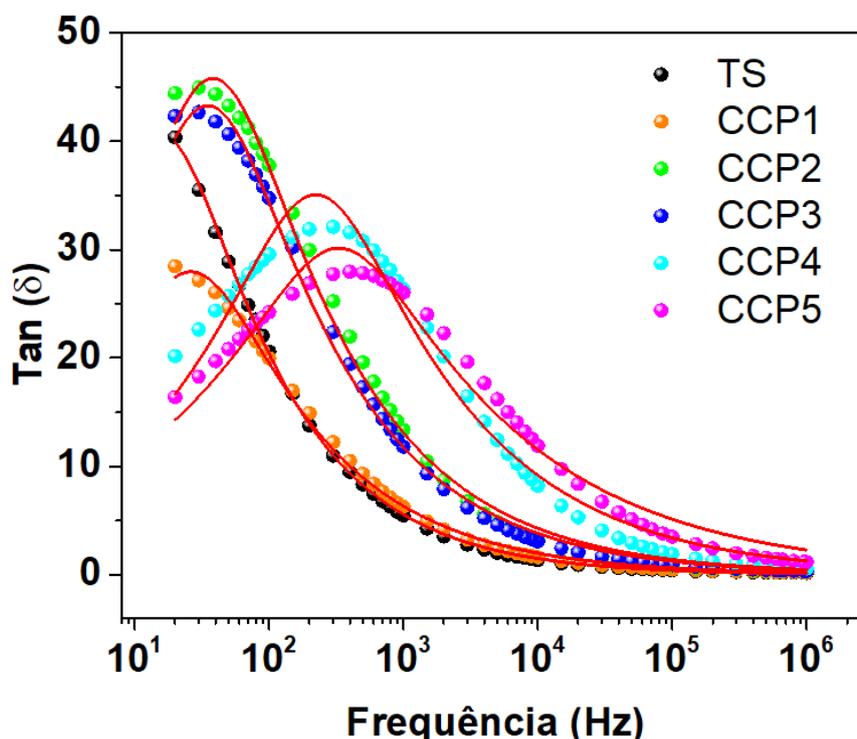
O gráfico da tangente de perda está associado às dissipações de energia do material em relação ao campo elétrico externo. O modelo de Debye descreve o processo de relaxação devido ao deslocamento de portadores de carga no material sob o efeito de um campo elétrico externo. Esse deslocamento está associado aos movimentos de orientação ou de migração dos portadores de carga em relação ao campo elétrico [54]. O modelo de Debye modificado por Arya e Sharma [66] é descrito pela equação (5.2):

$$Tan\delta = \left(\frac{(r-1)}{r+X^2} X \right)^\beta. \quad (5.2)$$

Onde ϵ' e ϵ'' são as componentes real e imaginária da permissividade, r é o raio de relaxação ($\epsilon_s/\epsilon_\infty$), X é $\omega\tau_{Tan\delta}$ e β é um expoente empírico com intervalo $0 \leq \beta \leq 1$, necessário para ajustar as curvas na quando um sistema é fortemente correlacionado [65, 66]. Quando $\beta = 1$, o modelo retorna ao modelo de Debye. A Figura 5.19 mostra as curvas de titanato de sódio e dos compósitos de TS contendo 1%, 10%, 15%, 35% e 50% da Poli(o-metoxianilina), juntamente com os ajustes obtidos através da equação (5.2). Os parâmetros obtidos estão dispostos na

Tabela 5.5. A tangente de perda também é um marcador importante aplicações em dispositivos eletrônicos. Na região de baixas frequências, a tangente de perdas cresce devido ao movimento dos portadores de carga entre posições quase estáveis (sítios) [13, 70, 113].

Figura 5.19: Diagrama da tangente de perda para diferentes concentrações(0%, 1%, 10%, 15%, 35% e 50%) da POMA no CCP a temperatura ambiente. As linhas vermelhas são os ajustes de curva [65]



Na Figura 5.2, é observado que com na região de frequência baixa frequência, os portadores de carga se são capazes de acompanhar o campo elétrico alternado e o processo de condução de hopping se inicia. Conforme ocorre o aumento da frequência um segundo processo de condução se torna relevante a condução de curto alcance, em outras palavra condução de saltos mal sucedidos onde os portadores de carga saltam tão rapidamente com o campo elétrico que acabam retornado a posição inicial [5, 104, 105]. Este processo também reduz as perdas dielétricas. O aumento na razão ($\epsilon_s/\epsilon_\infty$) com o aumento do conteúdo de POMA nos compósitos esta de acordo com o comportamento observado no espectro de permissividade complexa. O valor máximo da tangente de perda, 44,94, foi observado na amostra CCP2, também apresentando o maior valor do tempo de relaxação entre os compósitos contendo POMA.

Enquanto um grande valor da tangente de perdas sugere intensa dissipação de energia, a distribuição da intensidade da tangente de perdas sugere o movimento dos portadores de carga no material. Apesar do aumento do conteúdo de POMA reduzir o tempo de relaxação dos

5.4 Espectroscopia de impedância complexa dos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/TS

portadores de carga dos compósitos [20, 112, 114], os resultados da Figura 5.19 sugerem que os portadores de carga ficam concentrados nas interfaces entre estruturas de titanato de sódio e TS/POMA aumentando o tempo de relaxação da tangente de perdas ($\tan\delta$) nas amostras CCP1, CCP2 e CCP3. Por outro lado, a maior distribuição das perdas dielétricas nas amostras CCP4 e CCP5 sugere uma melhor distribuição dos portadores de carga. Essa distribuição de portadores facilitando o deslocamento de longo alcance, reduzindo a dissipação de energia e o tempo de relaxação da tangente de perdas (β) nessas amostras.

Tabela 5.5: Os valores r , β e τ , do titanato de sódio e dos compósitos CCP1, CCP2, CCP3, CCP4 e CCP5 em temperatura ambiente, obtidos pelo modelo proposto por Arya and Sharma [66].

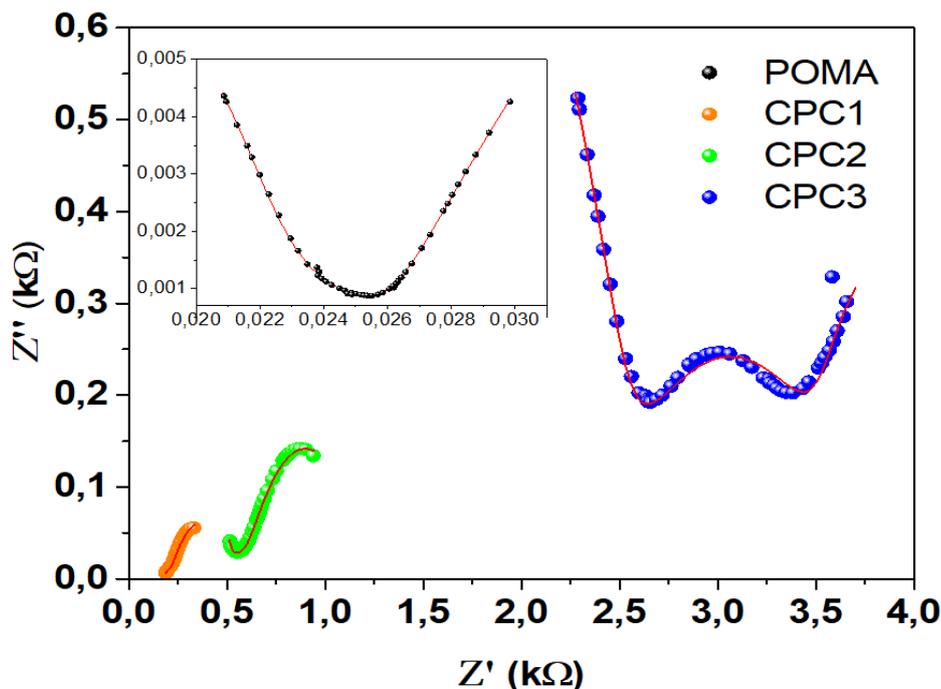
Código da amostra	r	β	τ (s)
TS	$1,7 \times 10^6$	0,57	13
CCP1	$2,2 \times 10^6$	0,50	9
CCP2	$2,6 \times 10^7$	0,48	21
CCP3	$1,9 \times 10^7$	0,48	20
CCP4	5×10^7	0,43	5
CCP5	9×10^8	0,35	14

5.4 Espectroscopia de impedância complexa dos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/TS

A Figura 5.20 apresenta as curvas de Cole-Cole da POMA e dos compósitos poliméricos-cerâmicos CPC1, CPC2 e CPC3 a temperatura ambiente. Também são apresentados, na parte superior da Figura 5.20 a curva da POMA e no canto inferior direito o circuito equivalente usado para o ajuste das curvas. As linhas contínuas na figura representam o ajuste realizado. Os valores obtidos pelo ajuste estão dispostos na Tabela 5.6. O erro dos valores apresentados é menor que 5%.

Na Figura 5.20, é observado que aumento da concentração de titanato de sódio causa um aumento da resistência elétrica no compósito em relação à resistência elétrica da POMA pura. A ampliação na Figura 5.20 contém o diagrama de Bode (Z'' versus Z') da POMA. A curva da POMA mostra um vale onde é observada a formação de dois semicírculos, um em baixas frequências e outra em alta frequência. As amostras de CPC1 e CPC2 apresentam o mesmo comportamento com dois semicírculos. A amostra CPC3 apresenta três semicírculos, onde o primeiro termina em 300 Hz, iniciando o segundo que, por sua vez, termina em 50 kHz, e é

Figura 5.20: Diagrama de Cole-Cole da impedância real versus imaginária (Z' versus Z'') para diferentes curvas de CPC contendo 0%, 10%, 15% e 35% de titanato de sódio (TS) a temperatura ambiente. As linhas vermelhas são os ajustes por circuito equivalente, onde circuito está representado no canto inferior direito da figura. No canto superior esquerdo há uma ampliação da curva da POMA, para melhor visualização desta curva.



logo seguido por um terceiro. O melhor ajuste foi obtido através do circuito mostrado na Figura 5.20. O circuito escolhido é amplamente discutido por S. R, Hui et al. [115]. Tsai, Chih-Hung et. al. [116] também observaram a formação de um terceiro semicírculo na impedância da POMA pura.

O circuito é formado por um conjunto resistor capacitor (R-C) e dois conjuntos resistor-elemento de fase (R-CPE), como mostrado na Figura 5.21 [50, 117]. A presença de elementos de fase no modelo indica a distribuição do tempo de relaxação. Como discutido anteriormente, cada conjunto R-C, ou R-CPE, pode ser representado como um caminho de condução no material. J. Fleig descreve a formação de um terceiro semicírculo no espectro de impedância complexa através da diferença de caminho, decorrente da inhomogeneidade do material, sob o efeito do campo elétrico alternado, o que produz um semicírculo em baixas frequência sem a existência de um segundo processo, caminho ou mesmo um segundo portador de carga [8, 54, 60].

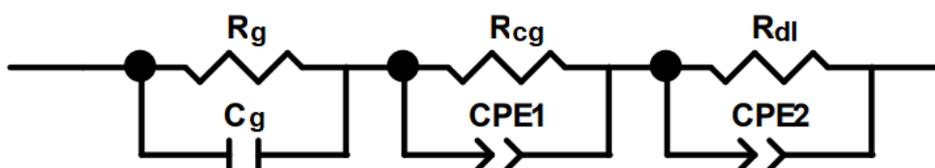
Este fenômeno será discutido novamente com informações adicionais advindas do efeito da variação térmica no material, que será abordado na seção pg. 74. A resistividade dos CPCs, apresentada na Tabela 5.6, mostra um aumento com o aumento das concentrações de titanato de

5.4 Espectroscopia de impedância complexa dos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/TS

Tabela 5.6: Os valores R_g , C_g , R_{cg} , CPE1, CPEP1, R_{dl} , CPE2 e CPEP2, para a amostra de POMA e compósitos CPC1, CPC2 e CPC3 em temperatura ambiente, obtidos usando o método de circuito equivalente

Codigo da amostra	R_g (Ωcm)	C_g (nF)	R_{cg} (Ωcm)	CPE1 (mF)	nCPE1
POMA	9,40	3,63	31,0	6,53	0,62
CPC1	31,6	$1,77 \times 10^{-2}$	$2,66 \times 10^2$	0,52	0,44
CPC2	$1,20 \times 10^2$	$1,59 \times 10^{-2}$	$4,67 \times 10^2$	0,05	0,44
CPC3	$1,93 \times 10^3$	$1,73 \times 10^{-2}$	$9,60 \times 10^2$	0,01	0,46
Codigo da amostra	R_{dl} (Ωcm)	CPE2 (μF)	nCPE2		
POMA	14,84	5,64	0,25		
CPC1	$1,77 \times 10^2$	0,06	0,68		
CPC2	$4,62 \times 10^2$	0,73	0,55		
CPC3	$5,52 \times 10^2$	0,06	0,84		

Figura 5.21: Circuito equivalente empregado para ajuste de curvas de impedância das amostras de TS e CCPs. O circuito contém dois conjuntos R-CPE

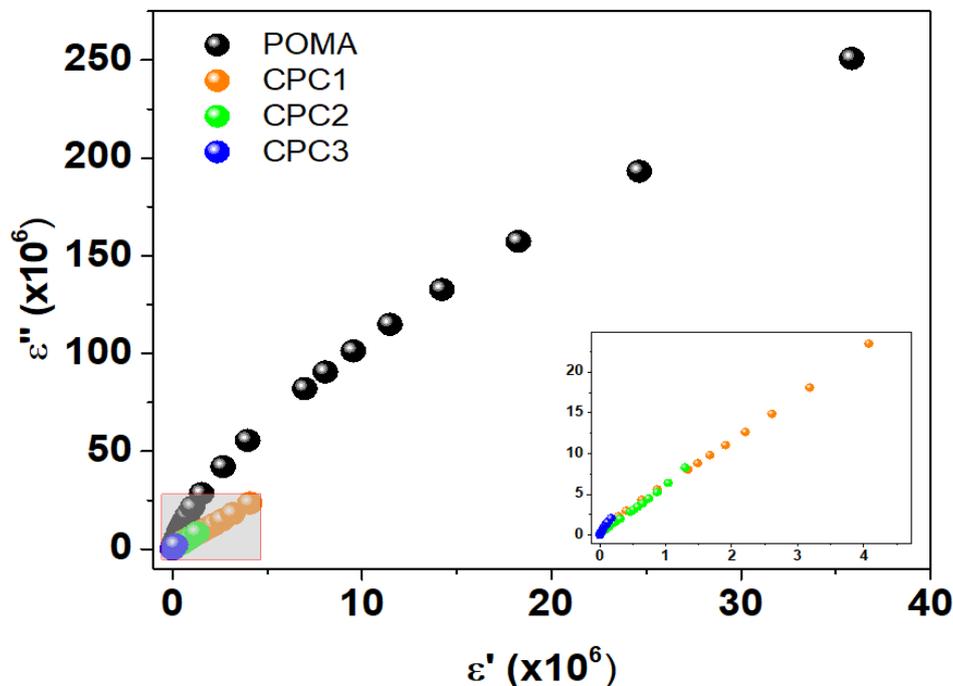


sódio, porém ainda apresentam menores valores em comparação com os compósitos cerâmicos-poliméricos (CCP). A POMA apresentou maior resistividade na região de contorno de grão, enquanto os CPCs apresentaram maior resistividade na região do bulk. A maior capacitância entre os CPCs foi encontrada no elemento de constante de fase, 0,52 mF, CPE1 da amostra CPC1. O aumento dos valores da potencia nCPE com a maior concentração de TS nos materiais indica mudança para um comportamento mais capacitivo em relação à POMA [13, 54, 66].

5.4.1 Análise da permissividade dos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/TS

A Figura 5.22 apresenta o gráfico Cole-Cole (ϵ' versus ϵ'') que compreende a variação da perda dielétrica com a capacidade de armazenamento dielétrico (polarização) das amostras da POMA e CPC contendo 10%, 15% e 35% de TS. Com o aumento do conteúdo de titânio de sódio nas amostras CPC se observa uma redução nas perdas de dielétricas. As perdas estão associadas ao movimento dos portadores de carga [105, 118]. Isto se deve, provavelmente, as características da estrutura rígida, de portadores de carga mais lentos, proveniente das estruturas internas da cerâmica do titanato de sódio, com menor grau de liberdade em relação ao polímero, afetando a capacidade de polarização dos compósitos [15, 16, 54]. Esta redução implica na perda de capacidade de armazenamento de carga. As amostras de CPC apresentam uma calda de in-

Figura 5.22: Diagrama de Cole-Cole da permissividade complexa (ϵ' versus ϵ'') para as diferentes concentrações (0%, 10%, 15% e 35%) de TS nos CPCs a temperatura ambiente. No canto inferior direito da figura há uma ampliação para melhor visualização das curvas correspondentes as amostras de CPC contendo 10%, 15% e 35% de TS.



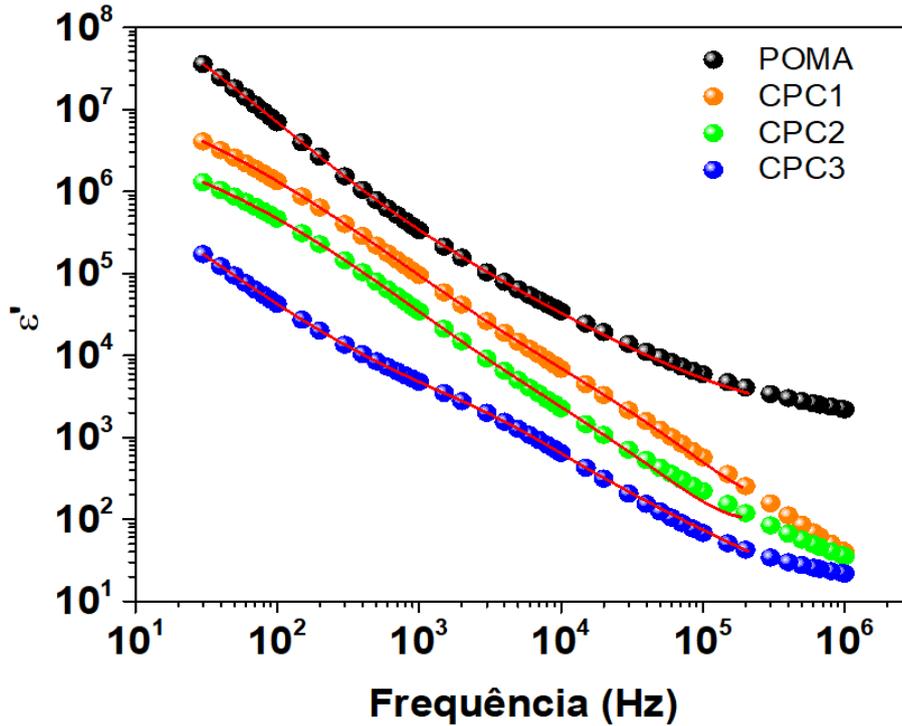
tensa de perda dielétrica ϵ'' na região de maior constante dielétrica ϵ' . Esta cauda é associada a polarização espacial lenta, ou difusão dos portadores de carga [15, 16, 54, 105]. Nesta região praticamente todas as cargas disponíveis conseguem se alinhar ao campo aplicado gerando intensa perda dielétrica. Conforme a frequência do campo aumenta os portadores de carga passam a ter dificuldade de acompanhar o campo elétrico alternado (CEA) [15, 16, 54, 105].

5.4.1.1 Análise do espectro dielétrico dos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/TS

O diagrama de Bode da permissividade real ϵ' das amostras da POMA e compósitos CPC1, CPC2 e CPC3 é apresentado na Figura 5.23. As curvas foram ajustadas pela distribuição de Cole-Cole da permissividade, equação (5.3.1.1), e estão apresentados na Tabela 5.7. Para ajustar as curvas de permissividade real ϵ' , foi necessário considerar o efeito de dois processos de condução elétrica, o que levou ao uso da soma de um termo acional de Cole-Cole, de forma similar ao proposto por Mingmuang, Y et al. [108]. Dessa forma, a parte real da equação de Cole-Cole 2.14 se tornar:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(1 + X^{\alpha_1} \cos((1 - \alpha_1)\pi/2))}{1 + 2X^{\alpha_1} \cos((\alpha_1)\pi/2) + X^{2(\alpha_1)}} + \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_{\infty})(1 + X^{\alpha_2} \cos((1 - \alpha_2)\pi/2))}{1 + 2X^{\alpha_2} \cos((\alpha_2)\pi/2) + X^{2(\alpha_2)}} \quad (5.3)$$

Figura 5.23: Diagrama de Bode da constante de permissividade ε' da POMA e dos CPCs contendo diferentes concentrações (0%, 10%, 15% e 35%) de titanato de sódio a temperatura ambiente.



Onde a intensidade de relaxação dielétrica é dividida em dois intervalos, relacionados a cada processo de condução elétrica ($\varepsilon_{1s} - \varepsilon_{2s}$) e ($\varepsilon_{2s} - \varepsilon_{\infty}$), os índices 1 e 2 denotam cada processo de condução elétrica na equação 5.3. ε_s é a constante dielétrica estática ($\omega \rightarrow 0$), ε_{∞} é constante dielétrica ($\omega \rightarrow \infty$), $X = \omega\tau_e$, ω é a frequência, e τ_{CC} é o tempo de relaxação de Cole-Cole. Os valores da permissividade no infinito, ε_{∞} , preveem uma queda intensa da constante de permissividade com o aumento da frequência, o que não é sustentado pelos dados experimentais. O modelo da constante de permissividade de Cole-Cole é consistente para o caso de um único processo de relaxação [13, 54, 119]. No entanto, o comportamento observado sugere a existência de mais de um processo de relaxação na faixa de frequência estudada, como observado pela análise da impedância complexa.

O valor de α maior que 0,8 em todas os compósitos sugere um único tempo de relaxação. No entanto, apenas o ajuste parcial das curvas atingiu os critérios de precisão preestabelecidos.

5.4 Espectroscopia de impedância complexa dos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/TS

O grande valor da constante de permissividade a baixas frequências sugere a existência de um processo de polarização espacial nas interfaces dos eletrodo-eletrolito e/ou nas interfaces POMA/TS (efeito Maxwell-Wagner) [54, 108, 109]. Estes portadores de carga, os quais não sendo capazes de deslocar-se por longas distâncias, se comportam como dipolos localizados. No regime de baixas frequências, esses dipolos localizados formados entre as interfaces são capazes de responder a um campo elétrico externo.

Tabela 5.7: Os valores ϵ_∞ , ϵ_1 , ϵ_2 , α_1 , α_2 e τ_{ϵ_1} e τ_{ϵ_2} da permissividade real ϵ' e imaginária ϵ'' , da POMA e dos compósitos CPC1, CPC2 e CPC3 em temperatura ambiente, obtidos através do modelo de Cole-Cole.

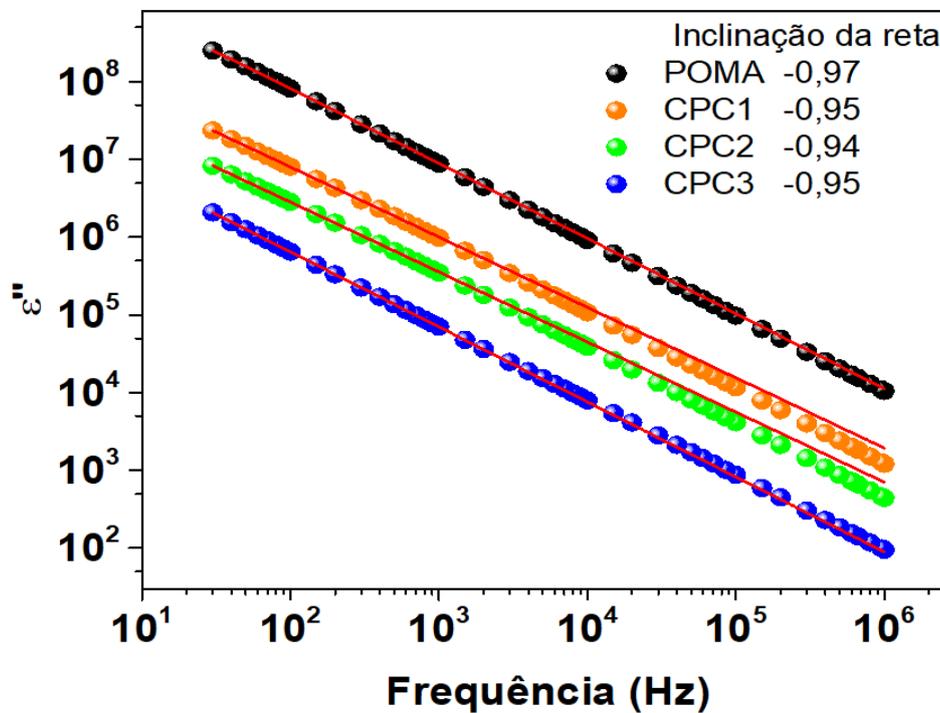
Codigo da amostra	ϵ'				ϵ''		
	$\epsilon_1 - \epsilon_2$	α_1	$\tau_{1\epsilon'} (s)$	ϵ_∞	$\Delta\epsilon$	α	$\tau_{\epsilon''}$
POMA	$1,54 \times 10^8$	0,96	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^3$	$1,41 \times 10^9$	0,96	0,02
CPC1	$7,70 \times 10^7$	0,53	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^3$	$4,20 \times 10^8$	0,90	0,12
CPC2	$6,61 \times 10^6$	0,57	$2,0 \times 10^{-2}$	$4,89 \times 10^2$	$1,50 \times 10^8$	0,90	0,12
CPC3	$1,00 \times 10^6$	0,87	$1,6 \times 10^{-2}$	4,66	$2,96 \times 10^9$	0,96	9,85

Codigo da amostra	ϵ'		
	ϵ_2	α_2	$\tau_{2\epsilon'} (s)$
POMA	$8,49 \times 10^6$	0,88	$2,7 \times 10^{-3}$
CPC1	$8,15 \times 10^7$	0,54	$2,0 \times 10^{-1}$
CPC2	$1,15 \times 10^6$	0,55	$9,3 \times 10^{-4}$
CPC3	$9,64 \times 10^2$	0,95	$4,1 \times 10^{-5}$

Outra explicação para o surgimento de dipolos localizados seria a redução da água residual em H^+ e OH^- nas superfícies do titanato de sódio [50]. Essa suposição baseia-se nas observações de DRX, Raman e FTIR, que sugerem a substituição do sódio por hidrogênio na estrutura do trititanato de sódio e a presença de água residual nas amostras dos compósitos [20]. A água residual provavelmente é proveniente do banho em água destilada para remoção do excesso de ácido clorídrico durante a etapa de síntese. Tanto a POMA quanto os titanatos ($Na_2Ti_3O_7$ e $H_2Ti_3O_7 \cdot H_2O$) são conhecidos por possuírem características hidrofílicas, podendo, portanto, reter água em suas estruturas [16, 77, 78, 81, 100].

O diagrama de Bode da permissividade imaginária ϵ'' é apresentado na Figura 5.24. As amostras de POMA e compósitos CPC1, CPC2 e CPC3, mostram comportamento dispersivo das perdas dielétricas com o aumento da frequência. As inclinações das retas da POMA e dos CPCs estão apresentadas em conjunto com a legenda na Figura 5.24. Os valores próximos a -1 indicam que há uma maior contribuição da condução de corrente contínua na resposta elétrica

Figura 5.24: Diagrama de Bode (ϵ'' versus frequência) da POMA das diferentes concentrações (0%, 10%, 15% e 35%) de titanato de sódio no CPC a temperatura ambiente. As inclinações das curvas de ϵ'' versus a frequência estão dispostas na legenda do respectivo gráfico. As linhas vermelhas são os ajustes de curva.

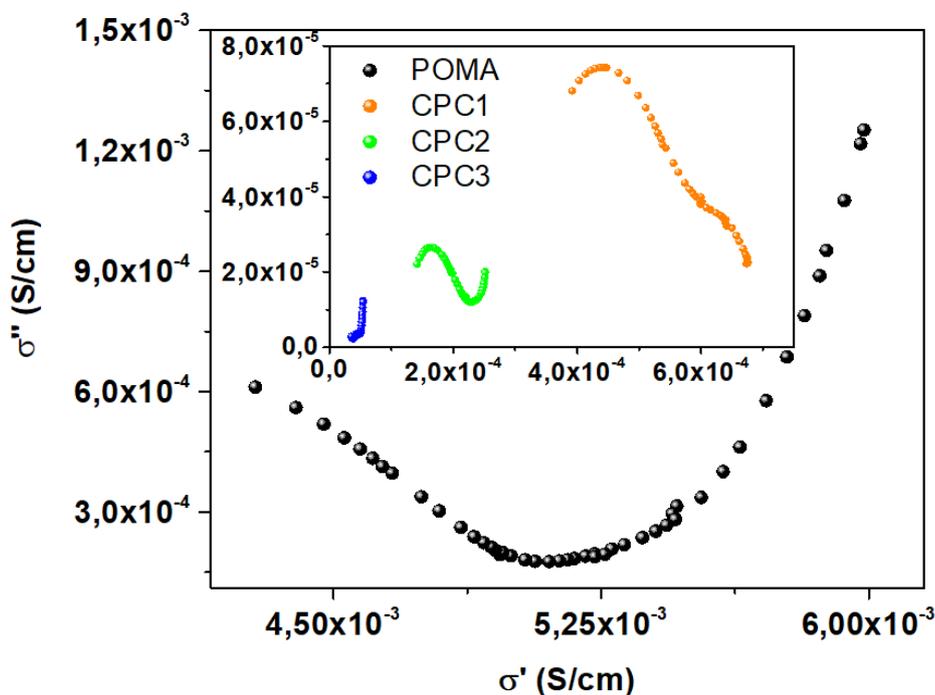


dos compósitos. As amostras de POMA e CPCs apresentaram valores baixos do tempo de relaxação obtidos pelos ajustes, com os menores valores das permissividades real e imaginária sendo $\tau_{\epsilon'} = 0,005$ s para amostra de CPC2 e $\tau_{\epsilon''} = 0,029$ s para amostra de POMA. Isso indica uma rápida resposta dos portadores de carga ao campo elétrico alternado.

5.4.2 Análise da condutividade AC dos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/TS

Na Figura 5.25 são apresentadas as curvas de condutividade AC (σ'' versus σ') para as concentrações 0%, 10%, 15% e 35% de titanato de sódio nos compósitos polimérico-cerâmicos a temperatura ambiente. Observa-se na Figura 5.25 que o aumento da concentração de TS provoca uma redução da condutividade σ' nos compósitos. Outra característica observada é que as amostras de POMA, CCP2 e CCP3 apresentam uma cauda de dispersão. A cauda sugere a existência de um processo de difusão dos portadores de carga nas interfaces eletrodo-eletrolito [54, 57, 120]. A curva CPC1 apresenta dois semicírculos, um em altas frequências, seguido de um semicírculo menor em baixas frequências. Isso sugere a formação de um novo processo de condução no material. De forma similar, as amostras de CCP4 e CCP5 também apresentam dois semicírculos na condutividade AC, como mostrado na Figura 5.25, indicando a presença

Figura 5.25: Diagrama de Cole-Cole σ' versus σ'' para diferentes curvas da POMA e CPCs contendo 10%, 15% e 50% de titanato de sódio a temperatura ambiente



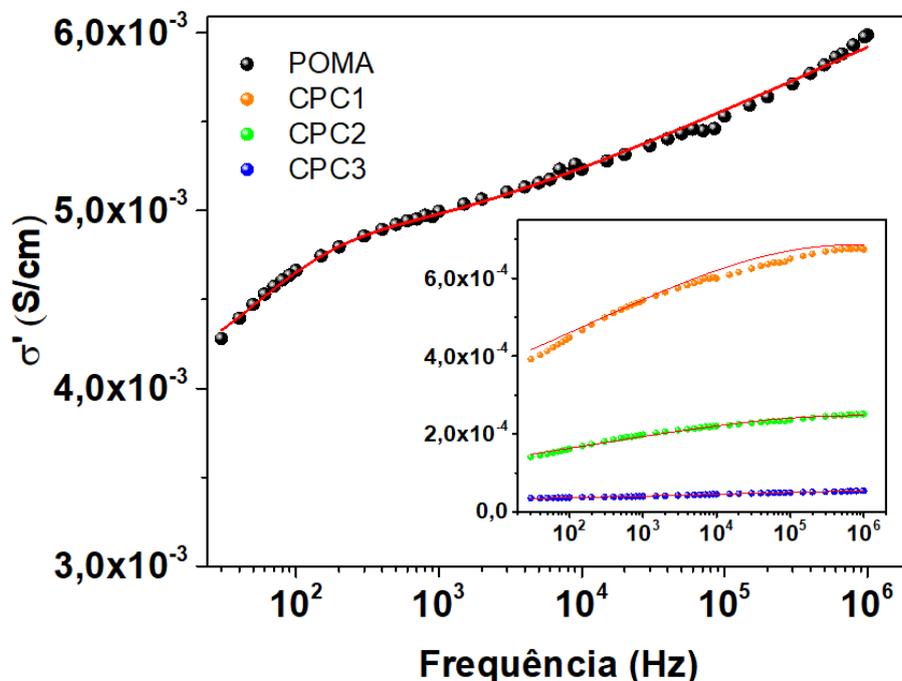
de mais de um processo de condução [54, 57, 120].

O processo de condução em baixas frequências apresenta características do efeito Maxwell-Wagner [54, 108, 109]. O efeito Maxwell-Wagner depende de características como boa condução elétrica e a inhomogeneidade das estruturas, características essas que são apresentadas pela POMA e compósitos polímero-cerâmicos. O efeito Maxwell-Wagner descreve o surgimento de polarização entre interfaces de materiais com diferentes permissividades em contato físico [54, 108, 109].

A Figura 5.26 mostra o gráfico de Bode (σ') em função da frequência das amostras da POMA e compósitos CPC1, CPC2 e CPC3. A parte real da condutividade foi ajustada pela equação (2.21). As curvas na Figura 5.26 apresentam um aumento da condutividade (σ') com o aumento da frequência. As curvas de POMA e CPCs apresentam a superposição do comportamento dispersivo de polarização interfacial com o regime de hopping. Na amostra de POMA, a separação entre as regiões de polarização interfacial e hopping se torna evidente em baixas frequências.

Nas amostras de CPC, o mesmo perfil estende por toda a faixa de frequência observada, indicando a forte influência de processos de condução de curto alcance (polarização interfacial,

Figura 5.26: Diagrama de Bode da condutividade real (σ') para diferentes curvas de CPC, contendo 0%, 10%, 15% e 35% do TS, a temperatura ambiente. As linhas vermelhas são os ajustes de curva. As curvas da condutividade real (σ') foram ajustadas utilizando o modelo apresentado por Roy et al [68].



ou a saltos de íons sem sucesso, etc.) nos compósitos. Isso sugere que a intensa condução de curto alcance nas interfaces de contorno de grão do titanato de sódio e nas interfaces POMA/TS têm forte contribuição no processo de condução dos compósitos.

De acordo com a Tabela 5.8 dos valores do ajuste, o aumento da concentração de TS reduz a condutividade de bulk σ_b com menor valor, 4×10^{-7} (S/cm), na amostra CPC5, comportamento similar ao observado nas amostras de CCP. A capacitância de dupla camada C_{dl} também apresenta valores menores com o aumento da concentração de TS, sendo o menor valor, $9,4 \times 10^{-5}$ (F), observado na amostra CPC2. A POMA apresentou o valor $\omega_h = 100$ Hz para a transição entre o regime de dispersão e o regime de hopping. Valores de α e n menores que 1 indicam processos de condução iônicos [66]. O caso de $n = 0$ sugere a existência de difusão iônica no material [110]. Esse caso foi observado em todas as amostras de CPC.

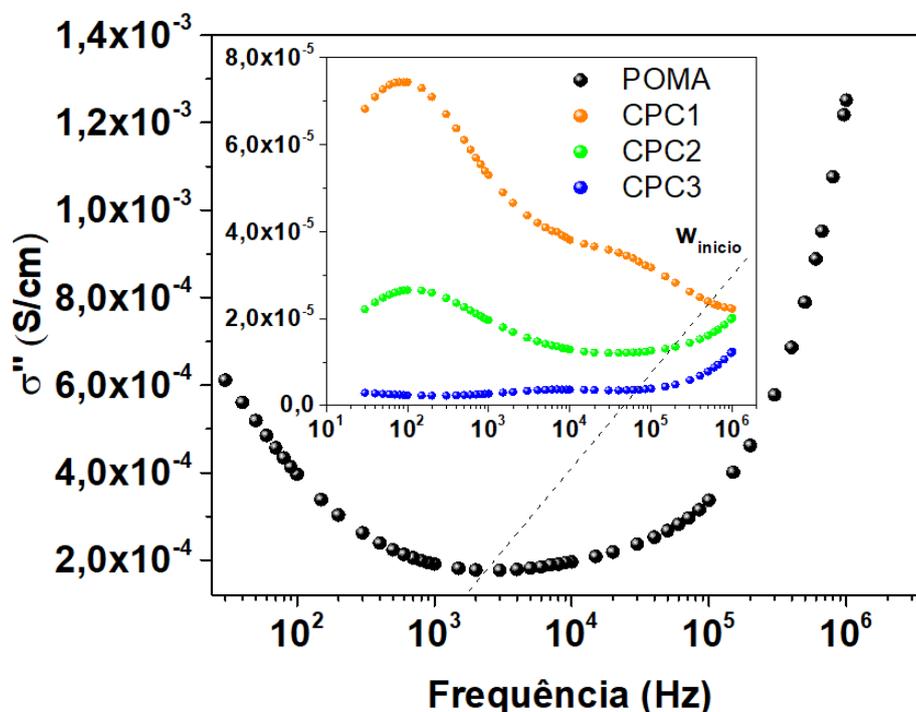
A Figura 5.27 apresenta a condutividade imaginária (σ'') das amostras da POMA, CPC1, CPC2 e CPC3. As curvas possuem um perfil similar ao observado na condutividade complexa, o que aponta para a forte influência de corrente de curto alcance no comportamento das amostras de CPC. A orientação dos portadores de carga em relação ao campo elétrico alternado inicia

5.4 Espectroscopia de impedância complexa dos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/TS

Tabela 5.8: Os valores σ_b , C_{dl} , α , ω_h e n , da POMA e compósitos CPC1, CPC2 e CPC3 em temperatura ambiente, obtidos pelo modelo proposto por Roy et al. [68].

Código da mostra	σ_b (S/cm)	C_{dl} (F)	α	ω_h (Hz)	n
POMA	$5,2 \times 10^{-3}$	$3,89 \times 10^{-3}$	$2,69 \times 10^{-2}$	10^2	0,95
CPC1	$2,35 \times 10^{-5}$	$2,57 \times 10^{-4}$	$1,09 \times 10^{-1}$	-	0
CPC2	$3,31 \times 10^{-6}$	$9,4 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-1}$	-	0
CPC3	4×10^{-7}	$2,79 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-2}$	-	0

Figura 5.27: Diagrama de Bode da condutividade imaginária (σ'') para diferentes curvas de CPCs, contendo 0%, 10%, 15% e 35% do TS, a temperatura ambiente. A linha tracejada, $W_{início}$, representa a frequência de início de orientação dos portadores de carga ao campo elétrico alternado [13].



em uma frequência específica ($W_{início}$), encontrada no valor mínimo do vale localizado entre a região de polarização em baixas frequência e a região de dispersão em altas frequências.

Arya e Sharma estudaram os eletrólitos poliméricos formados por Poli (óxido de etileno) (PEO) e por sal NaPF_6 em varias porcentagens de massa de sal [66]. Dentre os eletrólitos poliméricos analisados o eletrólito contendo 4 % de massa de sal apresentou melhor condutividade, $9,14 \times 10^{-5}$ (S/cm), dentre os eletrólitos poliméricos presentes no estudo. Entre as amostras de CPC, a amostra CPC1 apresentou melhor condutividade, $5,2 \times 10^{-5}$ (S/cm) sendo um forte candidata para aplicações nesse setor.

A frequência $W_{início}$ é observada nas curvas da POMA, CPC2 e CPC3. A curva CPC1 não

apresenta o vale da frequência W_{inicio} na janela de frequência estudada. Os máximos observados são característicos do movimento de portadores de carga não-Ôhmicos (com resposta elétrica defasada em relação ao campo elétrico alternado) que passam a acompanhar o campo elétrico alternado, se orientando em relação a ele [54, 57, 66].

5.4.3 Análise da tangente de perdas dos compósitos polimérico-cerâmicos POMA/TS

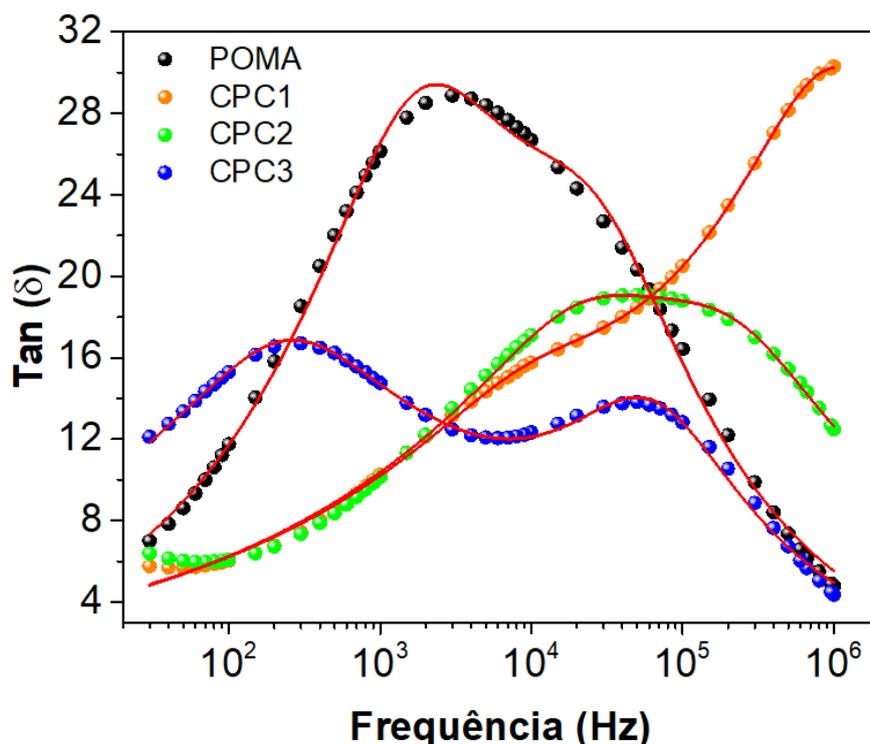
A tangente de perdas das amostras da POMA e compósitos CPC1, CPC2 e CPC3 de poli(o-metoxianilina)/titanato de sódio, conforme mostrado na Figura 5.28, apresenta dois máximos sobrepostos indicando a superposição de dois processos de relaxação. A tangente de perdas está relacionada à dissipação de energia devido à reorientação das cargas no material em relação ao campo elétrico [55]. O primeiro processo, em alta frequência, ocorre devido à condução dos portadores de carga da POMA, enquanto o segundo, em frequência mais baixa, está relacionado à interação interfacial entre a região amorfa e cristalina da POMA. O máximo relacionado à condução da POMA mantém-se entorno da frequência de 100 kHz, enquanto o máximo relacionado à resposta das interfaces POMA amorfa/cristalina e contornos de grão POMA/TS desloca-se para região de altas frequência com a adição de 10% de TS. Com o aumento do conteúdo de TS o máximo desloca-se para frequências mais baixas.

As análises de DRX, FTIR e Raman indicam a presença de água na estrutura do titanato de sódio, além do surgimento das fases $H_2Ti_3O_7$ e $H_2Ti_3O_7 \cdot H_2O$ nos compósitos. O titanato de sódio é capaz de reduzir a água em H^+ e OH^- aumentando o número de íons disponíveis nas interfaces e intensificando o processo de condução de curto alcance. Para um melhor ajuste das curvas experimentais, em alguns casos, é necessário adicionar termos empíricos, como os propostos por Cole-Cole, Cole-Davison, Williams–Wats e Arya e Sharma [54,66]. Dessa forma, o termo da tangente de perdas do modelo ideal de Debye modificado por um parâmetro β , Arya e Sharma [66], foi adicionado à equação (5.2), resultando em:

$$Tan\delta = \left(\frac{(r_1 - 1)}{r_1 + X_1^2} X_1 \right)^{\beta_1} + \left(\frac{(r_2 - 1)}{r_2 + X_2^2} X_2 \right)^{\beta_2} . \quad (5.4)$$

Onde r é a razão de relaxação ($\epsilon_s/\epsilon_\infty$), X é $\omega\tau_{Tan\delta}$ e β é um expoente empírico, com intervalo $0 \leq \beta \leq 1$, que se faz necessário para ajustar as curvas na quando um sistema é fortemente relacionado [13, 65, 66]. Os índices 1 e 2 classificam os processos de relaxação

Figura 5.28: Diagrama da tangente de perda para diferentes concentrações (0%, 10%, 15% e 35%) do TS nos CPCs a temperatura ambiente. As linhas vermelhas são os ajustes de curva [65]



elétrica dos condutores da POMA e a condução interfacial, respectivamente. Esta equação foi utilizada para ajustar as curvas da Figura 5.28. Os valores obtidos através dos ajustes estão dispostos na Tabela 5.9. Os parâmetros r_1 e r_2 apresentam maior valor, 4×10^7 e $1,2 \times 10^{12}$ na amostra CPC1, que também apresentou maior variação da constante de permissividade ϵ' para esta amostra, conforme observado na Figura 5.23. As potências β_1 e β_2 apresentaram valores menores que 1. O tempo de relaxação da tangente de perdas relacionado aos portadores de carga da POMA, τ_1 , apresentou menor valor, 9×10^{-4} , para a amostra CPC1. Já o tempo de relaxação da tangente de perdas relacionado à condução de curto alcance, τ_2 , apresentou menor valor, 0,8, para amostra de POMA.

Em virtude das observações feitas durante a caracterização estrutural, tais como: a presença de fases hidratadas de titanato de sódio no difratograma de DRX, as bandas de absorção da água na análise de FTIR e a mistura física da POMA e titanato de sódio apresentada na Figura de MEV, entre outros; e também das análises de espectroscopia de impedância complexa e formalismos, como a existência de um processo adicional em baixas frequências, a forte coordenação dos processos de condução no compósitos e a superposição dos regimes de condução de curto alcance e condução de hopping nos compósitos, entre outros; uma possível justificativa

5.5 Efeito da temperatura nas propriedades elétricas dos compósitos TS/POMA e POMA/TS

do termo adicional na equação (5.4) decorre da diferença de caminho percorrido pelos portadores de carga, devido à variações das propriedades do contorno de grão. De acordo com o efeito de carga espacial, a heterogeneidade do contorno de grão produz uma distribuição inomogênea de potencial, que por sua vez gera uma segunda resposta elétrica [60].

De acordo com o *princípio da superposição*, a resposta causada por dois ou mais estímulos em um circuito elétrico é a soma das respostas de cada estímulo individualmente no circuito [121]. Em outras palavras, múltiplas fontes de ddp em um circuito geram a soma das respostas do circuito a cada fonte de ddp. No entanto, estudos adicionais precisam ser realizados para verificar essas hipóteses.

Tabela 5.9: Os valores r_1 , β_1 , τ_1 , r_2 , β_2 e τ_2 , da POMA e compósitos CPC1, CPC2 e CPC3 em temperatura ambiente, obtidos pelo modelo proposto por Arya and Sharma [66] com adição do termo de superposição proposto.

Codigo da amostra	r_1	β_1	τ_1 (s)	r_2	β_2	τ_2 (s)
POMA	3×10^4	0,54	$1,1 \times 10^{-3}$	9×10^7	0,37	0,8
CPC1	4×10^7	0,39	9×10^{-4}	$1,2 \times 10^{12}$	0,17	19
CPC2	6×10^3	0,51	5×10^{-4}	1×10^{12}	0,20	9
CPC3	2×10^3	0,65	$1,3 \times 10^{-4}$	8×10^{10}	0,23	188

5.5 Efeito da temperatura nas propriedades elétricas nas diferentes concentrações da POMA e titanato de sódio dos compósitos TS/POMA e POMA/TS

A temperatura é um fator importante na seleção de materiais semicondutores para aplicações tecnológicas [6, 36, 70, 102, 103, 112]. Os materiais semicondutores são extremamente sensíveis à temperatura, pois as propriedades dos seus portadores de carga dependem diretamente da ordem e da desordem do sistema. Em geral, o aumento da temperatura resulta em um aumento da desordem na estrutura do semicondutor, o que gera defeitos e reduza resistência elétrica do material. Além disso, o aumento da temperatura também leva a um aumento da energia dos portadores de carga, o que, sob o efeito de um campo elétrico, aumenta a movimentação das cargas e, conseqüentemente, a condutividade do material, entre outros efeitos [18, 22, 26, 47].

Nesta seção, serão investigados os efeitos da temperatura sobre as propriedades elétricas

5.5 Efeito da temperatura nas propriedades elétricas dos compósitos TS/POMA e POMA/TS

dos compósitos cerâmicos-poliméricos (CCP) de titanato de sódio (TS) contendo 1%, 10%, 15%, 35% e 50% da poli(o-metoxianilina) (POMA) e os compósitos polimérico-cerâmicos (CPC) contendo 10%, 15% e 35% do titanato de sódio. Serão observadas as curvas de Cole-Cole (Z'' versus Z').

A Figura 5.29a) corresponde ao Titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, aproximadamente 50%/50%. Nessa figura, são mostradas curvas de impedância das amostras de TS e do compósito CCP1 com a variação da temperatura. A Figura 5.29 apresenta o aumento dos semicírculos de impedância com o aumento da temperatura. É importante recordar que o diâmetro do semicírculo, sobre o eixo de impedância real Z' , está associado à resistência elétrica total do material. Enquanto o máximo do semicírculo, sobre o eixo de impedância imaginária Z'' , está associado ao tempo de relaxação do material [21, 54].

Na amostra de TS, o valor da resistência elétrica aumenta com a temperatura até atingir o valor máximo de $1,95 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ a 353 K. A partir dessa temperatura, há uma mudança de comportamento. Um comportamento similar é observado em todos os compósitos. As amostras CCP1, Figura 5.29b), CCP2, Figura 5.30a), e CCP3, Figura 5.30b), apresentaram valores de resistividade total, $6,40 \times 10^8 \Omega \text{cm}$, $8,06 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ e $8,81 \times 10^8 \Omega \text{cm}$, respectivamente, nas temperaturas de mudança de comportamento de 373 K, 348 K e 373 K. As amostras CCP4 e CCP5, mostradas nas Figuras 5.31a) e b), não apresentam mudança de comportamento nesta região. No entanto, a amostra CCP5 apresenta uma sutil redução na resistência elétrica total entre 298 K e 348 K.

Esta mudança de comportamento pode estar relacionada à aquisição de energia térmica no material, permitindo a caminhada de longo alcance dos portadores de carga e iniciando um processo de hopping, à degradação do ácido clorídrico residual da POMA [112], ou à perda de umidade das interfaces do titanato de sódio [50, 77, 78, 81]. De acordo com Meng et al. [50] um grande número de cerâmicas hidratadas apresentam este comportamento, entre as temperaturas 323 K e 423 K, devido à absorção de água nas superfícies e entre os contornos de grão das cerâmicas.

As curvas mostradas nas figuras, Figura 5.29a) e b), Figura 5.30a) e b) e Figura 5.31a) e b), foram ajustadas com o circuito equivalente mostrado na Figura 2.13. Com o ajuste, foi possível calcular a resistência elétrica nas regiões de bulk (R_b) e contorno de grão (R_{cg}). O tratamento de dados pelo método do circuito equivalente foi utilizado para determinar os valores de resistência

5.5 Efeito da temperatura nas propriedades elétricas dos compósitos TS/POMA e POMA/TS

elétrica total das amostras TS, CCP1, CCP2, CCP3, CCP4 e CCP5, utilizando a equação 2.8. Os valores de resistividade total estão dispostos na Tabela 5.10. A letra "d" na Tabela 5.10 significa que ocorreu a degradação da amostra.

Através dos valores encontrados na Tabela 5.10, nota-se que a adição do conteúdo da POMA causa uma diminuição na resistividade em todos os compósitos. A resistividade total pode variar de duas a quatro ordens de grandeza entre amostras sob mesma temperatura. A maior diferença é observada entre os compósitos CCP2, com resistividade total de $8,81 \times 10^8 \Omega\text{cm}$, e CPC1, com resistividade total de $4,25 \times 10^2 \Omega\text{cm}$, na temperatura de 373 K. As amostras com até 35% de POMA apresentam uma variação de duas ordens de grandeza na resistividade total com o aumento da temperatura. Acima dessa concentração de POMA nos compósitos, os valores de resistividade total não variam substancialmente.

Em temperatura ambiente, o maior valor de resistividade total é observado na amostra CCP3, com resistividade total $6,08 \times 10^5 \Omega\text{cm}$, enquanto o menor valor é encontrado na amostra CPC1, com resistividade total $4,65 \times 10^2 \Omega\text{cm}$. Em relação ao valor absoluto da resistência elétrica total entre os compósitos, o maior valor é de $8,81 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ na amostra CCP3 a 373 K, e o menor valor é de $4,20 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ encontrado no compósito CPC1 a 368 K.

A seguir, são apresentados os diagramas de Cole-Cole (Z'' versus Z') das amostras da poli(o-metoxianilina) (POMA) e compósitos polimérico-cerâmicos (CPC) da POMA contendo 10%, 15% e 35% do titanato de sódio, que são mostrados pela primeira vez neste trabalho.

As curvas Cole-Cole (Z'' versus Z') da amostra CPC2, no intervalo de temperatura de 298 K a 338 K, e da amostra CPC3, no intervalo de temperatura de 298 K a 358 K, são apresentadas na Figura 5.32. As amostras CPC2 e CPC3 apresentam a formação de três semicírculos. Dois dos semicírculos estão relacionados aos caminhos de condução do grão e do contorno de grão, enquanto o terceiro pode estar relacionado à diferença de caminho criada inhomogeneidade dos compósitos [27, 50, 122]. Outra possibilidade é a adsorção de agrupamentos de água nas interfaces da POMA e do titanato de sódio, onde a adsorção da água compete com a migração de íons de hidrogênio H^+ provenientes da dissociação da água em H^+ e OH^- [50].

As curvas de Cole-Cole das amostras da POMA e CPC1, Figuras 5.33a) e b), apresentam visualmente dois semicírculos. Contudo, as amostras da POMA e CPCs contendo 10%, 15% e 35% de titanato de sódio foram ajustados pelo mesmo circuito equivalente com três conjuntos

5.5 Efeito da temperatura nas propriedades elétricas dos compósitos TS/POMA e POMA/TS

R-C/R-CPE em série. Esses conjuntos consistem em um conjunto R-C e dois conjuntos R-CPE, todos em série. A resistência elétrica total foi obtida pela soma das resistências elétricas de bulk (R_b), de contorno de grão (R_{cg}) e resistência elétrica de dupla camada (R_{dl}), conforme a equação $R_T = R_b + R_{cg} + R_{dl}$. A resistividade total R_T das amostras de CPC estão na Tabela 5.10.

Figura 5.29: Diagrama Cole-Cole (Z'' versus Z') da impedância real Z' em função impedância imaginária Z'' do titanato de sódio e compósito CCP1 da POMA entre 298 K e 368 K. No canto inferior direito há uma ampliação para melhor visualização das curvas de 298 K e 308 K em a) e as curvas 298 K, 308 K e 318 K em b).

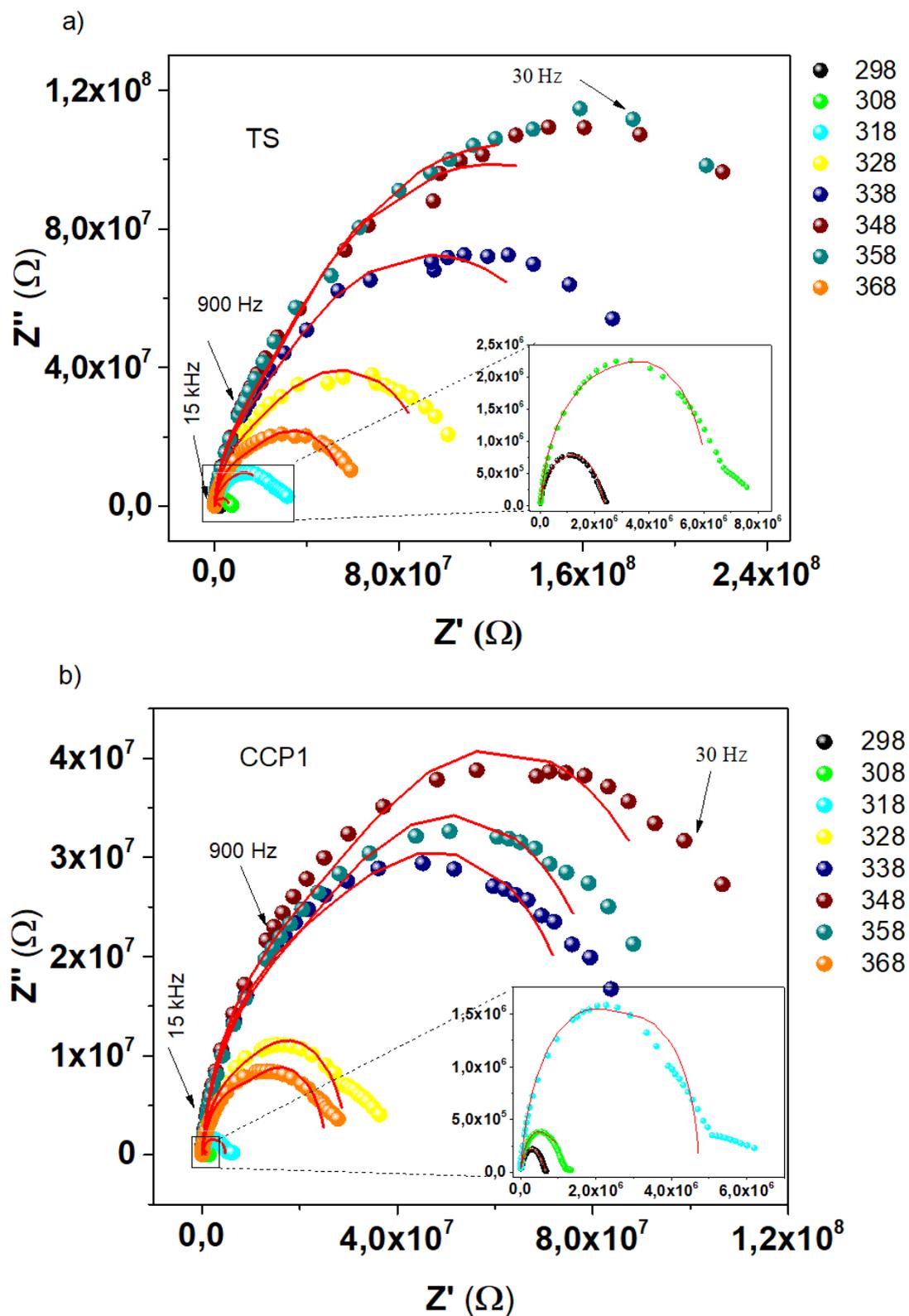


Figura 5.30: Os diagramas Cole-Cole (Z'' versus Z') da impedância real Z' em função impedância imaginária Z'' dos compósitos CCP2 e CCP3 contendo 10% e 15% da POMA entre as temperaturas 298 K e 368 K. No canto inferior direito há uma ampliação para melhor visualização das curvas das temperaturas 298 K, 308 K e 318 K em ambos os diagramas a) e b).

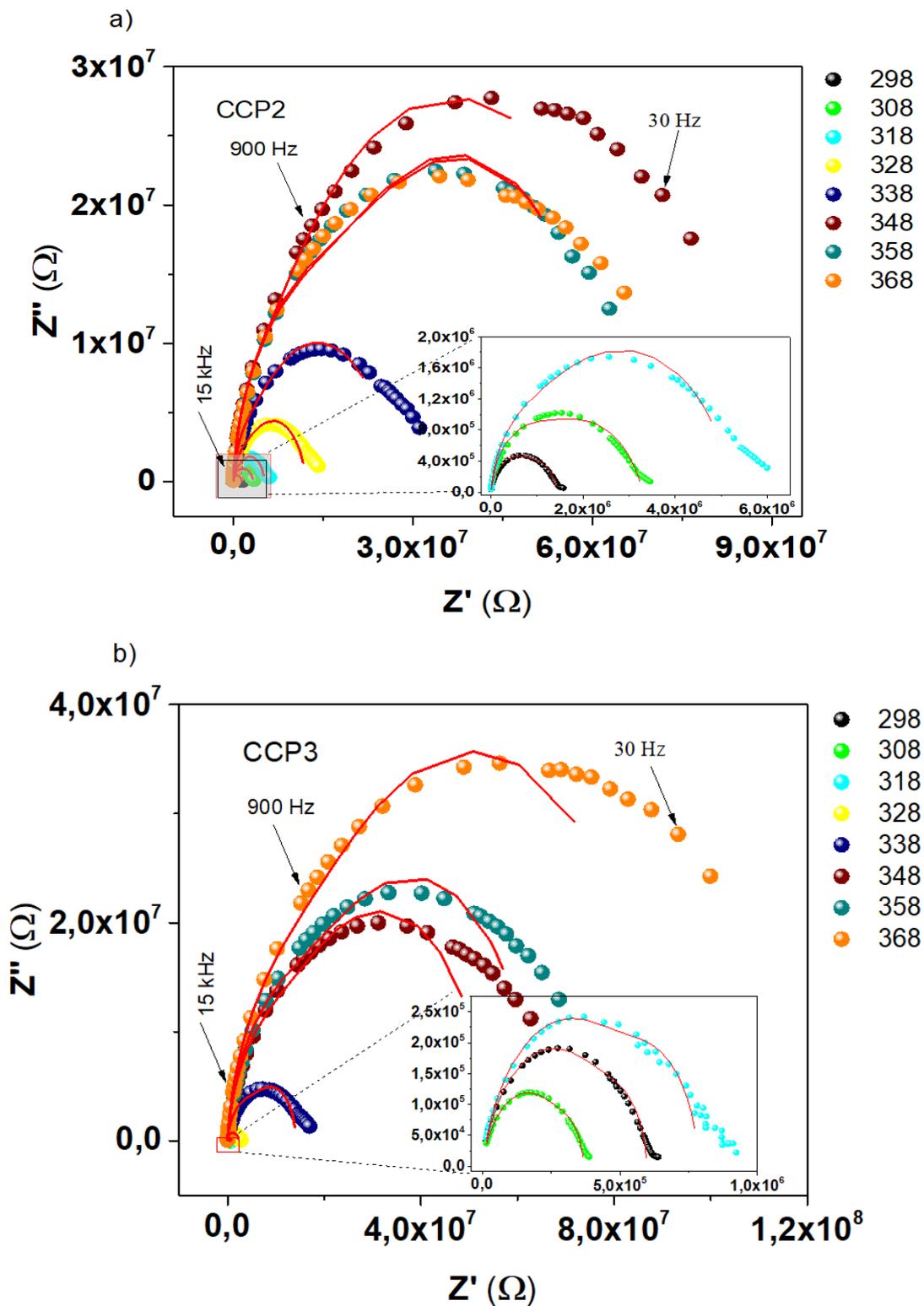


Figura 5.31: Os diagramas Cole-Cole (Z'' versus Z') da impedância real Z' em função impedância imaginária Z'' dos compósitos CCP4 e CCP5 contendo 35% e 50% da POMA entre as temperaturas 298 K e 368 K. No canto inferior direito há uma ampliação para melhor visualização da curvas das temperaturas 298 K e 308 K no diagrama a).

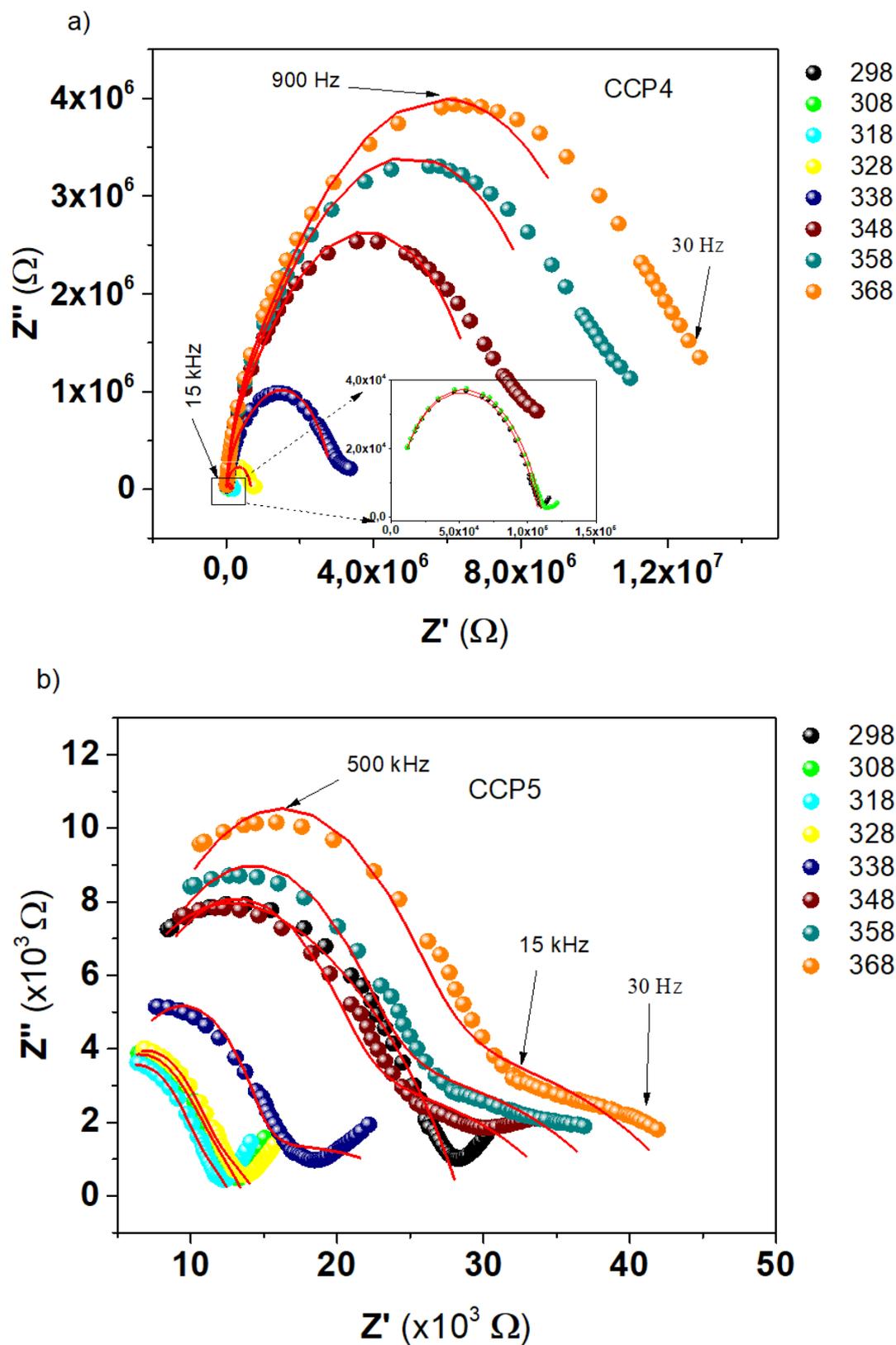


Tabela 5.10: Variação da resistividade total R_T nas amostras de titanato de sódio, na POMA e nas diferentes composições dos compósitos. As porcentagens ao lado de cada sigla corresponde a concentração de POMA nos compósitos. Todos os valores dispostos na tabela possuem incerteza menor que 5%. O valor d indica que a amostra degradou.

T (K)	R_T (Ωcm)									
	TS (0%)	CCP1 (1%)	CCP2 (10%)	CCP3 (15%)	CCP4 (35%)	CCP5 (50%)	POMA (100%)	CPC1 (90%)	CPC2 (85%)	CPC3 (65%)
298	$2,26 \times 10^6$	$1,43 \times 10^6$	$2,95 \times 10^5$	$6,08 \times 10^5$	$1,12 \times 10^5$	$2,96 \times 10^4$	55,4	$4,65 \times 10^2$	$1,04 \times 10^3$	$3,43 \times 10^3$
303	$2,29 \times 10^6$	$1,67 \times 10^6$	$5,32 \times 10^5$	$2,63 \times 10^5$	$8,08 \times 10^4$	$1,18 \times 10^4$	45,5	$8,35 \times 10^2$	$1,02 \times 10^3$	$3,33 \times 10^3$
308	$4,88 \times 10^6$	$2,44 \times 10^6$	$9,12 \times 10^5$	$2,89 \times 10^5$	$8,70 \times 10^4$	$1,08 \times 10^4$	46,7	$7,32 \times 10^2$	$1,03 \times 10^2$	$2,98 \times 10^3$
313	$9,69 \times 10^6$	$3,41 \times 10^6$	$1,24 \times 10^6$	$5,17 \times 10^5$	$1,22 \times 10^5$	$1,03 \times 10^4$	50,7	$8,46 \times 10^2$	$1,08 \times 10^3$	$2,86 \times 10^3$
318	$1,86 \times 10^7$	$4,12 \times 10^6$	$3,72 \times 10^6$	$6,16 \times 10^5$	$1,40 \times 10^5$	$1,01 \times 10^4$	49,8	$7,98 \times 10^2$	$1,09 \times 10^3$	$2,71 \times 10^3$
323	$4,41 \times 10^7$	$5,49 \times 10^6$	$8,19 \times 10^6$	$9,31 \times 10^5$	$2,31 \times 10^5$	$1,08 \times 10^4$	49,7	$8,34 \times 10^2$	$9,92 \times 10^2$	$2,52 \times 10^3$
328	$7,56 \times 10^7$	$9,55 \times 10^6$	$2,33 \times 10^7$	$1,76 \times 10^6$	$5,39 \times 10^5$	$1,15 \times 10^4$	47,6	$1,05 \times 10^3$	$1,07 \times 10^3$	$2,41 \times 10^3$
333	$1,03 \times 10^8$	$1,67 \times 10^7$	$4,56 \times 10^7$	$5,99 \times 10^6$	$1,13 \times 10^6$	$1,25 \times 10^4$	47,6	$1,16 \times 10^3$	$1,06 \times 10^3$	$2,29 \times 10^3$
338	$1,31 \times 10^8$	$2,06 \times 10^7$	$6,26 \times 10^7$	$1,11 \times 10^7$	$2,27 \times 10^6$	$2,08 \times 10^4$	44,0	$2,29 \times 10^3$	$9,99 \times 10^2$	$2,22 \times 10^3$
343	$1,64 \times 10^8$	$4,83 \times 10^7$	$6,37 \times 10^7$	$2,35 \times 10^7$	$4,41 \times 10^6$	$2,71 \times 10^4$	40,1	$8,20 \times 10^2$	$9,43 \times 10^2$	$2,14 \times 10^3$
348	$1,79 \times 10^8$	$5,38 \times 10^7$	$8,06 \times 10^7$	$4,18 \times 10^7$	$5,65 \times 10^6$	$2,79 \times 10^4$	38,9	$9,39 \times 10^2$	d	$2,08 \times 10^3$
353	$1,95 \times 10^8$	$6,25 \times 10^7$	$7,79 \times 10^7$	$5,54 \times 10^7$	$6,40 \times 10^6$	$2,33 \times 10^4$	39,9	$9,48 \times 10^2$	d	$2,28 \times 10^3$
358	$1,88 \times 10^8$	$4,83 \times 10^7$	$6,78 \times 10^7$	$4,95 \times 10^7$	$7,42 \times 10^6$	$3,09 \times 10^4$	40,3	$5,64 \times 10^2$	d	$2,22 \times 10^3$
363	$1,02 \times 10^8$	$3,04 \times 10^7$	$3,20 \times 10^7$	$4,91 \times 10^7$	$8,57 \times 10^6$	$3,30 \times 10^4$	40,9	$4,41 \times 10^2$	d	$2,21 \times 10^3$
368	$4,49 \times 10^7$	$4,83 \times 10^7$	$1,99 \times 10^7$	$6,85 \times 10^7$	$8,74 \times 10^6$	$3,47 \times 10^4$	39,5	$4,20 \times 10^2$	d	d
373	$4,70 \times 10^7$	$6,40 \times 10^7$	$2,32 \times 10^7$	$8,81 \times 10^7$	$9,02 \times 10^6$	$3,67 \times 10^4$	39,3	$4,25 \times 10^2$	d	d

5.5.1 Efeito temperatura sobre a condutividade nos compósito TS/POMA e POMA/TS

As curvas das frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz das amostras do Titanato de sódio e compósitos CCP1, CCP2, CCP3, CCP4 e CCP5 de condutividade elétrica σ' versus a temperatura encontram-se nas Figura 5.34, Figura 5.35 e Figura 5.37. Observa-se uma redução da condutividade elétrica com o aumento da temperatura em todas as amostras, sendo essa redução mais significativa no intervalo de temperaturas entre 318 K e 343 K. Basilio et al. [6, 8] sugerem que o aumento da temperatura aumenta o efeito capacitivo devido ao acúmulo de portadores de carga nas interfaces grão/contorno de grão, o que provoca a redução da condutividade elétrica do material. As Curvas de TS e CCP possuem um comportamento similar ao apresentado por Meng et al. [50] de cerâmicas hidratadas, como pode ser observado na Figura 5.36. Por outro lado, Meng et al. [50] sugerem uma competição entre tipos de condutividade elétrica relacionados a grupos hidroxila (OH^-) nas interfaces. A Figura 5.36 apresenta três zonas, a zona 1 é dominada por condutividade protônica na região de contorno de grão, a zona 2 é sobreposição dos processos da zona 1 e 3, e a zona 3 é dominado por condução de íons de oxigênio na cerâmica de YSZ [50, 123].

As amostras TS, CCP1, CCP2 e CCP3 apresentam um evento de sutil variação na condutividade elétrica próximo a 373 K, conforme observado através do TGA e do DSC, o qual provavelmente está relacionado com a evaporação da água. É interessante notar que a intensidade desse evento se torna menos evidente medida que a frequência aumenta. Isso ocorre porque, em geral, com o aumento da frequência, o efeito capacitivo do material reduz, em outras palavras, as estruturas do material se tornam menos relevantes para a condutividade elétrica. Isso reduz os efeitos interfaciais e da temperatura sobre a condutividade elétrica [8, 60].

A amostra CCP3, Figura 5.35b), apresenta dois máximos em 303 K e 318 K. Outra forma de observar esse evento é na forma do vale, localizado entorno de 311 K. Esse evento pode estar relacionado a algum tipo de degradação estrutural, mais provavelmente associada a alguma estrutura da poli(o-metoxianilina), como a desadsorção do ácido clorídrico [9, 92, 100, 101]. Isso ocorre devido à menor estabilidade térmica desses materiais em comparação ao titanato de sódio.

A amostra CCP4, Figura 5.37a), é a única que apresenta maior condutividade elétrica em baixas frequências do que em altas frequências em todo o intervalo de temperatura estudado.

Figura 5.32: Diagramas Cole-Cole (Z'' versus Z') dos CPC nas amostras CPC2 e CPC3 contendo 15% e 35% do TS na matriz da POMA em diferentes temperaturas.

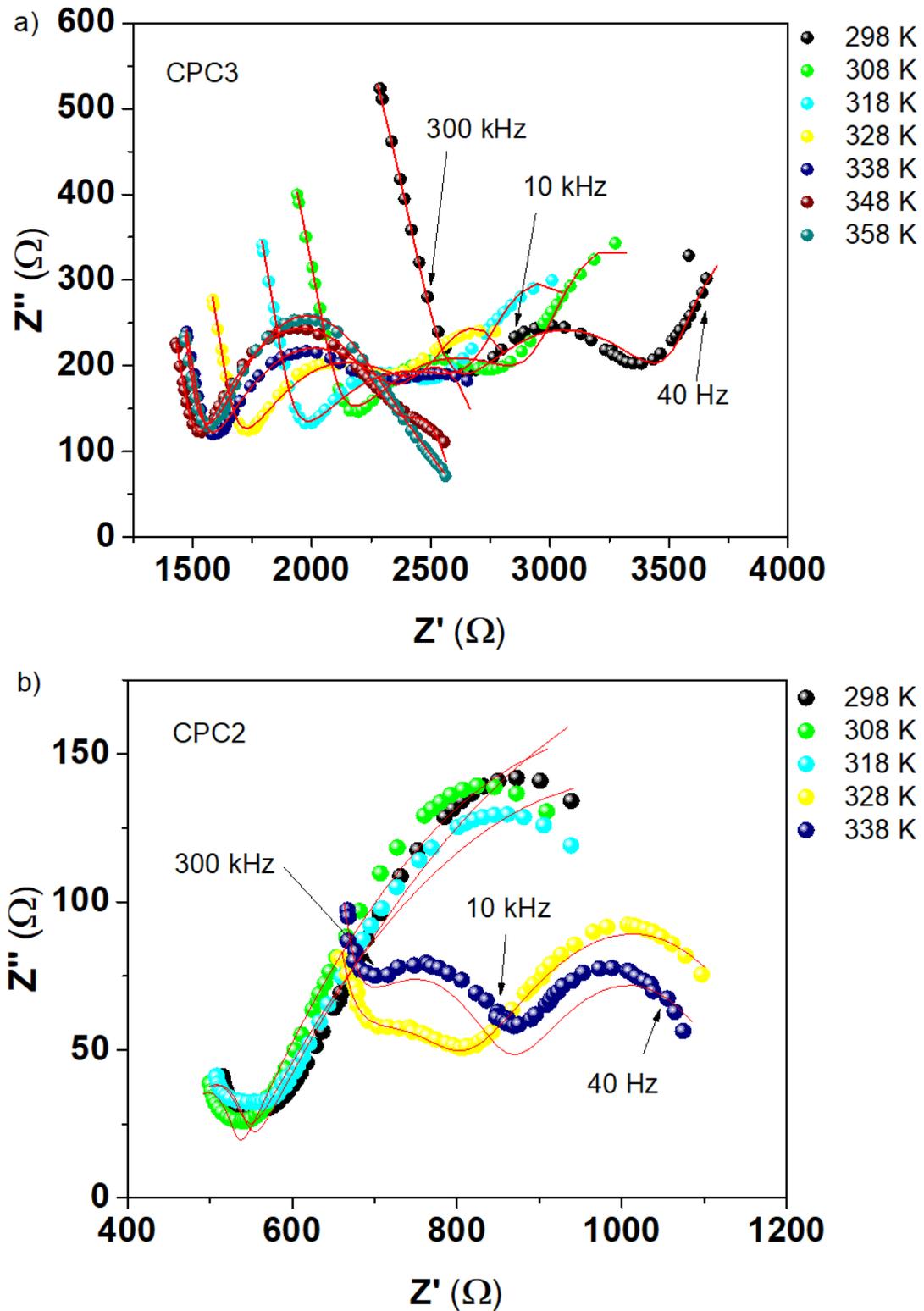


Figura 5.33: Diagramas Cole-Cole (Z'' versus Z') das curvas de temperatura entre 298 K e 368 K das amostras da POMA e CPC1 contendo 10% do TS na matriz da POMA.

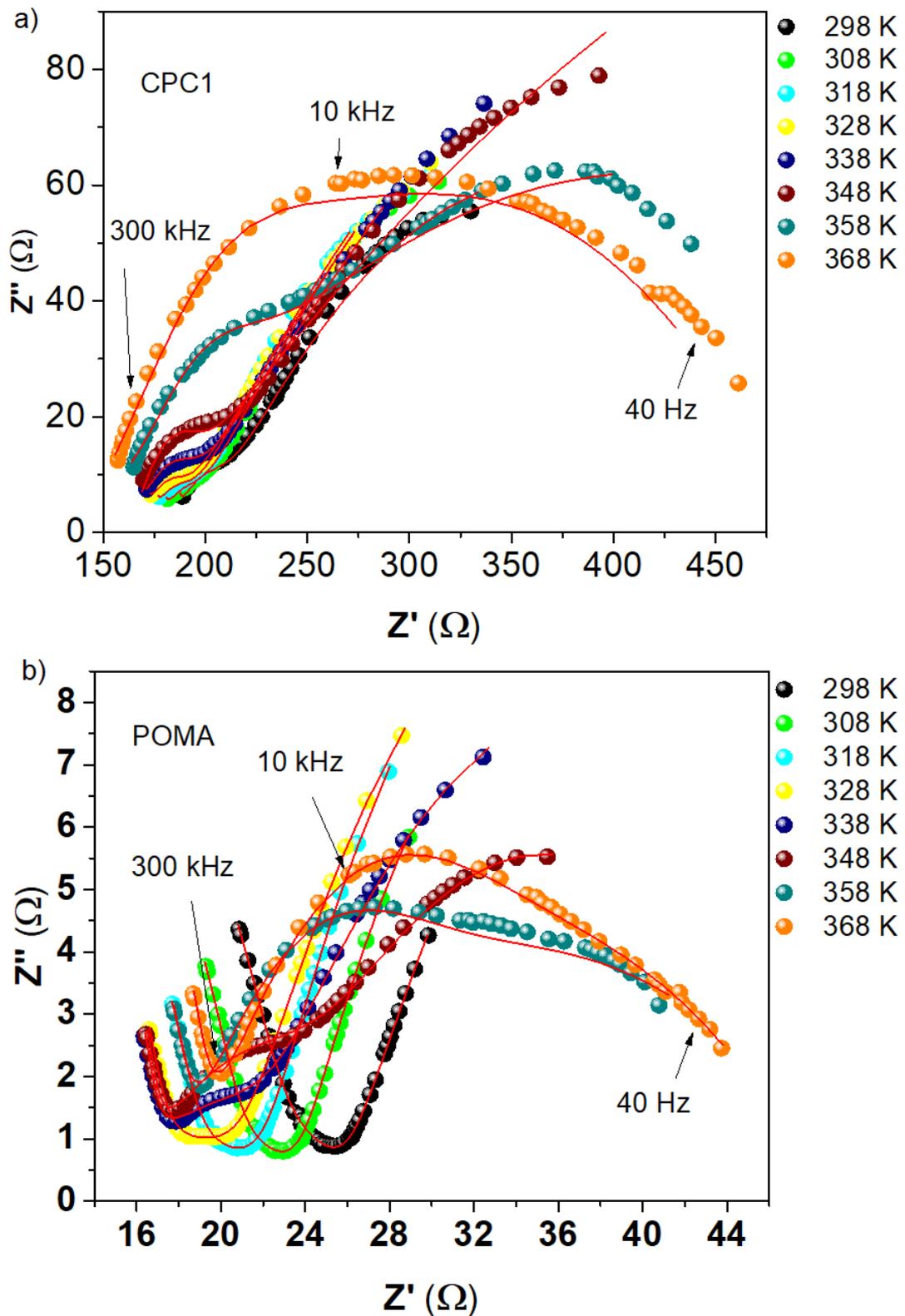
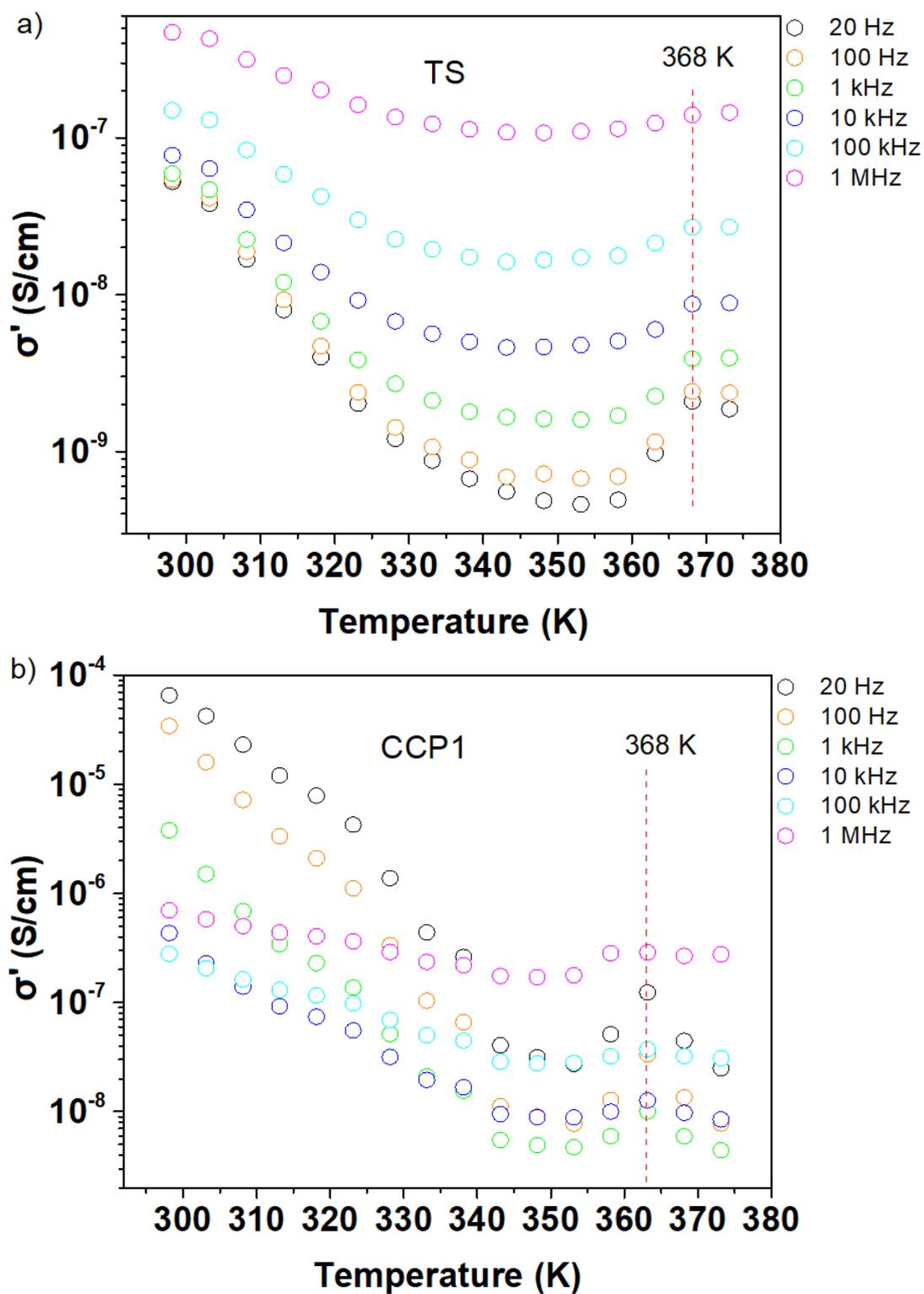


Figura 5.34: Diagrama da σ' versus T das curvas das frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz da amostra de Titanato de sódio e do compósito CCP1 na janela de temperatura 298 K á 368 K.



5.5 Efeito da temperatura nas propriedades elétricas dos compósitos TS/POMA e POMA/TS

Figura 5.35: Diagrama de σ' versus T das curvas das frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz das amostras de compósito CCP2 a) e CCP3 b) na janela de temperatura 298 K á 368 K.

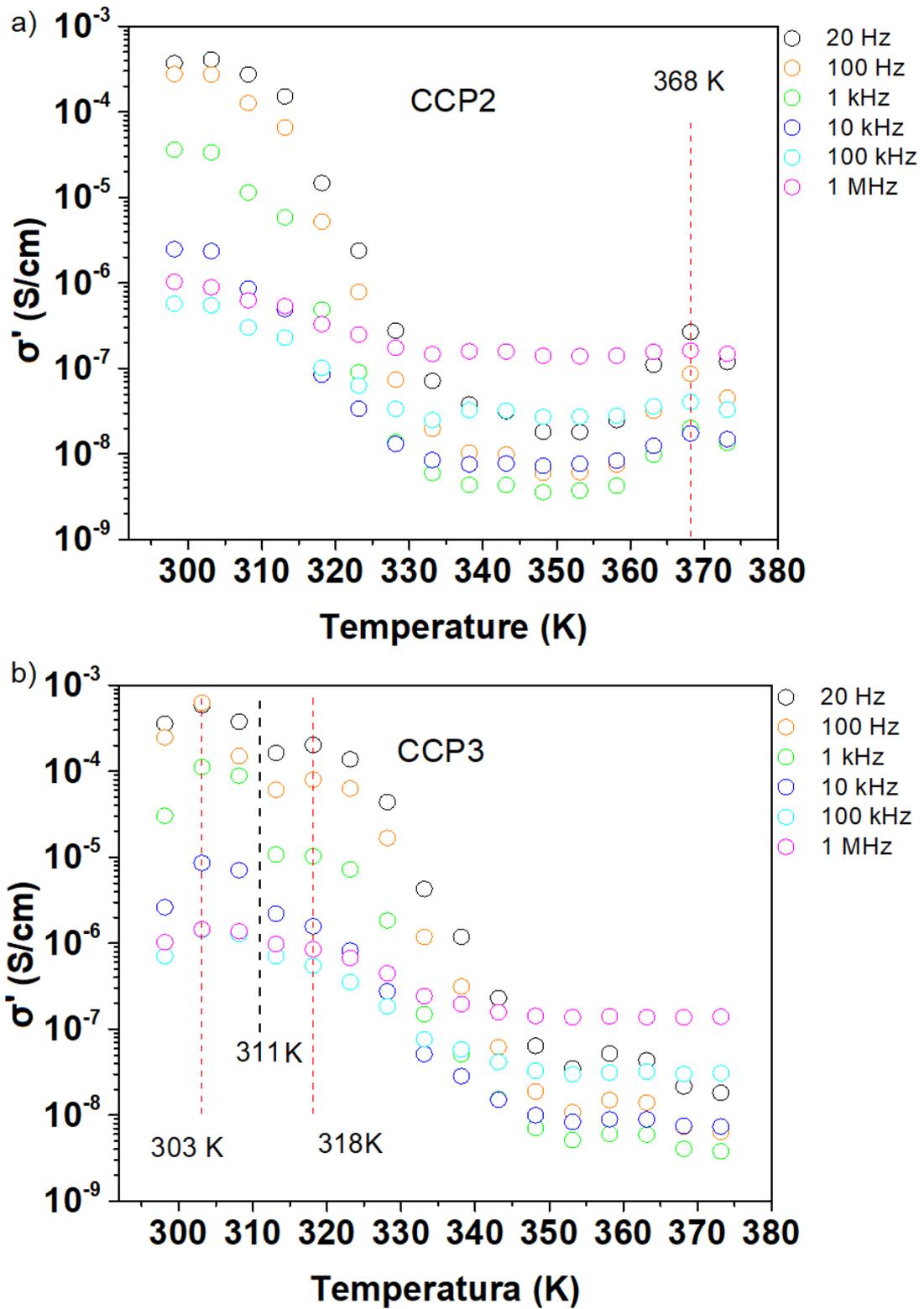
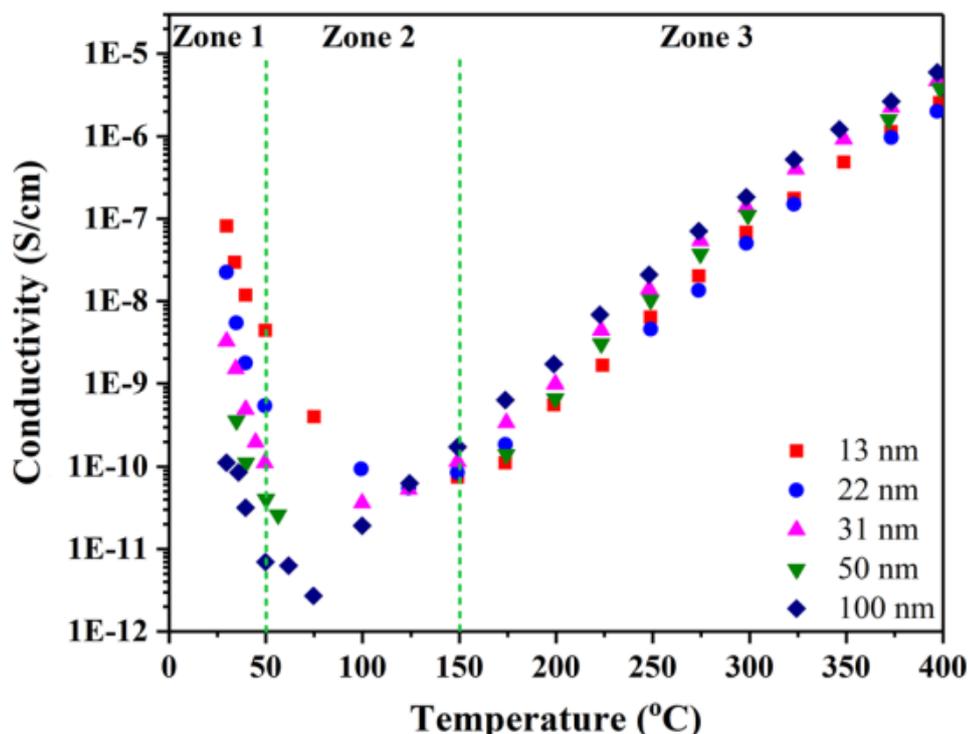


Figura 5.36: Condutividade total do nano-YSZ com diferentes tamanhos de grão sob ar saturado em água em função da temperatura, Meng et al. [50]



Isso indica uma intensa condutividade elétrica nas regiões de interface na amostra. Esse aumento da condutividade elétrica pode ocorrer devido a maior cobertura da POMA ao redor da superfície do titanato, conforme observado nas imagens de MEV, Figura 5.5.

A Figura 5.37b) apresenta a condutividade em função da temperatura da amostra CCP5 do compósito cerâmico-polimérico do titanato de sódio contendo 35% e 50% da POMA nas frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz. Destacam-se três eventos distintos de variação da condutividade elétrica em função da temperatura. O maior evento ocorre entre 298 K e 303 K, com uma variação de $\Delta\varepsilon = 4,92 \times 10^{-6}$ (S/cm) em 1 MHz. Os outros eventos térmicos ocorrem entre 313 K e 318 K e entre 333 K e 338. Concentrações acima de 35% de POMA apresentam uma maior influência das regiões de alta frequência em todo o intervalo de temperatura estudado. Essas regiões foram associadas a regimes dispersivos de saltos mal sucedido ou oscilações inarmônicas (fora de fase com o campo elétrico aplicado) na análise das propriedades elétricas dos compósitos em temperatura ambiente.

Na Figura 5.38 estão dispostas as curvas de condutividade elétrica (σ') (S/cm) em função da temperatura T (K) das amostras CPC3, Figura 5.38a), e CPC2, Figura 5.38b), do compósito polimérico-cerâmico (CPC) da poli(o-metoxianilina) contendo 35% e 50% de titanato de sódio

Figura 5.37: Diagrama $\text{Log}(\sigma')$ versus $1/T$ das curvas das frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz das amostras de compósito CCP4 a) e CCP5 b) na janela de temperatura 298 K á 368 K.

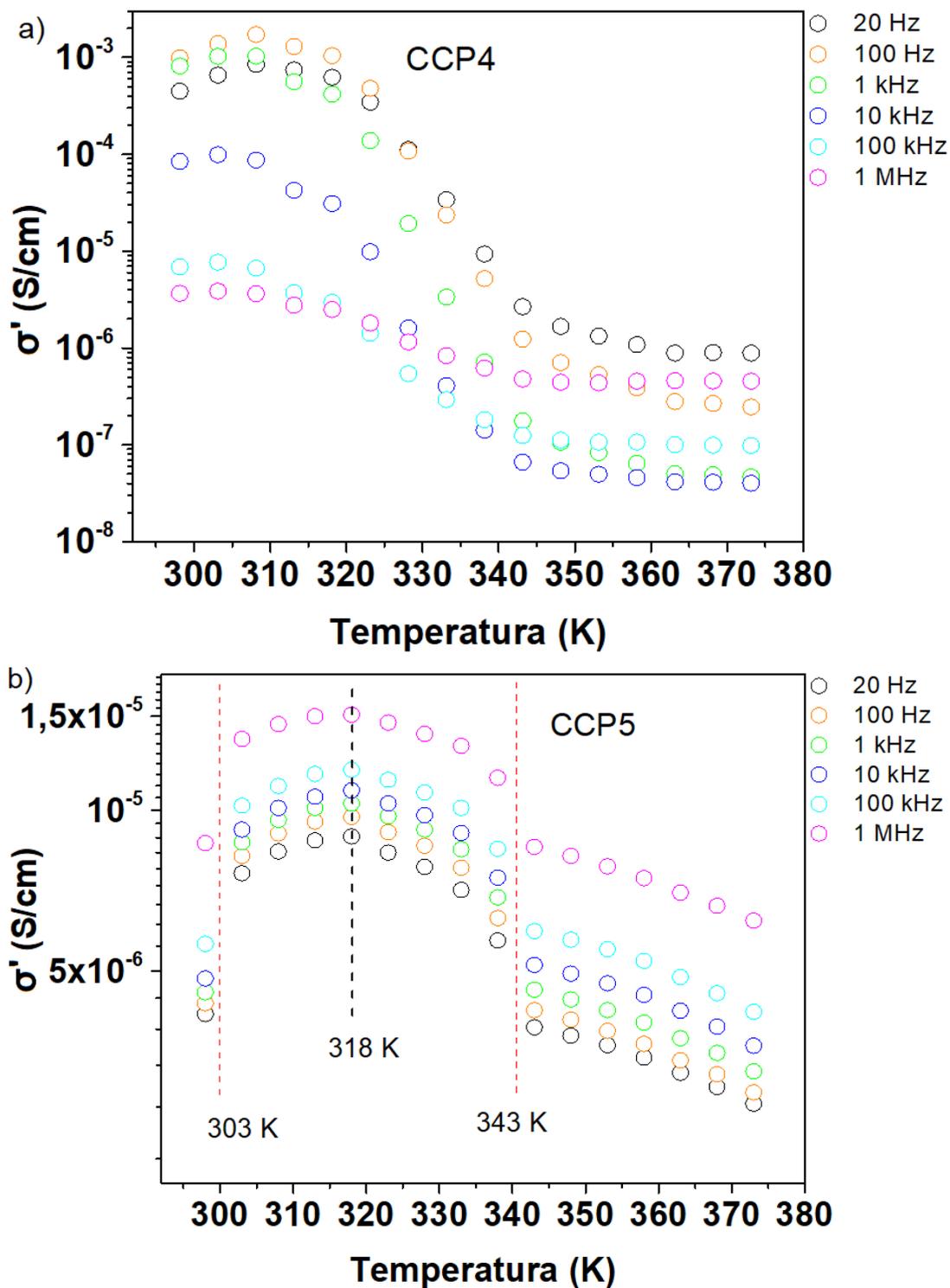
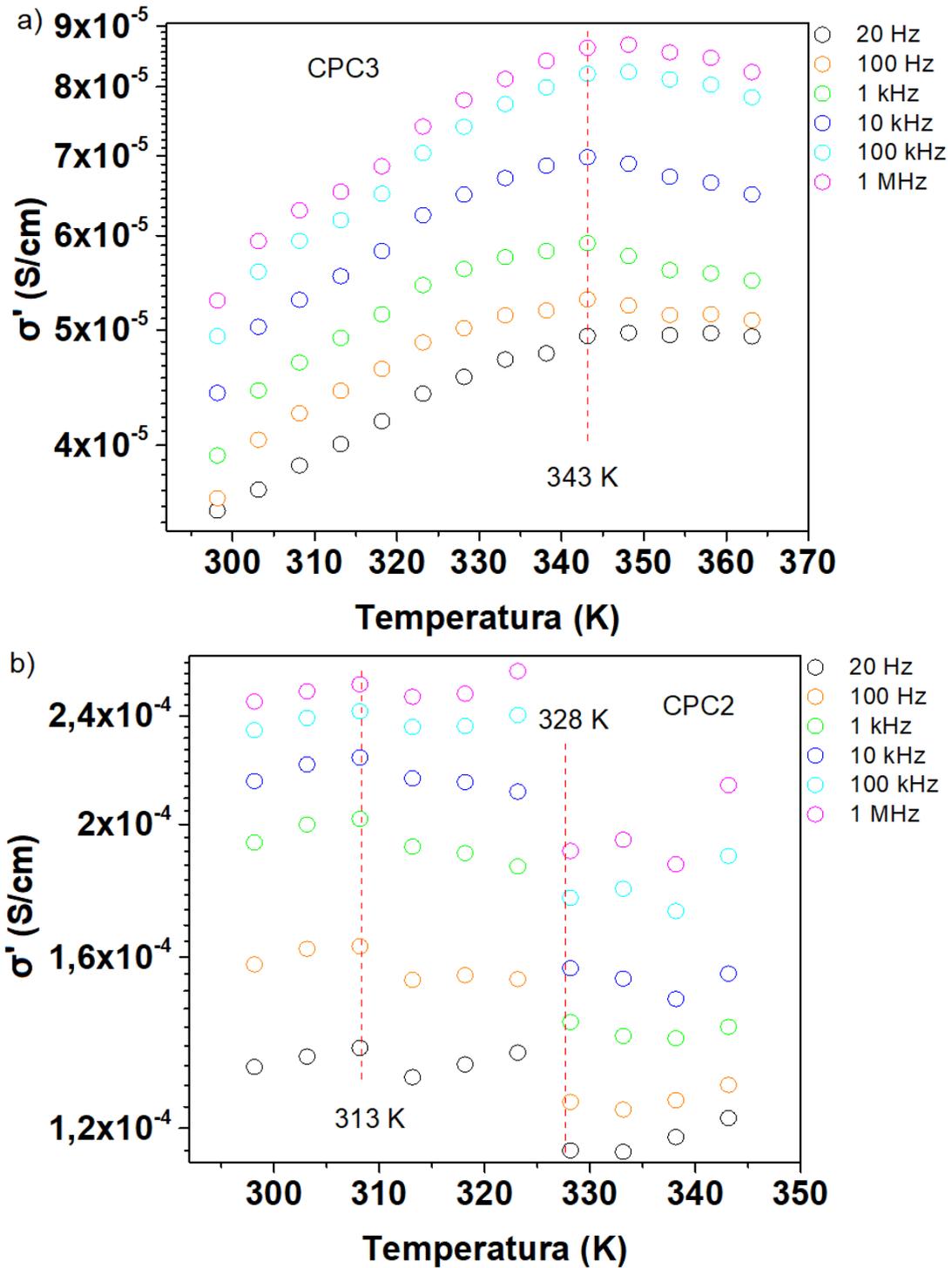


Figura 5.38: Diagrama $\text{Log}(\sigma')$ versus $1/T$ das curvas das frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz das amostras de compósito CPC3 e CPC2 em varias temperaturas.



(POMA/Na₂Ti₆O₁₃/Na₂Ti₃O₇) nas frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz. Na Figura 5.38a), amostra CPC3, é observado o aumento da condutividade elétrica com a temperatura até um valor máximo em torno de 343 K. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da desordem com o aumento da temperatura, no compósito, facilitar a difusão dos portadores de carga pelo material. Observando as Figuras 5.34, 5.35, 5.37 e 5.38, nota se que o máximo de condutividade elétrica é encontrado fora da janela de temperatura na Figura 5.34 e se desloca para temperaturas maiores com o aumento do conteúdo de POMA até 65%, amostra CPC3.

A amostra CPC2, Figura 5.38b), apresenta dois eventos térmicos mais pronunciados em 313 K e 328 K. As amostras CPC3 e CPC2 degradaram-se em temperaturas mais elevados, a partir de 363 K e 343 K, respectivamente. A Figura 5.39 mostra as curvas de condutividade elétrica (σ') em função da temperatura para a amostra CPC1, Figura 5.39a), e para a POMA, Figura 5.39b), nas frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz. A amostra CPC1 apresentou apenas um evento térmico em 333 K, após o qual a condutividade do compósito diminuiu. A amostra de CPC1 apresentou o mesmo perfil que a POMA. A POMA, Figura 5.39, apresenta dois eventos em 328 K e 353 K. As amostras CPC3, CPC1 e a POMA apresentaram um processo termicamente ativo entre 297 K a 348 K. Para estudar este processo foi empregado o gráfico de Arrhenius. A equação (5.5) descreve o comportamento da curva no gráfico de Arrhenius e é conhecida como equação de Arrhenius:

$$\sigma_{DC}(T) = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}. \quad (5.5)$$

Onde $\sigma'(T)$ é a condutividade dependente da temperatura, A é o fator pre-exponencial, E_a é a energia de ativação (J/mol), R é a constante dos gases, 8,314 (J/mol.K) e T é a temperatura absoluta em Kelvin. A equação (5.5) é utilizada para determinar a energia de ativação térmica (E_a) de processos dependentes da temperatura.

As curvas da Figura 5.40 foram ajustadas utilizando o modelo de Roy [68], e a condutividade de bulk do material foi obtida a partir desse modelo. A curva anexada na Figura 5.40 foi ajustada para obtenção da energia de ativação $E_a = 0,23eV$.

O mesmo procedimento foi executado para as Curvas de CPC1 e POMA, Figura 5.41 e Figura 5.42, respectivamente, na faixa de 298 K a 343 K. A energia de ativação determinada

Figura 5.39: Diagrama da condutividade elétrica (σ') versus T das curvas das frequências 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz da amostra de compósito CPC1 a), e da POMA b) em varias temperaturas.

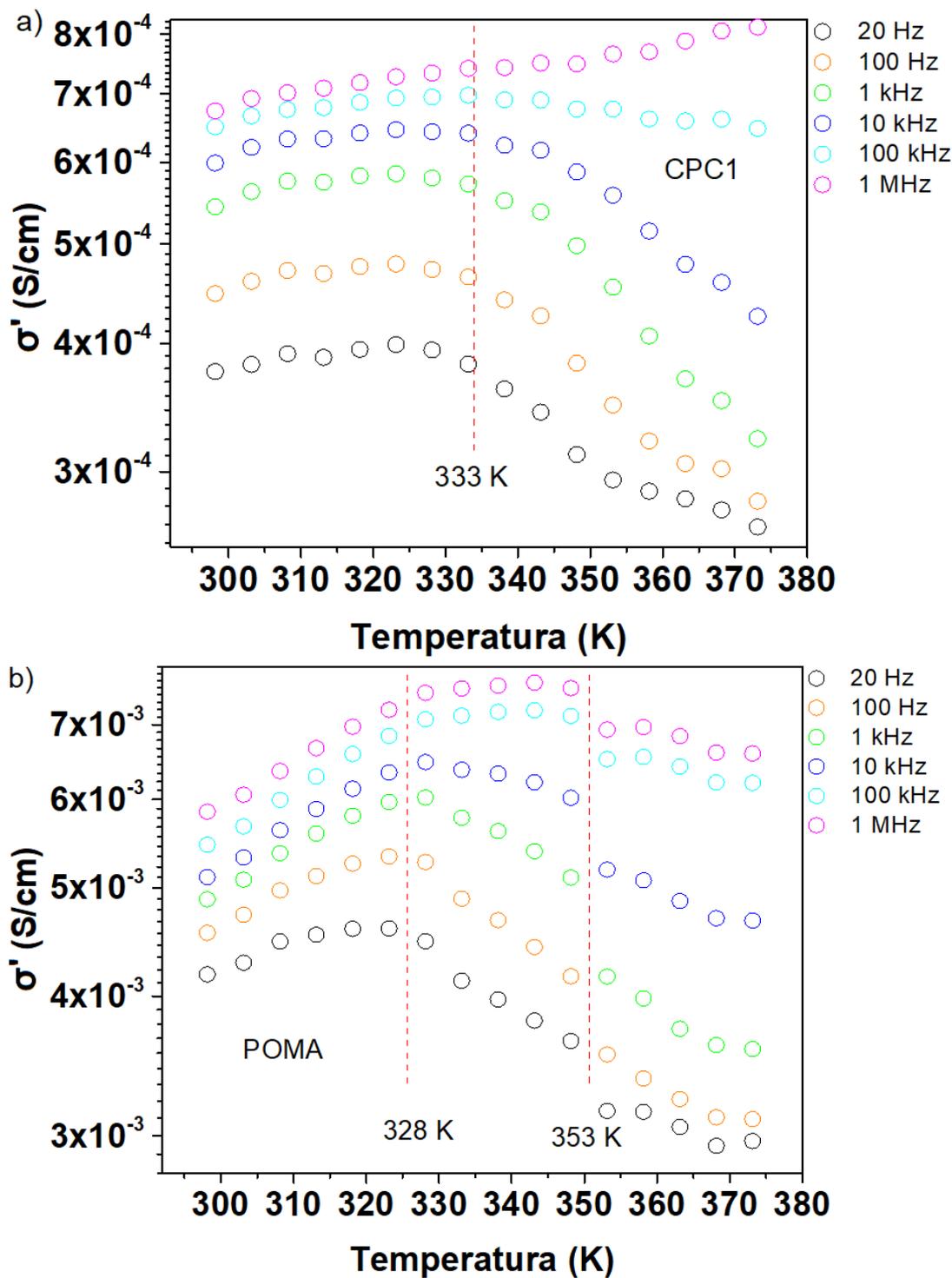


Figura 5.40: Diagrama de condutividade versus frequência na faixa de 313 K á 343 K da amostra de CPC3. O diagrama também apresenta no canto direito inferior o ajuste de Arrhenius $\text{Ln}(\sigma')$ versus $1/T$.

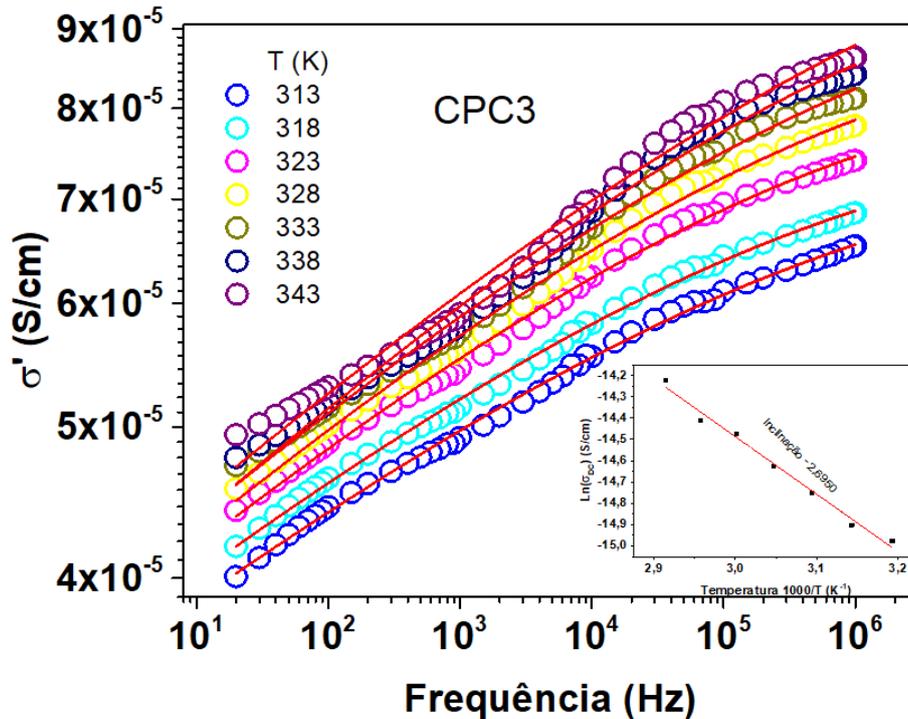
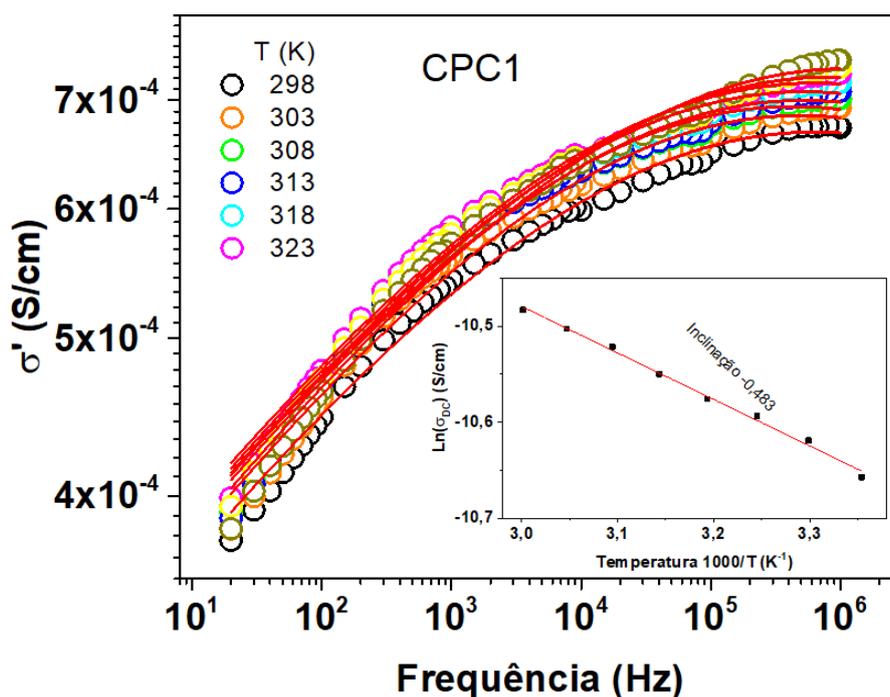


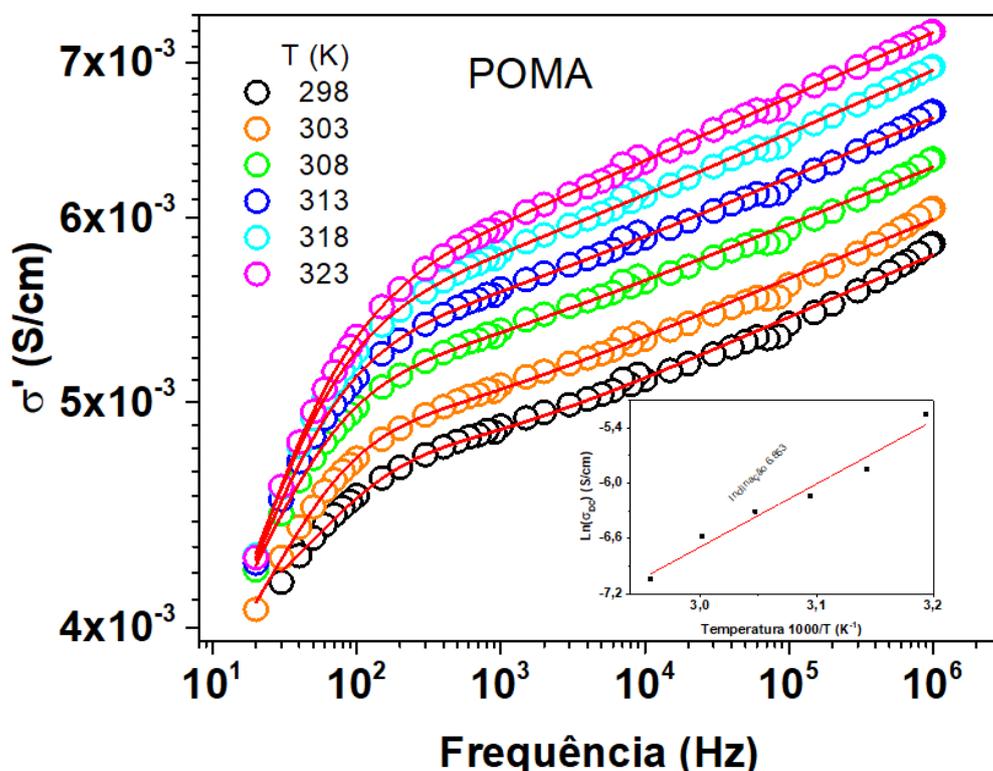
Figura 5.41: Diagrama de condutividade versus frequência na faixa de 298 K á 343 K da amostra de CPC1. O diagrama também apresenta no canto direito inferior o ajuste de Arrhenius $\text{Ln}(\sigma')$ versus $1/T$.



5.5 Efeito da temperatura nas propriedades elétricas dos compósitos TS/POMA e POMA/TS

através de ajuste foi $E_a = 0,04eV$ e $E_a = -0,59eV$, respectivamente. A energia de ativação entorno a $0,23eV$ aponta um processo de condução eletrônico (elétrons ou buracos), enquanto a energia de ativação negativa entorno de $0,59eV$ sugere uma condução elétrica protônica [50, 124]. De acordo com Menzinger, M e Wolfgang, Re. [125], energias de ativação muito baixas indicam a condução através de hopping entre barreiras de potencial. Segundo Panda, B. et al. [124], o valor de energia de ativação $E_a = 0,04eV$ pode estar relacionado ao processo de salto de barreira correlacionado entre pequeno polarons e bipolarons.

Figura 5.42: Diagrama de condutividade versus frequência na faixa de 298 K á 343 K da amostra de POMA. O diagrama também apresenta no canto direito inferior o ajuste de Arrhenius $\ln(\sigma')$ versus $1/T$.



5.5.2 Efeito da temperatura sobre a tangente de perda nos compósito TS/POMA e POMA/TS

A tangente de perda é um número representativo da capacidade de uma substância para armazenar cargas elétricas e conduzir corrente elétrica. Ela mede a dissipação de energia elétrica que acontece devido a defasagem da resposta elétrica do material em relação ao campo elétrico aplicado. O valor da tangente de perda é utilizado para avaliar o desempenho de materiais elétricos, como isolantes para cabos elétricos, condutores em circuitos eletrônicos, entre outros.

As Figuras 5.43, 5.44, 5.45a) apresentam as curvas da tangente de perda $\tan\delta$ das amostras

graficos/Sal/Tempe/TanLSTp1.png

Figura 5.43: Diagrama da tangente de perda do titanato de sódio a), e CCP CCP1 b) entre as temperaturas 298 K à 363 K. As linhas vermelhas são os ajustes de curva.

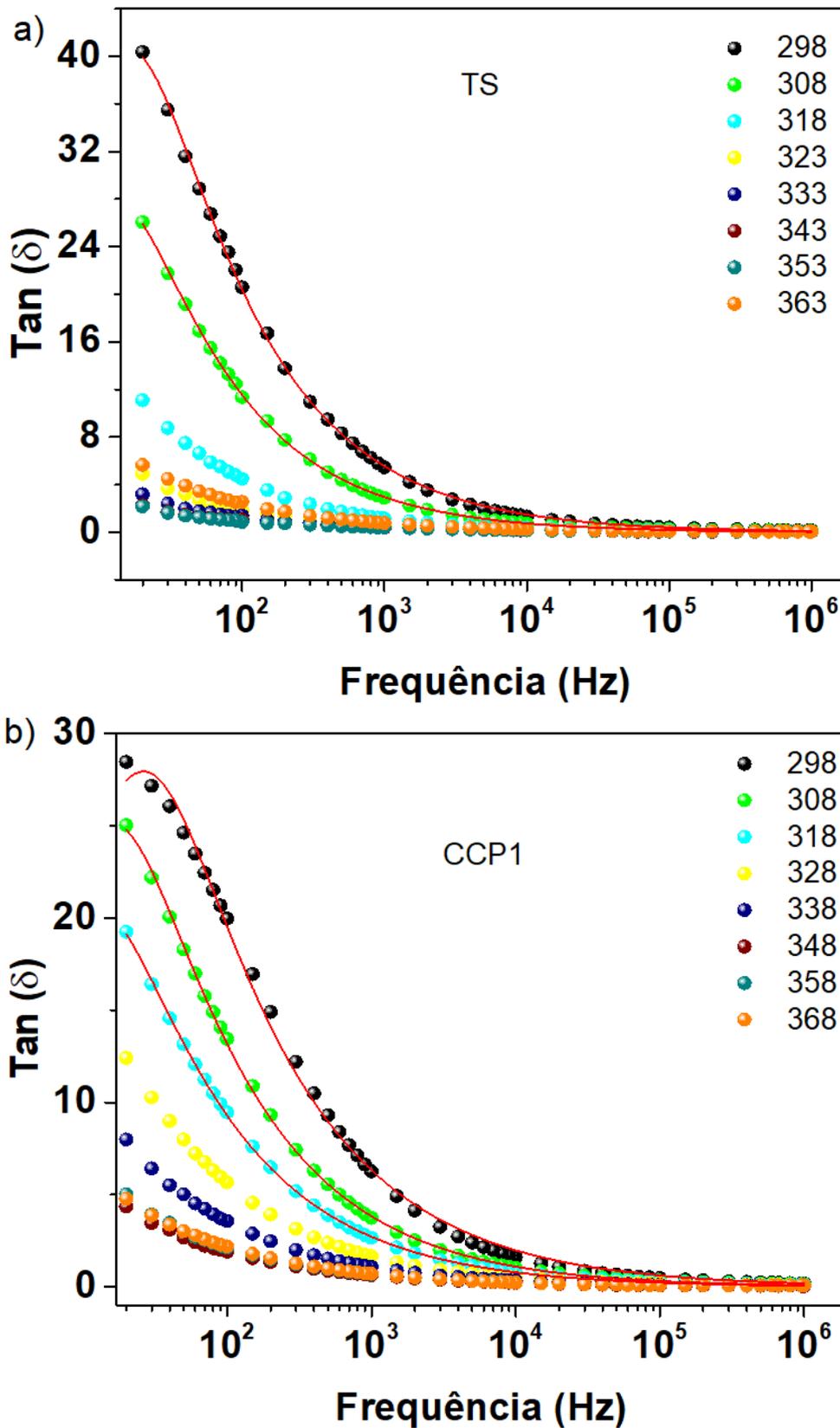


Figura 5.44: Diagrama da tangente de perda as amostras de compósito CCP2 a), e CCP3 b) entre as temperaturas 298 K à 363 K. As linhas vermelhas são os ajustes de curva .

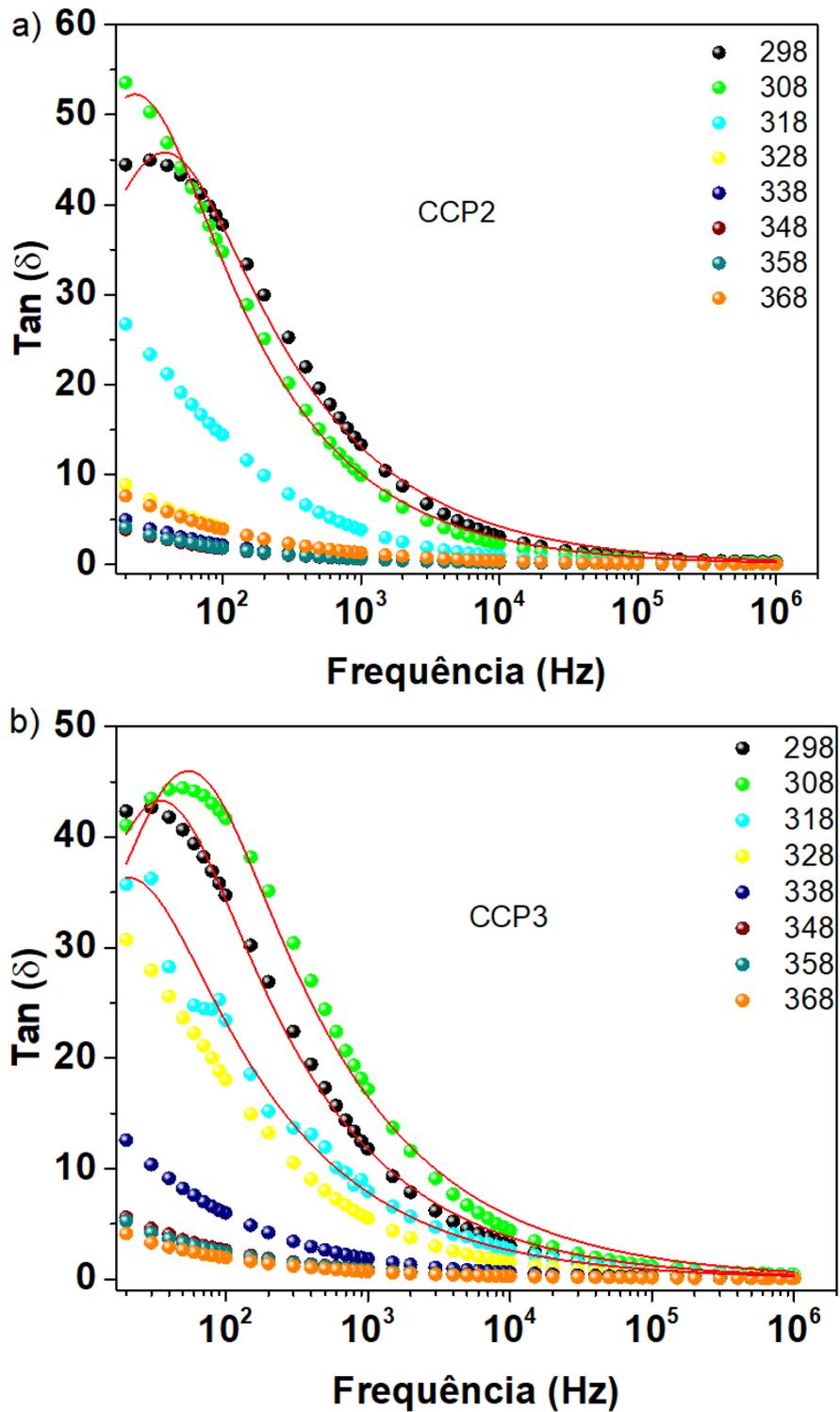


Figura 5.45: Diagrama da tangente de perda as amostras de compósito CCP4 a), e CCP5 b) entre as temperaturas 298 K à 363 K. As linhas vermelhas são os ajustes de curva.

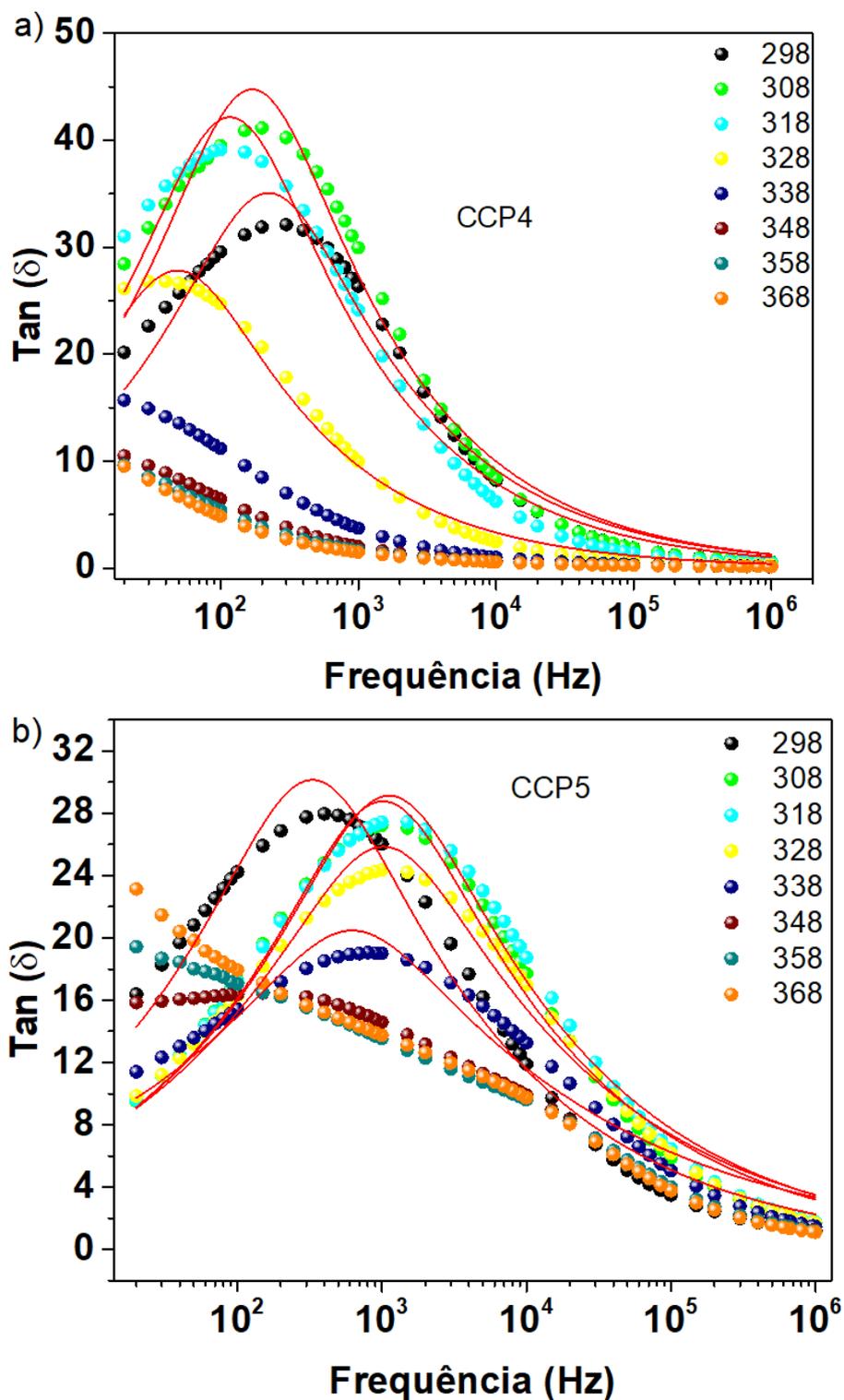


Figura 5.46: Diagrama da tangente de perda as amostras de compósito CPP2 a), e CPC3 b) entre as temperaturas 298 K à 353 K. As linhas vermelhas são os ajustes de curva.

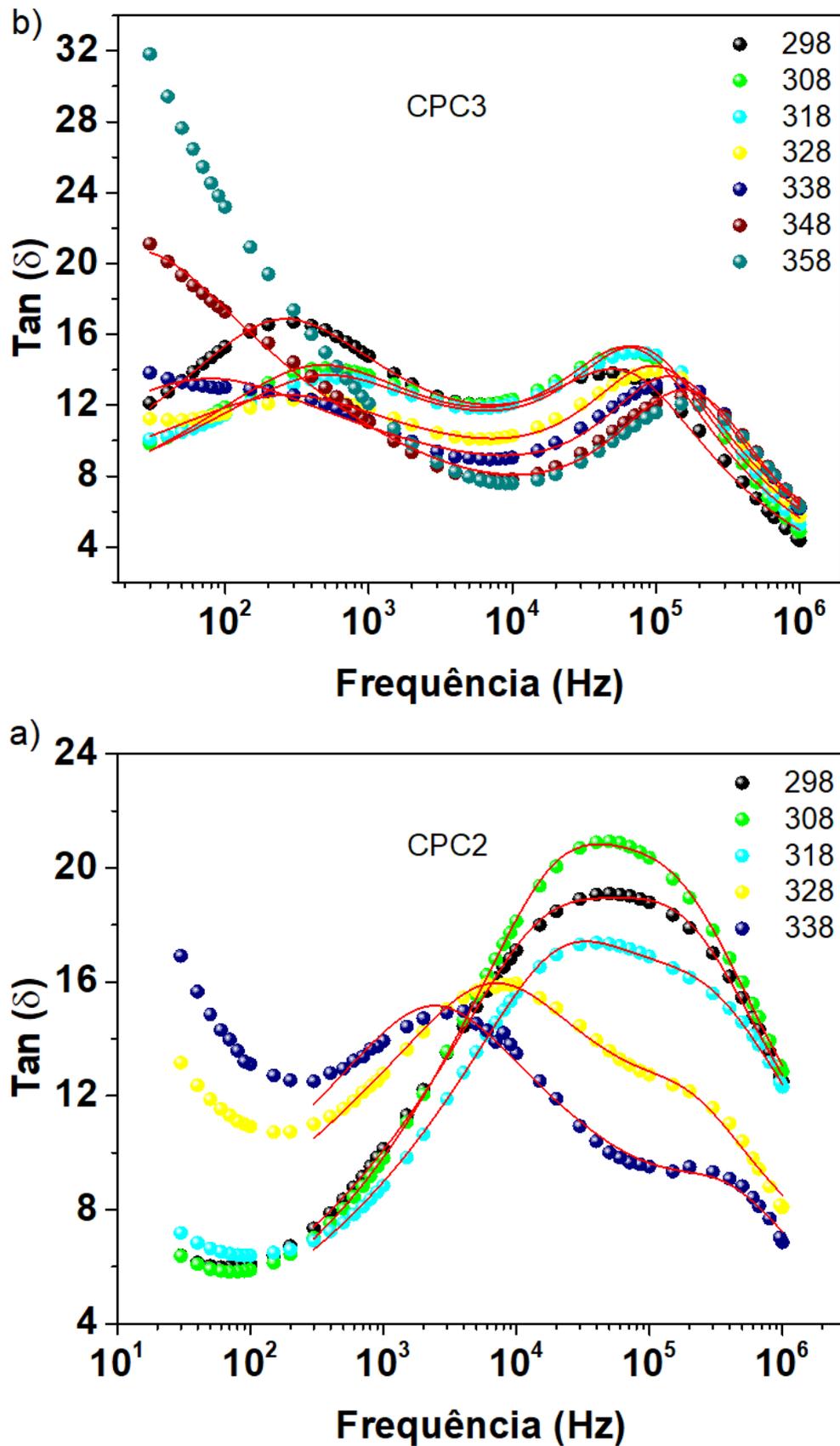
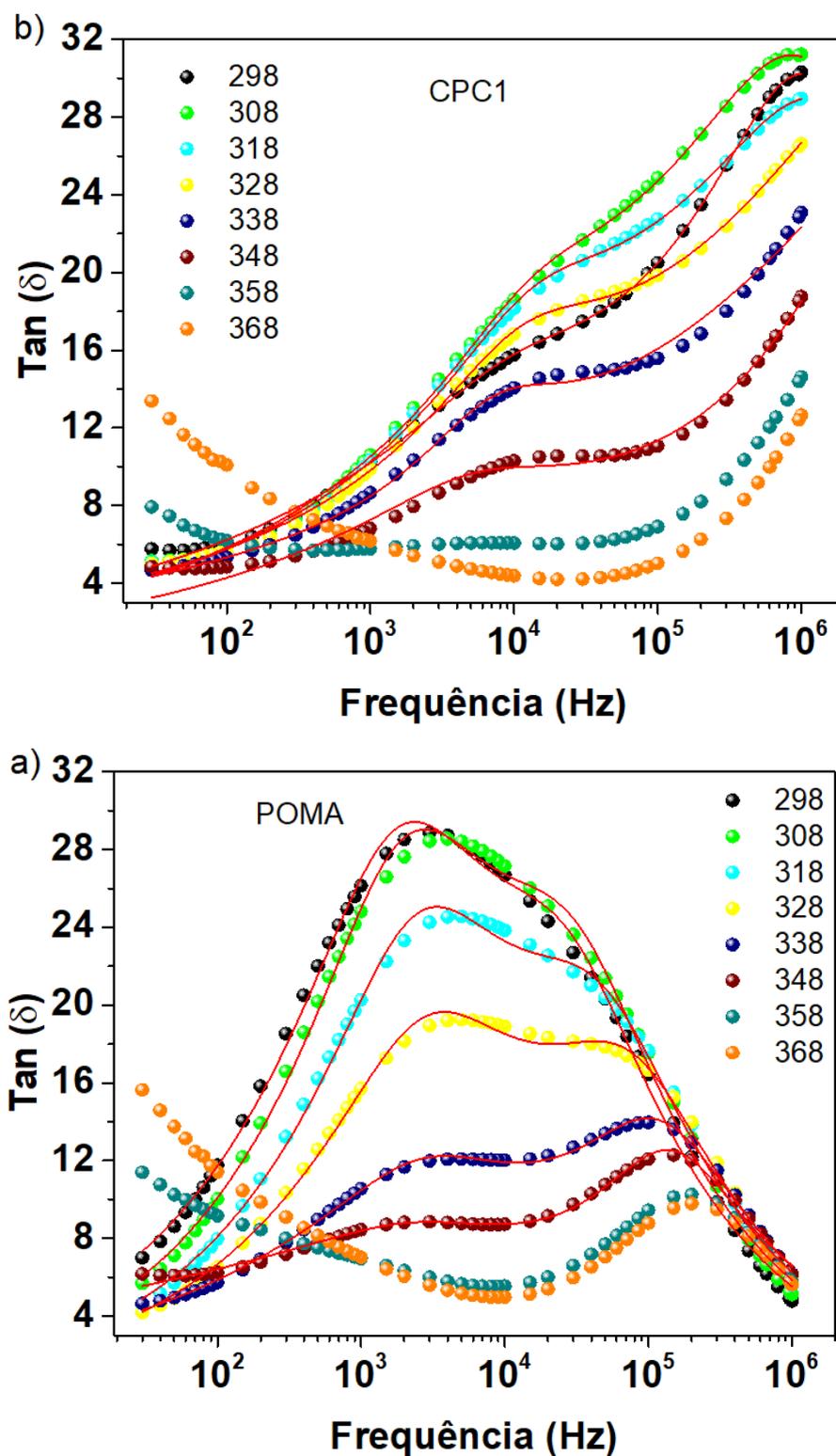


Figura 5.47: Diagrama da tangente de perda as amostras de compósito CCP2 a), e CCP3 b) entre as temperaturas 298 K à 363 K. As linhas vermelhas são os ajustes de curva.



5.5 Efeito da temperatura nas propriedades elétricas dos compósitos TS/POMA e POMA/TS

de titanato de sódio e compósitos CCP1, CCP2, CCP3 e CCP4. Esses materiais apresentam o mesmo comportamento em relação ao aumento da temperatura. Conforme ocorre o aumento da temperatura, o máximo da tangente de perda desloca-se para frequências mais baixas e, em alguns casos, saindo da janela de frequência observada. Isso indica que o aumento da temperatura dificulta a condução dos portadores de carga. A dificuldade dos portadores de carga em se deslocarem pelo material resulta em um aumento do tempo de relaxação.

Os valores dos ajustes podem ser observados nas Tabelas 5.11, 5.12 e 5.13. De acordo com as tabelas, não houve grande variação do tempo de relaxação com o aumento da temperatura. É evidente a dificuldade de obter mais ajustes para essas amostras, pois os máximos da tangente de perda estão localizados fora da faixa de observação, especialmente acima de 338 K.

Tabela 5.11: Os valores r , β e τ , do titanato de sódio e compósito CCP1 no intervalo de temperatura 298 K a 328 K, obtidos pelo modelo proposto por Arya and Sharma [66].

T (K)	TS			CCP1		
	r	β	τ (s)	r	β	τ (s)
298	2,2E6	0,503	9,0	1E6	0,570	13
308	6,0E5	0,541	8,0	3,3E5	0,593	8,4
318	-	-	-	3E5	0,570	36

Tabela 5.12: Os valores r , β e τ , dos compósitos CCP2 e CCP3 no intervalo de temperatura 298 K a 373 K, obtidos pelo modelo proposto por Arya and Sharma [66].

T (K)	CCP2			CCP3		
	r	β	τ (s)	r	β	τ (s)
298	2,6E7	0,48	21	1,9E7	0,48	20
308	3,0E7	0,494	26	6E7	0,46	23

Tabela 5.13: Os valores r , β e τ , dos compósitos CCP4 e CCP5 no intervalo de temperatura 298 K a 373 K, obtidos pelo modelo proposto por Arya and Sharma [66].

T (K)	CCP4			CCP5		
	r	β	τ (s)	r	β	τ (s)
298	5×10^7	0,43	5	9×10^8	0,35	14
303	9×10^7	0,43	7	7×10^8	0,34	4
308	$1,1 \times 10^8$	0,44	9	7×10^8	0,35	4
313	9×10^7	0,44	12	9×10^8	0,35	4
318	8×10^7	0,44	12	$1,0 \times 10^9$	0,34	4
323	3×10^7	0,44	11	$1,5 \times 10^9$	0,33	5
328	8×10^6	0,45	9	2×10^9	0,32	7
333	$1,5 \times 10^6$	0,47	5,9	4×10^9	0,30	11
338	$3,7 \times 10^5$	0,47	3,7	1×10^{10}	0,27	35

As curvas da tangente de perda das amostras ST, CCP1, CCP2, CCP3, CCP4 e CCP5, com variação da temperatura, foram ajustados através da equação (5.2):

$$\text{Tan}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \left(\frac{(r-1)}{r+X^2} X \right)^\beta \quad (5.6)$$

Onde ε' e ε'' são as componentes real e imaginária da permissividade, r é o raio de relaxação ($\varepsilon_s/\varepsilon_\infty$), X é $\omega\tau_{\text{Tan}\delta}$ e β é um expoente empírico, com intervalo $0 \leq \beta \leq 1$ [65, 66].

A amostra CPC2, Figura 5.46a), apresenta um máximo alargado, indicando a coexistência de dois processos de relaxação. Conforme a temperatura aumenta, um dos máximos se desloca para menores frequências e dois máximos passam a ser observados. Além disso, o gráfico da tangente de perdas possui uma cauda de difusão em baixas frequências.

A Figura 5.47a) apresenta dois máximos. O primeiro máximo está localizado em 100 kHz e é bastante dependente a temperatura. O valor da tangente de perdas em alta frequências indica que a adição de Titanado de sódio estimula a polarização orientacional da POMA, oque indica que essa amostra possui boa condução e capacidade de armazenamento.

A POMA, Figura 5.47b) apresenta dois máximos de processos que interagem entre si. O processo em altas frequência ocorre devido às estruturas semicristalinas da POMA, enquanto em frequências menores, a forma cristalina da POMA apresenta polarização interfacial. As curvas da tangente de perdas foram ajustadas pela equação (5.4):

$$\text{Tan}\delta = \left(\frac{(r_1-1)}{r_1+X_1^2} X_1 \right)^{\beta_1} + \left(\frac{(r_2-1)}{r_2+X_2^2} X_2 \right)^{\beta_2} \quad (5.7)$$

Onde r é a razão de relaxação ($\varepsilon_s/\varepsilon_\infty$), X é $\omega\tau_{\text{Tan}\delta}$ e β é um expoente empírico, com intervalo $0 \leq \beta \leq 1$, que é necessário para ajustar as curvas na quando um sistema é fortemente correlacionado [13, 65, 66]. Os ajustes de curva da tangente de perdas estão apresentados nas Tabelas 5.11, 5.14

Tabela 5.14: Os valores τ_1 , β_1 , τ_1 , r_2 , β_2 e τ_2 , da POMA e compósito CPC1 no intervalo de temperatura 298 K a 358 K, obtidos pelo modelo proposto por Arya and Sharma [66].

T (K)	POMA						CPC1					
	τ_1	β_1	τ_1 (s)	r_2	β_2	τ_2 (s)	r_1	β_1	τ_1 (s)	r_2	β_2	τ_2 (s)
298	3×10^4	0,54	$1,1 \times 10^{-3}$	9×10^7	0,37	0,8	$1,2 \times 10^{12}$	0,17	19	4×10^7	0,39	9×10^{-4}
303	7×10^4	0,52	$1,5 \times 10^{-3}$	3×10^7	0,40	0,4	$1,1 \times 10^{15}$	0,20	5	788	0,51	4×10^{-4}
308	1×10^5	0,50	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^7$	0,41	0,31	3×10^{14}	0,21	3	8×10^3	0,45	$1,0 \times 10^{-3}$
313	$1,1 \times 10^5$	0,50	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^7$	0,41	0,23	8×10^{14}	0,20	4	7×10^3	0,47	$1,0 \times 10^{-3}$
318	9×10^4	0,50	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^7$	0,41	0,20	1×10^{15}	0,19	5	7×10^3	0,48	$1,0 \times 10^{-3}$
323	6×10^4	0,51	7×10^{-4}	$1,0 \times 10^7$	0,39	0,19	7×10^{15}	0,18	8	4×10^3	0,51	8×10^{-4}
328	3×10^4	0,53	3×10^{-4}	$1,4 \times 10^7$	0,37	0,21	2×10^{17}	0,17	19	$1,6 \times 10^3$	0,55	5×10^{-4}

Tabela 5.15: Os valores r_1 , β_1 , τ_1 , r_2 , β_2 e τ_2 , dos compósitos CPC2 e CPC3 no intervalo de temperatura 298 K a 358 K, obtidos pelo modelo proposto por Arya and Sharma [66].

T (K)	CPC2						CPC3					
	r_1	β_1	τ_1 (s)	r_2	β_2	τ_2 (s)	r_1	β_1	τ_1 (s)	r_2	β_2	τ_2 (s)
298	5×10^{13}	0,19	21	-	-	-	8×10^{10}	0,65	188	2×10^3	0,23	$1,3 \times 10^{-4}$
308	3×10^{12}	0,22	5	-	-	-	1×10^{12}	0,74	397	$1,6 \times 10^3$	0,19	8×10^{-5}
318	5×10^{14}	0,17	61	-	-	-	4×10^{13}	0,79	2×10^3	978	0,17	6×10^{-5}
328	3×10^{14}	0,17	468	21	1,0	3×10^{-6}	9×10^{16}	0,9	1×10^5	402	0,13	$3,0 \times 10^{-5}$
338	1×10^{15}	0,16	2×10^3	9	1,0	$1,1 \times 10^{-6}$	2×10^{18}	0,9	3×10^6	294	0,12	$1,9 \times 10^{-5}$
348	-	-	-	-	-	-	3×10^{12}	0,78	1×10^4	1225	0,22	$3,1 \times 10^{-5}$
358	-	-	-	-	-	-	6×10^{10}	0,72	2×10^3	$2,2 \times 10^3$	0,30	$4,0 \times 10^{-5}$

CONCLUSÕES

Ao longo deste trabalho, foram investigados e analisados os compósitos cerâmicos-poliméricos e poliméricos-cerâmicos em diferentes proporções em massa de TS e POMA. Para tal, foram sintetizados dois conjuntos de compósitos, o primeiro conjunto formado por CCPs contendo 1%, 10%, 15%, 35% e 50% de POMA na matriz de TS, e o segundo conjunto formado por CPC contendo 10%, 15% e 35% de TS na matriz de POMA. Foram executadas análises estruturais, morfológicas, de estabilidade térmica. Além disso, foram investigadas as propriedades elétricas por meio da técnica de espectroscopia de impedância complexa, utilizando os formalismos de impedância, permissividade, condutividade e tangente de perdas. As medidas elétricas foram realizadas em diferentes temperaturas, empregando os formalismos de impedância, condutividade e tangente de perdas.

As análises de raios X confirmaram a presença do TS e do polímero nos compósitos, além de outras duas fases de titanato hidratado. Ambos os tipos de compósitos apresentaram picos de difração relacionados à fase protonada de titanato $H_2Ti_5O_{11} \cdot H_2O$. A análise de FTIR revelou o comportamento de transmitância associado à POMA nos compósitos com porcentagens superiores a 1% de POMA, indicando interação polímero-cerâmica. As medidas de FTIR e Raman confirmam a mistura bem-sucedida dos precursores nos compósitos, com a presença de bandas de ambas as fases do TS e da POMA. Essas medidas também demonstraram a presença de hidratação nos compósitos. As imagens de MEV mostraram duas morfologias distintas relacionadas ao TS e à POMA, e comportamento de aumento da influência da POMA na superfície dos compósitos com aumento de sua concentração. Isso indicando a forte influência da POMA nas características dos compósitos, com concentrações de POMA acima de 35%.

Em relação às características elétricas, as análises de impedância dos CCPs apresentaram visualmente um único semicírculo, indicando a superposição dos processos de condução da POMA e do titanato de sódio nas amostras com concentração de POMA menor que 50%. O modelo de circuito equivalente foi utilizado para o ajuste das medidas de impedância, por meio

do qual observou-se que o aumento do conteúdo de POMA provoca uma redução da resistividade total em 97% no compósito CCP5 em relação ao TS. A permissividade real e a permissividade imaginária apresentaram um comportamento dispersivo, com inclinação da reta de permissividade imaginária de -0,94 na amostra CCP5. Esse efeito é associado à intensa difusão iônica na região de baixas frequências e à o processo de hopping mal sucedido em altas frequências, onde os portadores de carga possuem dificuldade em acompanhar o campo elétrico alternado [5, 104, 105]. As curvas de condutividade AC indicaram um segundo processo de condução de hopping elétron-buraco ocorrendo em altas frequências para as amostras CCP4 e CCP5, que contêm 35% e 50% de POMA [13, 22, 54].

A condutividade AC real das amostras de CCP apresentaram um patamar de condução iônica por hopping crescente com o aumento de POMA na matriz de titanato. Foram obtidos valores entre 0,50 e 0,65 para o expoente de Jonscher n , que mede a distribuição da condutividade de materiais heterogenias ao longo da frequência, sugerindo intensa difusão iônica nas amostra de CCP, característica desejável para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia [68, 110]. As curvas de condutividade imaginária AC apresentaram um aumento linear com a frequência, indicando difusão iônica nos compósitos cerâmico-poliméricos. A análise da tangente de perdas indicou um unico processo de relaxação em baixas frequências para as amostras de CCP, indicando intenso movimento de cargas nessa região. Essa conclusão é reforçada pelo alto valor do tempo de relaxação, de 5 s, na amostra CCP4, obtido a partir tangente de perdas das amostras de CCP [108, 113].

Nas amostras dos compósitos polimérico-cerâmicos, a análise de UV-VIS indicou a dopagem de sódio, com o deslocamento do máximo em 770 cm^{-1} para menores comprimentos de onda. As análises de TGA/DSC apresentaram eventos endotérmicos de perda de umidade entre 298 K e 373 K. Essa hidratação, também observada no DRX, FTIR e Raman, tem influência na condutividade iônica, principalmente nas regiões de fronteira de grão. Na caracterização elétrica, as amostras de CPC apresentaram três máximos de impedância associados as regiões cristalinas e semicristalinas, as regiões de contorno de grão e as regiões de dupla camada [50, 116, 117]. As constantes de permissividade complexa apresentaram forte dispersão, com inclinação da reta de permissividade imaginária de -0,95 nas amostras CPC1 e CPC3, de forma similar que os compósitos cerâmicos-poliméricos. A análise da condutividade AC sugere a superposição do processo de polarização espacial e do processo de condução iônica por

hopping nos CPCs [13, 22, 54]. A tangente de perdas apresentou dois máximos de relaxação, um relacionada aos portadores de carga da POMA e o outro relacionado à diferença de caminho gerada pela inhomogeneidade dos contornos de grão [54, 59, 60, 108]. Foi possível obter um bom ajuste das curvas da tangente de perdas através da soma de dois termos modificados por Arya e Sharma da tangente de perdas de Debye. Os ajustes apresentaram boa concordância com os dados experimentais. A análise da tangente de perdas indica a possível relação de um dos máximos de relaxação com o conteúdo de titanato de sódio.

Em todas as amostras, ocorreu o aumento da resistividade elétrica com a temperatura. No entanto apenas nas amostras com 15% ou menos de POMA, houve um aumento expressivo de resistividade elétrica com o aumento da temperatura, com variação maior, de três ordens de grandeza para a amostra CCP3. O comportamento da condutividade em relação à temperatura é bastante influenciado pela proporção dos precursores. Observando o comportamento dos compósitos em relação à concentração de POMA, altas concentrações de POMA apresentaram menor variação da resistividade até a concentração de 35% de POMA. Acima disso, as características dominantes passam a ser do titanato de sódio. Nas curvas da condutividade elétrica em função da temperatura foram observados dois ou três eventos térmicos no intervalo de temperatura de 298 K a 373 K, relacionados à desidratação do material, degradação do ácido clorídrico ou transição vítrea. O ajuste da tangente de perdas mostrou o aumento do tempo de relaxação com o aumento da temperatura, com variação de três ordens de grandeza na amostra CPC3. Por outro lado, os compósitos à base de Poli(o-metoxianilina) apresentaram um aumento de resistência elétrica total de uma a duas ordens de grandeza em relação à POMA pura. Contudo, houve um ganho de estabilidade térmica nessas amostras, como é observado pela análise de TG. Os CPCs mostram estabilidade da resistência elétrica total com a variação da temperatura, com uma menor variação menor de 14% para a amostra de CPC2. Os CPCs também apresentaram a mudança ou instigação de um dos máximos de relaxação com o aumento da temperatura.

Esses resultados sugerem que os CCPs com conteúdo de POMA menor que 35% possuem características elétricas mais adequadas para aplicações em sensores ou termistores [126, 127]. Os compósitos contendo entre 35% e 65% apresentam condutividade iônica e estabilidade térmica características desejáveis para aplicações em dispositivos eletrônicos, como capacitores, sensores e cerâmicas avançadas [49, 126]. No entanto, as características observadas nas amostras CPC1 e CPC2, com concentrações de POMA acima de 65%, como boa condutividade

iônica (valores de condutividade de bulk de $3,31 \times 10^{-6}$ (S/m) e $2,35 \times 10^{-5}$ (S/m)), baixo tempo de relaxação, e estabilidade térmica melhorada, são mais adequadas para aplicações como eletrolitos de estado sólido [13,41,46].

6.1 Perspectivas futuras

Como perspectivas futuras foram escolhido aspectos do trabalho que necessitam de uma análise mais minuciosa, ou que, ficaram incompletos, ou não receberam a atenção devida:

- Fazer a síntese e a caracterização dos compósitos com as concentrações de titanato de sódio entre 10% e 15% para averiguar a relação da porcentagem de TS com a posição do máximo da tangente de perdas observado nas amostras de CPC. A fim de otimizar a resposta elétrica do material;
- Verificar a influência da hidratação nos compósitos sobre a resposta elétrica dos compósitos
- Ajustar as curvas de UV-VIS para o gráfico de Tauc e obter as energias do gap das banda de energias.

6.2 Publicações em anais e eventos

- Partes deste trabalho foram apresentadas, sob o nome (TEMPERATURE INFLUENCE ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{POMA}$ COMPOSITE), no evento internacional 11th Brazilian German Workshop on Applied Surface Science, em 2022.

Este trabalho produziu as publicações:

- Dos Santos Costa, S., Pereira da Silva, J., Moraes Biondo, M., Sanches, E. A., Da Silva Paula, M. M., Xavier Nobre, F., ... & Leyet, Y. (2022). Temperature Dependence of the Electrical Properties of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{POMA}$ Composites. *Molecules*, v. 27, n. 18, p. 5756, 2022.
- COSTA, S. S. et al. Thermal and Electrical Properties of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{POMA}$ Composites. Available at SSRN 4079488.

REFERÊNCIAS

- [1] FU, B. et al. Single crystalline nanorods of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ enhanced by reduced graphene oxides as a high rate and high capacity cathode material for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 303, p. 125–132, 2019.
- [2] ZHANG, Y. et al. Sodium titanate cuboid as advanced anode material for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 305, p. 200–208, 2016.
- [3] CECH, O. et al. Synthesis and characterization of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sodium titanates with nanorod-like structure as negative electrode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, Elsevier, v. 14, p. 391–398, 2017.
- [4] MASSÉ, R. C.; UCHAKER, E.; CAO, G. Beyond li-ion: electrode materials for sodium- and magnesium-ion batteries. *Science China Materials*, Springer, v. 58, n. 9, p. 715–766, 2015.
- [5] AGUILERA, L. et al. Influence of sonication time on the structure and electrical properties of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ceramics: An approach applying the mott-schottky model. *Ceramics International*, Elsevier, v. 46, n. 7, p. 8706–8710, 2020.
- [6] BASILIO, L. et al. Toward a new ptc material based on the $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ system. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, p. 111311, 2021.
- [7] LIBICH, J. et al. Sodium-ion batteries: Electrochemical properties of sodium titanate as negative electrode. *Journal of Energy Storage*, Elsevier, v. 27, p. 101150, 2020. ISSN 2352-152X.
- [8] AMY, L.; FAVRE, S.; FACCIO, R. Structural, optical, and electrical properties of proton intercalation h^+/na^+ phases in nanostructured titanates induced by ph during hydrothermal synthesis. *Materials Today Communications*, Elsevier, v. 33, p. 104908, 2022.

REFERÊNCIAS

- [9] LEYET, Y. et al. Synthesis of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanoparticles by sonochemical method for solid state electrolyte applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Springer, v. 22, n. 5, p. 1315–1319, 2018.
- [10] FAGUNDES, N. et al. Novel and simple way to synthesize $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanoparticles by sonochemical method. *Solid State Sciences*, Elsevier, v. 88, p. 63–66, 2019.
- [11] WU, C. et al. Insight into the origin of capacity fluctuation of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ anode in sodium ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 9, n. 50, p. 43596–43602, 2017.
- [12] BONIZZONI, S. et al. Nasicon-type polymer-in-ceramic composite electrolytes for lithium batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 11, p. 6142–6149, 2019.
- [13] ARYA, A.; SHARMA, A. L. et al. Dielectric relaxations and transport properties parameter analysis of novel blended solid polymer electrolyte for sodium-ion rechargeable batteries. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 54, n. 9, p. 7131–7155, 2019.
- [14] INZELT, G. Rise and rise of conducting polymers. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Springer, v. 15, n. 7, p. 1711–1718, 2011.
- [15] MADASWAMY, S. L. et al. Polyaniline-based nanocomposites for direct methanol fuel cells (dmfcs)-a recent review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Elsevier, 2021.
- [16] BIONDO, M. M. et al. Chemically synthesized poly(o-methoxyaniline): Influence of counterions on the structural and electrical properties. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1205, p. 127588, 2020.
- [17] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. et al. *Ceramic materials: science and engineering*. [S.l.]: Springer, 2007. v. 716. 182 p.
- [18] BARSOUM, M. *Fundamentals of ceramics*. 2. ed. [S.l.]: CRC press, 2019.
- [19] RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. [S.l.]: Marcel Dekker, New York, 2003.

REFERÊNCIAS

- [20] SILVA, J. da et al. Structure and electrical properties of the composite $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /poma: A study of the effect of adding poma. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 867, p. 159025, 2021.
- [21] MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. ISBN 9780471716242.
- [22] CHI, K. K. Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes. Elsevier Academic Press, v. 1, 2004.
- [23] LASIA, A. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2014.
- [24] ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. *Essentials of materials science & engineering*. 6. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.
- [25] RICHERSON, D. W.; LEE, W. E. *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. 4. ed. [S.l.]: CRC press, 2018.
- [26] HEITJANS, P.; INDRIS, S. Diffusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 15, n. 30, p. R1257, 2003.
- [27] HEITJANS, P.; KÄRGER, J. *Diffusion in condensed matter: methods, materials, models*. 1. ed. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2006.
- [28] PADILHA, A. F. **Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997.
- [29] RAJAGOPALAN, R.; ZHANG, L. *Advanced Materials for Sodium Ion Storage*. [S.l.]: CRC Press, 2019.
- [30] KATAOKA, K.; KIJIMA, N.; AKIMOTO, J. Structural and electrochemical properties of hydrogen titanium oxides. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 252, p. 109–115, 2013.
- [31] ERIKSSON, G.; PELTON, A. D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MnO-TiO_2 , MgO-TiO_2 , FeO-TiO_2 , $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2$, and $\text{K}_2\text{O-TiO}_2$ systems. *Metallurgical Transactions B*, Springer, v. 24, n. 5, p. 795–805, 1993.

- [32] SONG, H. et al. Preparation and photocatalytic activity of alkali titanate nano materials $A_2Ti_nO_{2n+1}$ (a= li, na and k). *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 42, n. 2, p. 334–344, 2007.
- [33] SILVA, F. L. R. et al. Polarized raman, ftir, and dft study of $Na_2Ti_3O_7$ microcrystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 49, n. 3, p. 538–548, 2018.
- [34] SILVA-PEREIRA, J. et al. Electrical response of $La_{2/(3-x)}Li_{3x}TiO_3$ ceramics obtained by spark plasma sintering. In: EDP SCIENCES. *EPJ Web of Conferences*. [S.l.], 2020. v. 233, p. 04003.
- [35] YOUSRY, M.; MUSSA, A. Controllable synthesis of sodium titanates using facile ball milling method. *Ceramics International*, Elsevier, v. 47, n. 10, p. 14021–14032, 2021.
- [36] CHOI, Y.-S. et al. Intrinsic defects and their role in the phase transition of na-ion anode $Na_2Ti_3O_7$. *ACS Applied Energy Materials*, ACS Publications, v. 6, n. 1, p. 484–495, 2022.
- [37] SENGUTTUVAN, P. et al. $Na_2Ti_3O_7$: lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 23, n. 18, p. 4109–4111, 2011.
- [38] HYUSHIN, G. Hydrothermal crystallization of $Na_2Ti_6O_{13}$, $Na_2Ti_3O_7$, and $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$ in the NaOH-TiO₂-H₂O system at a temperature of 500°C and a pressure of 0.1 gpa: The structural mechanism of self-assembly of titanates from suprapolyhedral clusters. *Crystallography Reports*, Springer, v. 51, n. 4, p. 715–723, 2006.
- [39] WANG, J. et al. $Na_2Ti_6O_{13}$ coated with carbon produced by citric acid as an anode material in sodium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 167, n. 9, p. 090539, 2020.
- [40] WU, C. et al. Design and synthesis of layered $Na_2Ti_3O_7$ and tunnel $Na_2Ti_6O_{13}$ hybrid structures with enhanced electrochemical behavior for sodium-ion batteries. *Advanced science*, Wiley Online Library, v. 5, n. 9, p. 1800519, 2018.
- [41] QU, K. et al. Application of poly (aniline-co-o-methoxyaniline) as energy storage material. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 262, p. 116346, 2020.

REFERÊNCIAS

- [42] AYDEMIR, N.; MALMSTRÖM, J.; TRAVAS-SEJDIC, J. Conducting polymer based electrochemical biosensors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 12, p. 8264–8277, 2016.
- [43] CHERPAK, V. et al. Vacuum-deposited poly (o-methoxyaniline) thin films: Structure and electronic properties. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 354, n. 35-39, p. 4282–4286, 2008.
- [44] SILVA, J. M. S. da et al. Poly (o-methoxyaniline) chain degradation based on a heat treatment (ht) process: Combined experimental and theoretical evaluation. *Molecules*, MDPI, v. 27, n. 12, p. 3693, 2022.
- [45] YU, Y.-H. et al. Covalent bond-grafted soluble poly (o-methoxyaniline)-graphene oxide composite materials fabricated as counter electrodes of dye-sensitised solar cells. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 42, p. 209–220, 2017.
- [46] CHRISTINELLI, W. et al. High-performance energy storage of poly (o-methoxyaniline) film using an ionic liquid as electrolyte. *Energy*, Elsevier, v. 141, p. 1829–1835, 2017.
- [47] PELLEGG, J. *Diffusion in ceramics*. [S.l.]: Springer, 2016. 41-42 p.
- [48] WEST, A. Ionic conductivity of oxides based on Li_4SiO_4 . *Journal of Applied Electrochemistry*, Springer, v. 3, n. 4, p. 327–335, 1973.
- [49] ARMSTRONG, M. D. et al. Dislocation-mediated conductivity in oxides: progress, challenges, and opportunities. *ACS nano*, ACS Publications, v. 15, n. 6, p. 9211–9221, 2021.
- [50] MENG, Y. et al. recent progress in low-temperature proton-conducting ceramics. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 54, p. 9291–9312, 2019.
- [51] BOŠKOSKI, P.; DEBENJAK, A.; BOSHKOSKA, B. M. *Fast Electrochemical Impedance Spectroscopy: As a Statistical Condition Monitoring Tool*. [S.l.]: Springer, 2017.
- [52] SCHOLZ, F. et al. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 2010. v. 1.
- [53] TECHNOLOGY, A. A. M. *Modulab MTS: Materials Test User Guide*. [S.l.]: Solartron Analytical Ltd, 2011.

- [54] KREMER, F.; SCHÖNHALS, A. *Broadband dielectric spectroscopy*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2002.
- [55] YUAN, X.-Z. R. et al. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.
- [56] PANDA, R. et al. Dielectric relaxation and conduction mechanism of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 615, p. 899–905, 2014.
- [57] CHOI, W. et al. Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (eis) for lithium-ion batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, The Korean Electrochemical Society, v. 11, n. 1, p. 1–13, 2020.
- [58] WU, J.-F.; WANG, Q.; GUO, X. Sodium-ion conduction in $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ solid electrolytes. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 402, p. 513–518, 2018.
- [59] MAIER, J. On the conductivity of polycrystalline materials. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Wiley Online Library, v. 90, n. 1, p. 26–33, 1986.
- [60] FLEIG, J. Impedance spectroscopy on solids: The limits of serial equivalent circuit models. *Journal of Electroceramics*, Springer, v. 13, n. 1, p. 637–644, 2004.
- [61] WILSON, J. N. et al. Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites. *APL Materials*, AIP Publishing LLC, v. 7, n. 1, p. 010901, 2019.
- [62] SADIKU, M. N. *Elementos de Eletromagnetismo*. [S.l.]: Bookman, 2004.
- [63] REITZ, F.; MILFORD, J.; CHRISTY, R. *Fundamentos da teoria eletromagnética*. [S.l.]: Editora Campus LTDA, 2003.
- [64] WANG, Y. et al. Examination of the fundamental relation between ionic transport and segmental relaxation in polymer electrolytes. *Polymer*, Elsevier, v. 55, n. 16, p. 4067–4076, 2014.
- [65] POPE, C. R. et al. Ion dynamics in a mixed-cation alkoxy-ammonium ionic liquid electrolyte for sodium device applications. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 17, n. 20, p. 3187–3195, 2016.

REFERÊNCIAS

- [66] ARYA, A.; SHARMA, A. Structural, electrical properties and dielectric relaxations in na⁺-ion-conducting solid polymer electrolyte. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 30, n. 16, p. 165402, 2018.
- [67] CAO, W.; GERHARDT, R.; WACHTMAN, J. B. Effect of sodium ions on the dielectric conductivity of porous silica in humid environments. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, Cambridge University Press, v. 195, 1990.
- [68] ROY, A.; DUTTA, B.; BHATTACHARYA, S. Correlation of the average hopping length to the ion conductivity and ion diffusivity obtained from the space charge polarization in solid polymer electrolytes. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 70, p. 65434–65442, 2016.
- [69] MELO, A. et al. Synthesis microwave-assisted: fast method to obtain lithium-doped sodium titanate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 34, n. 6, p. 537, 2023.
- [70] HCINI, F. et al. Effects of sintering temperature on structural, infrared, magnetic and electrical properties of Cd_{0.5} Zn_{0.5} FeCrO₄ ferrites prepared by sol–gel route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 31, p. 14986–14997, 2020.
- [71] RODRIGUES-CARVAJAL, J. Fullprof: A rietveld refinement and pattern matching analysis program. *Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS, France*, 2000.
- [72] JONHSON, D. Zview 2 [version b3. 1]. *150 East Connecticut Avenue, Southern Pines, NC 28387*, Scribner Associates, Inc, 2008.
- [73] PRO, O. Origin lab corporation [version b9. 3.226]. *Northampton, USA: Academic*, 2016.
- [74] ZHU, L. et al. Facile synthesis of nanorods Na₂Ti₆O₁₃ as anode materials for high-performance sodium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 906, p. 164306, 2022.
- [75] AKIMOTO, J. et al. Soft-chemical synthesis and electrochemical property of Ha₂Ti₁₂O₂₅/ as a negative electrode material for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 158, n. 5, p. A546, 2011.

REFERÊNCIAS

- [76] PAPP, S. et al. The influence of temperature on the structural behaviour of sodium tri- and hexa-titanates and their protonated forms. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 178, n. 5, p. 1614–1619, 2005.
- [77] LI, P. et al. Ball-milling assisted fabrication of hierarchical $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ for enhanced tetracyclines photodegradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 650, p. 129598, 2022.
- [78] ZHOU, R. et al. $\text{Ha}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanorod arrays formed on a ti surface via a hybrid technique of microarc oxidation and chemical treatment. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 13, p. 2705–2717, 2015.
- [79] CHANG, Y.-C.; LIN, J.-C.; CHOU, C.-M. $\text{Ha}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanowires as a high-performance photocatalytic and surface-enhanced raman scattering substrate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier, v. 400, p. 112666, 2020.
- [80] ZHANG, Q. et al. Removing structural water from sodium titanate anodes towards barrier-free ion diffusion for sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 35, p. 18691–18697, 2017.
- [81] ZHANG, L. et al. Cytocompatibility and antibacterial activity of nanostructured $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ outlayered zn-doped Ti_2O_2 coatings on ti for percutaneous implants. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 1, p. 13951, 2017.
- [82] IANI, I. M. et al. Cation-exchange mediated synthesis of hydrogen and sodium titanates heterojunction: Theoretical and experimental insights toward photocatalytic mechanism. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 538, p. 148137, 2021.
- [83] VIANA, B. C. et al. Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study. *Vibrational Spectroscopy*, Elsevier, v. 55, n. 2, p. 183–187, 2011.
- [84] ZÁRATE, R. et al. Structural characterization of single crystals of sodium titanate nanowires prepared by hydrothermal process. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, v. 310, n. 15, p. 3630–3637, 2008.
- [85] BUMAJDAD, A. Direct and template-free synthesis of one-dimensional nanostructures of sodium trititanate and sodium hexatitanate. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 100, n. 8, p. 3375–3379, 2017.

- [86] LIU, H. et al. A raman spectroscopic and tem study on the structural evolution of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ during the transition to $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 41, n. 10, p. 1331–1337, 2010.
- [87] CAROLIS, D. M. D. et al. Towards a greener and scalable synthesis of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanorods and their application as anodes in batteries for grid-level energy storage. *Energy Technology*, Wiley Online Library, v. 9, n. 1, p. 2000856, 2021.
- [88] BERNARD, M. et al. Characterization of substituted polyaniline films using raman spectroscopy: Iii. study of a methoxylated polymer: Poma. *Electrochimica acta*, Elsevier, v. 52, n. 15, p. 5030–5038, 2007.
- [89] GARCÍA-CONTRERAS, L. A. et al. Synthesis, characterization and study of the structural change of nanobelts of TiO_2 ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) to nanobelts with anatase, brookite and rutile phases. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 923, p. 166236, 2022.
- [90] COCHET, M. et al. Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. part ii. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 31, n. 12, p. 1041–1049, 2000.
- [91] ALESARY, H. F. et al. A comparative study of the effect of organic dopant ions on the electrochemical and chemical synthesis of the conducting polymers polyaniline, poly (o-toluidine) and poly (o-methoxyaniline). *Chemical Papers*, Springer, p. 1–15, 2021.
- [92] REN, J. et al. Solution-processable core/shell structured nanocellulose/poly (o-methoxyaniline) nanocomposites for electrochromic applications. *Cellulose*, Springer, v. 27, p. 9467–9478, 2020.
- [93] SUI, J. et al. Self-assembly of poly (o-methoxyaniline) hollow nanospheres from a polymeric acid solution. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 20, n. 41, p. 415606, 2009.
- [94] PATIL, S. et al. Electrochemical synthesis of poly (o-methoxyaniline) thin films: effect of post treatment. *Materials chemistry and physics*, Elsevier, v. 58, n. 1, p. 31–36, 1999.
- [95] SANCHES, E. et al. Structural and morphological characterization of chloride salt of conducting poly (o-methoxyaniline) obtained at different time synthesis. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1039, p. 167–173, 2013.

REFERÊNCIAS

- [96] JAMAL, R. et al. Comparative studies of solid-state synthesized poly (o-methoxyaniline) doped with organic sulfonic acids. *Journal of Polymer Research*, Springer, v. 15, p. 75–82, 2008.
- [97] HASIK, M. et al. Poly (o-methoxyaniline)–palladium systems: effect of preparation conditions on physico-chemical properties. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 143, n. 3, p. 341–350, 2004.
- [98] BADRAN, H. A.; HUSSAIN, H. F.; AJEEL, K. I. Nonlinear characterization of conducting polymer and electrical study for application as solar cells and its antibacterial activity. *Optik*, Elsevier, v. 127, n. 13, p. 5301–5309, 2016.
- [99] SADEGH, F. et al. Solid-state synthesis of pani-tio₂ nanocomposite: investigation of reaction conditions, nature of oxidant and electrical properties. *Express Polymer Letters*, Budapest University of Technology and Economics, Faculty of Mechanical . . . , v. 15, n. 1, p. 2–15, 2021.
- [100] RAPOSO, M.; OLIVEIRA, O. N. Energies of adsorption of poly (o-methoxyaniline) layer-by-layer films. *Langmuir*, ACS Publications, v. 16, n. 6, p. 2839–2844, 2000.
- [101] ALVES, W. F. et al. Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives. *Thermochimica Acta*, Elsevier, v. 502, n. 1-2, p. 43–46, 2010.
- [102] HAMD AOUI, N. et al. Cd-doping effect on morphologic, structural, magnetic and electrical properties of NiO. 6-xCd_xMg₂O. 4Fe₂O₄ spinel ferrite (0 ≤ x ≤ 0.4). *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 803, p. 964–970, 2019.
- [103] HAUFF, E. V. Impedance spectroscopy for emerging photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 123, n. 18, p. 11329–11346, 2019.
- [104] CHAMEKH, M. B. et al. Structural and electrical characterization of strontium doped barium titanate for radiometric measurement. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 761, p. 138008, 2020.
- [105] GUERRERO, F. et al. Low-temperature dipolar polarization mechanisms in Ba_{0.9}La_{0.1}Fe₁₂O₁₉ ceramic hexaferrite. *Ceramics International*, Elsevier, v. 46, n. 15, p. 23941–23946, 2020.

- [106] RIBEIRO, J. Espectroscopia de impedância eletroquímica: Uma ferramenta nas investigações eletroquímicas. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 6, 2020.
- [107] PERMANA, M. D. et al. Enhancing the photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ composites by gold for the photodegradation of phenol. *ChemEngineering*, MDPI, v. 6, n. 5, p. 69, 2022.
- [108] MINGMUANG, Y. et al. Significantly improved dielectric properties of tin and niobium co-doped rutile TiO_2 driven by maxwell-wagner polarization. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 923, p. 166371, 2022.
- [109] SAMET, M.; KALLEL, A.; SERGHEI, A. Maxwell-wagner-sillars interfacial polarization in dielectric spectra of composite materials: Scaling laws and applications. *Journal of Composite Materials*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 56, n. 20, p. 3197–3217, 2022.
- [110] KAMISHIMA, O.; IWAI, Y.; KAWAMURA, J. Small power-law dependence of ionic conductivity and diffusional dimensionality in β -alumina. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 281, p. 89–95, 2015.
- [111] GUPTA, M. C.; UMARE, S. S. Studies on poly (o-methoxyaniline). *Macromolecules*, ACS Publications, v. 25, n. 1, p. 138–142, 1992.
- [112] COSTA, S. D. S. et al. Temperature dependence of the electrical properties of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{poma}$ composites. *Molecules*, MDPI, v. 27, n. 18, p. 5756, 2022.
- [113] RAYSSI, C. et al. Frequency and temperature-dependence of dielectric permittivity and electric modulus studies of the solid solution $\text{Ca}_{0.85}\text{Er}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_{4x/3}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$). *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 31, p. 17139–17150, 2018.
- [114] COSTA, S. et al. Thermal and electrical properties of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{poma}$ composites. Available at SSRN 4079488.
- [115] HUI, S. R. et al. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 172, n. 2, p. 493–502, 2007.
- [116] TSAI, C.-H. et al. Poly (o-methoxyaniline) doped with an organic acid as cost-efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 213, p. 791–801, 2016.

- [117] DAS, A.; PAMU, D. A comprehensive review on electrical properties of hydroxyapatite based ceramic composites. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 101, p. 539–563, 2019.
- [118] MARINO-CASTELLANOS, P. et al. Effect of La^{3+} cation solubility on the structural, magnetic and electrical properties of barium hexaferrite. *Ceramics International*, Elsevier, v. 47, n. 6, p. 8236–8247, 2021.
- [119] DIMA, R. et al. Robustness for the starting point of two iterative methods for fitting debye or cole–cole models to a dielectric permittivity spectrum. *Applied Sciences*, MDPI, v. 12, n. 11, p. 5698, 2022.
- [120] DYRE, J. C. et al. Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 72, n. 4, p. 046501, 2009.
- [121] HILBURN, J. L.; JOHNSON, J. R.; JOHNSON, J. Fundamentos de análise de circuitos elétricos. *Tradução de Onofre de Andrade Martins e Marco Antonio Moreira de Santis*, Editora Prentice-Hall do Brasil LTDA, v. 4, 1994.
- [122] HERNÁNDEZ, M. A.; MASÓ, N.; WEST, A. R. On the correct choice of equivalent circuit for fitting bulk impedance data of ionic/electronic conductors. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing LLC, v. 108, n. 15, p. 152901, 2016.
- [123] KIM, S. et al. On the conduction pathway for protons in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 17, p. 3035–3038, 2009.
- [124] PANDA, B.; SAHU, P.; CHOUDHARY, R. N. P. Comparative studies of electrical, dielectric, ferroelectric, and magnetic properties of two bifeo₃-based ceramics:(bica)(feti₂)o₈ and (bisr)(feti₂)o₈. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 565, p. 170223, 2023.
- [125] MENZINGER, M.; WOLFGANG, R. The meaning and use of the arrhenius activation energy. *Angewandte Chemie International Edition in English*, Wiley Online Library, v. 8, n. 6, p. 438–444, 1969.
- [126] BABKAIR, S. S. A phenomenological model of conduction in ho-doped barium titanate sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 183, p. 69–74, 2012.

REFERÊNCIAS

- [127] ROWLANDS, W.; VAIDHYANATHAN, B. Additive manufacturing of barium titanate based ceramic heaters with positive temperature coefficient of resistance (ptcr). *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 39, n. 12, p. 3475–3483, 2019.