

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

André Lair Ferreira Cardoso

**Síntese e estudo de prospecção de sinterização de óxidos
nanoestruturados de alta entropia**

Poços de Caldas/MG

2019

ANDRÉ LAIR FERREIRA CARDOSO

Síntese e estudo de prospecção de sinterização de óxidos nanoestruturados de alta entropia

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Desenvolvimento, Aplicação e Caracterização de Materiais.

Orientador(a): Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek

Poços de Caldas/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

C268s Cardoso, André Lair Ferreira.

Síntese e estudo de prospecção de sinterização de óxidos nanoestruturados de alta entropia / André Lair Ferreira Cardoso. -- Poços de Caldas/MG, 2019.
69 f. –

Orientador(a): Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019.
Bibliografia.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Sinterização. 3. Termodinâmica.
4. Microscopia eletrônica de varredura. 5. Microscópio eletrônico – Transmissão. I. Gunnewiek, Rodolfo Foster Klein. II. Título.

CDD – 620.115

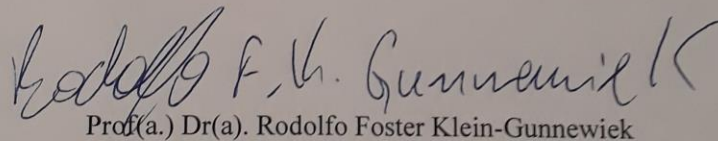
ANDRÉ LAIR FERREIRA CARDOSO

SÍNTESE E ESTUDO DE PROSPECÇÃO DE SINTERIZAÇÃO DE
ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS DE ALTA ENTROPIA

A banca examinadora abaixo-assinada,
aprova a Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção do
título de mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais, pelo Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Alfenas.

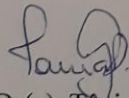
Área de Concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 09 de outubro de 2019.



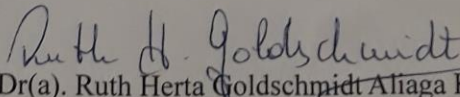
Prof(a.) Dr(a). Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof(a.) Dr(a). Tânia Regina Giraldi

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Prof(a.) Dr(a). Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

Instituição: Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço e dedico este trabalho aos meus pais, Sônia e Fernando, por terem sempre me apoiado em todas minhas decisões, e por me proverem amor e confiança incondicionais em toda minha jornada.

Agradeço meu orientador Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek, pelos ensinamentos, paciência, dedicação, discussões e também pelas descontrações, que além de professor e orientador, considero amigo.

Agradeço meu amigo Leonardo, pelo companheirismo durante todos esses anos.

Agradeço a Prof^a. Dr^a. Ruth Kiminami, por ter cedido seu laboratório na UFSCar para que eu pudesse finalizar meus estudos para conclusão deste trabalho.

Agradeço meus amigos Lucas, Mateus e Guilherme pelas conversas, piadas, descontrações e companheirismo.

Agradeço a Prof^a. Dr^a. Tânia Giraldi e ao Prof. Dr. Gael Yves da Universidade Federal de Alfenas pelas correções no trabalho e pelo direcionamento dado em minha qualificação.

Ao meu grupo de pesquisa, Leonardo e Igor, pelas ideias e discussões providas durante esses anos de mestrado e pela descontração.

Agradeço também a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

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

RESUMO

Um grande desafio encontrado na ciência dos materiais é a busca contínua por materiais avançados com propriedades que satisfaçam uma demanda de rápido desenvolvimento tecnológico. Tem-se o conhecimento que muitos dos processos de síntese para obtenção de materiais nanoestruturados ainda não foram totalmente esclarecidos, e pesquisas ainda são necessárias para identificar e quantificar os diversos fatores que influenciam a obtenção de tais materiais. Pensando sobre isso, neste trabalho realizou-se a síntese de óxidos de alta entropia pelo método baseado em precursores poliméricos modificado, para obtenção de materiais nanoestruturados. Esse método de síntese para esse material é inovador, pois materiais nanoestruturados sintetizados assim ainda não foram relatados na literatura. O material tem como base a célula unitária do MgO (cúbica de face centrada, tipo sal de rocha, de grupo espacial $Fm\bar{3}m$), onde cátions Mg^{2+} são substituídos equimolarmente por cátions Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Esta síntese é iniciada pela mistura estequiométrica de sais inorgânicos (normalmente nitratos e/ou acetatos) daqueles cátions com poliacrilato de amônio (PAA), em solução aquosa, e após a secagem em micro-ondas da resina formada, prossegue-se a calcinação em forno tipo mufla em temperaturas de 500 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e tempo de patamar de 120 min. Ainda, para avaliar o efeito de átomos intersticiais e substitucionais na célula unitária, foram adicionados lítio e gadolínio ao sistema, aumentando ainda mais a entropia configuracional. Inicialmente, o precursor formado da síntese foi caracterizado quanto ao seu comportamento térmico por análise termogravimétrica (ATG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC) e, nas temperaturas de interesse a decomposição foi acompanhada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão (MEV e MET). Quanto a sinterabilidade, os óxidos submetidos a análise dilatométrica, seguido de sinterização convencional (1200 °C) e por micro-ondas (1150 a 1250 °C). As pastilhas sinterizadas foram caracterizadas quanto ao seu comportamento elétrico e, as microestruturas das sinterizadas por micro-ondas foram avaliadas por MEV. O aumento da temperatura de calcinação (800 e 900 °C) favoreceu a

obtenção de óxidos puros, sem a presença de fases secundárias, cujos tamanhos de cristalitos, inferidos a partir dos difratogramas, foram de 35 a 52 nm. A adição de outros cátions, em especial o gadolínio, favoreceu a formação do material monofásico. Microestruturalmente, os pós se mostraram homogêneos, com presença de aglomerados porosos (MEV) de aproximadamente 0,15 a 0,5 μm e as microscopias das pastilhas sinterizadas apresentaram estruturas porosas e com segregação de átomos de gadolínio nas composições com dopagem deste. As microscopias eletrônicas de transmissão (MET) apresentaram halos nos padrões de difração de elétrons acompanhados de planos difratados, o que sugere a presença de nanopartículas no material. As pastilhas sinterizadas no geral apresentaram comportamento elétrico não-ôhmicos muito resistivas, com resistividades na faixa de $3,51 \cdot 10^6$ a $3,2 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.

Palavras-chave: Materiais nanoestruturados. Óxidos de alta entropia. Gadolínio e lítio. Comportamento elétrico.

ABSTRACT

A great challenge found in materials science is the continuous search for advanced materials that supply an increasing demand of technological development. It is known that many synthesis processes to obtain nanostructured materials hasn't been fully explored yet, and researches are still needed to identify and quantify the number of features involved in obtaining such materials. This said, this work presents the synthesis of high entropy oxides by the modified polymer precursor based method, to obtain nanostructured materials. This method is somehow innovative, because such material hasn't been reported yet as nanostructured by this synthesis route. This material shows a face centered cubic structure (MgO based, rock-salt type from the $Fm\bar{3}m$ space group), where Mg^{2+} are equimolarly substituted by Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} cations. The synthesis route begins by the stoichiometry mixture of inorganic salts (nitrates and/or acetates, usually) of those cations with ammonium polyacrylate (APA), in aqueous form, and after water removal of the resin formed, proceeds with calcination in muffin oven at temperatures between 500 and 900 °C, for 120 minutes, with heating rate of 5 °C/min. Yet to assess the effect of interstitials and substitutional atoms in the unit cell, lithium and gadolinium were added to the system, improving the configurational entropy contributions. Initially, the precursor powder formed were characterized as to its thermal behavior by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) and, at interest temperatures, the thermal decomposition were analyzed by Fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy, x-ray diffraction (XRD) and scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM). As for sinterability, the oxides were subjected for dilatometric analysis, followed by conventional (1200 °C) and microwave (1150 to 1250 °C) sintering. Cylindric pellets were characterized to assess its electrical behavior and, microwave sintered microstructures were analyzed by SEM. The increase of calcination temperature (800 and 900°C) aided the formation of single phased oxides, with crystallite sizes of 35 to 52 nm, inferred through the x-ray diffractograms. The addition of other cations, gadolinium in particular, also aided the single phase formation of the oxides. The calcinated powders showed by SEM presented homogeneity, with presence of porous agglomerates from 0,15 to 0,5 μm and the sintered pellets

showed porous structures with segregation of acicular structures associated with gadolinium. The TEM electron diffraction patterns showed circles with diffracted planes, that suggests nanoparticles presence in the material. The electrical behavior of the pellets were in general non-ohmic and the electrical resistivities from $3,51 \cdot 10^6$ to $3,2 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.

Keywords: Nanostructured materials. High entropy oxides. Gadolinium and lithium. Electrical behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema comparativo das técnicas de síntese <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i>	19
Figura 2 - Esquema ilustrado de um óxido entropicamente estabilizado (ou óxido de alta entropia)	27
Figura 3 - Representação esquemática da formação de pescoço entre dois grãos durante a sinterização de um material.....	30
Figura 4 - Estrutura molecular do ácido poliacrílico com destaque para os sítios de ác. carboxílico.....	32
Figura 5 - Curvas de TG e DSC dos OAE puros à taxa de 3°C/min.....	39
Figura 6 - Curvas de TG e DSC dos OAE puros à taxa de 5°C/min.....	40
Figura 7 - Curvas de TG e DSC dos OAE puros à taxa de 7°C/min.....	40
Figura 8 - Curvas de TG e DSC dos OAE à taxa de 10°C/min	41
Figura 9 - Espectro de FTIR das amostras dos OAE puros calcinados em 500 a 900 °C	42
Figura 10 - Difratogramas dos óxidos de alta entropia puros e dopados com Li e Gd sintetizados, calcinados a 600 °C.....	44
Figura 11 - Difratogramas dos óxidos de alta entropia e dopados com Li e Gd, sintetizados, calcinados a 800 °C.....	46
Figura 12 - Difratogramas dos óxidos de alta entropia e dopados com Gd sintetizados, calcinados em 900°C.....	47
Figura 13 - Comparativo dos parâmetros de rede em função da composição e temperatura de calcinação dos OAE puros e dopados com Gd em 1 e 5%	49
Figura 14 - Micrografia de MEV com detector de SE (a) e BSE (b) dos OAE dopados com 1% de Gd calcinados a 900 °C	50

Figura 15 - Micrografias de MEV com detector de SE (a) e BSE (b) dos OAE dopados com 5% de Gd calcinados a 900 °C	51
Figura 16 - Micrografia de MEV com detector de SE (a, b) e BSE (c) dos OAE puros calcinados a 900 °C.....	52
Figura 17 - Micrografias de MET em modos BF (a) e DF (b) e padrão de difração (c) dos OAE puros calcinados a 900 °C	53
Figura 18 - Micrografias de MET em modos BF (a) e DF (b) e padrão de difração (c) dos OAE dopados com 5% de Gd calcinados a 900 °C	54
Figura 19 - Comportamento dilatométrico dos óxidos de alta entropia puros	55
Figura 20 - Micrografias de MEV com detector de SE (a, c) e BSE (b, d) das pastilhas dos OAE puros sinterizadas por micro-ondas nas temperaturas de 1200 °C (a, b) e 1150 °C (c, d)	56
Figura 21 - Micrografias de MEV com detector de SE (a, c) e BSE (b, d) das pastilhas dos OAE dopados com 1% de Gd e sinterizadas por micro-ondas nas temperaturas de 1250 °C (a, b) e 1150 °C (c, d).....	57
Figura 22 - Micrografias de MEV com detector de SE (a, c) e BSE (b, d) das pastilhas dos OAE dopados com 5% de Gd e sinterizadas por micro-ondas a 1250 °C (a, b) e 1150 °C (c, d)	59
Figura 23 - Comparativo da densidade das pastilhas sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas. O eixo X representa as composições, sendo: 0 os OAE puros, 1 os OAE dopados com 1% Gd e 5 os OAE dopados com 5% Gd.....	60
Figura 24 - Comportamento elétrico das pastilhas de OAE dopadas com 1 e 5% de Gd sinterizadas convencionalmente.....	61
Figura 25 - Comportamento elétrico das pastilhas de OAE puras e dopadas com 1 e 5% de Gd sinterizadas por micro-ondas.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese.....	31
Tabela 2 – Dados dos parâmetros de rede e tamanhos de cristalito dos OAE puros e dopados com Li e Gd calcinados a 600, 800 e 900 °C.....	47
Tabela 3 – Densidade de pastilhas de óxido de alta entropia e dopadas com Gd e sinterizadas a 1200 °C.....	58
Tabela 4 – Dados da densidade das pastilhas dos óxidos de alta entropia puros e dopados com Gd em 1 e 5% à verde e sinterizadas por micro-ondas a 1150, 1200 e 1250 °C e da retração linear.....	58
Tabela 5 – Dados das resistividades das pastilhas sinterizadas convencionalmente a 1200 °C e por micro-ondas a 1200 °C.....	62

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
3 JUSTIFICATIVA	16
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1 NANOTECNOLOGIA.....	17
4.2 NANOCERÂMICAS.....	19
4.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOCERÂMICAS	21
4.4 LIGAS DE ALTA ENTROPIA.....	23
4.5 ÓXIDOS DE ALTA ENTROPIA	24
4.6 SINTERIZAÇÃO	28
5 MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1 OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS DE ALTA ENTROPIA	31
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE ALTA ENTROPIA.....	33
5.2.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)	33
5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)....	34
5.2.3 Difração de raios X.....	34
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	36
5.2.6 Sinterização e caracterização elétrica	37
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39

6.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	39
6.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	41
6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	43
6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	50
6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	52
6.6 SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	55
7 CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos são compostos inorgânicos não metálicos, onde as ligações interatômicas variam desde praticamente iônicas até predominantemente covalentes, e podem ser cristalinos ou amorfos. Para aqueles compostos onde as ligações são predominantemente iônicas, as estruturas cristalinas podem ser consideradas basicamente como compostas por íons carregados (cátions e ânions) muitas vezes formando cristais eletricamente neutros (CALLISTER, 2008). No caso de óxidos, normalmente os cátions são elementos metálicos.

Nos últimos anos, o interesse em sistemas nanométricos baseados em óxidos cresceu bastante, principalmente devido à ampla gama de propriedades funcionais melhoradas ou novas e estruturais deste tipo de material, tais como elétricas, magnéticas, eletroquímicas e óticas. Somado a isso, também existe uma busca contínua por materiais avançados com propriedades que satisfaçam uma demanda de rápido desenvolvimento tecnológico que existe nos dias de hoje. Pensando sobre o assunto, como normalmente sistema de óxidos apresentam no máximo dois ou três cátions principais, recentemente Berardan *et al.* 2016; Rost *et al.* 2015 e Sarkar *et al.* 2017 sintetizaram uma nova classe de óxidos, chamados de Óxidos de Alta Entropia (OAE), contendo cinco ou mais cátions em proporções equimolares ou semi-equimolares.

Além disso, tem-se o conhecimento que muitos processos de síntese para obtenção de materiais nanoestruturados ainda não foram totalmente esclarecidos e explorados. É o caso, por exemplo, do método de síntese utilizado por Gunnewiek, Mendes e Kiminami (2014, 2016), onde foi realizada uma síntese baseada em precursores poliméricos modificada, que consiste basicamente na complexação dos cátions metálicos em solução por um agente quelante (poliacrilato de amônio, no caso) para produção de nanopartículas de óxido de cromo e óxido de cobalto, respectivamente. Roma-Luciw, Sarraf e Morcellet (2000, 2001) sintetizaram óxido de cério e outros materiais, partindo-se dos precursores baseados em ácido poliacrílico. Já Gunnewiek (2013) sintetizou outros óxidos além dos de cobalto e cobre, mostrando que a técnica é efetiva.

Frente a isso, intentou-se com este trabalho a síntese de óxidos de alta entropia do tipo (Co, Cu, Mg, Ni, Zn)O nanoestruturados. Além do óxido primário, foram sintetizados o mesmo óxido dopado com lítio e gadolínio. Os óxidos sintetizados foram caracterizados quanto a fases presentes e microestruturalmente. As propriedades elétricas destes materiais foram também estudas para compreender como a dopagem influencia nas características do material em questão.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo a síntese de óxidos nanoestruturados de alta entropia do tipo (Co, Cu, Mg, Ni, Zn)O puros e dopados com Lítio e Gadolínio pelo método dos precursores poliméricos modificado, que visa a obtenção de materiais nanoestruturados de forma relativamente rápida.

Também intentou-se no presente trabalho caracterizar o material obtido por técnicas de caracterização como difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), além de utilizar de técnicas de dilatométrica, calorimetria e caracterização elétrica do tipo corrente-voltagem, a fim de estudar e compreender as propriedades estruturais, elétricas e a sinterabilidade dos óxidos de alta entropia puros e dopados com lítio e gadolínio, verificando quais os efeitos dos dopantes no material.

3 JUSTIFICATIVA

Óxidos de alta entropia são um novo tipo de material, que ainda estão em fase de desenvolvimento e entendimento de propriedades. Dito isso, estudos ainda são necessários para melhor compreensão da funcionalidade e de possíveis aplicações desse material.

Na literatura disponível sobre esse tipo de material, ainda não foram relatados estudos onde realizou-se a síntese deste pelo método baseado em precursores poliméricos no presente trabalho, e poucos estudos foram realizados na síntese do mesmo na forma nanoestruturada. Assim sendo, no presente trabalho foi realizada a síntese dos óxidos de alta entropia pelo método baseado em precursores poliméricos modificado, que é inédito para esse material.

Na literatura, apenas um trabalho foi encontrado (BIESUZ *et al.*, 2018) onde realizou-se a sinterização de óxidos de alta entropia, aspecto este que ainda deve ser explorado para que sejam encontradas possíveis aplicações do mesmo. Existem também poucos estudos em que se realizou a dopagem desse tipo de material (e no caso da dopagem com gadolínio, nunca foi realizado). No caso da dopagem com lítio, no trabalho de BERARDAN *et al.* (2016) ainda sintetizou-se o mesmo, porém por um método diferente do apresentado neste trabalho e com lítio presente no sistema de forma intersticial, e no caso desse trabalho o lítio se apresentou como átomo substitucional.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 NANOTECNOLOGIA

Partículas de tamanho muito pequeno, com dimensões entre 1 e 100 nanômetros, sempre existiram na natureza, mas pode-se considerar que o desenvolvimento tecnológico na área se iniciou quando o ganhador do prêmio Nobel, Prof. Richard P. Feynman, havia mencionado em uma palestra na reunião da Sociedade Americana de Física: “há espaço de sobra lá em baixo”, dizendo que esse conceito era totalmente aceitável e que não violava nenhuma lei da física (DISNER; CESTARI, 2016). O termo “nanotecnologia” define a tecnologia que lida com a matéria em escalas moleculares e atômicas ou então materiais com dimensões bem reduzidas (<100 nanômetros). Basicamente, seja por acoplamento de materiais na escala molecular ou atômica ou pela divisão do material em moléculas ou átomos, novos materiais podem ser formados com propriedades diferenciadas (PUROHIT *et al.*, 2017).

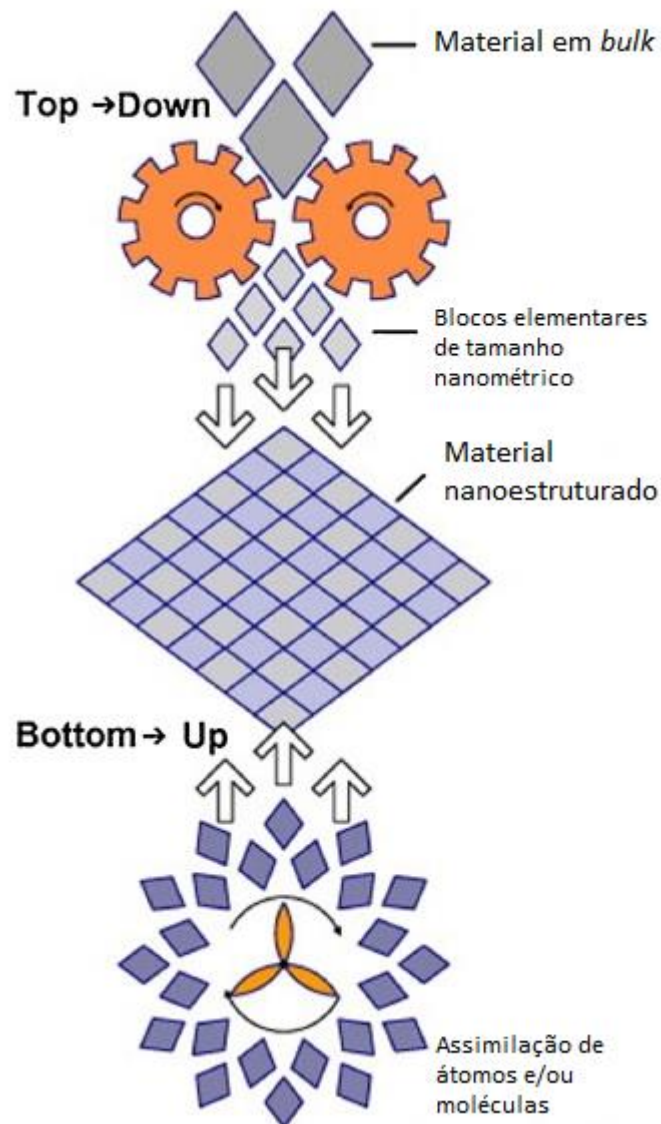
A nanotecnologia vem sendo chamada de revolução tecnológica, visto que pode afetar todos os aspectos da humanidade como a conhecemos. Alguns acreditam que essas influências serão esmagadoramente positivas, enquanto alguns já enxergam implicações tanto quanto assustadoras. Para melhor compreender o efeito, seja positivo ou negativo desta tecnologia, é necessário que se tenha o conhecimento para relacionar os conceitos básicos da mesma (PUROHIT *et al.*, 2017) e como essas aplicações podem ser benéficas para o desenvolvimento humano como um todo.

Do ponto de vista científico, um dos aspectos mais importantes na aplicação deste ramo da ciência reside no fato que, na escala nanométrica, as propriedades fundamentais dos materiais, como químicas, físicas e mecânicas, mudam radicalmente. De maneira geral, materiais nanométricos exibem propriedades completamente diferentes quando comparadas a de materiais correspondentes em escala micrométrica, por exemplo. Isso ocorre devido à elevada razão de área de superfície/volume que nanopartículas apresentam (DISNER; CESTARI, 2016), além de possíveis efeitos quânticos quando os cristalitos são muito reduzidos dimensionalmente. O pequeno tamanho e, conseqüentemente, a elevada área

superficial são de suma importância, visto que os átomos de superfície ou moléculas desempenham um papel dominante em determinar as propriedades do material consolidado. Estas partículas podem ser aplicadas de diversas formas, como recobrimento com filmes finos, conectando materiais, reforçando em compósitos, além dos usos na forma de partículas e também sinterizadas em peças volumétricas. Outros exemplos de possíveis áreas de aplicação de nanomateriais: produtos cosméticos, fármacos, tecnologia da informação e comunicação, automóveis, síntese química e aplicações elétricas e magnéticas (PUROHIT *et al.*, 2017).

Um dos principais objetivos deste ramo da ciência não é o controle preciso e individual de cada átomo, mas sim a elaboração de estruturas estáveis tridimensionais, em escala reduzida, partindo-se destes átomos (HERMES; BASTOS, 2014).

Existe uma variedade de métodos para preparação de nanopartículas (componentes de materiais nanométricos). Basicamente, esses métodos de preparação podem ser subdivididos em duas categorias fundamentais: técnicas *top-down* e técnicas *bottom-up*. Nas técnicas *top-down*, o material é cominuído a partir de um *bulk* cujo produto são partículas de tamanho reduzido, entretanto há um limite com relação às dimensões do particulado obtido por cominuição devido ao aumento exponencial da energia que deve ser cedida ao sistema em função do tamanho de partícula a ser fraturada. Por outro lado, o conjunto de técnicas *bottom-up*, também chamada de nanotecnologia molecular, envolvem o desenvolvimento de estruturas em nível atômico para gerar e controlar a nanoestrutura (CONTRERAS; RODRIGUEZ; TAHA-TIJERINA, 2016). As propriedades associadas a nanoestruturas variam conforme a rota de síntese e precursores utilizados no processo. A figura 1 esquematiza de forma sucinta a rota das duas técnicas:

Figura 1 - Esquema comparativo das técnicas de síntese *top-down* e *bottom-up*

Fonte: Adaptado de Contreras; Rodriguez; Taha-Tijerina (2016).

4.2 NANOCERÂMICAS

Cerâmica nanoestruturada ou nanocerâmica é um termo utilizado para se referir a materiais cerâmicos que consistem de pelo menos um componente com dimensões na escala nanométrica (1 a 100 nm). Eles envolvem diversos tipos de cerâmicas desde partículas nanoestruturadas, filmes, fibras e tubos a material em *bulk* desenvolvidos com uma vasta gama de aplicações. Desde sua descoberta na

década de 1980, nanocerâmicas tem recebido uma grande atenção de pesquisadores devido a suas propriedades, que quando comparadas a cerâmicas convencionais podem apresentar melhoria e até mesmo novas propriedades (como é o caso do efeito de confinamento quântico em nanopartículas). Este material exhibe comportamentos únicos de processamento, desde a reologia até o perfeito controle microestrutural e propriedades melhoradas, seja pela elevada área superficial (GUNNEWIEK; KIMINAMI, 2017), número elevado de contornos de grão ou mesmo cristalinidade controlável (MISHRA, 2017). Outro benefício interessante deste tipo de estrutura reside em aplicações onde uma alta taxa de reação é requerida, visto que seus componentes seriam mais aptos a reagir com reagentes dada sua elevada área superficial. Nanomateriais (em especial nanocerâmicas) apresentam esta variação de propriedades devido à natureza atômica da superfície nos contatos de grãos (CHANDRADASS; HAN; BAE, 2008).

Na consolidação, nanocerâmicas apresentam uma redução significativa da temperatura de sinterização (como é o caso da zircônia) pelo fato do tamanho reduzido de partícula, onde esta temperatura pode ser reduzida significativamente e até mesmo não necessitar de aditivos, evitando problemas como decomposição dos mesmos durante o processo, podendo prejudicar a formação das fases desejadas do material (SKANDAN, 1995). Outros materiais apresentam comportamento similar, e a temperatura de processamento pode chegar a 20-30% da temperatura de fusão do material (T_f), muito inferior aos convencionais, 50-80% da T_f , requerido em materiais microestruturados, por exemplo (GROZA, 1999).

Nanocerâmicas tem uma vasta aplicação nos campos de tecnologias emergentes. Em termos de resistência mecânica, biocompatibilidade, hidrofobicidade e resistência como material de revestimento, materiais deste tipo tem sido aplicados nas áreas da biomedicina, saúde e meio ambiente. Além disso, devido a suas propriedades isolantes e/ou propriedades condutivas, nanocerâmicas também encontram aplicações no desenvolvimento de *chipsets* de última geração e em outros âmbitos da eletrônica. Outras aplicações industriais de nanocerâmicas incluem: sensores de gás, revestimentos anticorrosivos, revestimentos isolantes térmicos, atividade catalítica, dentre outras. Estas também possuem aplicações nas áreas de fabricação de armamento, exploração espacial, transporte e construção civil (MISHRA, 2017).

Pós quimicamente preparados são o tipo mais comum de materiais utilizados na fabricação de cerâmicas deste tipo, além também, de redução de tamanho de partículas por moagem de alta energia, por exemplo. No processamento, aditivos são adicionados ao pó cerâmico com intenção de produzir o material na forma desejada. Os passos básicos para a fabricação de nanocerâmicas envolvem a obtenção de pós desaglomerados na escala nanométrica com tamanho uniforme de partículas e sinterização próxima da densidade teórica evitando crescimento do tamanho dos grãos (MISHRA, 2017).

4.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOCERÂMICAS

No ano de 1967, Maggio Paul Pechini patenteou um método de síntese para a preparação de niobatos e titanatos de alcalinos terrosos. Atualmente, este tipo de síntese é conhecido pelo nome de método Pechini, e é um método amplamente difundido para produção de óxidos cerâmicos mistos e cerâmicas dielétricas. O método se baseia na habilidade de certos ácidos hidróxi-carboxílicos em formarem um quelato poli(ácido-básico) com titânio, zircônio e nióbio. Este quelato passa por um processo de poliesterificação quando aquecido junto de um poli(álcool hidroxílico) (PECHINI, 1967). De forma geral, o processo envolve a mistura de cátions mistos (dissolvidos de sais em uma solução aquosa) com um ácido hidróxi-carboxílico (normalmente ácido cítrico), de maneira que se forme um quelato, e, com adição de um poliálcool, o quelato forma ligações cruzadas e gera um gel viscoso através de esterificação. O gel viscoso produzido pode então ser calcinado, pirolisando a parte orgânica, e produzindo então as nanopartículas cerâmicas desejadas (DIMESSO, 2016).

O método dos precursores poliméricos, que se baseia na patente de *Pechini*, é bastante utilizado para produção de óxidos cerâmicos nanoestruturados e de elevada pureza e reatividade química. Este utiliza, além da adição de água como solvente, de nitratos (devido à facilidade de decomposição durante a etapa de calcinação), ácido cítrico e etileno glicol, por exemplo, como reagentes de síntese, que sob agitação com aquecimento promovem a poliesterificação da solução. A maior parte do excesso de água é eliminada durante o processo, o que resulta então

em uma resina polimérica. Esta resina, após calcinada em temperaturas em torno de 400 °C, resulta então nos óxidos nanoestruturados na forma de pós (CASTRO; GOUVÊA, 2005).

Para a síntese do material em estudo neste trabalho, foi utilizado um meio de síntese que se baseia no método dos precursores poliméricos, que é derivado do método Pechini, porém de forma modificada, utilizando-se de reagentes relativamente simples e baratos, além de ser mais rápido quando comparado a sínteses com rotas similares.

Em um trabalho publicado por Taguchi, foi realizada a síntese de LaMnO_3 nanoestruturado utilizando-se do método sol-gel a baixas temperaturas, onde, porém, foi utilizado ácido poliacrílico (APA) como precursor. Neste tipo de síntese o APA teve papel de formar um tipo de gel de uma solução aquosa de nitratos de lantânio, estrôncio e manganês. Na síntese, ácido nítrico (HNO_3) foi utilizado para realizar o controle do pH da reação e esta foi realizada sob agitação à temperatura ambiente, que gerou um gel viscoso que então foi calcinado para obtenção do LaMnO_3 na forma de pó. Este material obtido através deste método de síntese foi analisado por difração de raios X (DRX), e através de inferências de Scherrer e imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi possível observar tamanhos de cristalitos que variavam entre 9 e 20 nm dependendo da concentração de APA utilizada (TAGUCHI; MATSUGA; NAGAL, 1993). Também utilizando ácido poliacrílico (APA) como precursor, Roma, Morcellet e Sarraf (2005) sintetizaram com êxito óxido de cério (CeO_2) submicrométrico (aproximadamente 0,5-1 μm de tamanho de partícula) utilizando um método de síntese bastante similar.

Existem ainda alguns estudos que relatam a síntese de óxidos nanoestruturados, como o óxido de cobalto na forma Co_3O_4 (chamado de óxido de cobalto espinélio) (GUNNEWIEK; MENDES; KIMINAMI, 2014) e de óxido de cromo (Cr_2O_3) (GUNNEWIEK; MENDES; KIMINAMI, 2016) por um método bem semelhante ao citado anteriormente, baseado na complexação à base de água de poliacrilato e sais do íon metálico, seguido de decomposição térmica. Esta técnica utiliza equipamentos simples, soluções aquosas e reagentes relativamente comuns (como poliacrilato de amônio), o que a torna uma técnica bastante acessível na síntese de óxidos nanoestruturados.

Este método citado foi utilizado para preparação dos óxidos de alta entropia nanoestruturados a fim de se obter este tipo de material na escala nanométrica, tanto desse material puro como dopado com lítio e gadolínio.

4.4 LIGAS DE ALTA ENTROPIA

Durante anos, o desenvolvimento de ligas metálicas se baseava, majoritariamente, em um elemento principal como matriz, como, por exemplo, ligas de ferro, cobre, alumínio, dentro outras. Porém, nas últimas décadas, pensou-se em uma nova abordagem no desenvolvimento desses materiais: múltiplos elementos principais com proporções equimolares (ou semiequimolares). Baseando-se na metalurgia e no entendimento de diagramas de fases binários e ternários, a ideia de formação de vários compostos intermetálicos utilizando-se de múltiplos elementos principais é bastante aceitável. Estes compostos tendem a ser estáveis devido à sua alta entropia configuracional associada. Pode-se dizer também, que ligas com um elevado número de elementos principais propiciam mais facilmente a formação de soluções sólidas durante o resfriamento, com exceção dos casos de componentes com altos calores de formação, como é o caso de óxidos e carbetos, por exemplo (YEH *et al.*, 2004).

Este novo conceito de ligas, chamado de Ligas de Alta Entropia (LAE), apresenta uma classe de materiais com aplicações promissoras em áreas, como por exemplo, estruturais e de revestimento. Este tipo de abordagem no design de materiais muda um pouco o patamar de exploração de novas ligas metálicas, visto que ao invés de formar materiais multifásicos ou compostos intermetálicos, como é esperado, forma-se uma solução sólida com fases simples, como cúbica de face centrada, cúbica de corpo centrado ou hexagonal compacta, e esta fase existe unicamente ou coexiste na forma de compostos bifásicos. Termodinamicamente, a formação dessas soluções sólidas permite a estabilização do sistema devido a sua alta entropia configuracional e um baixo coeficiente de difusão associado. Este tipo de abordagem no desenvolvimento de materiais abre diversas possibilidades em termos de propriedades funcionais e estruturais de ligas metálicas, permitindo uma extensa e flexível gama de opções com relação à troca dos elementos componentes

da liga. Em apenas uma década de estudos na área, foi possível constatar que diversas ligas de alta entropia possuem propriedades não paralelas quando comparadas a ligas convencionais de composições similares, como por exemplo: elevada resistência mecânica à altas temperaturas, grande estabilidade térmica e estrutural e excelente resistência à corrosão (CANTOR *et al.*, 2004).

O conceito dessas ligas introduziu novos interesses nas áreas de termodinâmica, processamento e abordagens de caracterização para compostos multicomponentes. Em uma década, a literatura em LAE cresceu significativamente, ao passo que a comunidade debate o que define esse tipo de composto e quais propriedades podem ser obtidas para combinações de proporções equimolares de múltiplos componentes que podem ou não exibir alta entropia configuracional. O interesse recente em LAE tem concentrado esforços em abordagens de caracterização e processamento, trabalho teórico para conhecer componentes promissores e abordagens estatísticas para buscar novas combinações. A maioria das pesquisas com LAE enfatiza metais como Cr, Co, Fe, Ni, Mn e Cu. O que falta dessas discussões é um panorama quantitativo para avaliar a viabilidade de produção de possíveis ligas deste tipo. Além disso, discute-se sobre propriedades estruturais, preço, producibilidade e aplicação desses componentes (FU *et al.*, 2017).

A partir deste conceito de ligas de alta entropia e tantas possíveis combinações de componentes (como também ocorre com óxidos cerâmicos mistos), é possível, de forma análoga, relacionar esta ideia a óxidos de alta entropia, permitindo assim explorar uma nova gama de materiais com variadas combinações de componentes e a possibilidade de diversas propriedades novas e/ou melhoradas.

4.5 ÓXIDOS DE ALTA ENTROPIA

Inspirados pelas atividades de pesquisa na comunidade de compostos metálicos (ligas de alta entropia) e pelas pesquisas em termodinâmica fundamental, estendeu-se o conceito de entropia para óxidos de cinco componentes, onde se demonstra com experimentos não ambíguos a existência de uma nova classe de

óxidos mistos que não só contém alta entropia configuracional como também é certamente estável (ROST *et al.*, 2015).

A entropia configuracional como força motriz para estabilização, a uma dada temperatura, de diferentes estruturas tem sido utilizada em estudos para criar novos materiais. Quando essa entropia é elevada o suficiente, como quando se mistura quatro ou cinco metais de alta entropia ou então cinco cátions de óxidos binários, uma estrutura altamente simétrica é formada a elevadas temperaturas (>850 °C para o caso da mistura de cinco óxidos binários por meio de síntese por reação em estado sólido).

Existem alguns poucos sistemas estudados em que se utilizam ao menos quatro ou cinco cátions numa mesma estrutura (DJENADIC *et al.*, 2017; JIANG *et al.*, 2018; MAO *et al.*, 2019; SARKAR *et al.*, 2016). Dentre eles, o primeiro a chamar atenção é o baseado na célula unitária do MgO (ROST *et al.*, 2015), em que a mistura de óxidos forma uma solução sólida com estrutura cúbica de face centrada, do tipo sal de rocha (rock-salt), de grupo espacial $Fm\bar{3}m$, estável à temperatura ambiente devido ao baixo coeficiente de difusão associado. Uma das primeiras questões a serem respondidas quando se trata de materiais desse tipo é como uma substituição de íons clássica pode ser realizada, aumentando significativamente as possibilidades de síntese de novos materiais e também as propriedades e potenciais aplicações. Além disso, o estudo das propriedades desses novos materiais é de grande interesse, visto que elas não podem ser previstas pela estrutura cristalina e pela natureza dos elementos constituintes (BÉRARDAN *et al.*, 2016).

É atraente considerar um fenômeno similar em sistemas não-metálicos, particularmente considerando a existência de informações sobre estudos de entropia em óxidos mistos. Em 1967, Navrotsky e Kleppa mostraram como a entropia configuracional regula a transformação normal-inversa em espinélio, onde cátions transitavam entre sítios ordenados e desordenados através da subestrutura do material. Estes estudos em termodinâmica levaram a uma hipótese que diz que temperatura suficiente pode promover a transição para uma estrutura contendo apenas uma subestrutura com ocupação aleatória de cátions (NAVROSTKY; KLEPPA, 1967).

Este panorama foi explorado recentemente pela incorporação intencional de cinco ou mais elementos químicos numa mesma estrutura com ocupação aleatória

de espaços. Em tais cristais, as contribuições entrópicas para a energia livre, ao invés de apenas energia coesiva, promovem estabilidade termodinâmica em temperaturas finitas (equação 1) (SWALIN, 1972). Neste tipo de abordagem, se explora a família dos óxidos de alta entropia (OAE), cujas propriedades encontradas são bastante interessantes. Com relação aos OAE, discute-se, além do papel da entropia configuracional (S_c), também sobre a presença de fases secundárias nos compostos e algumas incertezas sobre ordem de curto alcance (ROST *et al.*, 2015).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

A variação entrópica ΔS é uma relação entre entropia não configuracional e entropia configuracional, onde a entropia configuracional pode ser descrita pela equação 2:

$$\Delta S_c = k \ln \Omega \quad (2)$$

onde k é a constante de Boltzmann e \ln é o logaritmo natural de Ω .

Da equação 2:

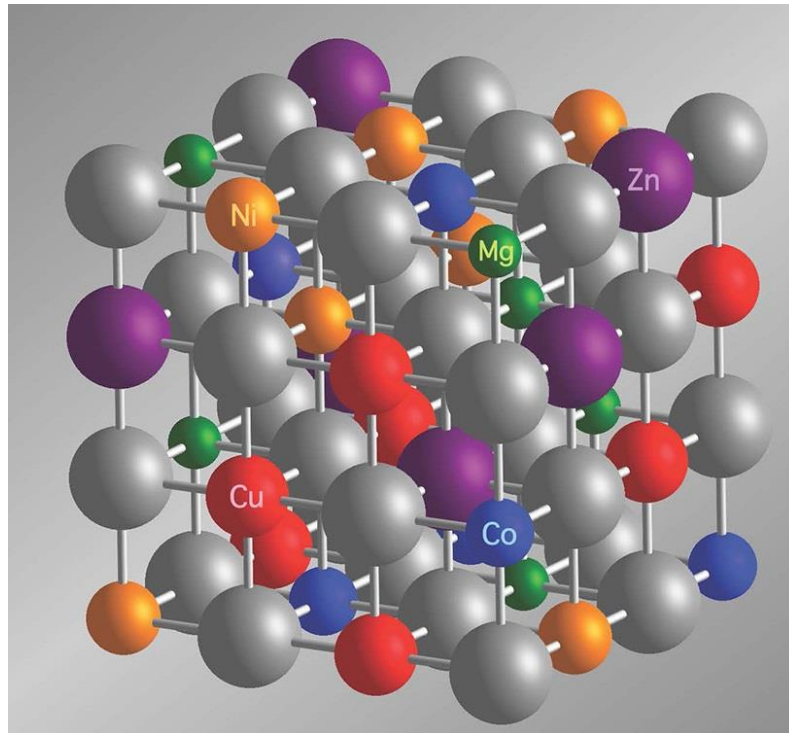
$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (3)$$

onde N é o número de posições atômicas e n o átomo correspondente a ocupar a posição (SWALIN, 1972).

Um óxido naturalmente possui dois tipos de sub-redes estruturais: a sub-rede do oxigênio e a(s) sub-rede(s) do(s) cátion(s). No caso de óxidos de alta entropia, apenas a sub-rede do cátion é alterada, enquanto a do oxigênio é mantida. Conseqüentemente, a contribuição da entropia configuracional da sub-rede do oxigênio ainda é nula e toda a entropia configuracional do sistema pode ser considerada como dependente apenas da sub-rede dos cátions. Se um número considerável de cátions estiver aleatoriamente distribuído nessa sub-rede, a entropia configuracional do sistema seria considerada significativa. Devido a similaridades com ligas de alta entropia, é sabido também que óxidos de alta entropia teriam propriedades melhoradas quando comparadas a compostos comuns similares,

assim como seus análogos metálicos devido à sinergia das propriedades dos diversos componentes do sistema (SARKAR *et al.*, 2017).

Figura 2 - Esquema ilustrado de um óxido entropicamente estabilizado (ou óxido de alta entropia)



Fonte: Rost *et al.* (2015).

Na figura 2, as esferas cinzas representam a sub-rede do oxigênio na estrutura sal de rocha (rock-salt), enquanto que as esferas coloridas representam a sub-rede dos cátions metálicos, distribuídos de forma aleatória porém homogênea.

Dentre os sistemas denominados de alta entropia, destacam-se como mais estudados aqueles que formam soluções sólidas de multicomponentes intermetálicos, onde a alta entropia configuracional contribui de forma majoritária na estabilização de tais estruturas. Iniciou-se os estudos de propriedades na área de óxidos multicomponentes aproximadamente em 2010 (com o estudo de filmes finos de óxidos mistos) (LIN *et al.*, 2010), e também em 2015 por Rost *et al.* (2015) com investigações inicialmente para materiais formados por elementos metálicos divalentes, como Mg, Co, Cu, Ni e Zn e pouco após, investigações para compostos com metais trivalentes, como elementos terras-raras, formando estruturas do tipo sal

de rocha (rock-salt) e fluorita, respectivamente (SARKAR *et al.*, 2017). Além disso, também já foram abrangidas formas de produção deste tipo de material em diferentes formas (apesar de ainda não haver muitos estudos nessa área de desenvolvimento), como: nanotubos (LEI *et al.*, 2018), $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ (DABROWA *et al.*, 2018) e $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Y})\text{O}_3$ (JIANG *et al.*, 2018). Ressalta-se também que alguns sistemas de óxidos de alta entropia apresentam propriedades magnéticas, como é o caso de heteroestruturas de OAE com liga de Mg onde substituiu-se parcialmente o Mg da liga por Co, com aplicações promissoras em equipamentos de micro-ondas de alta frequência (MEISENHEIMER; KRATOFIL; HERON, 2017).

4.6 SINTERIZAÇÃO

O termo sinterização refere-se ao processo de aquecimento e consolidação de cerâmicas particuladas (normalmente a uma temperatura de 0,5 a 0,8 T_m , onde T_m é a temperatura de fusão do material) e tem por objetivo produzir, a partir de cerâmicas “a verde”, um produto consolidado com forma definida, como por exemplo filmes, fibras ou monólitos, com as devidas propriedades microestruturais desejadas. No processamento de materiais cerâmicos a partir de pós, o processo de consolidação acontece pela reação dos grãos do material entre si (devido a processos difusionais das partículas) pela ação de calor fornecido ao sistema, formando um corpo denso. Este tipo de técnica de processamento é normalmente utilizada para produção de materiais cerâmicos policristalinos, mas também pode ser utilizada para produção de vidros (BASU; BALANI, 2011; RAHAMAN, 2003; REED, 1995).

Normalmente, a sinterização envolve a preparação de uma massa cerâmica (pó cerâmico mais aditivos de sinterização), seguido de compactação e então consolidação a alta temperatura. O processo envolve a formação de pescoços entre as partículas e conseqüente crescimento de grão, alterando ainda o tamanho e forma dos poros presentes no material. Pode-se dizer que ocorre a remoção de poros do material quando uma partícula é transportada por difusão de rede ou difundida pelo contorno de grão (BASU; BALANI, 2011).

Uma das forças motrizes do processo de sinterização é termodinâmica e é expressa pela equação a seguir:

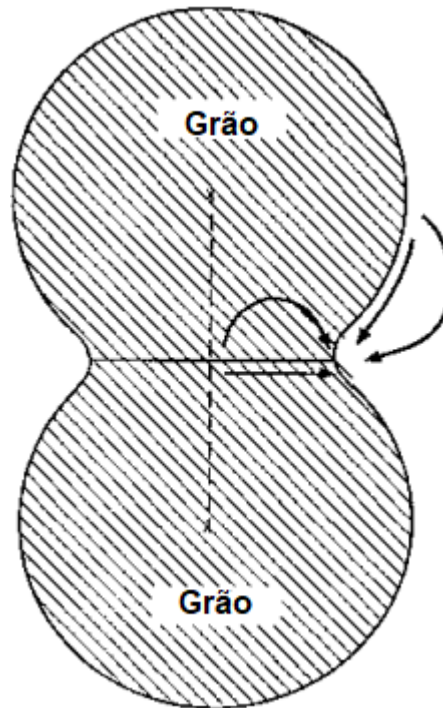
$$d(\gamma A) = A d\gamma + \gamma dA \quad (4)$$

onde γ é a energia superficial e A a área superficial da partícula.

Esta redução na energia superficial é atingida por difusões atômicas no estado sólido, que aumentam o tamanho de grão do material. Quando, porém, deseja-se atingir elevado grau de densificação, vale ressaltar que este processo reduz a intensidade dessa força motriz para crescimento de tamanho de grão. Sendo assim, diz-se que a sinterização é uma competição entre o processo de densificação e aumento do tamanho de grão do material (RAHAMAN, 2003; REED, 1995). Vale ressaltar que a sinterização não é dependente apenas de forças motrizes termodinâmicas, mas também do potencial químico da reação e da pressão aplicada ao sistema (que resulta em trabalho realizado pelas partículas).

Idealmente, sinterização de pós cerâmicos compactados levam à densificação partindo de um arranjo esférico “solto” de partículas para um arranjo hexagonal (ou, mais precisamente, tetracaidecaedro). Durante os estágios inicial (caracterizado pela formação de pescoço, apresentado pela figura X, na região de contato entre as partículas) e intermediário (caracterizado pelo crescimento de pescoço, levando a interconexão de poros e ‘expulsão’ destes através do contorno de grão, quando acontecem) da sinterização, o termo ($A d\gamma$) é dominante na energia do sistema, enquanto que no estágio final (caracterizado pelo processo dominado pela densificação, onde atinge-se valores próximos da densidade teórica do material, com presença de poros isolados) o termo (γdA) é dominante. Diz-se que quando os poros sofrem coalescência em uma determinada escala resultando em um aumento de densidade relativa de aproximadamente 30%, o estágio final da sinterização se inicia, e estes poros podem então ser removidos do sistema por difusão (BASU; BALANI, 2011).

Figura 3 - Representação esquemática da formação de pescoço entre dois grãos durante a sinterização de um material



Fonte: Adaptado de Rahaman (2003).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS DE ALTA ENTROPIA

Para a síntese dos óxidos de alta entropia puros do tipo (Co, Cu, Mg, Ni, Zn)O e dopados com Li e Gd em 1 e 5%, utilizou-se os reagentes listados na (Tabela 1), e realizou-se através do método de síntese dos precursores poliméricos modificado, onde o poliacrilato de amônio (PAA), em solução a 50%, complexa os cátions em solução e forma um composto que, após a secagem (remoção de água do sistema) e decomposição do polímero residual, origina os óxidos de alta entropia nanoestruturados.

Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese

Reagentes	Marca	Fórmula química	Pureza
Nitrato de Magnésio	MERCK	$Mg(NO_3).6H_2O$	99%
Nitrato de Cobalto	SIGMA-ALDRICH	$Co(NO_3).6H_2O$	98%
Nitrato de Níquel	MERCK	$Ni(NO_3).6H_2O$	99%
Nitrato de Cobre	MERCK	$Cu(NO_3).3H_2O$	99,50%
Acetato de Zinco	VETEC	$C_4H_6O_4Zn.2H_2O$	98%
Carbonato de Lítio	SYNTH	Li_2CO_3	99%
Óxido de gadolínio	MERCK	Gd_2O_3	99%
Ácido Nítrico	SYNTH	HNO_3	-
Poliacrilato de Amônio	MIRACEMA-NUODEX	$C_3H_3NH_4O_2$	-

Fonte: Do autor.

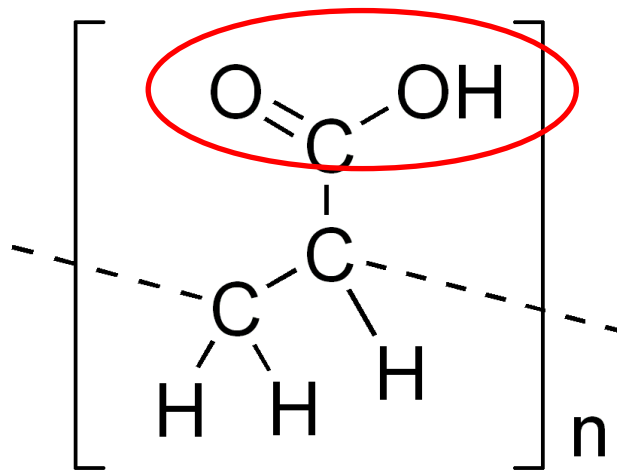
O procedimento experimental da síntese iniciou-se pelo cálculo da quantidade de cada reagente que seria utilizado, assim como também da pesagem dos mesmos para uma determinada quantidade de composto desejada como resultante da síntese.

A quantidade de cada sal utilizado foi calculada em função da equimolaridade de 20% para cada cátion (Co, Cu, Mg, Ni, Zn), a fim de respeitar as proporções propostas pelo estudo pioneiro de Rost *et al.* (2015).

Para o cálculo da quantidade de PAA utilizado em cada síntese, levou-se em consideração o número de coordenação dos cátions e, o número de sítios ativos por

molécula do polímero (neste caso os sítios de ácidos carboxílicos [figura 3], ou seja, a região do polímero que complexará os cátions para posterior formação dos óxidos). Utilizou-se um fator de correção de 10%, ou seja, 10% a mais de PAA foi adicionado para garantir a total complexação. Assim, cada 2 mol de cátions reagirá com 1 mol (+10%) de PAA. Seguindo-se a proporção de 2:1 (cátion:PAA), após calculada a proporção molar de cada cátion que estaria presente no composto, determinou-se então a quantidade de PAA necessária para realizar-se a síntese.

Figura 4 - Estrutura molecular do ácido poliacrílico com destaque para os sítios de ác. carboxílico



Fonte: Adaptado de Khutoryanskiy, Staikos (2009).

Após aferidas as massas dos reagentes a serem utilizados, misturou-se os sais em um béquer, e realizou-se a dissolução deles em água destilada. A solução foi acidificada com ácido nítrico (HNO_3) a 50%, evitando a possível formação de hidróxidos ou precipitados após a adição da solução de PAA. A solução inicial de cátions apresentou uma coloração azul-marinho. Após, adicionou-se a quantidade requerida de PAA misturando-o com a solução até a completa dissolução de todos os reagentes. Como observação, visto que o óxido de gadolínio não é solúvel em água, mas em ácidos fortes, realizou-se a dissolução do mesmo em HNO_3 separadamente, e em sequência, este foi adicionado à solução dos cátions, seguindo as proporções de dopagem.

Para a secagem (remoção de água do sistema) e decomposição do polímero residual, utilizou-se um aparelho de micro-ondas doméstico da marca Panasonic, modelo Junior, com potência de 900 W, e realizou-se este procedimento com o

micro-ondas dentro da capela. Posicionou-se o béquer dentro do micro-ondas e operou-se o equipamento de forma intermitente em intervalos de curtos segundos repetidas vezes (45 a 60 segundos para a secagem), a fim de evitar um superaquecimento da solução e ignição do composto, que acarretava em perda de parte do material sintetizado, como relatou-se em procedimentos teste de síntese realizados. Esse procedimento por completo leva em torno de 45 a 90 minutos, dependendo da quantidade de composto resultante. Após a secagem, realizou-se a calcinação dos pós resultantes da síntese em forno da marca SANCHIS, número 2619, modelo Tubular Horizontal e potência de 3000 W nas temperaturas de 500, 550, 600, 700, 800 e 900 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C /min e tempo de patamar de 120 minutos.

Utilizou-se esta rota de síntese para todos os compostos sintetizados nesta presente dissertação, tanto para os óxidos de alta entropia puros como para os dopados com Li e Gd em 1 e 5% em mol.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE ALTA ENTROPIA

5.2.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)

Pode-se definir como calorimetria o grupo de técnicas nas quais se acompanha as variações de uma propriedade física e/ou química de uma amostra e de seus produtos de reação, enquanto submetida a uma programação de temperatura (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Propôs-se a realização das técnicas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) de forma a entender melhor as reações de decomposição do polímero utilizado na síntese e também possíveis reações de formação de compostos.

As amostras de óxidos de alta entropia puros foram analisadas em cadinhos de alumina em um analisador térmico da marca Netzsch, modelo Jupiter STA 449 F3. A faixa de temperatura analisada foi de até 800 °C, com taxas de aquecimento de 3, 5, 7 e 10 °C/min, com ar sintético como gás de purga em fluxo de 100 mL/min.

5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Análises de espectros no infravermelho são passíveis de fornecer informações relacionadas a ligações químicas e grupos funcionais presentes em uma amostra (baseadas no modo vibracional e na frequência de vibração das ligações químicas). Existem diversos tipos de espectrômetros, no entanto os mais usuais são do tipo *Fourier Transform Infrared* (FTIR). A representação gráfica da medida de uma intensidade de luz infravermelha em função de uma propriedade da luz é chamada de espectro no infravermelho (SMITH, 2011).

As análises foram realizadas em amostras dos óxidos de alta entropia puros, no espectrômetro do tipo FTIR-ATR (com acessório acoplado de diamante do tipo *Attenuated Total Reflectance*), marca Agilent, modelo Cary 630. A análise consistiu na varredura da faixa espectral entre 4000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , com aproximadamente 32 varreduras por amostra, e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

5.2.3 Difração de raios X

Radiação eletromagnética é gerada sempre que uma carga elétrica é acelerada ou desacelerada. Isto consiste em ondas transversais onde os vetores elétrico e magnético são perpendiculares entre si e ao vetor de propagação da onda. Raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda entre 0,01 e 10 nm, e estão localizados entre radiação γ e ultravioleta no espectro eletromagnético. Os comprimentos de onda mais utilizados na cristalografia são da ordem de 0,05 a 0,25 nm, visto que são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas de materiais orgânicos e inorgânicos (PECHARSKY, 2005).

Quando raios X propagam através de uma substância, eles podem produzir um fenômeno chamado de difração. A difração é, essencialmente, um fenômeno de espalhamento dos raios incididos sobre o material. De acordo com a relação formulada por W. L. Bragg, conhecida por Lei de Bragg (CULLITY, 2014), pode-se afirmar que a condição essencial para que a difração de raios X ocorra é descrita pela equação (5):

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

onde n é a ordem da reflexão, λ o comprimento de onda dos raios X, d a distância interplanar entre os planos atômicos da substância e θ o ângulo de incidência/difração.

A técnica de caracterização de Difração de Raios X consiste basicamente na incidência da radiação eletromagnética de comprimento de onda determinado ($K\alpha$ Cu, no caso, de comprimento de onda de 0,154 nm) sobre a amostra a fim de determinar as fases presentes do material em questão, assim como permitir a indexação de planos cristalográficos presentes através da análise do difratograma gerado.

As amostras de óxidos de alta entropia puros e dopados com Li e Gd foram analisadas em um difratômetro de raios X da marca Bruker, modelo D8 Advance ECO, configurado na geometria Bragg-utilizando um tubo com alvo de cobre, operando a 40 kV, com varredura de 10 a 90° e passo de 0,02°/min.

Realizou-se o cálculo do tamanho médio de cristalito para os 3 picos de maior intensidade utilizando-se de inferências de Scherrer, que pode ser descrita pela equação a seguir:

$$\tau = (K.\lambda) / (\beta.\cos\theta) \quad (6)$$

onde τ é o tamanho de cristalito, K é uma constante de forma da partícula, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada na difração de raios X, β é a abertura do pico a meia altura e θ o ângulo de Bragg.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de caracterização de materiais muito versátil e que encontra aplicações bastante usuais nas áreas de engenharia e ciência dos materiais. Este tipo de análise é passível de fornecer imagens eletrônicas com resolução de nanômetros, o que permite compreender as estruturas superficiais topográficas de materiais até mesmo nanoestruturados e também a obtenção de informações como aspectos cristalográficos do material (no caso de materiais cristalinos) (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

As análises de MEV foram realizadas nos pós dos óxidos de alta entropia puros e dopados com Li e Gd, nas temperaturas de calcinação de 600, 700, 800 e 900 °C (esta última temperatura apenas para o puro e dopado com Gd) em um microscópio FEI Inspect S 50, utilizando-se detectores de elétrons secundários (SE, sigla do inglês: *secondary electrons*) e de elétrons retroespalhados (BSE, sigla do inglês: *back-scattering electrons*), diferença de potencial na coluna de aceleração dos elétrons de 20 a 25 kV e distância de trabalho de 10mm. Os pós calcinados foram dispersos por ultrassom durante 10 minutos em álcool isopropílico e em seguida depositados sobre os porta-amostras, seguidos de deposição de ouro via *sputtering*.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica de caracterização microestrutural de materiais com grandes possibilidades de exploração e aplicação. Em um microscópio eletrônico de transmissão, elétrons são emitidos por uma fonte e focalizados por uma associação lentes óticas e magnéticas, que ao interagirem com a amostra, através de diversos tipos de interações possíveis e diferentes tipos de detectores utilizados, podem formar imagens eletrônicas do material de altíssima resolução (aproximadamente 0,1 nm de resolução) (FULTZ; HOWE, 2007).

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas nas amostras de óxidos de alta entropia puros e dopados com gadolínio em 1 e 5% em microscópio de transmissão da marca FEI modelo Tecnai G2 S-TWIN com filamento de LaB₆, com aceleração da coluna de elétrons de 200 kV.

A preparação das amostras foi realizada da seguinte maneira: macerou-se os pós com almofariz e pistilo, passou-se os pós macerados em peneiras de malha de 30 µm (malha 325), realizou-se banho de ultrassom dos pós peneirados, durante 10 minutos, para dispersão em álcool isopropílico e pingou-se uma gota do sobrenadante da dispersão nas malhas de cobre próprias para microscopia eletrônica de transmissão, que foram secadas em temperatura ambiente.

5.2.6 Sinterização e caracterização elétrica

A amostra de OAE puro foi caracterizada quanto a sua sinterabilidade por análise dilatométrica em um dilatômetro Netzsch, modelo DIL 402C. Para essa análise, corpos de prova de seção quadrada cerca de 10mm de comprimento e 4mm de espessura foram prensadas uniaxialmente e precedida a análise dilatométrica com aquecimento constante de 5 °C/min, até 1250 °C, sem isoterma. Com essa técnica foi possível determinar o início da sinterização, bem como a retração linear instantânea da peça, além de verificar a tendência ao cessamento da retração linear a 1250 °C, temperatura essa como sendo admitida a máxima para a sinterização.

As amostras de óxido de alta entropia puros e dopados com gadolínio em 1 e 5% foram prensadas manualmente em molde em pastilhas cilíndricas de diâmetro aproximado de 5 mm e altura aproximada de 2mm. Vale ressaltar que algumas das pastilhas para sinterização (mais especificamente as que seriam sinterizadas por micro-ondas) também foram prensadas em prensa isostática com pressão utilizada de 150 MPa. A escolha por essas composições foi baseada em análises preliminares de difração de raios X, evidenciando que essas amostras favoreciam a formação das fases cúbicas puras de alta entropia.

A sinterização dessas pastilhas foi realizada via sinterização convencional na temperatura de 1200 °C, com patamar de 60 minutos e taxa de aquecimento de 5 °C/min em muflas da marca EDG, modelo 3P-S; e via sinterização rápida por micro-ondas nas temperaturas de 1150, 1200 e 1250 °C, com patamar de 10 minutos e taxa de aquecimento de 100 °C/min em micro-ondas semi-industrial com cavidade multimodal e potência de 1.8 kW, da marca Cober Electronics, modelo MS6K.

Após sinterizadas, as pastilhas foram desgastadas em lixas d'água de granulometria 600, e submetidas em seguida a banho de ultrassom com potência de 50 W, em equipamento da marca Life Basis, modelo CDS-100, por 5 minutos, com intuito de se obter superfícies homogeneamente lisas para posterior deposição de eletrodos de prata para caracterização elétrica do tipo corrente-voltagem. Após sinterizadas, porém antes da deposição dos eletrodos, as pastilhas foram novamente pesadas e medidas para se obter valores de densificação e retração linear. A retração linear de um material pode ser calculada segundo a equação (7):

$$RL = \Delta l / l_0 \quad (7)$$

onde RL é a retração linear (%), Δl a diferença entre o comprimento (nesse caso, diâmetro) final (sinterizado) e inicial (à verde) do material e l_0 o comprimento (diâmetro) inicial do material. A densidade volumétrica foi calculada segundo a relação entre a massa da pastilha e seu volume. Como é um material novo, evitou-se utilizar o método baseado na norma C373-88, pois desconhece-se sua interação do material com o fluido (no caso água).

A caracterização elétrica do tipo corrente-voltagem foi realizada em fonte de alta tensão da marca KEITHLEY, modelo 248, com intuito de se obter valores da resistividade do material. Nesta técnica, variou-se a voltagem lendo-se a corrente conduzida pelo material. A corrente do material é facilmente convertida em densidade de corrente J (A/cm^2) pela relação entre a corrente e a área do eletrodo, e a voltagem é convertida em campo elétrico E (V/cm), pela relação entre a voltagem aplicada e a espessura da peça. A resistividade é uma relação direta entre E e J :

$$\rho = E / J \quad (8)$$

onde ρ é a resistividade elétrica ($\Omega.cm$) do material. Para fins de cálculo, em um gráfico cujo comportamento é ôhmico, a resistividade é calculada na inclinação da curva na região linear. Vale ressaltar que a resistividade do material varia em função da temperatura, mas como as análises foram realizadas à temperatura ambiente, toma-se estas como constantes, nesse caso. Dessa forma, a resistividade do material é uma propriedade intrínseca deste, correlacionada com a composição química e sua microestrutura (tamanho de grãos, porosidade, etc.). Como algumas pastilhas apresentaram comportamento aparentemente semicondutor, para estas o cálculo foi realizado levando-se em conta apenas a região linear da curva.

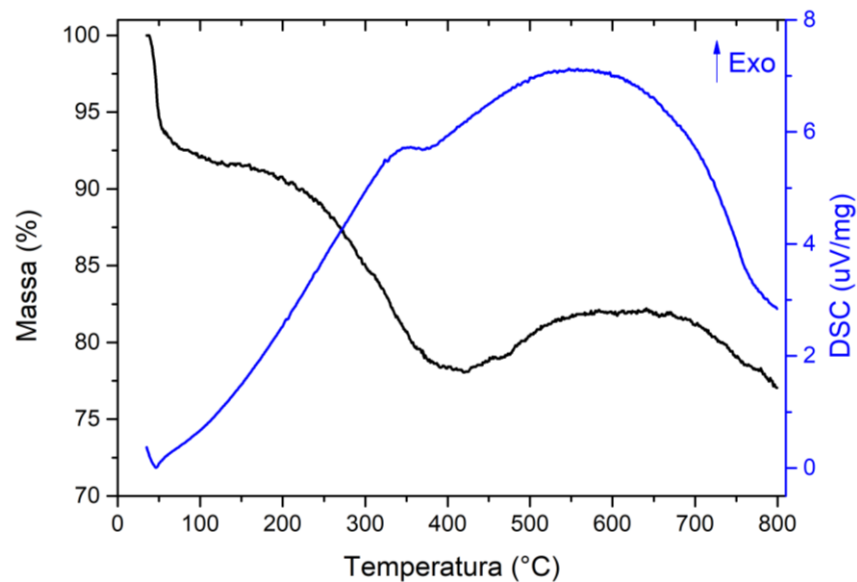
Essas análises foram realizadas variando-se a voltagem de 0 a 5000 V (quando atingida) com limite de corrente de 5 mA, passo de voltagem de 10 V e tempo para estabilização da corrente de 500 ms.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Os pós sintetizados analisados foram amostras dos óxidos de alta entropia (OAE) puros resultantes da síntese (antes de serem calcinados). As figuras que seguem são referentes às análises de TG e DSC:

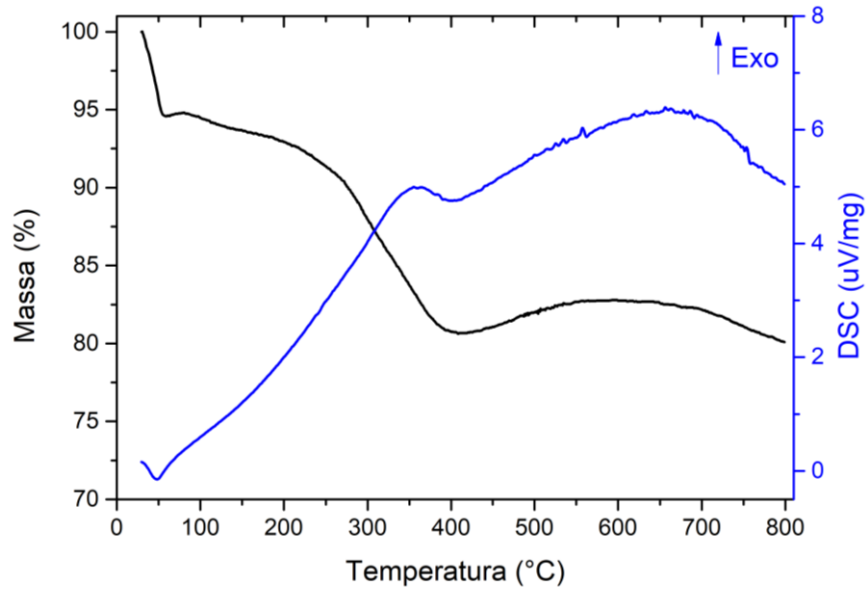
Figura 5 - Curvas de TG e DSC dos OAE puros à taxa de 3°C/min



Fonte: Do autor.

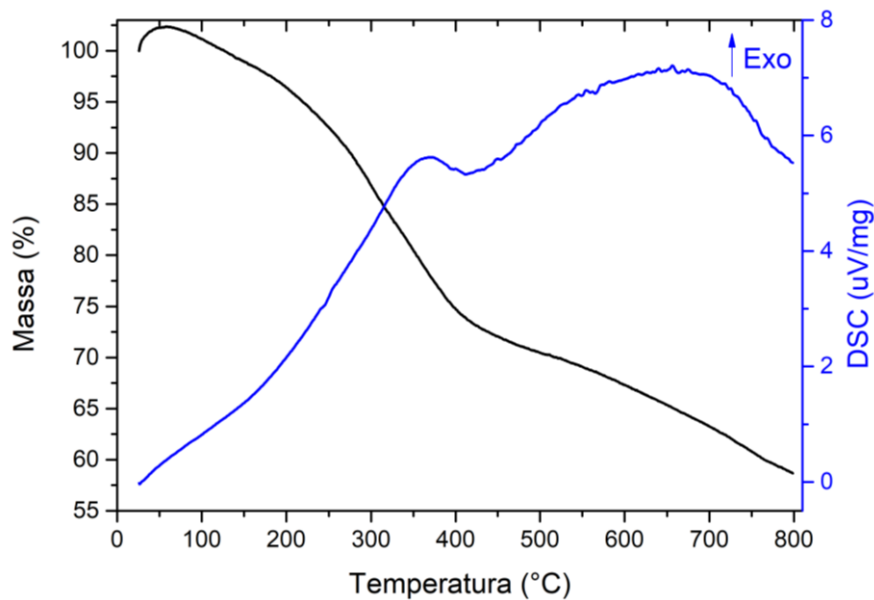
Através da análise das curvas de TG, é possível observar uma leve queda de massa na região próxima de 100°C, que corresponde a remoção de parte da água adsorvida nos pós. Uma segunda queda de massa, mais acentuada, ocorre na região próxima de 300°C. Esta segunda queda de massa relaciona-se com a decomposição térmica do poliacrilato de amônio (PAA) utilizado com precursor polimérico na síntese. Correlacionando isto com a curva de DSC, é possível inferir que é uma reação de caráter exotérmico, que corrobora com a ideia de decomposição térmica do PAA advindo da síntese, e que devido a não calcinação dos pós sintetizados ainda estaria presente nos pós analisados.

Figura 6 - Curvas de TG e DSC dos OAE puros à taxa de 5°C/min



Fonte: Do autor.

Figura 7 - Curvas de TG e DSC dos OAE puros à taxa de 7°C/min

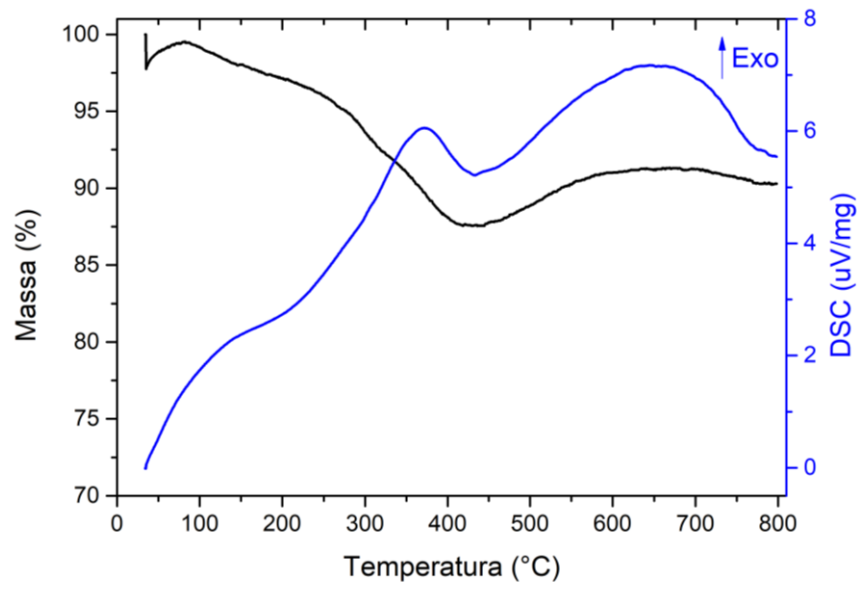


Fonte: Do autor.

Analisando-se as curvas de DSC, é possível observar também uma reação exotérmica com máximo na região próxima de 650 °C. Esta reação corresponde à cristalização do material, visto que para este método de síntese esta se dá em temperaturas que variam de 600 a 800 °C. É interessante observar que a esta

temperatura (800 °C) o sistema já pode ser considerado majoritariamente como composto pelas fases cúbicas, típica dos óxidos de alta entropia do tipo (Co, Cu, Mg, Ni, Zn)O (BIESUZ *et al.*, 2018).

Figura 8 - Curvas de TG e DSC dos OAE à taxa de 10°C/min

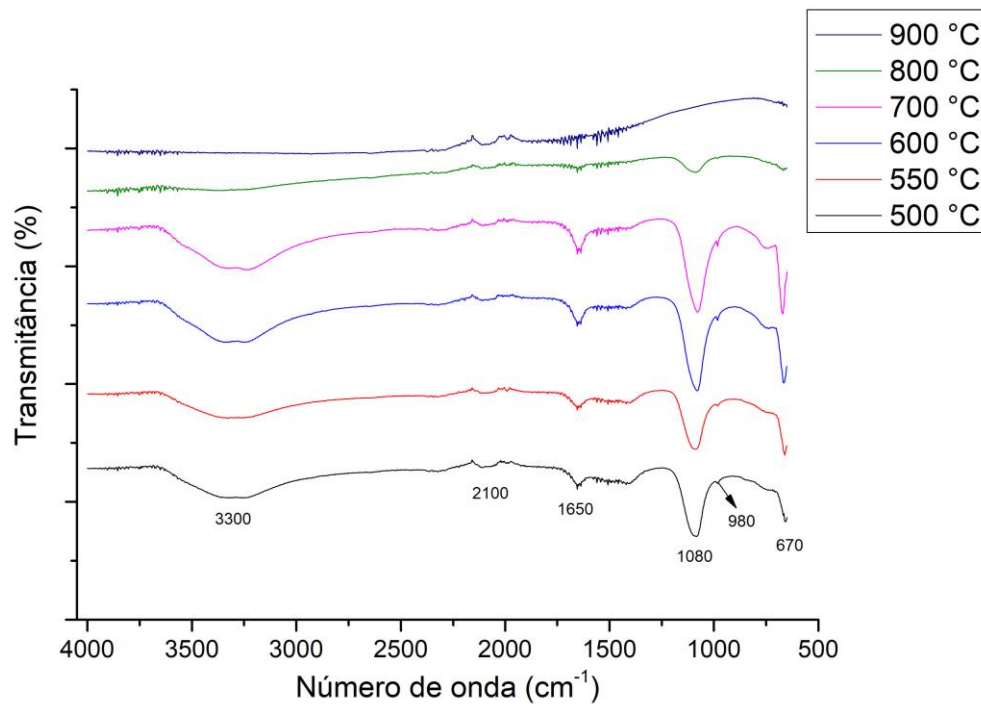


Fonte: Do autor.

6.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os pós dos óxidos de alta entropia puros, após calcinados em diferentes temperaturas, foram analisados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A figura a seguir apresenta os espectrogramas das amostras analisadas:

Figura 9 - Espectro de FTIR das amostras dos OAE puros calcinados em 500 a 900 °C



Fonte: Do autor.

Nas amostras analisadas, pode-se observar uma banda larga centrada em torno de 3300 cm^{-1} (com exceção das amostras calcinadas em 800 °C e 900 °C). Esta banda corresponde à banda de estiramento de ligação -OH e é uma banda característica de H_2O (SILVERSTEIN, 2005). Isto indica que possivelmente ainda há presença de água nas amostras (água residual da síntese), que permaneceu no sistema mesmo após a calcinação em temperaturas mais baixas. Da mesma maneira, pode-se observar também uma banda na região de 1650 cm^{-1} , que corresponde à deformação angular da ligação H-O-H , o que é outro indício da presença de água (SAKANE, 2011; SOCRATES, 2004). Pode-se dizer que esta inferência se dá devido à adsorção de água no composto, e que à medida que se aumenta a temperatura de calcinação dos pós sintetizados, a eliminação de água do sistema é favorecida, visto que as bandas correspondentes à mesma diminuem de intensidade, e nos casos das maiores temperaturas de calcinação, até desaparecer.

Além disso, percebe-se uma banda de baixa intensidade centrada em torno de 2090 cm^{-1} . Esta banda pode ser relacionada à presença de ligações do grupo carbonato nos compostos sintetizados (PENKOVA *et al.*, 2007), provenientes do

próprio precursor polimérico reagindo com cátions metálicos, reação esta que pode ter sido favorecida devido à saturação de CO₂ na atmosfera advinda da decomposição térmica do polímero durante a calcinação.

Grupos carbônicos costumam apresentar uma banda de média a fraca intensidade na região próxima de 670 cm⁻¹, o que justifica a banda presente nesta região nos espectros apresentados. Esta corresponde à deformação fora do plano da ligação C-O, possivelmente oriunda do polímero utilizado na síntese (poliacrilato de amônio, no caso). Visto que a mesma tende a diminuir de intensidade (ou mesmo desaparecer, nas temperaturas de calcinação de 800 e 900 °C), pode-se presumir que o polímero de fato se decompõe de forma mais efetiva com o aumento da temperatura de calcinação. Esta mesma justificativa também se faz válida para a banda encontrada na região de 1080 cm⁻¹, visto que esta também é oriunda de grupos carbônicos do tipo acetatos (que neste caso, é um reagente de síntese) e tende a diminuir com o aumento da temperatura de calcinação (SOCRATES, 2004).

Correlacionando esses resultados com as análises de TG abordadas no tópico anterior, é possível observar que temperaturas mais elevadas de calcinação são necessárias para decomposição efetiva do polímero residual da síntese, visto que a decomposição do mesmo se inicia em temperaturas próxima de 300 °C porém continua até temperaturas mais elevadas, de 800 °C.

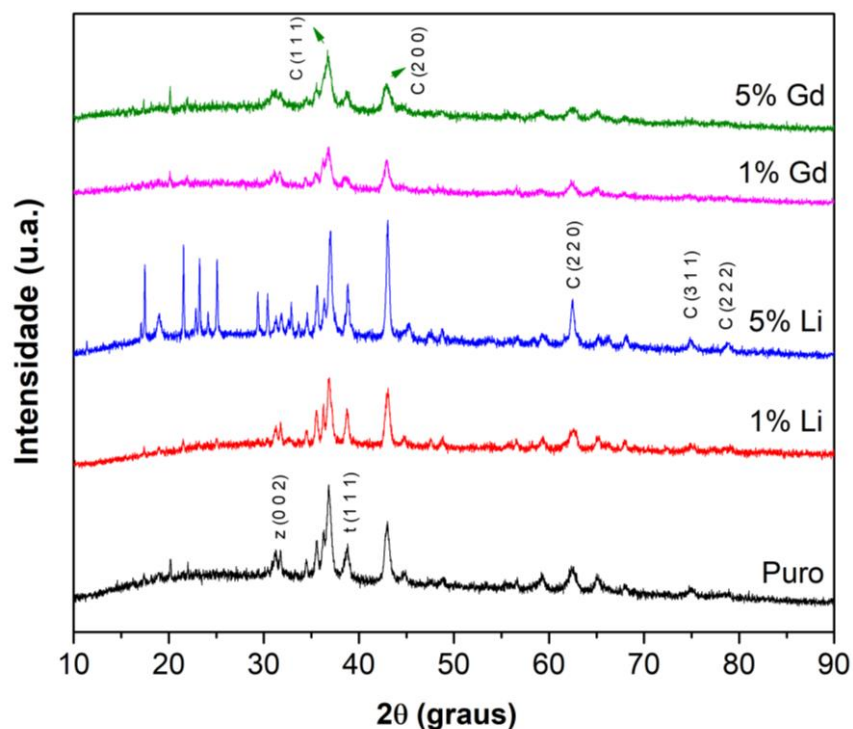
6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A figuras apresentadas neste tópico representam os difratogramas das amostras de óxidos de alta entropia e dopados com Li e Gd em 1% e 5% (para ambos dopantes), sintetizadas e calcinadas a 600 °C, 800 °C e 900 °C com 120 minutos de patamar e taxa de aquecimento de 5 °C/min. Observa-se em todos difratogramas a presença majoritária da fase cúbica de magnésia, que é, neste trabalho, a célula unitária base da fase de alta entropia. A fase cúbica presente corresponde à fase sal de rocha (*rock-salt*), como sugerido pelo estudo pioneiro de Rost *et al.* (2015).

Percebe-se a redução de fases secundárias com a adição e aumento da concentração de Gd como dopante. A adição de Li não age de forma benéfica na

formação da fase cúbica pura, diferentemente do que foi relatado anteriormente (BERARDAN *et al.*, 2016), apesar do aumento da intensidade relativa dos picos dessa fase na temperatura de calcinação de 600 °C (figura 10). Isso pode ocorrer não apenas pela adição de lítio como dopante, mas porque sistemas nanométricos podem influenciar na estabilização de uma única fase. O método de síntese utilizado no trabalho de Berardan *et al.* (2016) foi de síntese via estado sólido, utilizando-se de óxidos e carbonatos dos cátions componentes e moendo-os em moinhos de alta energia. Porém, o material sintetizado pela técnica descrita permitiu a obtenção do sistema microestruturado.

Figura 10 - Difratomogramas dos óxidos de alta entropia puros e dopados com Li e Gd sintetizados, calcinados a 600 °C



Fonte: Do autor.

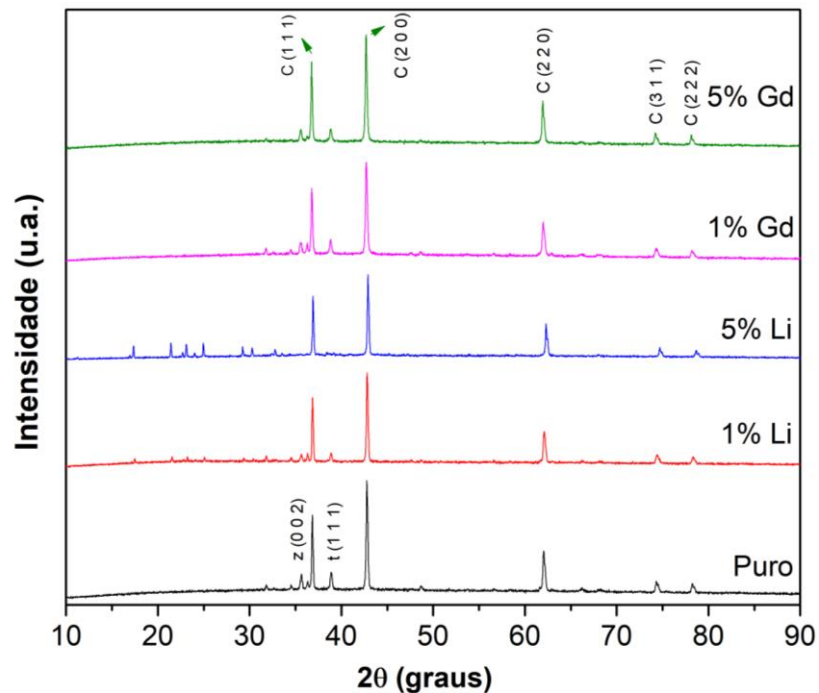
Nos difratogramas apresentados na figura 11, verifica-se a redução drástica de fases secundárias pela redução da altura relativa dos picos destas fases em comparação com os picos da fase primária, cúbica de MgO (JCPDS número 87-

652), do grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (JOSHI *et al.*, 2012), representada por C no difratograma, com aumento na intensidade relativa de seus picos. Além disso, foram detectadas duas fases nas amostras sem dopagem e com 1% e 5% de Gd, correspondentes ao ZnO hexagonal, JCPDS número 36-1451 (representado por z no difratograma) e ao CuO, fase tenorita, JCPDS número 48-1548 (representada por t).

Com o aumento na quantidade de Li como dopante, a tendência de formação de uma maior quantidade dessas fases é acentuada, diferentemente da adição de maior quantidade de Gd, que, aparentemente, atua como um estabilizador da fase cúbica, que é a fase desejada. Isto é evidenciado pela figura 12, que mostra os difratogramas das amostras de OAE puros e dopados com gadolínio calcinados a 900 °C. Além disso, o gadolínio parece favorecer a estabilização do zinco e do cobre na estrutura cúbica, visto que ocorre uma transformação da fase de wurtzita e tenorita para cúbica e estabilização do sistema como um todo na fase cúbica. Essa estabilização das fases de alta entropia puras, pode ser explicada termodinamicamente pelo fato do gadolínio aumentar a entropia configuracional do sistema, reduzindo assim a energia livre, o que consequentemente favorece a estabilização dessas fases (SWALIN, 1972). Esta ideia também é afirmada por Sakar *et al.* (2018) em seu trabalho sobre a síntese de óxidos de alta entropia do tipo perovskita (composto por composições equimolares de elementos terras-raras), onde os sistemas que continham gadolínio como componente, apresentavam uma entropia configuracional quase duas vezes maior que os sistemas sem gadolínio, favorecendo a estabilização do sistema como um todo devido a redução da energia livre.

Segundo o estudo realizado por Sarkar *et al.* (2017), sobre a síntese de OAE nanocristalinos por pirólise de *spray*, em alguns casos certas amostras não apresentaram tamanho nanométrico. Isto foi contornado recalcinando as amostras em temperaturas mais elevadas, e foi percebido que neste caso, apesar da entropia configuracional exercer papel dominante na estabilização da fase cúbica, aumentando-se a temperatura de calcinação a entalpia passa a apresentar um papel relevante na estabilização da mesma. Essa afirmação fica claramente evidente ao analisar-se a figura 12, onde não são observadas fases secundárias, apenas as referentes às de alta entropia (cúbica), no caso do dopado com 5% Gd.

Figura 11 - Difratomogramas dos óxidos de alta entropia e dopados com Li e Gd, sintetizados, calcinados a 800 °C



Fonte: Do autor.

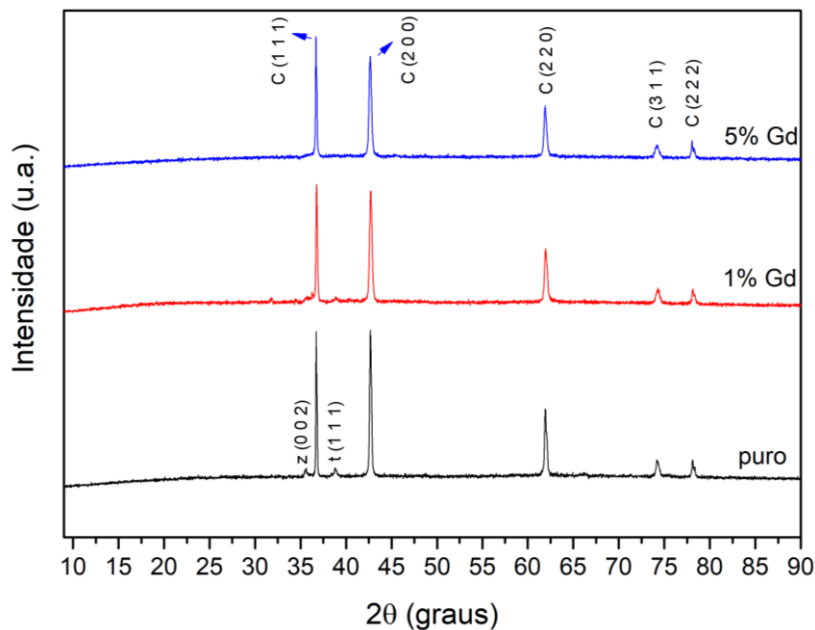
Na tabela 2, mostra-se alguns dados referentes também aos tamanhos médios de cristalitos calculados por inferências de Scherrer (eq. 6) para os 3 picos de difração de maior intensidade. Estes valores reforçam a ideia da presença de nanopartículas no material. Ressalta-se que para a temperatura de calcinação de 600 °C optou-se por não utilizar dos valores de tamanho de cristalito inferidos para comparação, visto que o erro associado ao ajuste de curva era muito alto (com valores de 30 a 40%).

Tabela 2 - Dados dos parâmetros de rede e tamanhos de cristalito dos OAE puros e dopados com Li e Gd calcinados a 600, 800 e 900 °C

Temperatura:	900 °C	800 °C	600 °C	800 °C	900 °C
Amostra	Par. de Rede 'a' (nm)	Par. de Rede 'a' (nm)	Par. de Rede 'a' (nm)	Tam. de cristalito (nm)	Tam. de cristalito (nm)
OAE puro	0,4234	0,4223	0,4203	43,32	35,95
OAE + 1% Gd	0,4229	0,4229	0,4209	35,81	29,26
OAE + 5% Gd	0,4234	0,4231	0,4211	40,11	31,46
OAE + 1% Li	-	0,4220	0,4199	41,51	-
OAE + 5% Li	-	0,4213	0,4199	52,38	-

Fonte: Do autor.

Figura 12 - Difratomogramas dos óxidos de alta entropia e dopados com Gd sintetizados, calcinados em 900°C



Fonte: Do autor.

Com base na tabela 2 e na figura 13 (mostrada adiante) é interessante observar que a adição e aumento da concentração de gadolínio como dopante propicia um aumento no parâmetro de rede ao passo que com a adição e aumento da concentração de lítio como dopante ocorre o efeito contrário, de redução do parâmetro de rede, e esta segunda afirmação condiz com a ideia proposta por Berardan *et al.* (2016) em seu estudo sobre dopagem de óxidos de alta entropia com lítio, embora o parâmetro de rede tenha aumentado para as amostras contendo lítio

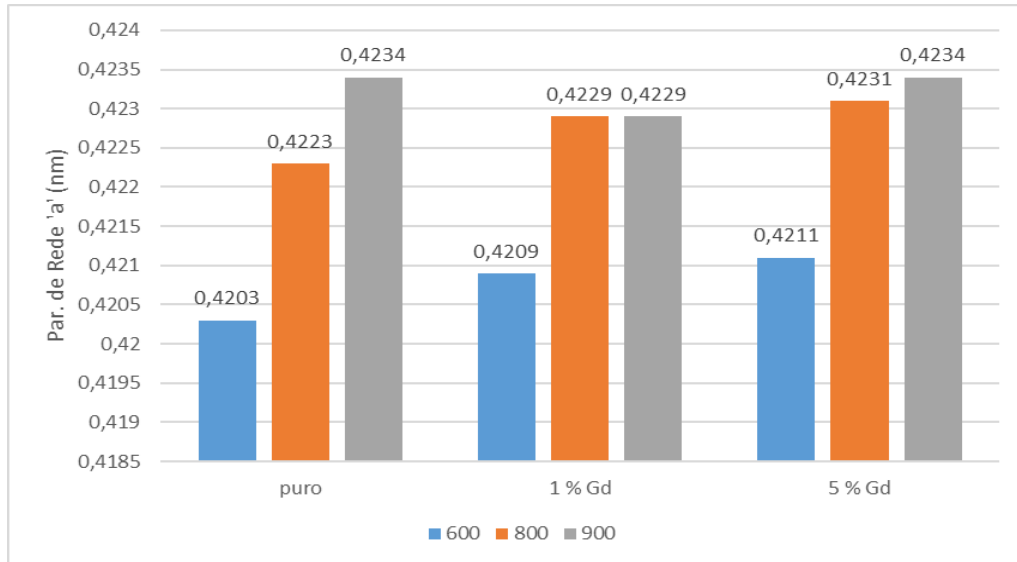
em função da temperatura. Essa tendência pode ser observada para qualquer composição e é um reflexo da obtenção de células cúbicas mais complexas quanto aos átomos presentes nos pontos de rede. Com base na redução de 'a' nas amostras contendo Li (quando comparadas às outras) há fortes indícios de que o lítio está presente no sistema como átomo substitucional, e não como átomo intersticial, já que no caso de dopagens com lítio, este pode assumir ambas configurações (substitucional ou intersticial) (LANDER, 1960). Essa redução no parâmetro de rede das amostras contendo lítio pode ser explicada devido a um mecanismo de compensação de carga que ocorre devido a presença de lítio, já que este cátion possui valência diferente dos outros cátions do sistema (+1 para o Li e +2 para os demais), e o lítio possui um raio iônico de tamanho parecido com os outros constituintes (0,76 nm), o que não justificaria essa redução significativa no parâmetro de rede das amostras contendo o mesmo como dopante (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1975). Essa relação da substituição do magnésio (ou outro cátion divalente componente do sistema) pelo lítio pode ser expressa pela relação:



onde após essa substituição, um elétron fica livre no sistema devido a essa diferença de valência.

Outra observação interessante de se fazer com relação a esses dados, é a do parâmetro de rede dos óxidos de alta entropia puros estar de acordo com os calculados por Sarkar *et al.* (2017), em seus estudos sobre óxidos de alta entropia, com um erro associado de apenas 0,03%, apesar deste estudo citado ter utilizado um método de síntese diferente (pirólise de spray, no caso) do apresentado neste trabalho, para síntese desse material nanoestruturado. A discordância do parâmetro de rede para as diferentes temperaturas de calcinação dá-se devido ao erro associado ao ajuste das curvas, que foi de 0.3, 0.5 e 3% para as temperaturas de calcinação de 900, 800 e 600 °C respectivamente.

Figura 13 - Comparativo dos parâmetros de rede em função da composição e temperatura de calcinação dos OAE puros e dopados com Gd em 1 e 5%



Fonte: Do autor.

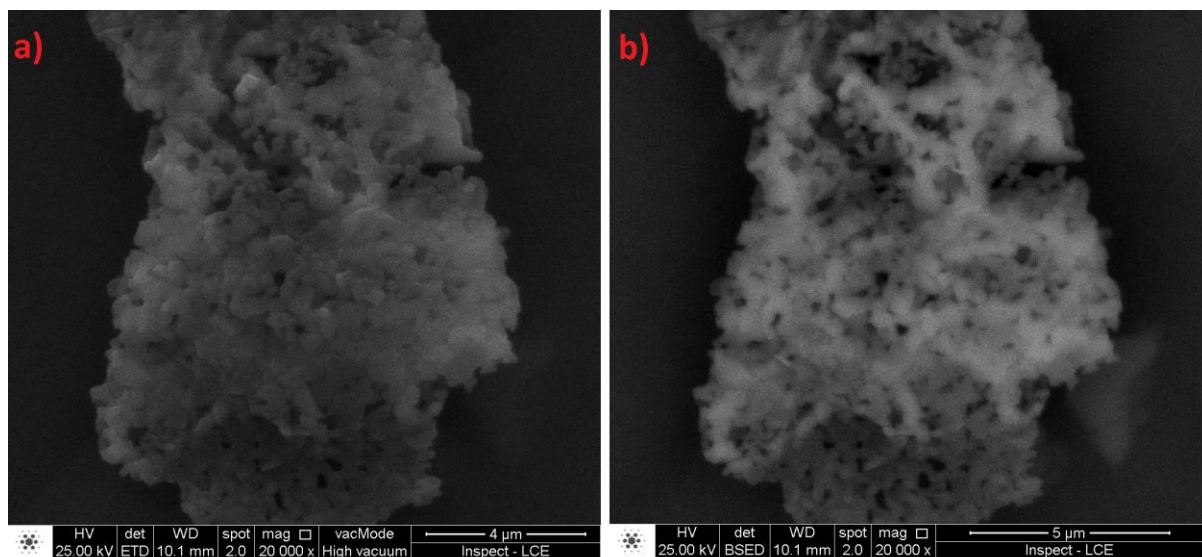
Este aumento do parâmetro de rede também pode ser observado à medida que se aumenta a temperatura de calcinação (mesmo quando comparamos apenas os parâmetros de rede dos OAE puros nas diferentes temperaturas de calcinação), já que com esse aumento, a estabilização da fase de alta entropia é favorecida (segundo os difratogramas). Esta afirmação pode ser explicada pelo fato de que, à medida que se aumenta a temperatura, a difusão dos átomos para a célula unitária do MgO é aumentada, que por consequência eleva o parâmetro de rede nas maiores temperaturas de calcinação (800 e 900 °C). Isto também pode ser explicado pelo fato de que, ao analisarmos o parâmetro de rede do MgO (0,4203 nm), ele é idêntico do parâmetro de rede dos OAE puros calcinados a 600 °C, que é menor do que os parâmetros de rede dos OAE calcinados a 800 e 900 °C. Isto também apresenta fortes indícios de que nessa temperatura há pouca difusão e consequente substituição dos Mg nos pontos de rede por alioátomos (Co, Cu, Ni e Zn), e a fase formada é praticamente o MgO puro. O aumento da temperatura favorece, além da difusão dos alioátomos e consequente substituição do Mg, a estabilização desta estrutura cúbica complexa e aleatória quanto à distribuição dos átomos nos pontos de rede, como é observado o incremento nos parâmetros de rede. Isso ocorre

devido tanto a diferença de raio iônico do Mg^{2+} (0,72 nm) em comparação aos outros átomos (0,73 e 0,74 nm para o Cu^{2+} e Zn^{2+} , e 0,70 nm para o Ni^{2+} e Co^{2+}), quanto às possíveis coordenações dos átomos com oxigênio. Normalmente, no caso do Zn^{2+} , ele favorece a formação de uma rede hexagonal com o oxigênio e o Cu^{2+} uma monoclinica.

6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

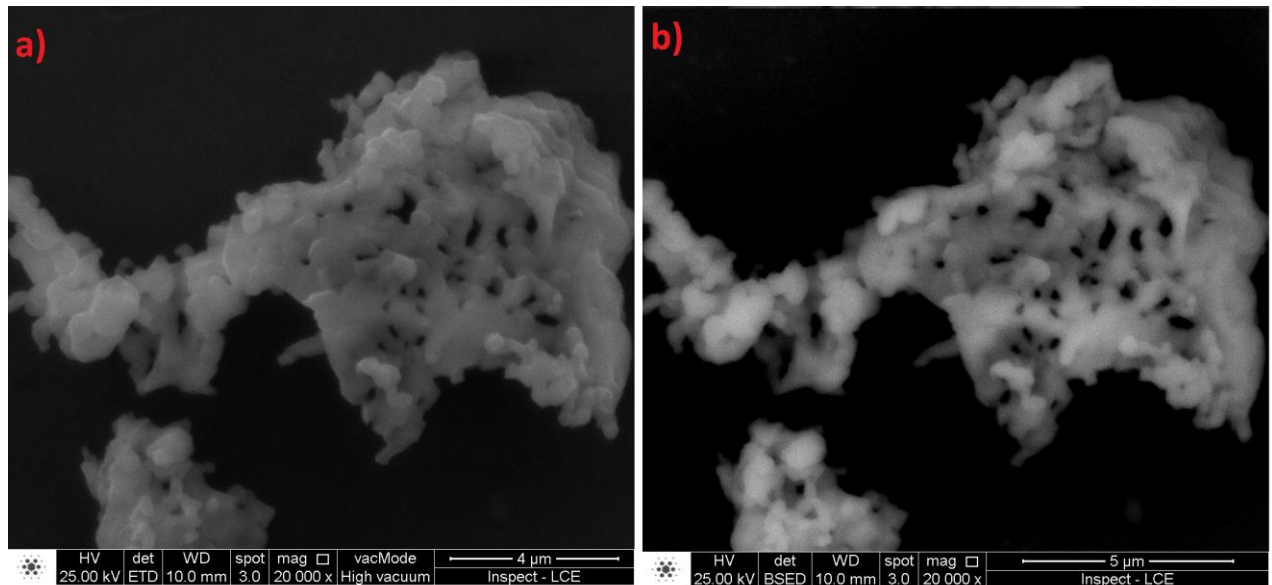
As figuras 14 a 16 apresentam as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com detector de elétrons secundários (SE) e de elétrons retroespalhados (BSE) dos pós de óxidos de alta entropia puros e dopados com 1 e 5% de Gd.

Figura 14 - Micrografia de MEV com detector de SE (a) e BSE (b) dos OAE dopados com 1% de Gd calcinados a 900 °C



Fonte: Do autor.

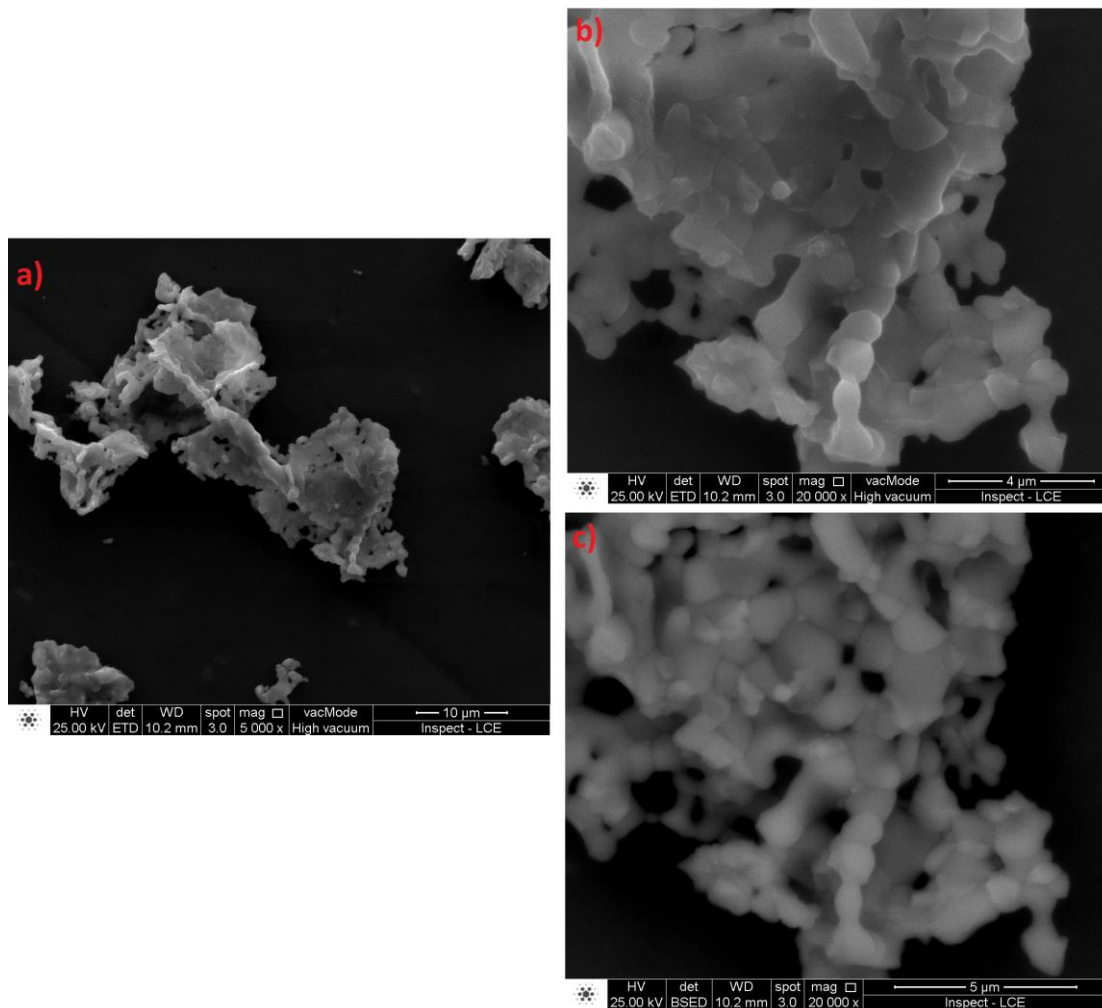
Figura 15 - Micrografias de MEV com detector de SE (a) e BSE (b) dos OAE dopados com 5% de Gd calcinados a 900 °C



Fonte: Do autor.

Considerando a morfologia dos pós, cujo particulado é praticamente equiaxial, infere-se que o crescimento ocorreu sem direção preferencial (figuras 14 a 16). Estas partículas são dispostas em agregados lamelares porosos de aparência frágil, morfologia semelhantes às obtidas em outros trabalhos com sínteses baseadas em precursores poliméricos (SUARÉZ *et al.*, 2017). Esses particulados aglomerados apresentam-se com tamanhos que variam de 0,15 a 0,5 µm, aproximadamente. Neste tipo de síntese, a etapa de tratamento térmico (decomposição do polímero e calcinação do material) possibilita a formação de materiais com cristais nanométricos, porém formando aglomerados, que, no caso, são os observados nas micrografias apresentadas (CHANDRADASS; HAN; BAE, 2008; GUNNEWIEK; MENDES; KIMINAMI, 2018).

Figura 16 - Micrografia de MEV com detector de SE (a, b) e BSE (c) dos OAE puros calcinados a 900 °C

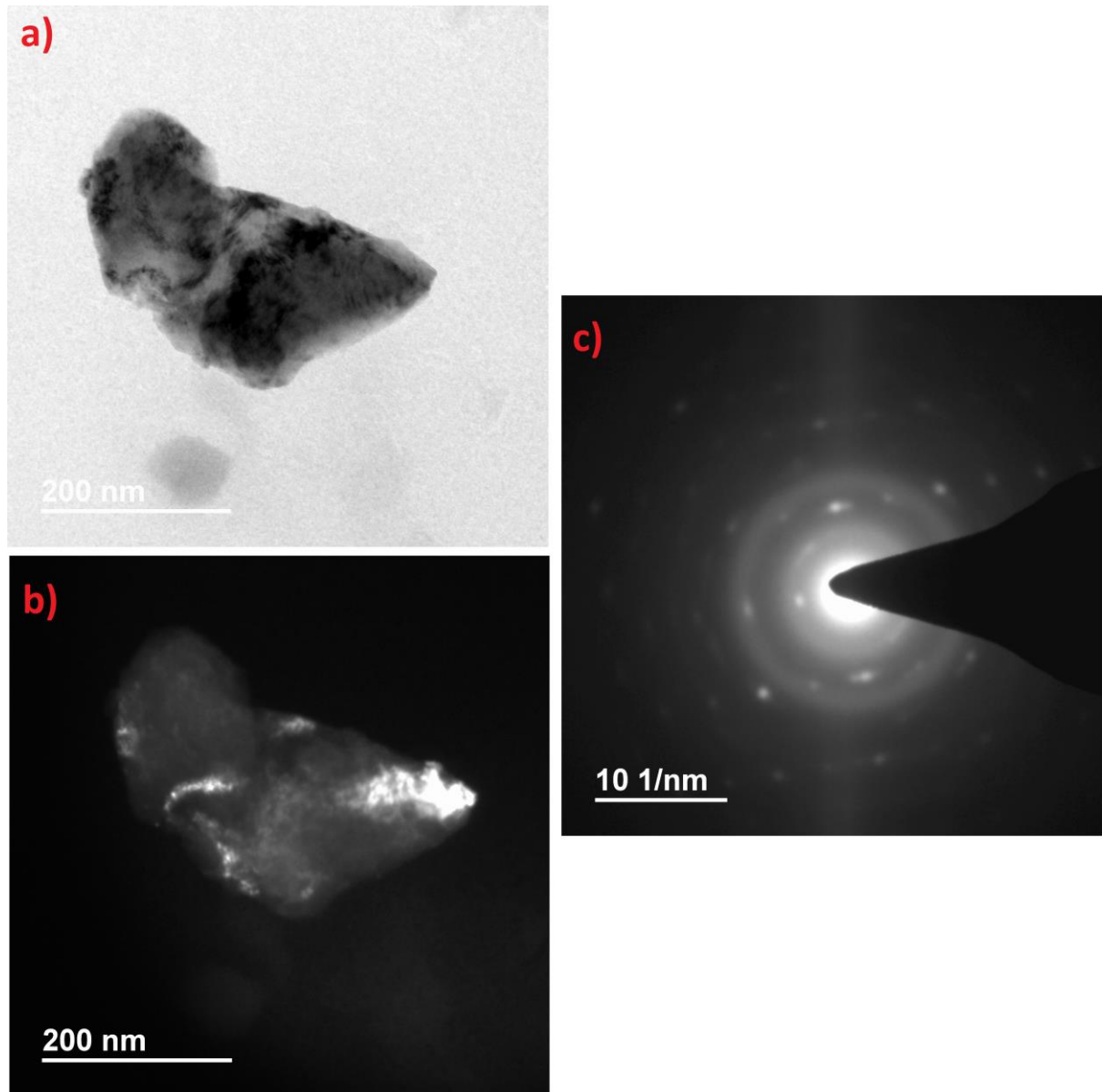


Fonte: Do autor.

6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

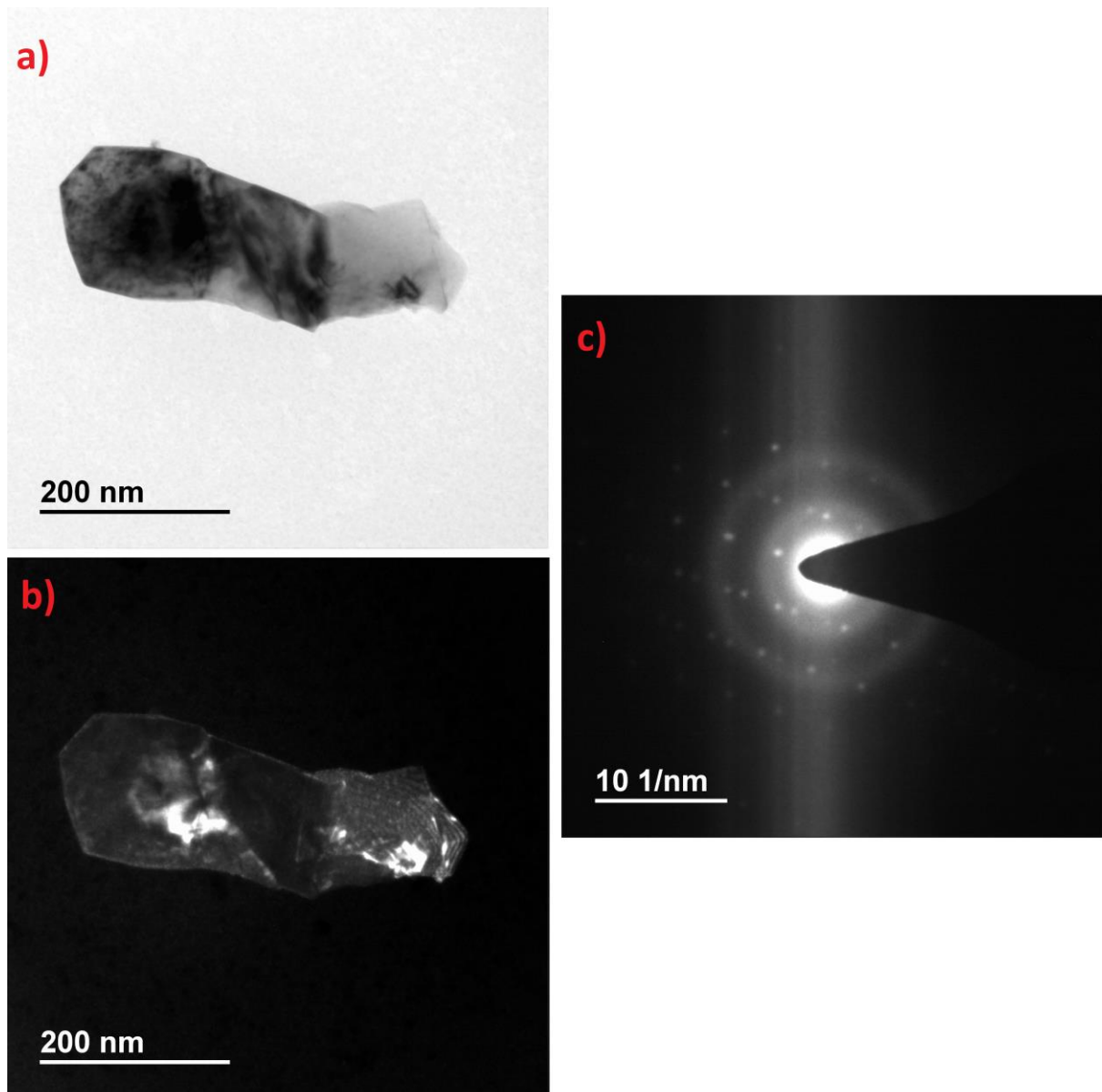
As figuras 17 e 18 apresentam as micrografias de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos OAE puros e dopados com 5% de Gd calcinados a 900 °C.

Figura 17 - Micrografias de MET em modos BF (a) e DF (b) e padrão de difração (c) dos OAE puros calcinados a 900 °C



Fonte: Do autor.

Figura 18 - Micrografias de MET em modos BF (a) e DF (b) e padrão de difração (c) dos OAE dopados com 5% de Gd calcinados a 900 °C



Fonte: Do autor.

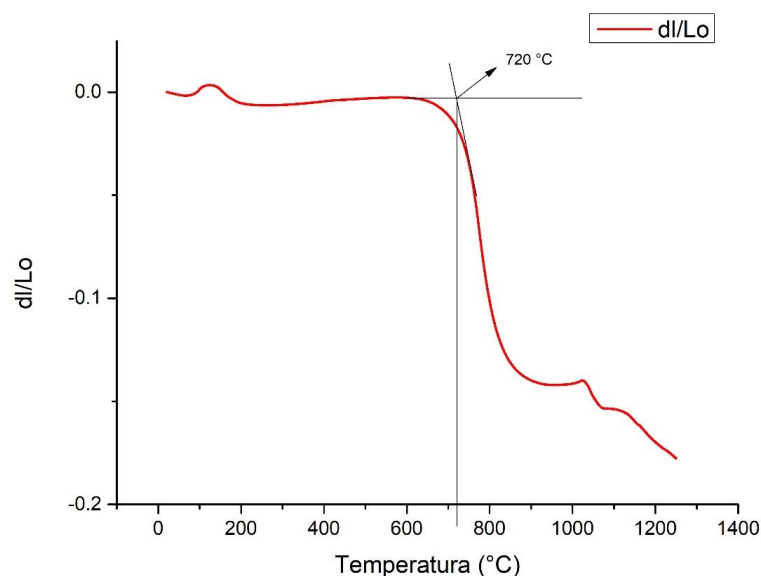
Através dos padrões de difração apresentados (figuras 17 e 18 (c)), é possível observar a presença de halos para ambas composições (pura e dopado com 5% de Gd). Este tipo de comportamento acompanhado da presença de planos difratados é característico de materiais nanoestruturados. Entretanto ao se verificar o tamanho das partículas nestas micrografias (aproximadamente 0,16 μm), verifica-se que os dados das difrações (inclusive dos obtidos por inferência de Scherrer nas difrações de raios X) não são corroborados pelas micrografias nas microscopias

eletrônicas de transmissão, que apontam partículas submicroestruturadas. Por fim, ainda há alguns diminutos pontos esbranquiçados nas figuras de campo escuro (DF), que ainda podem indicar alguns cristaltos nanoestruturados. Dessa forma, a microscopia eletrônica de transmissão em si ainda é inconclusiva sobre a presença de nanopartículas, a qual deverá ser repetida em microscópio de maior resolução com detector HAADF e preparando-se as amostras em grades somente contendo carbono em seu recobrimento.

6.6 SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A figura 19 mostra o comportamento dilatométrico dos óxidos de alta entropia puros sintetizados. Através da análise, pode-se observar pela curva que o processo de retração linear do material se inicia em torno de 720°C, o que é possível de ser constatado através do ponto de inflexão da curva nessa região, e isso indica a temperatura em que supostamente se inicia o processo de densificação do material. Durante a sinterização, mais propriamente dito, no terceiro estágio (considerando-se uma sinterização via fase sólida, exclusivamente), ocorre crescimento acentuado de grãos no material (RICHERSON, 2005).

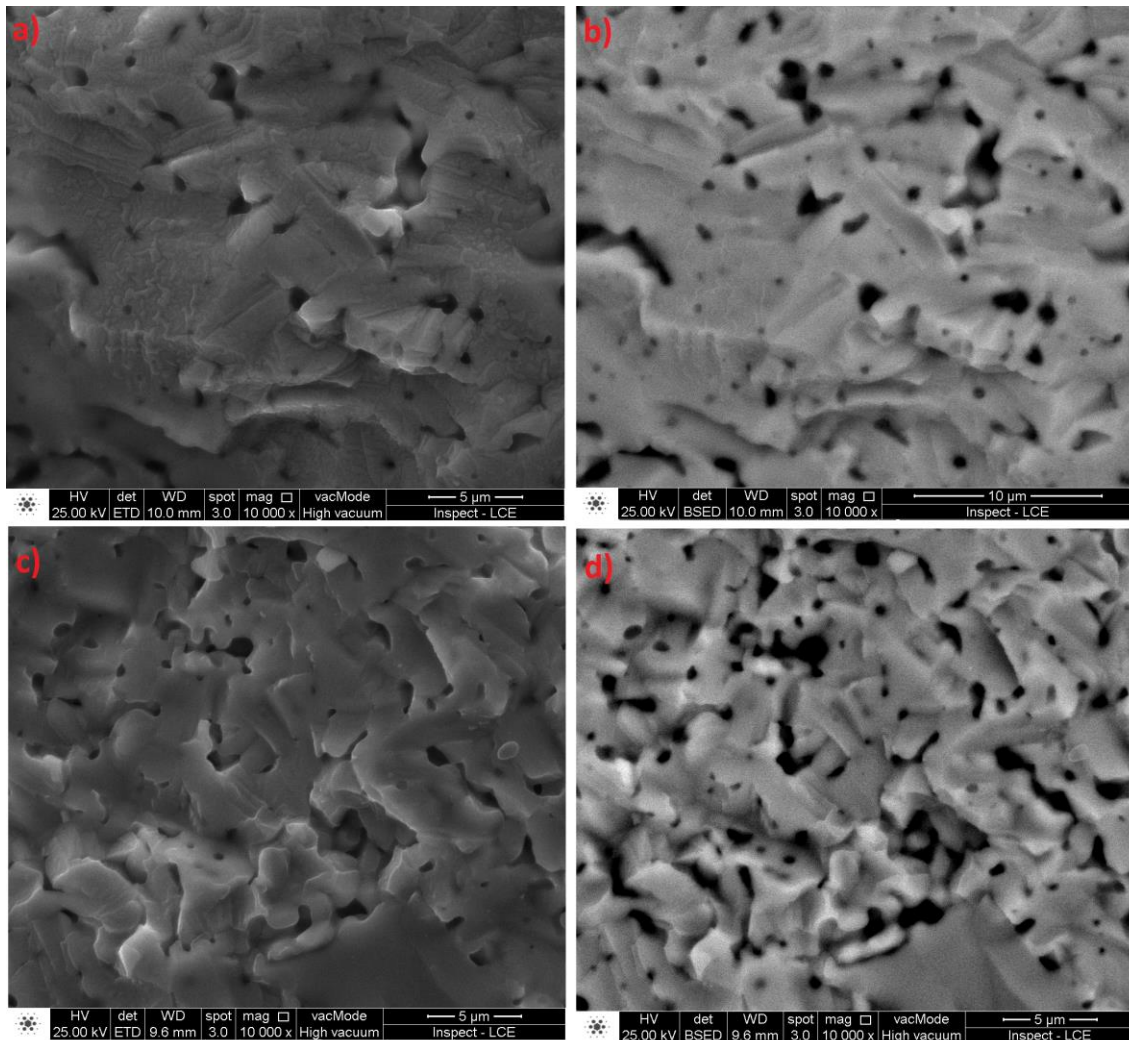
Figura 19 - Comportamento dilatométrico dos óxidos de alta entropia puros



Fonte: Do autor.

Nas figuras 20 a 22 podem ser observadas as microestruturas em superfície de fratura das pastilhas dos OAE puros e dopados com 1 e 5% de Gd sinterizadas por micro-ondas. Para verificar a formação ou alguma segregação de fase ou elemento, foram também avaliadas as microestruturas com detector de elétrons retroespalhados.

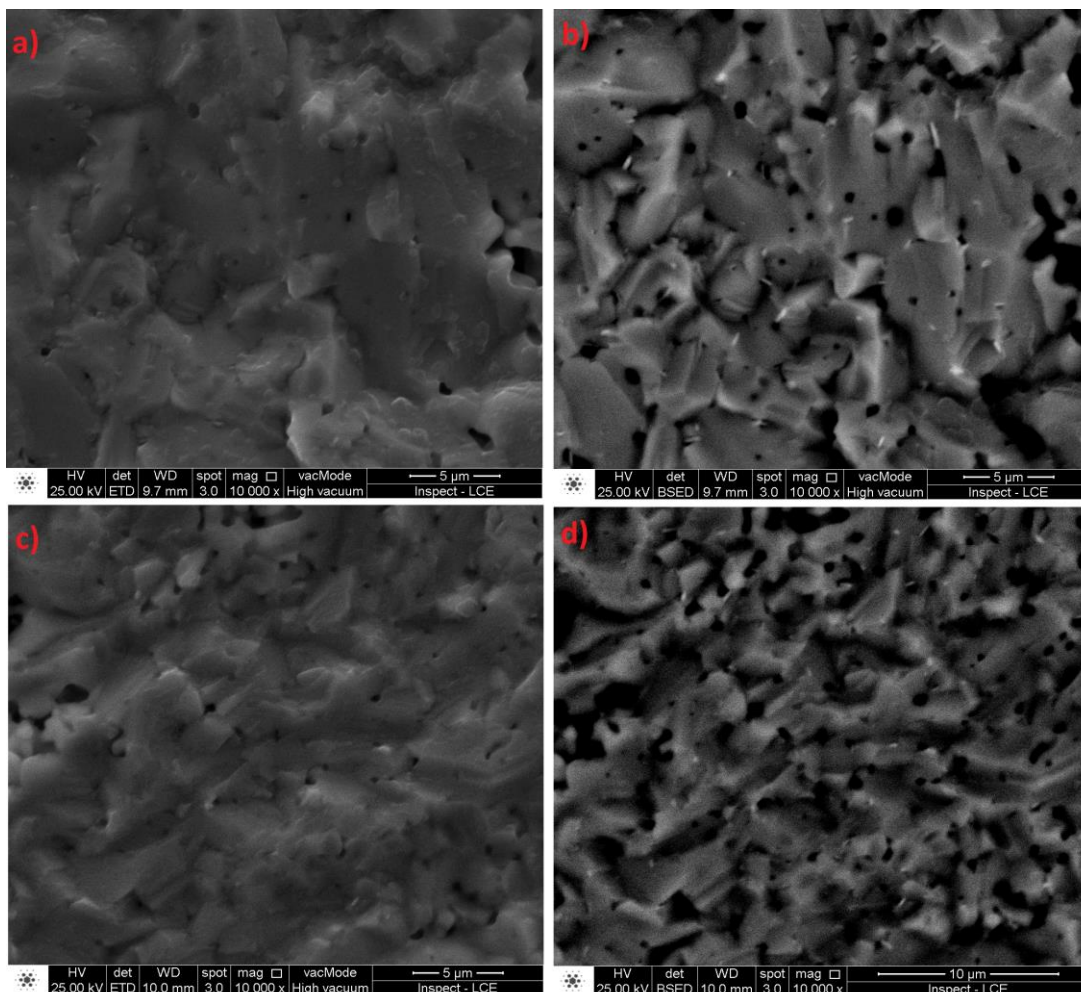
Figura 20 - Micrografias de MEV com detector de SE (a, c) e BSE (b, d) das pastilhas dos OAE puros sinterizadas por micro-ondas nas temperaturas de 1200 °C (a, b) e 1150 °C (c, d)



Fonte: Do autor.

Através das micrografias é possível observar em todas as amostras sinterizadas (figuras 20 a 22) presença de porosidade, cuja geometria é alongada. Mesmo essas amostras tendo sido prensadas uniaxialmente e após, isostaticamente, poros com essa morfologia não seriam esperados. Pode-se inferir então que houve tendência ao alinhamento das partículas durante a compactação. Este tipo de morfologia pode ser associado ao defeito de laminação, cuja incidência é bastante evidente em amostras prensadas uniaxialmente, seja unidirecional (no caso deste trabalho) ou bidirecional. Porém esses apresentam comprimentos reduzidos aos esperados para esse tipo de defeito.

Figura 21 - Micrografias de MEV com detector de SE (a, c) e BSE (b, d) das pastilhas dos OAE dopados com 1% de Gd e sinterizadas por micro-ondas nas temperaturas de 1250 °C (a, b) e 1150 °C (c, d)



Fonte: Do autor.

Nas amostras puras (figura 20) não foram observadas a presença de fases segregadas com composição química diferente (não apresentando diferença no contraste das micrografias no detector de elétrons retroespalhados). Entretanto, nas amostras contendo gadolínio observa-se facilmente regiões mais claras, evidenciando a formação de fase com composição química diferente na matriz. Pela densidade dos elementos utilizados na composição do material, pode-se atribuir essas regiões como sendo ricas em gadolínio. Essas regiões segregadas apresentaram morfologias na forma de placas, associadas a pontos triplos de grão e a concentração dessa fase tem um aumento evidente com o aumento da concentração de gadolínio como dopante.

Tabela 3 – Dados da densidade das pastilhas dos óxidos de alta entropia puros e dopados com Gd em 1 e 5% à verde e sinterizadas convencionalmente a 1200 °C e de suas retrações lineares

Composição	Densidade (g/cm³)		Retração linear (%)
	à verde	sinterizada	
OAE puro	2,44	5,18	27,30
OAE + 1% Gd	2,37	5,04	23,55
OAE + 5% Gd	2,47	5,20	23,94

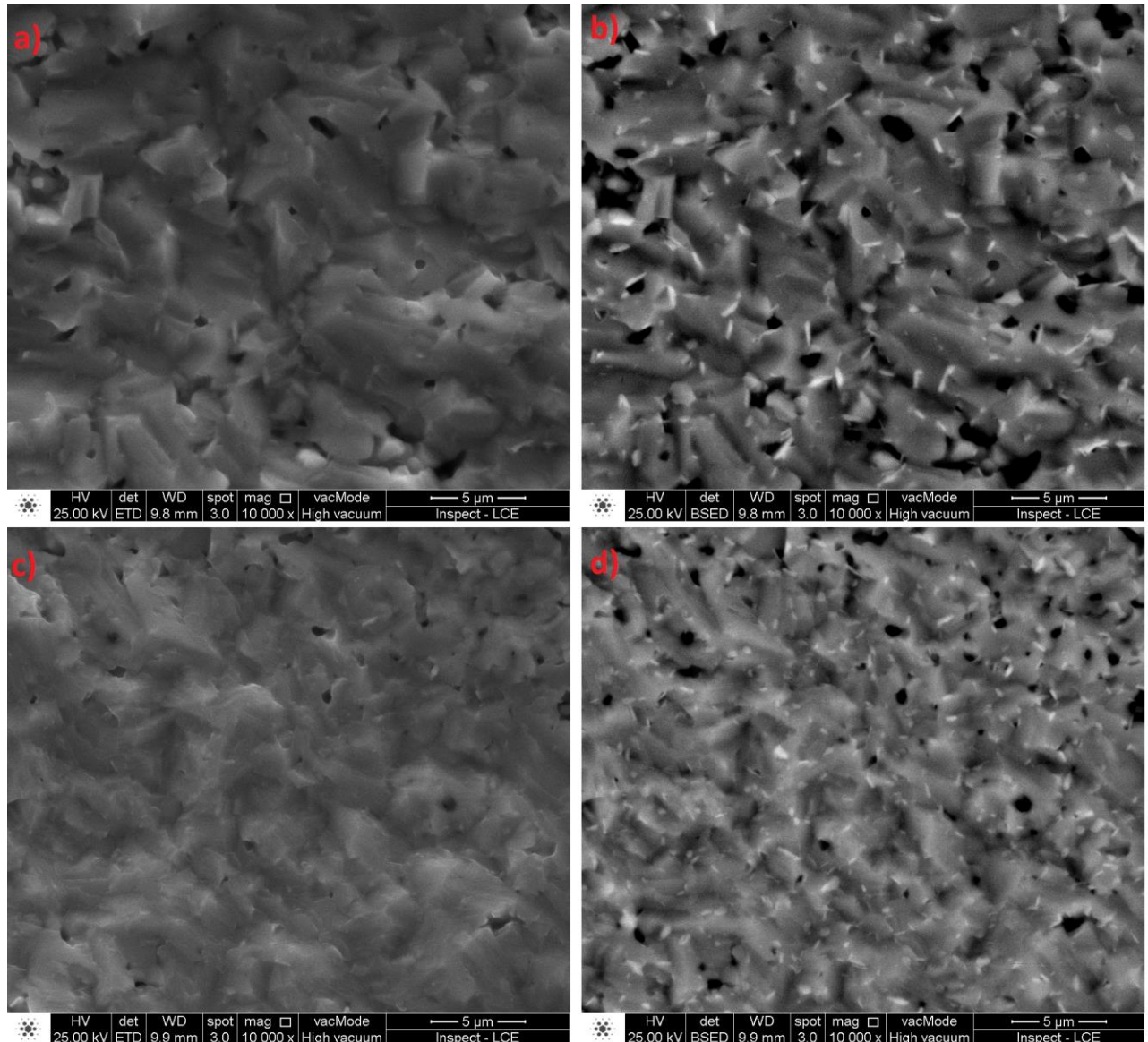
Fonte: Do autor.

Tabela 4 – Dados da densidade das pastilhas dos óxidos de alta entropia puros e dopados com Gd em 1 e 5% à verde e sinterizadas por micro-ondas a 1150, 1200 e 1250 °C e da retração linear

Composição	à verde	Densidade (g/cm³)			Retração Linear (%)		
		1150 °C	1200 °C	1250 °C	1150 °C	1200 °C	1250 °C
OAE puro	3,10	5,62	5,53	5,62	15,69	15,99	15,94
OAE + 1% Gd	3,10	5,92	5,78	5,88	16,98	16,25	17,21
OAE + 5% Gd	3,17	5,56	5,62	5,66	15,10	15,60	15,99

Fonte: Do autor.

Figura 22 - Micrografias de MEV com detector de SE (a, c) e BSE (b, d) das pastilhas dos OAE dopados com 5% de Gd e sinterizadas por micro-ondas a 1250 °C (a, b) e 1150 °C (c, d)



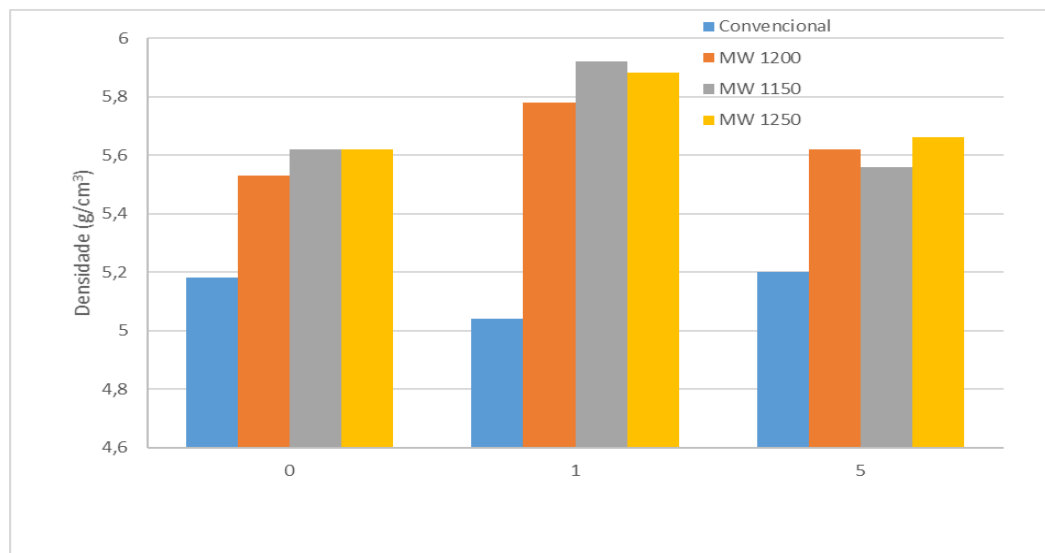
Fonte: Do autor.

Através dos resultados obtidos nas tabelas 3 e 4, pode-se observar que a retração linear das pastilhas sinterizadas por micro-ondas foi menor em termos percentuais que as sinterizadas convencionalmente, porém a densificação das sinterizadas por micro-ondas foi consideravelmente maior. Isso pode ser explicado pelo fato das pastilhas sinterizadas por micro-ondas terem sido prensadas, além de uniaxial, também em prensa isostática, o que resultou em uma maior densidade à

verde e conseqüentemente uma maior densidade após sinterizadas. Este fato justifica então a utilização de prensagem isostática para conformação de materiais para posterior consolidação, pois a densificação se torna bem melhor. Portanto, a densidade mais elevada das pastilhas sinterizadas por micro-ondas não pode ser justificada apenas pelo método de sinterização. Estas comparações em função da densidade por composição e método de sinterização também podem ser evidenciadas através da figura 23.

Outra observação a se fazer com relação à densificação das pastilhas, é que quando dopadas com 1% de gadolínio, estas apresentaram uma maior densidade que as outras composições, em todas as temperaturas de sinterização por micro-ondas, enquanto que para a sinterização convencional, essa composição apresentou uma densidade menor que os OAE puros e dopados com 5% Gd, evidenciando um comportamento contrário.

Figura 23 - Comparativo da densidade das pastilhas sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas. O eixo X representa as composições, sendo: 0 os OAE puros, 1 os OAE dopados com 1% Gd e 5 os OAE dopados com 5% Gd

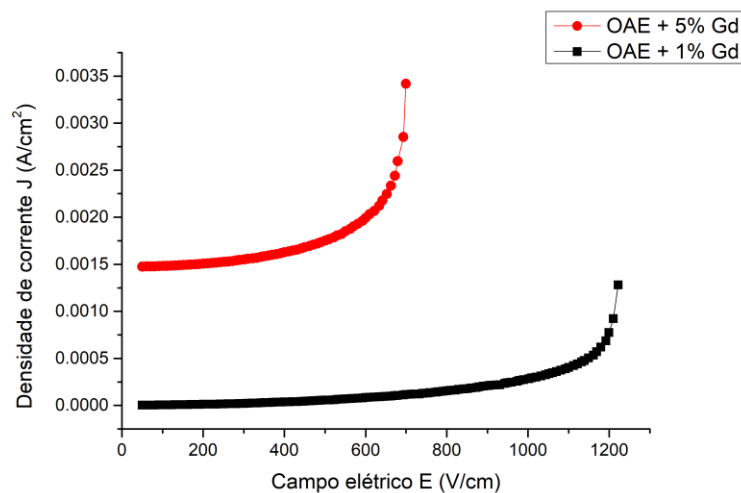


Fonte: Do autor.

Nas figuras 24 e 25 observam-se os comportamentos elétricos das composições puras e dopadas com gadolínio em 1 e 5%. É interessante ressaltar que para as composições contendo 1% de Gd, o comportamento elétrico destas

muda em função do método de sinterização, onde quando sinterizadas convencionalmente, estas apresentaram um comportamento não-ôhmico muito resistivo, e quando sinterizadas por micro-ondas apresentam um comportamento ôhmico muito resistivo. Para a composição pura sinterizada por micro-ondas também observa-se um comportamento não-ôhmico muito resistivo. Para as composições dopadas com 5% de Gd, em ambos métodos de sinterização, estas mostraram-se também com comportamento não-ôhmico, onde observa-se uma região muito resistiva linear (ôhmica), seguida de uma relação não linear em que a relação entre campo elétrico (E) e densidade de corrente (J) não é ôhmica. As composições contendo 5% de Gd, porém, apresentaram-se menos resistivas que as composições contendo apenas 1% de Gd, o que sugere que a dopagem com gadolínio influencia nas propriedades elétricas do material de modo a torná-lo menos resistivo. Os valores da resistividade para todas as composições e ambos métodos de sinterização podem ser observados na tabela 5.

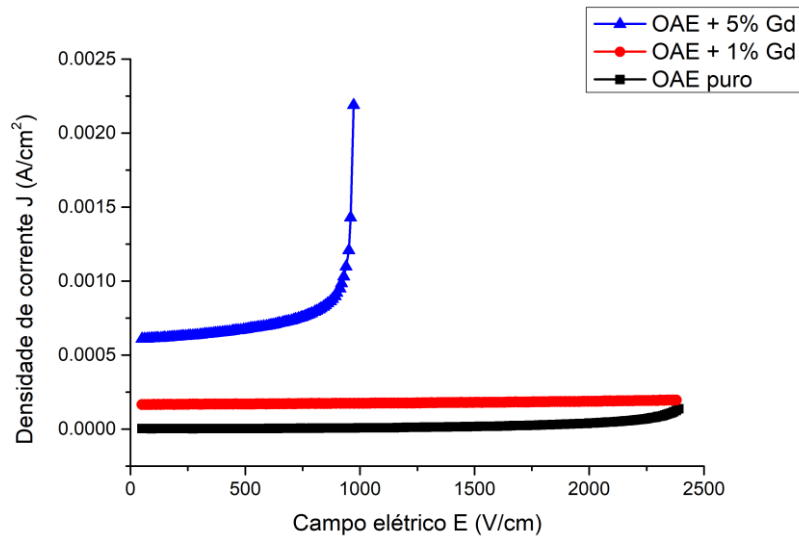
Figura 24 - Comportamento elétrico das pastilhas de OAE dopadas com 1 e 5% de Gd sinterizadas convencionalmente



Fonte: Do autor.

Verifica-se na figura 24 que a curva de comportamento elétrico do material puro sinterizado convencionalmente foi suprimida devido à impossibilidade de mensuração. Vale ressaltar que os experimentos efetuados em triplicata para todas as amostras dessa composição apresentaram o mesmo comportamento.

Figura 25 - Comportamento elétrico das pastilhas de OAE puras e dopadas com 1 e 5% de Gd sinterizadas por micro-ondas



Fonte: Do autor.

Tabela 5 – Dados das resistividades das pastilhas sinterizadas convencionalmente a 1200 °C e por micro-ondas a 1200 °C.

Composição	Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
	Convencional	Micro-ondas
OAE puro	-	$3,20 \cdot 10^8$
OAE + 1% Gd	$8,91 \cdot 10^6$	$1,32 \cdot 10^8$
OAE + 5% Gd	$3,51 \cdot 10^6$	$1,04 \cdot 10^7$

Fonte: Do autor.

As resistividades (tabela 5) foram calculadas como descrito anteriormente segundo a relação entre campo elétrico (E) e densidade de corrente (J). Para as amostras que apresentaram comportamento não linear, as resistividades foram calculadas na região linear da curva. Através dos dados apresentados na tabela 5, é possível observar que a resistividade dos OAE puros sinterizados por micro-ondas foram relativamente maiores que as outras composições. Para os OAE dopados com 1% de Gd, observa-se que na sinterização por micro-ondas a resistividades foi muito mais elevada que na sinterização convencional, sendo maior em mais de uma ordem de grandeza. e para a dopagem com 5% de gadolínio, essa diferença é de uma ordem de grandeza.

Analisando o comportamento elétrico em função da microestrutura do material puro (figura 25), pode-se inferir que o próprio grão é resistivo, mesmo que o material apresente porosidade. Tal afirmação é baseada quando se faz uma comparação do comportamento elétrico dos OAE puro com um material semiconductor (*bandgap* razoavelmente baixo, como é o caso do ZnO com $E_g \approx 3,2$ eV). Mesmo que não esteja com um nível mínimo de porosidade, sua condutividade já é bastante considerável, diferentemente do material aqui estudado (GUNNEWIEK, 2014). Este material tem comportamento semelhante aos dielétricos, em que a condutividade é favorecida pela porosidade (PERDOMO, 2015).

Como apontado anteriormente, as amostras dopadas com gadolínio em 5 % tiveram suas condutividades favorecidas. Além disso, como relatado anteriormente, esses materiais apresentaram um comportamento não-ohmico. Possivelmente esse comportamento pode ter sido decorrente da segregação do óxido de gadolínio. Para caráter elucidativo, pode-se comparar tal comportamento não linear ao encontrado em um varistor, cujo aumento da corrente dá-se quando certo nível de energia é aplicado ao sistema, atingindo-se a barreira de potencial do contorno resistivo. Nesse nível de energia o contorno passa a ser condutivo, alternando drasticamente o comportamento do dispositivo. No caso dos OAE, o efeito aparenta certa semelhança, entretanto com as regiões condutivas e resistivas a baixos campos elétrico invertidas. No caso, o próprio contorno é condutivo, sendo o grão resistivo. Verifica-se que o contorno em si não apresenta conectividade, sendo observadas ilhas isoladas ricas em gadolínio.

O *bandgap* do grão possivelmente sofreu alteração com a adição de um elemento de maior valência, reduzindo seu nível de Fermi pela incorporação de buracos na região de banda proibida próxima à banda de valência, favorecendo a condução em níveis de energia mais elevados. Outro possível fator é que parte do gadolínio tenha segregado também para regiões próximas ao contorno de grão, tornando-as resistivas. Porém, quando certo nível de campo elétrico é atingido, eles se tornam mais condutivos, seja por efeito de tunelamento ou por efeito termoiônico, mas ainda assim servindo de caminho preferencial para a condução de portadores de carga.

Por fim, verifica-se a possibilidade de obtenção deste material pelo método de síntese dos precursores poliméricos modificado além de proeminente

sinterização e obtenção de peças consolidadas, o que abre um vasto campo para exploração de propriedades e aplicações como dispositivos e sensores. Em um campo de ciência de base, estudos para a compreensão e modelamento teórico termodinâmico do princípio de estabilização destas estruturas complexas são necessários, visto que possíveis modelos são ainda incipientes.

Este material é promissor quanto a suas propriedades elétricas. Há fortes indícios de comportamento dielétrico quando puro, com possível aplicação em capacitores ou supercapacitores (LANG *et al.*, 2011). Nesse caso, as frequências de polarização deste material deverão ser avaliadas. Ainda, é possível variar suas propriedades tanto com a engenharia de microestrutura quanto pela composição. Em virtude dos cátions constituintes, em especial do cobalto e níquel, espera-se também alguma resposta magnética deste material, bem como a já evidente interação com micro-ondas.

7 CONCLUSÕES

Verificou-se nesse trabalho que o método proposto para a obtenção de nanoestruturas de óxido de alta entropia é rápido, em que pós deste material puderam ser obtidos em tempos não superiores a sete horas, ressaltando-se o ineditismo do método de síntese para esse material.

Foi possível inferir as faixas de temperatura onde ocorrem a decomposição do polímero utilizado na síntese assim como também as temperaturas de cristalização do material.

Foi possível também inferir as temperaturas ideais de calcinação para decomposição do polímero utilizado na síntese com base nas análises de FTIR assim como as temperaturas necessárias para formação e cristalização da fase cúbica pura desse material, com base nas análises de difração de raios X.

Concluiu-se que o gadolínio quando utilizado como dopante funciona como um estabilizador da fase cúbica pura de alta entropia, enquanto com o lítio ocorre o efeito contrário, com formação de fases secundárias indesejadas.

Os parâmetros de rede calculados para o material estudado neste trabalho estão de acordo com os disponíveis na literatura sobre o mesmo.

As micrografias de MEV apresentadas dos pós do material se mostraram com morfologia lamelar porosa de aparência frágil, com tamanhos de partícula de aproximadamente 0,15 a 0,5 μm . As morfologias em região de fratura das pastilhas sinterizadas por micro-ondas apresentaram uma microestrutura porosa com poros de geometria alongada.

Com relação a sinterização, verifica-se uma forte tendência à densificação, especialmente sob campo eletromagnético – sinterização por micro-ondas – em que o material aparenta apresentar um excelente acoplamento ao campo aplicado.

Por fim, pelos resultados iniciais, pode-se afirmar que este material e suas variantes quando às dopagens, são fortes candidatos às diversas aplicações possíveis, cujos estudos devem ser continuados.

REFERÊNCIAS

- BASU, B.; BALANI, K. **Advanced structural ceramics**. Hoboken: John Wiley and Sons, 2011.
- BERARDAN, D. *et al.* Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides. **Journal of Materials Chemistry: A**, v. 4, p. 9536-9541, 2016.
- BERARDAN, D. *et al.* Colossal dielectric constant in high entropy oxides. **Phys. Status Solidi RRL**, 2016.
- BIESUZ, M. *et al.* Synthesis and sintering of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods. **Journal of Materials Science** v. 53, p. 8074-8085, 2018.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2008.
- CANTOR, B. *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375-377, p. 213-218, 2004.
- CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Efeito do vapor d'água na síntese pelo método do precursor polimérico da alumina contendo aditivos. **Revista Cerâmica** v. 51, p. 407-411, 2005.
- CHANDRADASS, J.; HAN, K. S.; BAE, D. S. Synthesis and characterization of zircônia- and sílica-doped zircônia nanopowders by oxalate processing. **Journal of Materials Processing Technology** v. 206, p. 315-321, 2008.
- CONTRERAS, J. E.; RODRIGUEZ, E. A.; TAHA-TIJERINA, J. Nanotechnology applications for electrical transformers—A review. **Electric Power System Research**, 2016.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3rd. ed. London: Pearson Education Limited, 2014.
- DABROWA, J. *et al.* Synthesis and microstructure of the (Co, Cr, Fe, Mn, Ni)₃O₄ high entropy oxide characterized by spinel structure. **Materials Letters** v. 216 p. 32-36, 2018.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Material de apoio: curso teórico/prático. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2012.
- DIMESSO, L. **Pechini processes: an alternate approach of the sol-gel method. Preparation, properties and applications**. Switzerland: Springer International, 2016.
- DISNER, G. R.; CESTARI, M. M. Nanociência e nanotecnologia. **Revista Evidência**, v. 1, p. 71-76, 2016.

DJENADIC, R. *et al.* Multicomponent equiatomic rare earth oxides. **Materials Research Letters** v. 5, p. 102-109, 2017.

FU, X.; SCHUH, C. A.; OLIVETTI, E. A. Materials selection considerations for high entropy alloys. **Scripta Materialia**, 2017.

FULTZ, B.; HOWE, J. M. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. 3rd. ed. Berlin: Springer, 2007.

GOLDSTEIN, J. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3rd. ed. New York: Springer US, 2003.

GROZA, J. R. Nanosintering. **Nanostructured Materials** v. 12, p. 987-992, 1999.

GUNNEWIEK, R. F. K. **Sinterização por micro-ondas em uma e em duas etapas de varistores a base de ZnO**. 2014. 219 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

GUNNEWIEK, R. F. K.; MENDES, C. F.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis of Cr₂O₃ nanoparticles via thermal decomposition of polyacrylate/chromium complex. **Materials Letters** v. 129, p. 54-56, 2014.

GUNNEWIEK, R. F. K.; MENDES, C. F.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis of spinel cobalt oxide nanoparticles using a modified polymeric precursor method. **Advanced Powder Technology** v. 27, p. 1056-1061, 2016.

GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A. Two-step microwave sintering of nanostructured ZnO-based varistors. **Ceramics International** v. 43, p. 847-853, 2017.

HERMES, E. G. C.; BASTOS, P. R. H. O. Nanotecnologia: progresso científico, material, global e ético. **Pers. Bioét.**, v. 18 n.2, p. 107-118, 2014.

JIANG, S. *et al.* A new class of high-entropy perovskite oxides. **Scripta Materialia** v. 142, p. 116-120, 2018.

JOSHI, K. B. *et al.* Pressure dependent electronic properties of MgO polymorphs: A first-principles study of Compton profiles and autocorrelation functions. **Journal of Materials Science** v. 47, 2012.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN D. R. **Introduction to ceramics**. 2nd. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1975.

KHUTORYANSKIY, V. V.; STAIKOS, G. **Hydrogen-bonded interpolymer complexes: formation, structures and applications**. Singapore: World Scientific, 2009.

LANDER, J. J. Reactions of Lithium as a donor and an acceptor in ZnO. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** v. 15, p. 324-334, 1960.

LANG, X. *et al.* Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors. **Nature Nanotechnology** v. 6, p. 232-236, 2011.

- LEI, Z. *et al.* Ultrastable metal oxide nanotube arrays achieved by entropy-stabilization engineering. **Scripta Materialia** v. 146, p. 340-343, 2018.
- LIN, M. I. *et al.* Evolution of structure and properties of multi-component (Al, Cr, Ta, Ti, Zr)O films. **Thin Solid Films** v. 518, p. 2732-3737, 2010.
- MAO, A. *et al.* Facile synthesis and ferromagnetic property of spinel (CoCrFeMnNi)₃O₄ high-entropy oxide nanocrystalline powder. **Journal of Molecular Structure** v. 1194, p. 11-18, 2019.
- MEISENHEIMER, P. B.; KRATOFIL, T. J.; HERON, J. T. Giant enhancement of exchange coupling in entropy-stabilized oxide heterostructures. **Nature Scientific Reports** v. 7, 2017.
- MISHRA, A. K. **Sol-gel based nanoceramic materials: preparation, properties and applications**. Switzerland: Springer International AG, 2017.
- NAVROTSKY, A.; KLEPPA, O. J. Thermodynamics of cation distribution in simple spinels. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry** v. 29, p. 2701-2714, 1967.
- PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Berlin: Springer, 2005.
- PECHINI, M. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form a capacitor**. US Patent US3330697A, July 1967.
- PENKOVA, A. *et al.* Effect of the Preparation Method on the State of Nickel Ions in BEA Zeolites. A Study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Adsorbed CO and NO, Temperature-Programed Reduction, and X-Ray Diffraction. **Journal of Physical Chemistry C** v. 111, p. 8623-8631, 2011.
- PERDOMO, C. P. F. **Síntese *in situ* pelo método Pechini e sinterização por métodos não convencionais de compósitos magnetoelétricos particulados**. 2015. 259 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- PUROHIT, R. *et al.* Environmental and Ethical Impacts of Nanotechnology. **Materials Today** v. 4, p. 5461–5467, 2017.
- RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2nd. ed. New York: Marcell Derker Inc., 2003.
- REED, J. S. **Principles of ceramic processing**. 2nd. ed. New York: John Wiley and Sons, 1995.
- RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in desing**. 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- ROMA, R.; MORCELLET, M.; SARRAF, L. Elaboration of cerium oxide from polyacrilate-metal complexes. **Materials Letters** v. 59, p. 889-893, 2005.

ROMA-LUCIOW, R.; SARRAF, L.; MORCELLET, M. Concentration effects during the formation of poly (acrylic acid)-metal complexes in aqueous solutions. **Polymer Bulletin** v. 45, p. 411-418, 2000.

ROMA-LUCIOW, D.; SARRAF, L.; MORCELLET, M. Complexes of poly (acrylic acid) with some divalent, trivalent and tetravalent metal ions. **European Polymer Journal** v. 37, p. 1741-1745, 2001.

ROST, C. M. *et al.* Entropy-stabilized oxides. **Nature Communications**, 2015.

SAKANE, K. K. *et al.* Espectros infravermelhos da creatina. **Revista Univap** v. 17, n. 29, 2011.

SARKAR, A. *et al.* High entropy oxides for reversible energy storage. **Nature Communications**, 2018.

SARKAR, A. *et al.* Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency. **Dalton Transactions** v. 46, p. 12167-12176, 2017.

SARKAR, A. *et al.* Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxide. **Journal of European Ceramic Society** v. 37, p. 747-754, 2017.

SARKAR, A. *et al.* Rare earth and transition metal based entropy stabilized perovskite type oxides. **Journal of the European Ceramic Society** v. 38, p. 2318-2327, 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2005.

SKANDAN, G. Processing of Nanostructured Zirconia Ceramics. **Nanostructured Materials** v. 5, p. 111-126, 1995.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. 3rd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2004.

SUARÉZ, A. V. *et al.* Síntese pelo método do precursor polimérico modificado da ferrita de bismuto. **Journal of Engineering and Exact Sciences** v. 3, p. 1131-1135, 2017.

SWALIN, R. A. **Thermodynamics of solids**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1972.

TAGUCHI, H.; MATSUDA, D.; NAGAO, M. Synthesis of LaMnO₃ using poly(acrylic acid). **Journal of Materials Science Letters** v. 12, p. 891-893, 1993.

YEH, J. W. *et al.* Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. **Advanced Engineering Materials** v. 6, p. 299-303, 2004.