



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DOUTORADO EM FÍSICA

IAN RODRIGUES DO AMARAL

PROPRIEDADES FÍSICAS DE MATERIAIS AVANÇADOS UTILIZADOS EM
ELETRODOS DE BATERIAS RECARREGÁVEIS

FORTALEZA

2021

IAN RODRIGUES DO AMARAL

PROPRIEDADES FÍSICAS DE MATERIAIS AVANÇADOS UTILIZADOS EM ELETRODOS
DE BATERIAS RECARREGÁVEIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A514p Amaral, Ian Rodrigues do.

Propriedades físicas de materiais avançados utilizados em eletrodos de baterias recarregáveis / Ian Rodrigues do Amaral. – 2021.
107 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho.

Coorientação: Prof. Dr. Alfonso Enrique San Miguel Fuster.

1. Carbonatos fosfatos. 2. Baterias de sódio. 3. Parâmetro de Grüneisen. 4. Raman. 5. Difração de raios x. I. Título.

CDD 530

IAN RODRIGUES DO AMARAL

PROPRIEDADES FÍSICAS DE MATERIAIS AVANÇADOS UTILIZADOS EM ELETRODOS
DE BATERIAS RECARREGÁVEIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Aprovada em: 15 de Dezembro de 2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alfonso San Miguel
Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL)

Prof. Dr. Rafael Silva Alencar
Universidade Federal do Pará (UFPA)

Prof. Dr. Rodolpho Mouta Monte Prado
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Leonardo Negri Furini
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Para Elas, gênese de um homem, esteio da alma,

Lívia, Lis e Isis.

AGRADECIMENTOS

Compartilho meu carinho e reconhecimento às pessoas cujo apoio técnico ou emocional me deram suporte para que este trabalho florescesse em tempos incomuns como o que vivemos. Minha família, que é meu corpo e espírito. Meu pai que me ensinou a mexer as peças e minha mãe que me deu os movimentos para fazê-lo.

Agradeço imensamente ao professor Antonio Gomes que apontou o caminho e incentivou com louvor toda a criação. Ao amigo e guru Rafael Alencar que sempre soube onde as relíquias estavam escondidas, e a todos os professores do Curso de Física da UFC, que forneceram toda a alvenaria para a construção do saber. Ao professor Alfonso San-Miguel que me adotou por um ano na empreitada europeia e todos os amigos da equipe Soprano, da Université de Lyon, especialmente a Alexis Forestier, Riccardo Galafasi e Salwa Boubekri que compartilharam a responsabilidade de descobrir os segredos da natureza.

Um agradecimento especial aos colaboradores brasileiros: Luciano Montoro, Demétrio Costa, Raphael Longuinhas, Alan Menezes e Victor Viana que acreditaram na empreitada e proveram, com seu tempo e paciência, ferramentas únicas para construir este trabalho

Agradeço aos amigos e companheiros : Moézio, Diassis, Daniel Linhares entre muitos outros que ombreiam na árdua missão da pesquisa científica no Brasil.

E, claro! Aos que me perdoam a limitação da mente humana e de espaço, mas sabem que contribuiram sobremaneira para este sucesso.

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

Obrigado!

"As interações são mais importantes do que as próprias partes. (...)

Há atividade, mas não existem atores, não há dançarinos, somente a dança."

(Fritjof Capra)

RESUMO

Nesta tese estudamos as propriedades estruturais, vibracionais e mecânicas de dois materiais avançados que possuem propriedades para aplicações no campo dos dispositivos de armazenamento de energia. Na primeira parte estudamos potenciais compostos para serem usados como cátodos em baterias de sódio, pois esses fornecem uma boa densidade de energia, baixa toxicidade e alta disponibilidade de sua matéria prima, sendo portanto um substituto natural das já estabelecidas baterias de íons de lítio. Carbonatos fosfatos de estrutura lamelar contendo diversos metais de transição da primeira série $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ e Ni) são estudados em ambiente de pressão e temperatura variadas, por meio de experimentos com espectroscopia Raman e difração de raios-X. Os resultados experimentais obtidos permitiram determinar os valores do módulo de compressibilidade, coeficientes de expansão térmica e parâmetros de Grüneisen. Demonstramos que a alteração do metal de transição no interior do octaedro $[\text{MO}_6]^{-2}$ na sequência $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ provoca um rearranjo estrutural de toda a célula unitária para uma forma mais compacta, tornando a estrutura menos suscetível aos efeitos da pressão e de temperatura, levando a uma maior influência das interações fônon-fônon em seus parâmetros de rede. Na segunda parte dessa tese, estudamos grafite com diferentes números de camada e observamos que amostras suportadas de nanografite imersas em um fluido podem ser destacadas de seu substrato por meio de aplicação de pressão hidrostática. Este resultado contraintuitivo tem origem no processo de formação de ondas na superfície originadas pela diferença entre os modos de compressibilidade do substrato e do grafeno, e na adsorção do meio transmissor na superfície deste último. O descolamento se concretiza com a total delaminação da amostra ou com a solidificação do meio, seguindo um comportamento universal independente do número de camadas de grafeno. Este resultado e a elucidação dos mecanismos envolvidos são extremamente úteis no uso prático em experimentos realizados em condições de altas pressões sobre sistemas regidos por forças de Van der Waals.

Palavras-chave: Carbonatos fosfatos. Baterias de sódio. Parâmetro de Grüneisen. Raman Difração de raios-X.

ABSTRACT

In this thesis we present a study of the structural, vibrational and mechanical properties of two novel materials with promising applications in the energy storage field. The first study refers to the potential compounds to be used as cathodes in sodium batteries, as they provide good energy density, low toxicity and high availability of its raw material, thus being a natural substitute for the well known lithium-ion batteries. Carbonophosphates of lamellar structure containing different transition metals as $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co and Ni}$) are assessed in a wide range of pressure and temperature conditions, and the obtained data were used to estimate several structural parameters, such as, bulk modulus, thermal expansion coefficients and Grüneisen parameters. We noticed that a change in the transition metal inside the octahedron $[\text{MO}_6]^{-2}$ following the sequence $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ causes a structural rearrangement of the entire unit cell to a more compact form, thus making the structure less susceptible to pressure and temperature, leading to a greater influence of phonon-phonon interactions on its lattice parameters. In the second study of this thesis, we observed that supported samples of nanographite immersed in a fluid, an excellent material for constructing rechargeable battery anodes, can be completely detached from their substrate by applying hydrostatic pressure. This process is based on wrinkles formation on the surface caused by the difference in the compressibility of the substrate and graphene sheets, and on the adsorption of the transmitting medium on graphene surface. The detachment ends with the total delamination of the sample or with the solidification of the medium, thus following a universal behavior independent of the number of graphene layers. The results are explained based on a model that take into account the adhesion energy of the layers on the substrate and the bending energy of these layers. These results are extremely useful in practical use of high pressure experiments in systems governed by Van der Waals forces.

Keywords: Carbonophosphates. Sodium-ion batteries. Grüneisen parameters. Raman. x-ray diffraction.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	MATERIAIS AVANÇADOS PARA ELETRODOS	14
2.1	Introdução	14
2.2	As baterias de íons de sódio	14
2.2.1	<i>Funcionamento das baterias</i>	15
2.2.2	<i>Carbonatos fosfatos isoestruturados como materiais catódicos</i>	17
2.3	Nanografites como ânodos de baterias recarregáveis	19
2.3.1	<i>Sistemas 2D suportados em substratos</i>	21
3	PRINCÍPIOS DAS TÉCNICAS UTILIZADAS	24
3.1	Vibrações moleculares e fônons	24
3.2	Espectroscopia Raman, Difração de Raios-X e Microscopia de Força Atômica	26
3.2.1	<i>Espectroscopia Raman</i>	26
3.2.2	<i>Difração de Raios-X</i>	28
3.2.3	<i>Microscopia de Força Atômica</i>	29
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.1	Descrição das amostras	31
4.1.1	<i>Difração de raios-X</i>	33
4.2	Espectroscopia Raman	34
4.3	A célula de bigornas de diamante e os meios transmissores de pressão	38
5	CARBONATOS FOSFATOS	41
5.1	Introdução	41
5.2	Modos de Vibração dos Carbonatos Fosfatos	41
5.3	Resultados prévios com os carbonatos fosfatos	43
5.4	Resultados em condições de altas pressões	49
5.4.1	<i>Medidas até 6 GPa com excitação de 1,96eV (632,8nm)</i>	51
5.4.2	<i>Experimentos realizados até 20 GPa com excitação de 2,32eV (532 nm)</i>	56
5.4.3	<i>Análise da largura de linha</i>	59
5.4.4	<i>Módulo volumétrico</i>	62
5.5	Resultados em função da temperaturas	65

5.5.1	<i>Coefficiente de Expansão Térmica</i>	70
5.5.2	<i>Posição relativa dos picos</i>	74
5.6	Parâmetro de Grüneisen para os carbonatos fosfatos	75
6	NANOGRAFITES	80
6.1	Introdução	80
6.2	Os meios transmissores de pressão	80
6.3	Formação de ondas e descolamento total de nanografites em altas pressões	82
6.3.1	<i>Ondulações e descolamento</i>	86
6.3.2	<i>Modelo</i>	92
7	CONCLUSÃO	94
	REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos promovidos pela ciência e incorporados em nossa sociedade nas últimas décadas tornou a crescente demanda por energia um dos principais gargalos para o desenvolvimento de equipamentos e processos mais complexos, exigindo um esforço internacional da comunidade científica na descoberta de materiais e técnicas que aumentem a eficiência de produção, consumo e de armazenamento de energia.

Dispositivos que utilizam tecnologias com lítio lideram com folga o mercado de baterias para artigos eletrônicos, tais como celulares, *notebooks*, *tablets* e o sistema de propulsão de carros elétricos e híbridos. Isto ocorre principalmente pela enorme capacidade deste tipo de dispositivo em armazenar bastante energia química em um pequeno volume, quantidade denominada de *densidade de energia*. Entretanto, a crescente demanda desta matéria prima, aliada à escassez e má distribuição desse recurso mineral indica que a busca por opções viáveis para sua substituição será de suma importância nos próximos anos.

Nesta direção, baterias que utilizam como cátodos materiais que contém o sódio como íon ativo vêm despontando na última década como candidatas naturais para substituir as baterias que contém cátodos à base de íons de lítio. A maior disponibilidade do sódio (MCDONOUGH; SUN, 1995) e o custo de processamento mais baixo são muito atrativos para a implementação desta tecnologia em áreas de aplicação cuja densidade de energia não seja o fator crucial para o desempenho do dispositivo.

A pesquisa por eletrodos de íons de sódio com viabilidade comercial demonstrou resultados muito animadores nos últimos anos (LI, 2015; DAI *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2018; PALOMARES *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2012). Materiais polianiônicos como os carbonatos fosfatos isoestruturados atingiram, em testes, consideráveis capacidades de armazenar energia (HAUTIER *et al.*, 2011) com estabilidade química, aliada a baixa toxicidade natural do sódio em seu ciclo produtivo.

Nesta tese, realizamos estudos nos materiais catódicos do tipo carbonatos fosfatos $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ (M=Mn, Fe, Co e Ni). Investigamos esses sistemas em diferentes condições de pressão e temperatura com a finalidade de estudar algumas de suas propriedades físicas. Este tipo de abordagem, variando o metal de transição no interior da estrutura cristalina, possibilita inferir e comparar as características físicas e químicas de cada composto, bem como, testar a eficiência e integridade para sua aplicação em futuros processos industriais e engenharia de materiais que envolvam condições de pressão e temperatura variáveis.

Utilizando as técnicas de espectroscopia Raman e difração de raios-X, realizamos experimentos em diferentes condições de pressão e temperatura. Os dados obtidos foram utilizados para estimar os parâmetros $(\delta\omega/\delta P)$, $(\delta\omega/\delta T)$, módulos de expansão volumétrica, compressibilidade e os parâmetros de Grüneisen.

Os resultados permitiram caracterizar as propriedades termoelásticas e isolar as contribuições anarmônicas e explícitas com pressão e temperatura em suas estruturas, bem como quantificar a influência da compactação molecular do carbonato fosfato, provocado pela alteração do metal de transição em seu octaedro $[MO_6]^{2+}$.

O outro estudo realizado nesta tese foi o de propriedades mecânicas de nanografites (AMARAL *et al.*, 2021). Estes materiais, que compreendem o empilhamento de poucas camadas de grafeno (9 a 110 neste trabalho), possuem propriedades espetaculares para aplicação nos campos da eletrônica, tribologia e mecânica e despertaram globalmente o interesse de pesquisadores desde o final do último século. É notório que, mesmo com o tremendo avanço realizado nas últimas décadas, a ciência e tecnologia desses sistemas não cessam de surpreender.

Uma das aplicações que podemos destacar para os materiais a base de grafite é a de ânodos para baterias recarregáveis, devido a sua estrutura lamelar. Com isso, o grafeno e os nanografites se tornam, naturalmente, os atores mais recentes no avanço tecnológico visando a construção de dispositivos de armazenamento de energia mais flexíveis e compactos (YANG *et al.*, 2021).

Os sistemas compostos por monocamada (SLG) ou poucas camadas (FLG) de grafeno são interessantes devido à sua natureza bidimensional e facilidade de manipulação, apesar de suas dimensões reduzidas. A aplicação de pressão em materiais deste tipo é vista como uma forma extremamente útil de ajustar e entender melhor as suas propriedades. Os experimentos com pressão induzem tanto efeitos químicos e mecânicos (MACHON *et al.*, 2018; FORESTIER *et al.*, 2020) quanto transformações estruturais (MARTINS *et al.*, 2017; Pimenta Martins *et al.*, 2021) que permitem não somente obtermos novas fases, mas também entendermos as propriedades vibracionais e de adesão desses materiais 2D em diferentes superfícies.

Apresentamos nesta tese, um resultado bastante contraintuitivo no que diz respeito ao comportamento de nanografites (depositados sobre substratos) sob pressão. Observamos que os FLG imersos em um fluido podem ser separados de seus substratos de suporte por meio da aplicação de pressão, que induz um processo de formação de dobras em sua estrutura. Estas rugas, originadas pela diferença nos índices de compressibilidade entre o nanografite e o substrato,

evoluem por intermédio de interações químicas entre as moléculas do fluido transmissor de pressão (PTM) e as camadas de grafeno, levando o material a se desprender completamente do substrato.

Diversas espessuras e PTMs foram testados, bem como duas superfícies de suporte aos nanografites, revelando dados que comprovam este comportamento curioso do sistema. As propriedades advindas deste fenômeno são bastante úteis para aplicações deste material em condições de alta pressão.

Esta tese está organizada da seguinte forma. No capítulo 2 apresentamos uma revisão da literatura recente sobre os sistemas estudados. No capítulo 3 descrevemos de forma sucinta o fundamento das técnicas utilizadas no trabalho enquanto que no capítulo 4 detalhamos os procedimentos experimentais. Os resultados estão descritos no capítulo 5 (carbonatos fosfatos) e no capítulo 6 (nanografites). Finalizamos a tese com as principais conclusões (capítulo 7).

2 MATERIAIS AVANÇADOS PARA ELETRODOS

2.1 Introdução

Iniciaremos a apresentação dos materiais que investigamos na tese e da sua utilização nos dispositivos de armazenamento de energia. Como materiais lamelares de alto rendimento energético e mecânico, tanto os carbonatos fosfatos quanto os nanografites aqui estudados, são considerados nos dias atuais como notáveis candidatos para eletrodos das próximas gerações de baterias, devido às suas características mecânicas e químicas peculiares. Uma breve descrição desses materiais, bem como do funcionamento básico das baterias recarregáveis será abordada neste capítulo.

2.2 As baterias de íons de sódio

Diversos tipos de dispositivos vêm sendo pesquisados desde meados do século XIX para o armazenamento químico de energia (NI *et al.*, 2017). A viabilidade das baterias de íons sódio (BIS) começou a ser estudada no início dos anos 80, mas sua pesquisa foi preterida com o advento das baterias de íons de lítio (BIL) e sua comercialização pela empresa Sony em 1991; na época com ânodo de grafite e cátodo de cobaltato de lítio (LiCoO_2) (TITIRICI *et al.*, 2017; ROSOLEM *et al.*, 2012).

As vantagens técnicas das BIL para o armazenamento portátil de energia são perceptíveis. Sua alta densidade de energia (100 – 180 Wh/kg) e tensão de operação (3 – 4 V) (CHEN *et al.*, 2013; SHANG *et al.*, 2012) a transformam no meio preferencial para uso em aparelhos eletrônicos como celulares e veículos elétricos de alto desempenho. Porém, a crescente demanda por esses bens de consumo, atrelada à escassez e a distribuição geográfica limitada do lítio na superfície do planeta faz com que o custo de produção e a crescente escalada de tensões geopolíticas comecem a tornar proibitivo o seu uso em larga escala.

Neste ínterim, o potencial de utilização do sódio nos materiais catódicos de diversos dispositivos foi amplamente retomado em estudos atuais, revelando um mercado altamente promissor para um futuro próximo. Apesar das BIS terem um princípio de carga e descarga similar ao das BIL, o tamanho e a massa atômica maiores do íon Na^+ , combinados com um maior potencial padrão dos eletrodos de sódio comparados com os de lítio, geralmente resultam em densidade de energia e reversibilidade menores (NI *et al.*, 2017). Porém, sua maior estabilidade

com o eletrólito e tensão de operação, aliados a uma baixa toxicidade do sódio e seu custo de processamento, proporcionado pela abundância e distribuição geográfica uniforme, fazem com que as BIS figurem como uma das substitutas naturais das BIL em curto prazo (ARMAND; TARASCON, 2008; NI *et al.*, 2017; SENTHILKUMAR *et al.*, 2018).

Na verdade, quando o tamanho e peso das baterias não são determinantes para o sistema, as baterias de sódio já oferecem claras vantagens competitivas pelas características acima elencadas. Em sistemas de armazenamento de larga escala, utilizados normalmente em paralelo com fontes renováveis de energia dependentes do clima, como a solar e a eólica, as BIS representam uma excelente opção. Construindo um banco de armazenamento de alta capacidade, baixo custo de manutenção e longa vida útil, o entrave da sazonalidade deste tipo de produção pode ser compensado pelo armazenamento de energia em períodos de pico e disponibilização em momentos de escassez, como o período noturno na geração solar. Outra área promissora é o uso em veículos elétricos de baixa potência, como bicicletas e patinetes (TITIRICI *et al.*, 2017). O alto potencial e diversidade de aplicação para as BIS são, desta forma, evidentes, justificando a investigação de materiais que são potenciais candidatos para constituir seus cátodos e/ou ânodos.

2.2.1 Funcionamento das baterias

Uma bateria é um dispositivo que combina diversos tipos de materiais de forma a transformar a energia química destes em energia elétrica, passível de ser utilizada em um circuito externo para os mais variados fins (AMARAL, 2017).

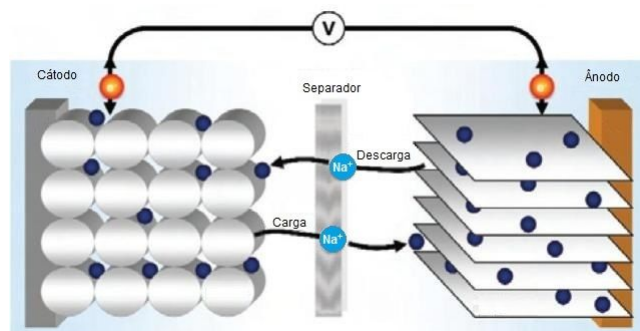
A estrutura da bateria de íons de sódio é bastante similar a de íons de lítio, composta basicamente de dois eletrodos (cátodo e ânodo), um eletrólito e um separador isolante (Figura 1). O cátodo é constituído por um composto que contém Na^+ , e o ânodo por um material lamelar que também pode “acomodar” esses átomos de sódio. Entre os eletrodos encontra-se um “separador” que é isolante elétrico para forçar que a troca eletrônica aconteça em um circuito externo à bateria, porém com uma estrutura permeável aos íons de sódio, para que estes transitem pelo interior da bateria, por meio do eletrólito, do ânodo para o cátodo (durante a descarga) e do cátodo para o ânodo (durante a carga) (AMARAL, 2017).

A principal característica dos eletrodos é a de possuir sítios periódicos em sua estrutura para a “acomodação” do sódio. Desta forma, os ciclos de descarga e carga (via corrente elétrica reversa) possibilitam a inclusão e extração do sódio em seu interior (AMARAL, 2017). Características técnicas importantes deste tipo de bateria dependem substancialmente

dos seus componentes, principalmente do seu cátodo e ânodo. Materiais com alta condutividade, permeabilidade e estabilidade são determinantes para a construção de um produto comercialmente viável, e têm sido um objeto de pesquisa recorrente nas últimas décadas (AMARAL, 2017).

Para a montagem da bateria de sódio, usam-se os materiais dos eletrodos no estado da descarga. Como exemplo, ela é industrializada com o cátodo composto por um carbonato fosfato, com os seus sítios internos ocupados por átomos de sódio e o ânodo de grafite lamelar. Antes de produzir energia, uma corrente elétrica é aplicada no sentido inverso ao produzido pela bateria, forçando os íons de sódio a deixarem a estrutura do cátodo e migrarem para o ânodo, fazendo com que a mesma “armazene” energia química durante o processo. Como a estrutura separadora é isolante elétrica, a configuração “carregada” da bateria permanece estável até fluir uma corrente externa. Com isso, elétrons migrarão do ânodo para o cátodo pelo circuito elétrico externo e os íons Na^+ fluirão pelo eletrólito do ânodo para o cátodo, se recombinando dentro da estrutura do carbonato fosfato (AMARAL, 2017).

Figura 1 – Esquema de funcionamento da bateria de íons de sódio (BIS) (ROSOLEM *et al.*, 2012).



Uma das abordagens para o desenvolvimento de novos cátodos de sódio é a adaptação de materiais que operam com sucesso em baterias de lítio, substituindo este metal pelo sódio. Em geral, materiais com a mesma estrutura cristalina que permitem a intercalação do lítio podem ser também compatíveis com o sódio, devido as propriedades físicas e químicas similares. Como resultado, diversos potenciais eletrodos para baterias de sódio foram adaptados a partir de baterias de lítio previamente existentes. Porém, devido às suas características distintas, nem sempre esta estratégia é adequada (TITIRICI *et al.*, 2017).

Diversos óxidos de metais de transição 2D e outros materiais polianiônicos 3D com íons de sódio vêm sendo desenvolvidos e avaliados como possíveis cátodos para as BIS

(SENTHILKUMAR *et al.*, 2018). Neste trabalho serão estudados materiais do tipo carbonatos fosfatos isoestruturados, com estrutura lamelar e fórmula química $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ (M = Mn, Fe, Co e Ni).

Inicialmente encontrada em sua forma natural na península de Kola na Rússia na forma $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, este mineral recebeu o nome de Sidorenkita, se referindo a Alexander Vasilievich Sidorenko, professor e mineralogista russo (KHOMYAKOV, 1980). Hoje, este minério pode ser sintetizado artificialmente, inclusive com a substituição do manganês por outros metais (CHEN *et al.*, 2012), objeto de diversos estudos e artigos recentes (CHEN *et al.*, 2013; HUANG *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2015; GAO *et al.*, 2018; GAO *et al.*, 2015; AMARAL, 2017; LI *et al.*, 2020).

2.2.2 Carbonatos fosfatos isoestruturados como materiais catódicos

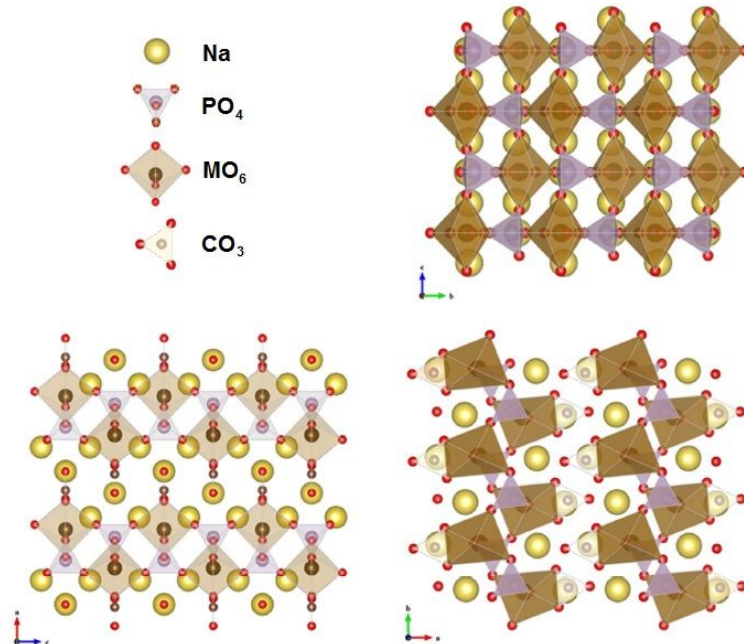
Esta estrutura, com fórmula geral $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ (M = Mn, Fe, Co ou Ni) é encontrada na natureza em quatro configurações descritas até o momento. A sidorenkita ($\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$), a bradleyta ($\text{Na}_3\text{MgCO}_3\text{PO}_4$), a bonshtedita ($\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$) e a crawfordita ($\text{Na}_3\text{SrCO}_3\text{PO}_4$). Em laboratório, diversos carbonatos fosfatos foram sintetizados a partir de 2012, utilizando diversos metais de transição e metais alcalinos terrosos. As formas com os metais níquel, ferro, manganês e cobalto foram consideradas bastante promissoras, por resultarem em compostos isoestruturados estáveis (CHEN *et al.*, 2012).

Os materiais catódicos estudados nesta tese foram obtidos por síntese hidrotérmica em microondas a 210 °C por 30 minutos. Eles são estruturalmente descritos como um arranjo bicamada, composto por octaedros $[\text{MO}_6]^{2+}$ (M = Mn, Fe, Co ou Ni), cadeias de tetraedros $[\text{PO}_4]^{3-}$ ao longo do eixo b, carbonatos $[\text{CO}_3]^{2-}$ e dois tipos de sítios ocupados por íons de sódio: um (Na') coordenado com sete átomos de oxigênio formando um poliedro $[\text{Na}'\text{O}_7]$ e outro (Na'') com seis átomos de oxigênio, formando um outro poliedro $[\text{Na}''\text{O}_6]$ (AMARAL, 2017).

Uma das grandes vantagens deste arranjo estrutural é que, além de possuir sítios periódicos em suas estruturas cristalinas que tornam possível a inserção e extração de íons Na^+ , a mesma oferece, segundo estudos realizados (CHEN *et al.*, 2013; HUANG *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2015), dois átomos de sódio por unidade de fórmula ($\text{Na}(\text{Na}')(\text{Na}'')\text{MCO}_3\text{PO}_4$) para as reações de carga e descarga, aumentando seu potencial eletroquímico. A oxidação do metal de transição $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+}$ ocorre com a retirada do primeiro átomo de sódio (Na') da estrutura no momento da carga e a segunda redução $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{4+}$ ocorre posteriormente na mesma reação,

com um potencial mais elevado (aproximadamente 4V) (WANG *et al.*, 2015; AMARAL, 2017).

Figura 2 – Estrutura dos carbonatos fosfatos isoestruturados $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ (M=Mn, Fe, Co e Ni) (HUANG *et al.*, 2014).



Cátodos de $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ já forneceram em alguns estudos 192 mAh/g em primeiro ciclo de carga, com queda significativa estabilizando em 100 mAh/g após diversos ciclos (BARPANDA *et al.*, 2018). Este material apresenta canais moleculares de difusão de íons Na^+ muito eficientes comparados com outros materiais polianiônicos, possibilitando tempos menores de recarga. Porém, sua baixa condutividade eletrônica ainda é um entrave para seu desempenho. Medidas adicionais para melhorar essa condutividade, como o aumento da concentração de carbono, redução do tamanho do cristal ou sua hibridização com nanoestruturas de carbono ainda estão em desenvolvimento (KOSOVA *et al.*, 2019; BARPANDA *et al.*, 2018). Outra abordagem promissora para a melhoria das propriedades físicas e químicas desse tipo de material é a de variação dos íons do metal de transição no processo de síntese desses carbonatos fosfatos.

Realizamos neste trabalho um estudo das propriedades estruturais desses materiais em diferentes condições de pressão e temperatura. Sua análise em ambientes de estresse hidrostático e térmico, além de descrever com precisão as propriedades estruturais deste material, permite a avaliação de sua estabilidade a processos de industrialização visto que a produção de eletrodos e outras estruturas para baterias, bem como o próprio ambiente de operação (carga e descarga), os submetem a níveis variados de pressão e temperatura (WEI *et al.*, 2017;

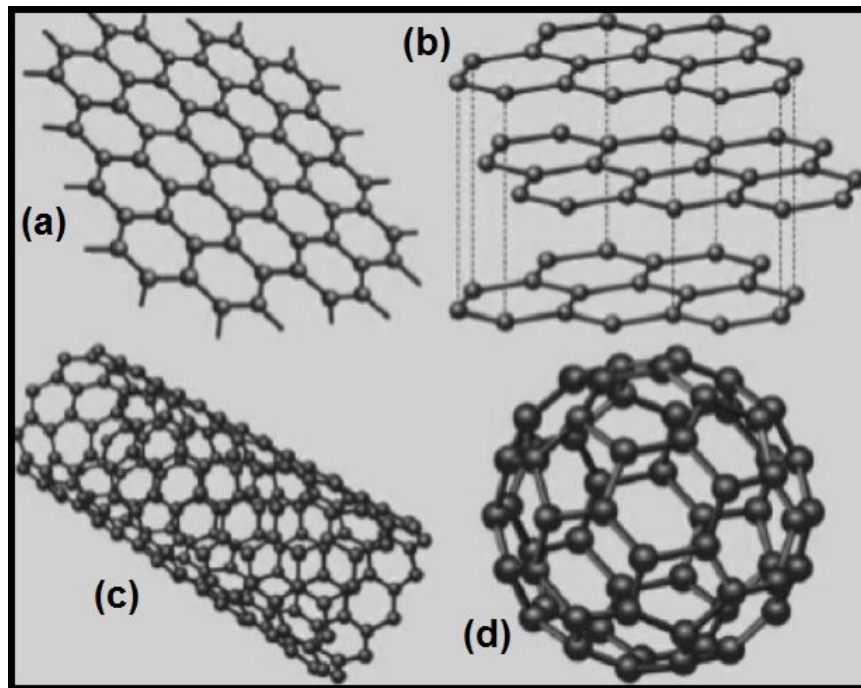
SCHILLING *et al.*, 2016). A manutenção da estrutura lamelar, bem como a integridade de seus grupos carbonatos, fosfatos e octaedros metálicos são o esteio para a difusão dos íons Na^+ e determinam objetivamente as características deste dispositivo como armazenamento eficiente de energia química.

2.3 Nanografites como ânodos de baterias recarregáveis

O carbono pode ser considerado um dos mais versáteis elementos para a formação de moléculas, desde as mais simples até as mais complexas. Não é por acaso que todos os seres vivos da terra tem sua estrutura formada principalmente por átomos de carbono. Um dos fatores que levam à sua versatilidade é a gama de hibridizações que ele possui, considerando a pequena diferença de energia entre as camadas de valência dos orbitais $2s$ e $2p$ e a quantidade ideal de 4 elétrons nessas camadas, populando cada orbital híbrido com um elétron. Os tipos de estrutura variam desde cadeias complexas e longas de carbono (p.e. polímeros), hibridização sp^3 puras (p.e. diamante) até variados materiais de estrutura hexagonal, com hibridização sp^2 (p.e. grafeno), como os que serão aqui estudados (JORIO *et al.*, 2011).

A baixa dimensionalidade de alguns materiais de carbono induz propriedades ópticas, mecânicas e eletrônicas bastante distintas de seu similar macrodimensional, o que despertou bastante interesse da comunidade acadêmica nas últimas décadas. Esses materiais têm medidas suficientemente reduzidas para confinar a função de onda do elétron e alterar propriedades específicas. Como visto na Figura 3, há estruturas consideradas bidimensionais ou quasi-bidimensionais como o grafeno (NOVOSELOV *et al.*, 2004) ou nanografite de poucas camadas, respectivamente, quasi-unidimensionais como os nanotubos (IJIMA; ICHIHASHI, 1993; BETHUNE *et al.*, 1993) ou zero-dimensionais como o fulereno (KROTO *et al.*, 1991).

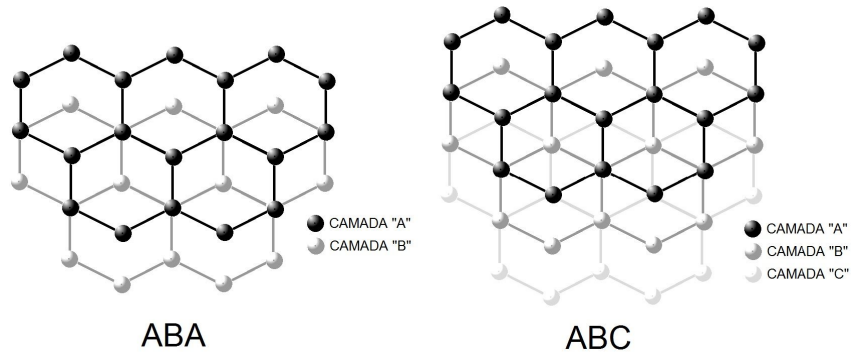
Figura 3 – Estrutura de nanomateriais com hibridização sp^2 . (a) Grafeno. (b) Nanografite de 3 camadas. (c) Nanotubo. (d) Fulereo.



Fonte: (JORIO *et al.*, 2011)

Materiais como a grafite ou nanografites são formados pelo empilhamento (ordenado ou não) de camadas de grafeno, unidos por forças de Van der Waals, com distância entre as camadas de $3,35 \text{ \AA}$ (COULSON, 1965). O tipo de empilhamento das camadas é definido segundo a Figura 4, podendo ser da forma Bernal (ABABABAB...) (BERNAL; BRAGG, 1924) ou romboédrica (ABCABCABC...) (CHARLIER *et al.*, 1992). Em amostras de grafite a granel, comumente encontrados no mercado, os domínios de empilhamento ordenados são esparsos, porém não comprometendo as propriedades tribológicas, térmicas, eletrônicas ou mecânicas esperadas. Para estudos de nanografites a partir de esfoliação mecânica, como é o caso deste estudo, utilizamos grafite pirolítica altamente orientada (HOPG) que sofrem um tratamento térmico/químico para ordenamento preciso das camadas, na forma Bernal "ABAB...".

Figura 4 – Tipos de empilhamento da grafite ordenada.



Esta estrutura lamelar dos materiais gráfiticos, aliada a sua excelente condutividade elétrica, lhes conferem propriedades essenciais para sua utilização como ânodos de baterias recarregáveis. De fato, a utilização da grafite em dispositivos de armazenamento de energia remonta ao século XIX, na pilha de George Leclanché (SILVA *et al.*, 2011) e acompanha praticamente todos os seus aprimoramentos, buscando maior capacidade e reversibilidade de carga. Em pesquisas atuais (YANG *et al.*, 2021), os nanografites se revelaram bastante promissores, permitindo sua potencial aplicação em baterias mais compactas e flexíveis, para adequação aos novos aparatos tecnológicos.

As propriedades mecânicas do grafeno e nanografites serão exploradas neste trabalho; mais precisamente aquela relacionada com os coeficientes de compressão deste material. O módulo de compressão linear do grafeno (módulo de Young) é da mesma ordem da grafite, em torno de 1250 GPa (LEE *et al.*, 2008; HANFLAND *et al.*, 1989), refletindo a baixa compressibilidade do material quando submetido a uma pressão biaxial, enquanto seu módulo de elasticidade transversal permite que o grafeno seja bastante flexível (LAMBIN, 2014). Isto permite que, tensões lineares biaxiais aplicadas sejam facilmente dissipadas por meio de ondulações ou enrugamentos da superfície do grafeno, como relatado em diversos trabalhos (FRANK *et al.*, 2010; KOUKARAS *et al.*, 2016; JIANG *et al.*, 2018; YOON *et al.*, 2011; BRONGEEST *et al.*, 2015). Com o incremento do número de camadas do nanografite, espera-se que a rigidez do sistema aumente, refletindo na alteração das características da ondulação no nanografite.

2.3.1 Sistemas 2D suportados em substratos

É comum o uso de substratos microscópicos de diversos materiais para o estudo de sistemas 2D a fim de, entre outras propriedades, melhorar o contraste da amostra em microscopia

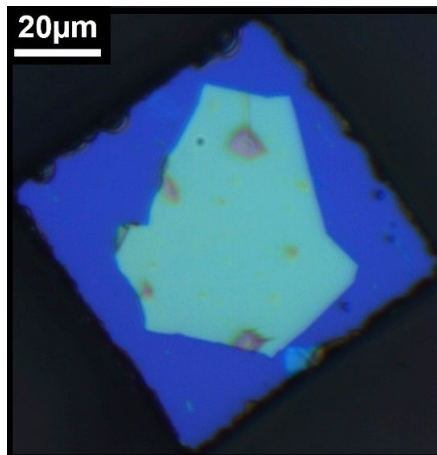
óptica. Os substratos de SiO_2/Si tem um lugar particular no estudo de nanografites pois, além do contraste óptico citado (BLAKE *et al.*, 2007) como mostrado na Figura 5, há um melhoramento do sinal Raman proveniente da amostra em razão de uma interferência construtiva devido à estrutura de banda linear peculiar do grafeno, próximo ao ponto K da zona de Brillouin (YOON *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2008; MALARD *et al.*, 2009; FERRARI *et al.*, 2006).

No caso específico de experimentos em condições de altas pressões, alguns trabalhos recentes (MACHON *et al.*, 2018; BOUSIGE *et al.*, 2017; NICOLLE *et al.*, 2011; FILINTO-GLOU *et al.*, 2013; PROCTOR *et al.*, 2009) mostram que, em uma compressão biaxial em grafeno mono e bicamada ($n=1,2$) há apenas uma transferência parcial da contração do substrato ($\epsilon G(P)$) para a amostra ($\epsilon S(P)$), da forma

$$\epsilon G(P) = \alpha \epsilon S(P), \quad (2.1)$$

onde α é um parâmetro menor que 1, que representa uma transferência incompleta de tensão mecânica (BOUSIGE *et al.*, 2017). Observações semelhantes foram descritas em experimentos de alta pressão com MoS_2 , que revelam diferentes níveis de adesão em função da rugosidade dos substratos (ALENCAR *et al.*, 2017).

Figura 5 – Foto de nanografite (azul claro) de ~ 37 nm (110 camadas) sobre substrato (azul escuro) de SiO_2/Si .



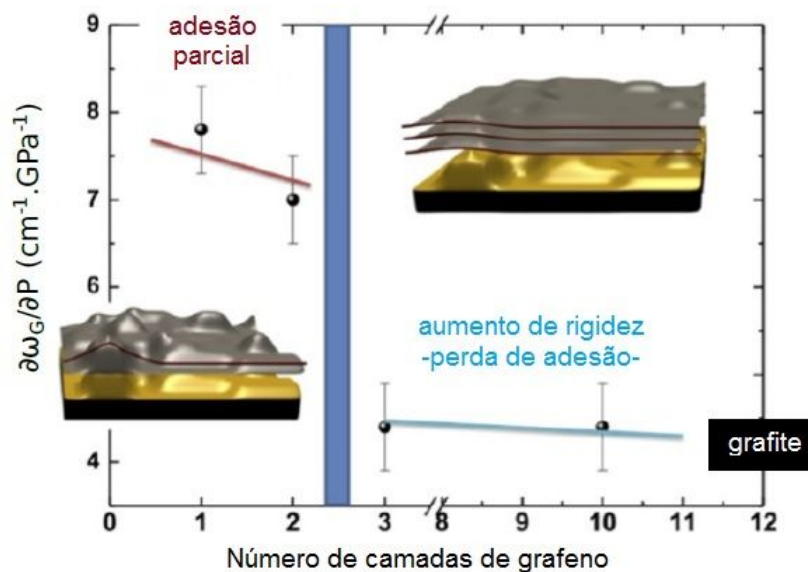
A deformação do nanografite em razão da contração do sistema não é homogêneo em nanoescala devido à ondulação e ao deslizamento sobre o substrato, levando a uma dissipação de deformação no plano, durante o mecanismo de compressão (BOUSIGE *et al.*, 2017; DENG,

2016; ANDROULIDAKIS *et al.*, 2015; YOON *et al.*, 2011; JIANG *et al.*, 2018; KOUKARAS *et al.*, 2016). Neste estudo, avaliamos estes efeitos de ondulação, enrugamento e deformação fora do plano em amostras de nanografites suportados em substratos de SiO₂/Si, carregadas em células de bigornas de diamante (DAC).

Com a utilização de microscopia óptica, como nesse experimento, apenas deformações em escala micrométrica poderão ser observadas, em razão do seu limite de resolução. No grafeno mono e bicamada tais efeitos alcançam escala nanométrica e é muito provável que, por esse motivo, não foram até o momento observados. Por outro lado, em nanografites de algumas dezenas de camadas de grafeno, as deformações fora do plano e ondulações ocorrem em escala micrométrica e são, portanto, pioneiramente observadas e descritas nesta tese.

É importante salientar que a interação entre as amostras de nanografites com n camadas de grafeno e o substrato SiO₂/Si depende fortemente de n . Devido ao incremento de rigidez da amostra com o aumento do número de camadas (n), a partir de $n > 2$, não há mais a conformação do nanografite ao substrato (Figura 6) (NICOLLE *et al.*, 2011) e haverá a infiltração do meio transmissor de pressão entre o substrato e a amostra, desenvolvendo um enrugamento progressivo do nanografite com incremento da pressão, culminando, em alguns casos descritos no capítulo 6, no desprendimento total da amostra de seu substrato à determinada pressão.

Figura 6 – Variação da posição da banda G do nanografite sob pressão em função do número de camadas (n) de grafeno da amostra. As ilustrações representam o estado de conformação do sistema no substrato com rugosidades.



Fonte: Adaptado de (MACHON *et al.*, 2018)

3 PRINCÍPIOS DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

3.1 Vibrações moleculares e fônons

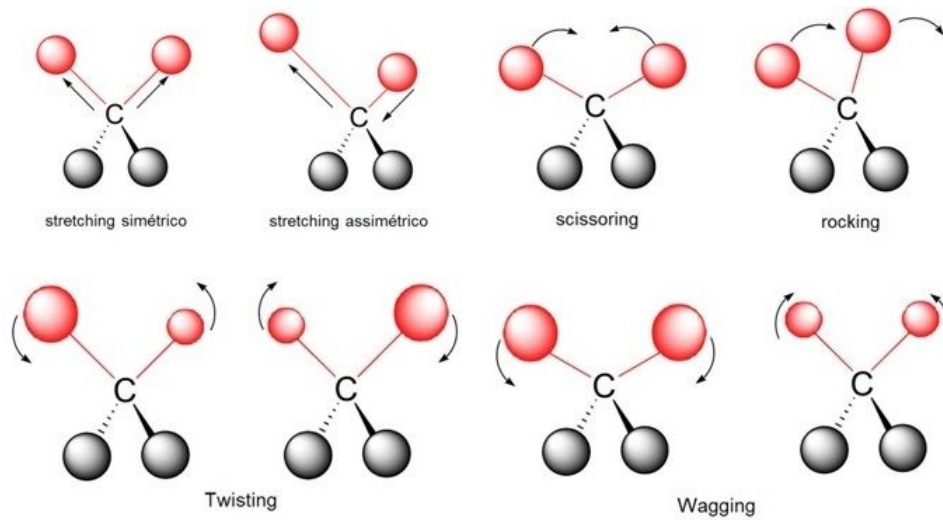
Desde seu estudo elementar e filosófico no início do século XIX por John Dalton (DALTON, 1806), percebeu-se que a matéria é composta por átomos isolados ou, em sua grande maioria formando moléculas ou arranjos periódicos. De forma simplificada, essas ligações interatômicas em moléculas podem ser aproximadas a um sistema clássico massa-mola, com uma frequência natural de vibração f , que depende basicamente da força de ligação e da massa dos componentes desse sistema. Segundo a fórmula para um oscilador clássico, considerando μ a massa reduzida do sistema e κ a constante de força da ligação, a frequência de oscilação é definida por

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (3.1)$$

A frequência de um modo de vibração ou, proporcionalmente, o seu número de onda ($\tilde{\nu} = f/c$) é maior quanto maior for a força de ligação entre os átomos. É comum, portanto, que um sistema deste tipo, formado por ligações atômicas, aumente o número de onda de seu movimento oscilatório quando aumenta a pressão externa ou quando baixa a temperatura, pois a redução da distância entre as partículas faz com que a força de ligação se intensifique.

Os tipos de vibração que um grupo de átomos pode apresentar são classificados devido às suas coordenadas internas, ou seja, pela posição relativa entre os átomos componentes. Os movimentos mais comuns são classificados conforme as figuras 7 em *stretching* (estiramento ao longo do eixo de ligação) e *bending* (deformações fora do eixo e mudando os ângulos da ligação). Esse tipo de classificação para moléculas é importante para o estudo desses grupos poliatômicos quando eles são componentes de cristais, como é o caso dos grupos carbonatos ($[CO_3]^{2-}$) e fosfatos ($[PO_4]^{3-}$) nos materiais que investigamos nesta tese.

Figura 7 – Nomenclatura de alguns modos vibracionais de uma molécula poliatômica do tipo CH_4 .

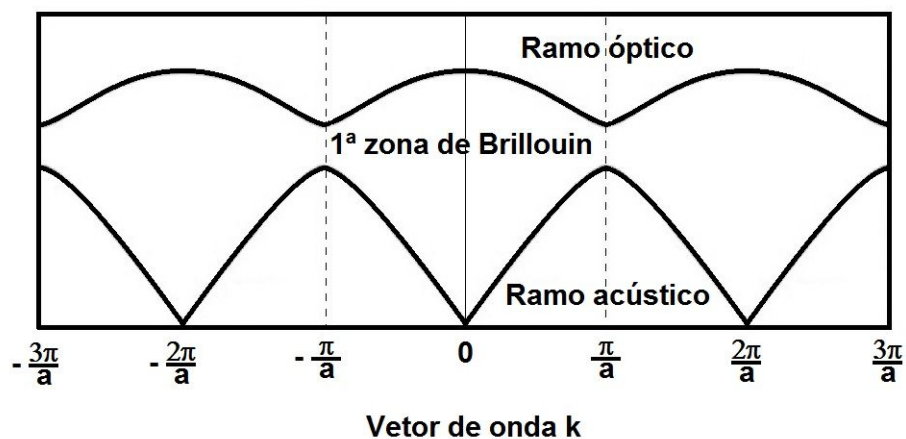


Fonte: (University of California, 2019)

Do mesmo modo que as ondas eletromagnéticas são consideradas sob o limite quântico como pacotes de energia definida chamados de fótons, a energia de vibração da rede atômica que forma um cristal é quantizada no modelo de *quasi-partículas* chamadas fônons.

No caso dos sólidos, os conceitos de fônons são introduzidos utilizando uma cadeia linear de átomos, cuja resolução das equações de movimento levam às relações de dispersão de fônons. A Figura 8 mostra essa dispersão calculada para um sólido de uma dimensão formada por uma cadeia linear diatômica (DRESSELHAUS *et al.*, 2018).

Figura 8 – Dispersão de fônons calculada para um sólido unidimensional formado por uma cadeia linear diatômica (DRESSELHAUS *et al.*, 2018).



A espectroscopia Raman, como será apresentado, é uma técnica que mede o número de onda dos modos de vibração de moléculas e sólidos por meio da excitação com luz monocromática e a análise do feixe de luz espalhado pela amostra. A radiação espalhada carrega, com isso, a identificação da composição e estrutura das moléculas ou das fases do material cristalino estudado. Duas regras de seleção regem o espalhamento Raman em cristais: a conservação de energia e a conservação de momento. Esta última tem como consequência o fato de que o espalhamento Raman de primeira ordem envolve fônons próximos do centro da zona de Brillouin, ou seja, $k \approx 0$.

3.2 Espectroscopia Raman, Difração de Raios-X e Microscopia de Força Atômica

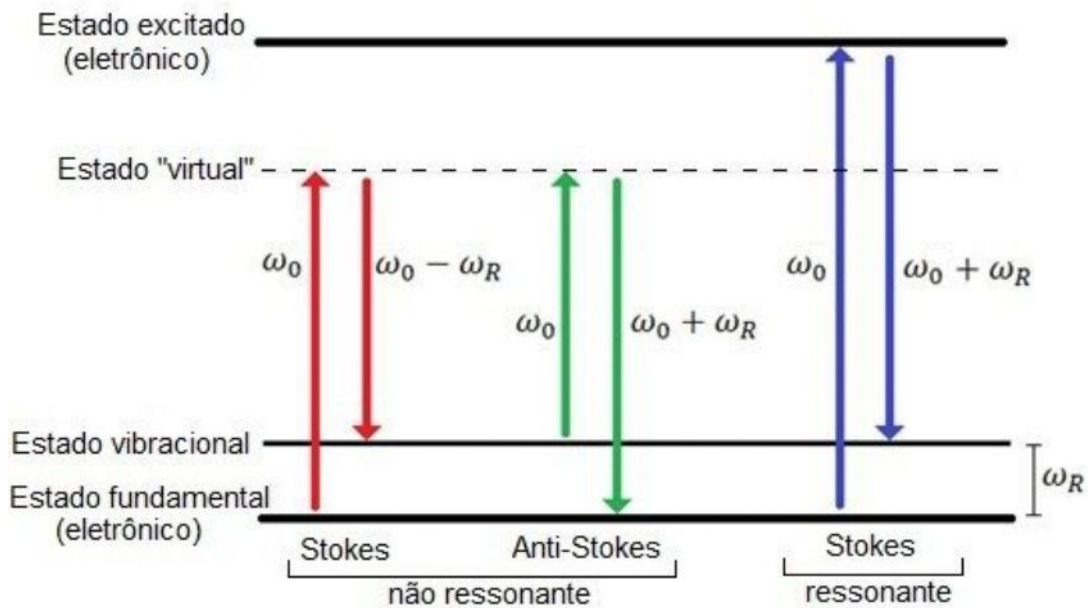
3.2.1 Espectroscopia Raman

Após previsões matemáticas realizadas por alguns cientistas no início do século XX, Sir Chandrasekhara Raman, um físico indiano, conseguiu demonstrar que a luz poderia sofrer espalhamento inelástico ao interagir com a matéria (RAMAN; KRISHNAN, 1928).

Inicialmente este procedimento era pouco sensível, exigindo uma alta concentração do material estudado (quando em solução) e um tempo de exposição extremamente longo, devido à baixa potência das fontes de excitação disponíveis à época. Com o advento do *LASER* na década de 60 e a utilização do mesmo na espectroscopia Raman pioneiramente feita pelo brasileiro Sérgio Porto, houve uma revolução na técnica e hoje, utilizando detectores muito sensíveis, essa técnica é uma das mais utilizadas no estudo dos materiais, devido a uma gama de efeitos entre a interação da luz com a matéria, com os fônons e acoplamento elétron-fônon.

Na espectroscopia Raman atual, um feixe de luz de comprimento de onda conhecido (ω_0) é utilizado para excitar a amostra. O feixe de luz espalhado tem então o seu espectro (intensidade e frequência) analisado. A radiação que mantém o comprimento de onda original do feixe incidente é chamada de *Rayleigh* (espalhamento elástico) e corresponde a quase totalidade da luz espalhada. Uma pequena parcela de luz, porém, sofre um desvio na frequência com relação a sua frequência original. Esta variação do número de onda, representado como picos no espectro Raman (Figura 9), corresponde exatamente ao número de onda dos modos de vibração ativos presentes no material da amostra. Isto ocorre devido a alteração do estado de energia vibracional destes modos, ocasionando a liberação de fótons com energia maior (processo *anti-stokes*) ou menor (processo *Stokes*) que a energia do feixe incidente.

Figura 9 – Representação das transições entre os níveis eletrônicos, virtual e vibracional para o espalhamento *Stokes* e *anti-Stokes* fora de ressonância e para o espalhamento *Stokes* ressonante.



Fonte: (SALA, 2011)

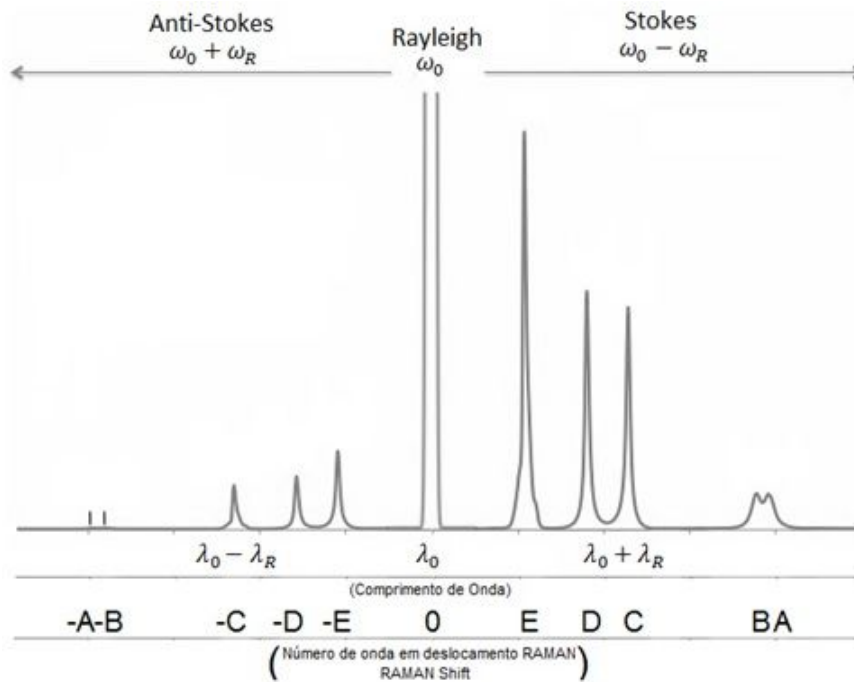
Quando a ligação molecular altera seu estado vibracional para um estado de maior energia, dizemos que houve espalhamento Raman *Stokes*¹, quando ocorre o contrário, ou seja, quando o estado vibracional decai para um de menor energia, temos o espalhamento Raman *anti-Stokes* que aparece no espectro Raman em uma região com número de onda menor que a do espalhamento *Rayleigh* (Figura 10).

Pelo fato de materiais com temperaturas não muito elevadas terem seus estados de energia vibracional mais baixos com densidade de ocupação maior, é comum que o espectro Raman seja mais intenso na região de espalhamento *Stokes* em comparação com a região *anti-Stokes*. De fato, a relação entre as intensidades de espalhamento das duas regiões dependem da temperatura (T) e da energia do fônon (ω_f) aproximadamente pela equação (HAYES; LOUDON, 2012):

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \exp\left(\frac{\hbar\omega_f}{k_b T}\right) \quad (3.2)$$

¹ A origem desta nomenclatura deriva da lei de *Stokes*, que diz que a frequência da luz fluorescente é sempre menor ou igual a da luz excitante. Na banda *anti-Stokes* estão as frequências que contradizem esta lei, apesar do espalhamento Raman ser fisicamente diferente da fluorescência

Figura 10 – Intensidade do espalhamento Raman *Stokes*, *anti-Stokes* e espalhamento *Rayleigh*.



Fonte: (SALA, 2011)

A espectroscopia Raman é uma técnica essencial para o estudo dos carbonatos fosfatos por ser muito sensível ao ambiente molecular das ligações de oxigênio no interior dos grupos que o formam. A sensibilidade desta técnica para medir a alteração das distâncias de equilíbrio com a variação do metal de transição, da pressão hidrostática e da temperatura é central para o desenvolvimento deste trabalho.

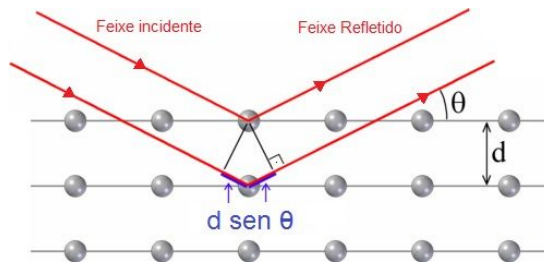
3.2.2 Difração de Raios-X

Compostos metálicos e outros sólidos manufaturados ou encontrados na natureza são (em sua maioria) estruturados em um arranjo periódico cristalino. Este formato influencia suas características macroscópicas e é determinante nas suas propriedades físico-químicas, tais como condutividade térmica e elétrica, dureza, reatividade, etc.

No início do século passado foi desenvolvida uma técnica de análise que utiliza energia eletromagnética na faixa dos raios-X para identificar a estrutura dos planos da rede cristalina dos materiais. Essa técnica consiste em irradiar um material com raios-X produzidos pela desaceleração de feixes de elétrons em uma ampola e analisar os picos de Bragg do seu difratograma. Estes picos são produzidos pela interferência construtiva das ondas refletidas

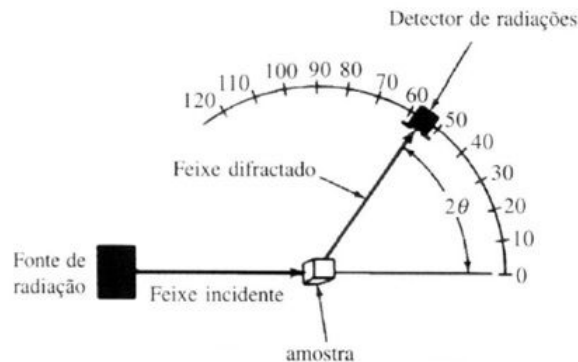
pelos diversos planos paralelos da rede cristalina da amostra, apresentando máximos quando a condição de Bragg, dada por $n\lambda = 2d\sin\theta$, é satisfeita. Nesta equação, θ é o ângulo entre o raio incidente e o plano de reflexão, d é a distância entre os planos, λ é o comprimento de onda do feixe monocromático de raios-X e n é um número inteiro.

Figura 11 – Reflexão de raios-x pelos planos de uma rede cristalina.



Fonte: Adaptado de (LAST, 2019)

Figura 12 – Esquema do detector de radiação de um equipamento de difração de raios-x na configuração 2θ .



Fonte: Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2012)

Portanto, a partir da análise da intensidade e distribuição dos picos de Bragg, é possível produzir um difratograma que contém as informações que definem a estrutura cristalina do material. O refinamento desses dados fornece informações detalhadas sobre as distâncias atômicas e volume da célula unitária, dentre outras.

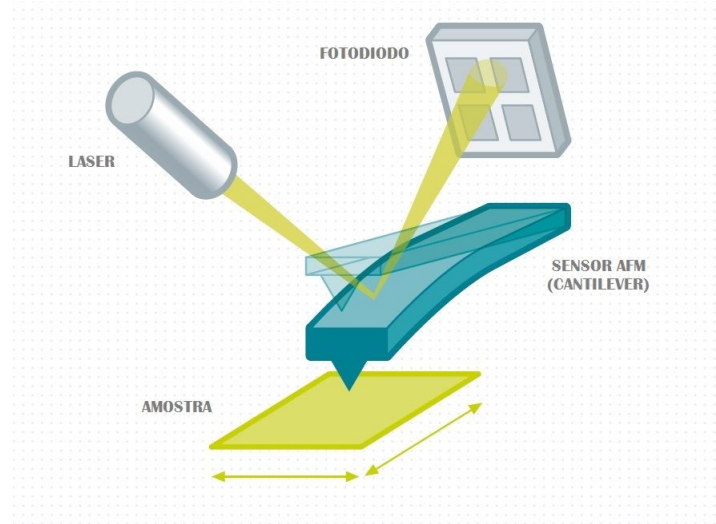
3.2.3 Microscopia de Força Atômica

A partir de uma técnica desenvolvida por Binning et al. em meados da década de 80 (BINNIG *et al.*, 1987), a microscopia de força atômica consiste em uma varredura de superfície

de materiais por meio da quantificação do deslocamento da extremidade de uma sonda via repulsão eletrostática entre os átomos de sua ponta e do material estudado, como mostrado na Figura 13.

A precisão e a resolução destes equipamentos pode chegar à escala atômica e, entre as informações mais comuns extraídas por esta técnica encontram-se a topografia, rugosidade, compressibilidade, adesão, energia de dissipação ou até as propriedades magnéticas de uma amostra, quando a ponta é feita de um material magnético (JALILI; LAXMINARAYANA, 2004).

Figura 13 – Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica.



Fonte: Adaptada de folheto de divulgação Witec, 2021 (GMBH, 2021)

Neste trabalho, as espessuras das amostras de nanografites foram determinadas com aproximadamente 3% de precisão utilizando um microscópio de força atômica (Asylum Research setup) operando no modo de contato intermitente, diretamente nos *flakes* depositados na superfície de pequenas placas de polidimetilsiloxano (PDMS).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

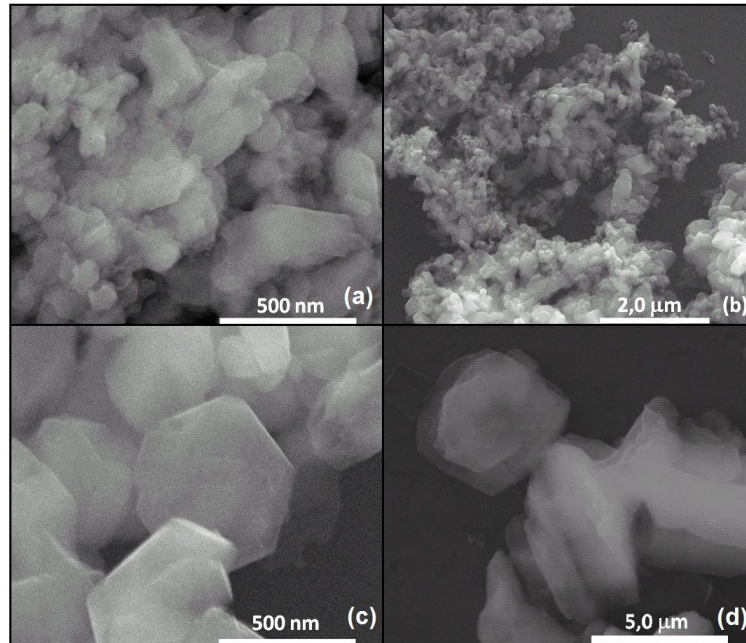
4.1 Descrição das amostras

CARBONATOS FOSFATOS

As amostras dos carbonatos fosfatos foram preparadas no grupo do Professor Luciano Montoro do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais utilizando um método de síntese hidrotérmica em microondas a 210 °C, com 30 minutos de processamento, a partir de uma mistura estequiométrica de Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 e de acetatos metálicos. Para o material ferroso foi utilizado o FeCl_2 como precursor (COSTA *et al.*, 2020). O metal de transição utilizado em cada composição estudada foi o manganês, ferro, cobalto e níquel, resultando na produção dos seguintes carbonatos fosfatos isoestruturados: $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$, $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ e $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$.

As imagens de microscopia eletrônica das amostras (COSTA *et al.*, 2020) demonstram que a morfologia dos materiais varia. E dependendo do metal de transição, vai desde a formação de pequenas placas a aglomerados locais cujo tamanho típico de partícula está em torno de 500 nm para as amostras com manganês, ferro e cobalto e com formação de cristais em torno de 4 μm para a amostra contendo níquel (Figura 14).

Figura 14 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura cedidas pelo Departamento de Química da UFMG: (a) $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, (b) $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$, (c) $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ e (d) $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$.



NANOGRAFITES

Para a obtenção das amostras de nanografite, exfoliações mecânicas foram realizadas em grafite pirolítica altamente orientada - HOPG (Naturgraphit GmbH) usando filmes finos de PDMS (polidimetilsiloxano) (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Após uma sequência de movimentos de clivagem buscando reduzir a espessura das amostras, as pequenas placas de grafite resultantes são depositadas sobre uma lâmina de PDMS para inspeção, seleção e transferência para o substrato desejado. Após seleção, por contraste óptico sob o microscópio, de diversos *flakes* apropriados para o estudo, com espessura entre 9 e 110 camadas de grafeno, as medidas de AFM foram realizadas, resultando nas imagens da Figura 15 com as respectivas espessuras meios transmissores de pressão utilizados nos experimentos, conforme Tabela 1.

Figura 15 – Imagens de microscopia de força atômica das amostras de nanografite sobre PDMS.

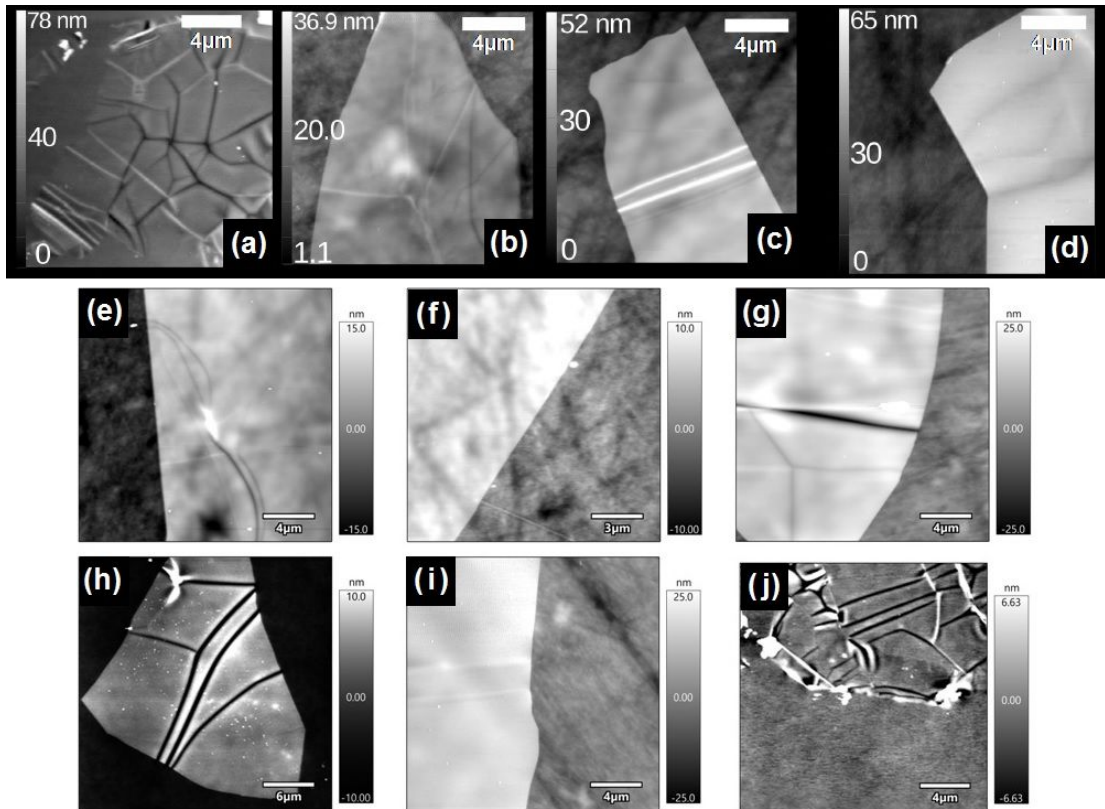


Tabela 1 – Espessura das amostras de nanografites e meio transmissor de pressão utilizado nos experimentos.

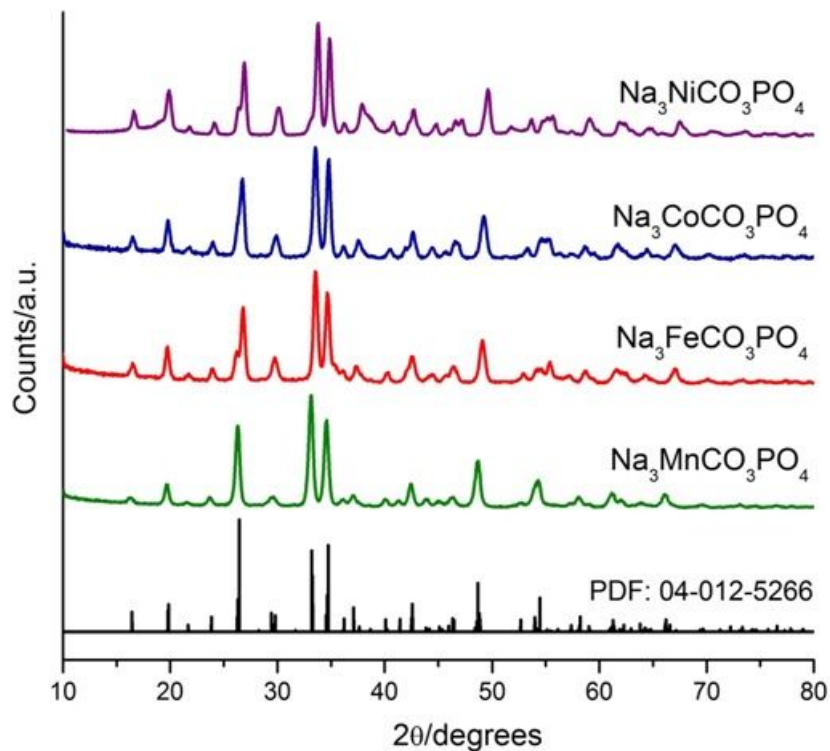
Amostra	Espessura (nm)	Número de camadas de grafeno	Meio transmissor
(a)	$3 \pm 0,1$	9	Metanol
(b)	$9,8 \pm 0,7$	29	Metanol
(c)	21 ± 1	61	Metanol
(d)	37 ± 2	110	Metanol
(e)	17 ± 1	51	4:1 Metanol:Etanol
(f)	$7 \pm 0,5$	21	Etanol
(g)	16 ± 3	48	Metanol (sobre diamante)
(h)	11 ± 1	33	Água
(i)	$15,3 \pm 1$	46	Óleo mineral (nujol)
(j)	$9 \pm 0,7$	27	Nitrogênio

4.1.1 Difração de raios-X

As medidas de difração de raios-X das amostras de carbonatos fosfatos estudadas neste trabalho foram obtidas em um difratômetro modelo SHIMADZU XRD-7000 usando

radiação $Cu - K\alpha$ com 2θ entre 10 e 80° realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Os resultados (Figura 16) são comparados com a referência ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF (Powder Diffraction File): 04-012-5266, do mineral sidorenkita e apresentam simetria P21/m para todas as amostras. Verificamos que os componentes estruturais dos carbonatos fosfatos apresentados neste trabalho, bem como a inserção do metal de transição no interior do octaedro $[MO_6]^{2+}$, foram obtidos com sucesso na síntese dos materiais.

Figura 16 – Difratomogramas das amostras dos carbonatos fosfatos comparadas com a referência PDF: 04-012-5266.



Fonte: (COSTA *et al.*, 2020)

4.2 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman deste trabalho, em um primeiro momento, foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, em um espectrômetro Raman modelo LabRAM Jobin-Yvon da marca Horiba¹, equipado com dispositivo detector de carga acoplada resfriado com nitrogênio líquido.

¹ Equipamento da Figura 17 similar com CCD e resfriamento acoplados

Neste instrumento foi utilizado para excitação das amostras um *LASER* com comprimento de onda de 633 nm (1,96 eV) de Hélio-Neônio da marca Melles Griot. Na pressão ambiente, para focalização dos feixes na amostra, foi utilizada uma lente 100x com abertura numérica de 0,90 da marca Olympus. Os espectros em condições de elevadas pressões foram obtidos utilizando uma lente Nikon 20x com abertura numérica de 0,35. A grade de difração utilizada possui densidade de 1800 *linhas/mm*. O software utilizado para controlar o equipamento e registrar os espectros adquiridos foi o *LabSpec 5*.

Figura 17 – Espectrômetro LabRAM HR Evolution HORIBA com Dewar acoplado.



Fonte: Folheto de divulgação LabRAM HR Evolution (HORIBA, 2019)

A potência utilizada na excitação dos espectros das amostras foi ajustada com a finalidade de produzir um espectro bem definido sem danificar ou alterá-las quimicamente, e está descrita na Tabela 2. A densidade de potência do *LASER* foi de aproximadamente 8×10^4 W/cm², para as medidas a pressão ambiente. Já nas medidas com o uso da célula de bigorna de diamante a potência de saída do laser foi de 10mW e, devido à redução de intensidade de potência incidente no interior da célula, as amostras mantiveram sua integridade preservada no decorrer das medidas.

Para atingir uma relação sinal ruído satisfatória nos espectros, mantendo a confiabilidade e um controle de homogeneidade, diferentes pontos da amostra foram medidos com tempo de integração e número de acumulações descritos na Tabela 2.

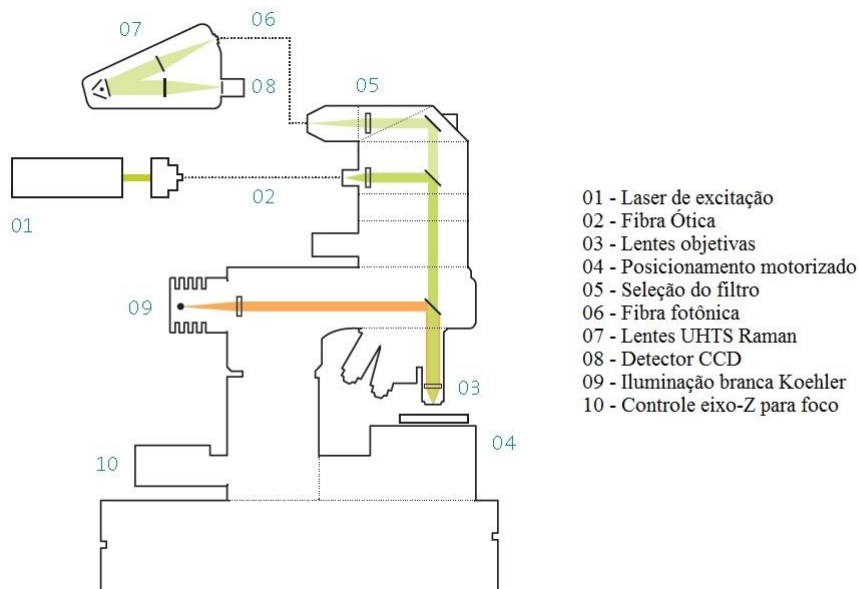
Tabela 2 – Potência utilizada, número de acumulações e tempo de integração utilizados nas medidas de espectroscopia Raman.

Pressão	Acumulações	$t_{\text{integração}}(s)$	$P_{\text{laser}}(\mu W)$	Densidade* ($\mu W/\mu m^2$)
Ambiente	10	30	450	778
Até 6,0 GPa	3	120	2000**	-
Até 20 GPa	3	90	2000**	-

*Densidade de potência do LASER: potência do laser dividido pela área do spot de incidência. **Potência do laser medida no exterior da célula de bigorna de diamante.

Para as medidas até 20 GPa foi utilizado um espectrômetro Alpha300 da Witec (Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH), com dispositivo detector de carga acoplada (CCD) resfriado termoeletricamente (efeito Peltier) conforme Figura 18. Foi usado um feixe laser de 532 nm de comprimento de onda (2,33 eV) de Nd:YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet) com frequência dobrada da marca Witec. A lente para focalização foi a de 20x com abertura numérica de 0,35 da marca Nikon. A grade utilizada possui densidade de 1800 linhas/mm e a potência na amostra está descrita na Tabela 2.

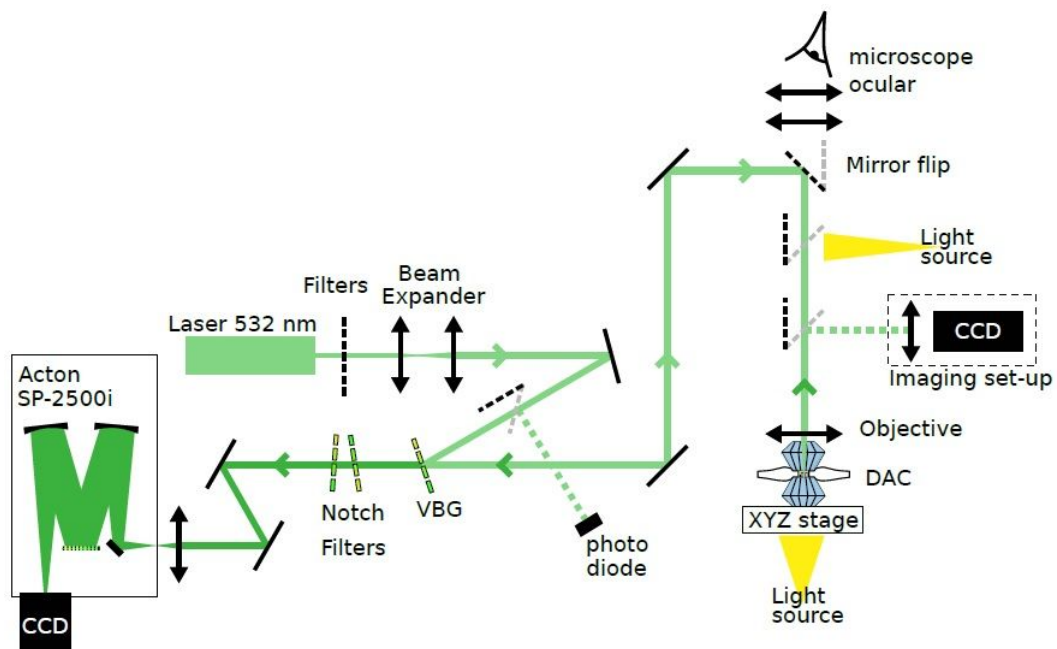
Figura 18 – Diagrama esquemático do espectrômetro Alpha300 Witec (Folheto de divulgação).



Para a avaliação visual e controle da pressão nos experimentos com os nanografites, foi utilizado um espectrômetro Acton SP-2500i da Princeton Instruments com grade de difração com densidade de 1800 linhas/mm. Um microscópio que possibilita visualização de imagem por transmissão e reflexão faz parte da montagem, bem como uma câmera Thorlabs DCC1645C

CMOS acoplada para gravação das imagens. A montagem detalhada do equipamento, presente na Université Claude Bernard em Lyon, está descrita na Figura 19. Todas as medidas realizadas neste equipamento foram feitas em conjunto com a equipe SOPRANO do Institute Lumière Matière da UCBL, em especial com os pesquisadores Alexis Forestier e Riccardo Galafasi, durante Doutorado Sanduíche de um ano realizado junto a esta instituição. O feixe do LASER utilizado possuía 532 nm de comprimento de onda e a lente utilizada foi de 50x com 0,42 de abertura numérica da Mitutoyo Japan. Em alguns experimentos uma lente 100x também da Mitutoyo com 0,7 de abertura numérica foi usada.

Figura 19 – Diagrama de montagem do espectrômetro Acton SP-2500i.



Fonte: (FORESTIER, 2020)

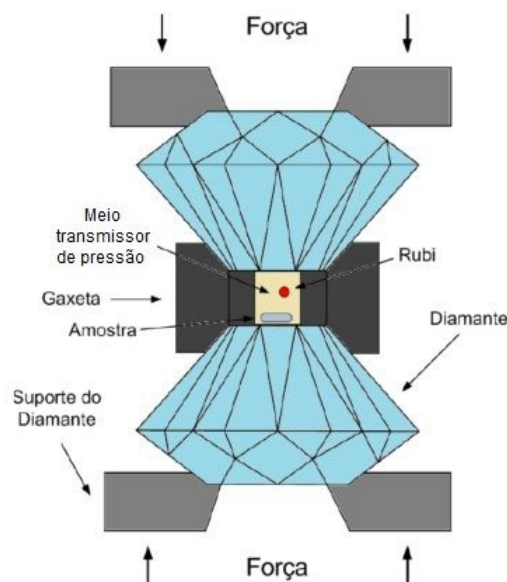
Os espectros foram coletados em vários pontos e os espectro médios foram levados ao programa Fityk (Marcin Wojdyr) (WOJDYR, 2010), para tratamento dos dados baseado no algoritmo original de deconvolução não linear conhecido pelo método de Levenberg-Marquard. Os ajustes dos espectros foram feitos assumindo uma linha de base linear para o espectro e todas as curvas da deconvolução têm uma forma de distribuição Lorentziana.

4.3 A célula de bigornas de diamante e os meios transmissores de pressão

Neste trabalho, estudamos o espectro dos carbonatos fosfatos submetidos a condições variadas de pressão e temperatura e os nanografites em altas pressões. A aplicação de pressão hidrostática nestas amostras foi realizada utilizando-se de uma célula de bigorna de diamante (DAC), com a capacidade de aplicar uma pressão hidrostática de até 20 GPa. Essa variação de pressão tem a finalidade de estudarmos as propriedades estruturais dos carbonatos fosfatos e mecânicas dos nanografites.

A DAC demonstrou ser um excelente dispositivo para submeter amostras de materiais a altas pressões pois, além de possibilitar ajustes precisos de intensidade, o diamante que a compõe é um material que necessita de uma pressão extremamente alta para romper sua estrutura e é transparente em uma faixa de frequência do espectro bastante extensa, que vai desde o infravermelho até os raios-X. Abaixo, mostramos uma figura com o diagrama esquemático de uma seção transversal de uma célula de bigorna de diamante.

Figura 20 – Diagrama esquemático mostrando a seção longitudinal de uma célula de bigorna de diamante (DAC).



Fonte: (VASCONCELOS, 2017)

Ao aplicar pressão em um material, modificamos as distâncias interatômicas e, conseqüentemente, as forças envolvidas nas ligações, por conta das distorções causadas em suas nuvens eletrônicas. Como será visto nos espectros Raman do material, além do deslocamento das

frequências de vibração para regiões de valores mais elevados, percebemos um efeito de aumento significativo da largura de linha para a maior parte dos picos do espectro. Este alargamento é causado intrinsecamente pela leve distorção na uniformidade hidrostática, provocando uma variação axial da distribuição da intensidade da pressão, ou extrinsecamente pelo decaimento dos fônons em múltiplos fônons de frequência próxima, aumentando a densidade dessas quase-partículas no entorno de um modo normal de vibração (LUCAZEAU, 2003).

Nas medidas Raman descritas e para a verificação das propriedades dos nanografites em altas pressões foram utilizadas diversas células de bigorna de diamante. Para o controle da pressão na amostra, todas as células possuíam uma membrana, que é inflada com o gás argônio por meio de um equipamento externo controlador de fluxo. Este método permite uma grande estabilidade e precisão na escolha dos parâmetros desejados para as medidas, além de permitir que o sistema entre em equilíbrio antes da medida ser realizada (método estático) (BHARDWAJ; SINGH, 2012).

Figura 21 – Controlador de pressão.



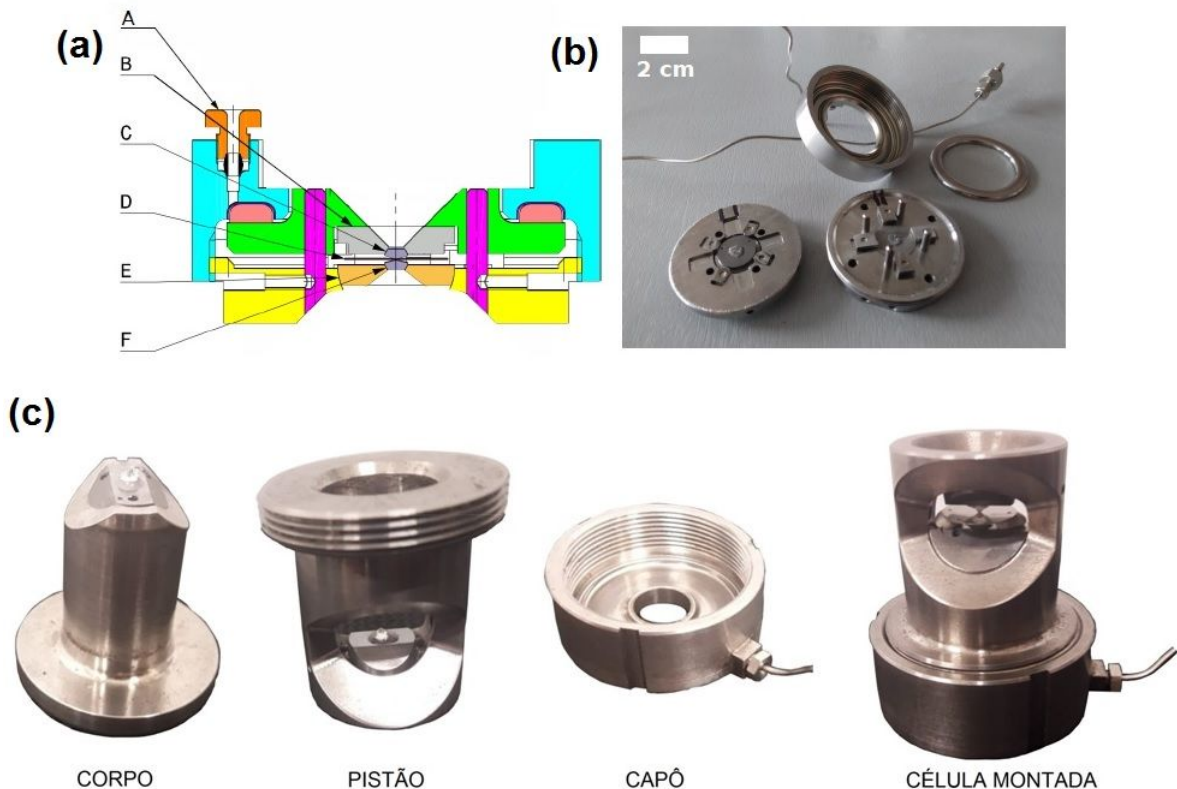
Fonte: Arquivo pessoal.

Como esquematizado na imagem 20, a amostra é posicionada entre dois diamantes, que possuem em sua extremidade um corte transversal (*culets*) para que haja uma superfície plana de 300 a 600 μm no centro. Ao lado da amostra, é inserido um cristal de rubi ($\text{AlO}_3:\text{Cr}^{3+}$) para que a pressão na região da análise seja controlada com precisão.

O rubi possui, em sua estrutura, íons de Cr^{3+} que emitem luminescência quando estimulados pela radiação do *LASER*. A energia das linhas de emissão do rubi possui variação linear em relação à pressão hidrostática a que estão submetidos até valores de aproximadamente 100 *GPa*. Para valores de pressão próximos a 100 *GPa*, experimentos prévios preveem uma correção de menos de 3% (JAYARAMAN, 1983). Neste intervalo, o comprimento de onda desta linha de luminescência varia à taxa de $7,535 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, possibilitando um registro preciso da pressão da amostra.

Para podermos nos certificar que a pressão no interior da célula está no regime hidrostático (em todas as direções) e não preferencial na linha do eixo entre os dois diamantes, utilizamos um meio transmissor de pressão (PTM), como descrito anteriormente, e uma gaxeta. A gaxeta é feita de aço com espessura entre 10 e 100 μm e possui um orifício de 120 a 200 μm de diâmetro no centro, dependendo da DAC utilizada. Ela é posicionada entre os dois diamantes (Figura 20) e permite que o compartimento da amostra seja preenchido com o PTM.

Figura 22 – (a) Diagrama esquemático da Célula de Pressão (DAC) com as seguintes partes: A. Saída do capilar da membrana, B. e E. Suportes dos diamantes, C. e F. Bigornas do diamante e D. Gaxeta. (b) Pistão, capô e corpo da célula "Proxima 1" usada no Acton SP-2500i e (c) DAC usada no Witec e LabRAM.



Fonte: (VASCONCELOS, 2017) e (FORESTIER, 2020)

A partir das medidas em condições de altas pressões, os espectros com boa resolução e definição permitiram identificar diversos modos de vibração das ligações moleculares, possibilitando uma análise minuciosa da evolução da estrutura de fônons dos carbonatos fosfatos. Do mesmo modo, conseguimos fazer uma boa avaliação instrumental das propriedades mecânicas dos nanografites, controlando com precisão a pressão dentro da microcâmara entre as bigornas de diamante e registrando suas imagens.

5 CARBONATOS FOSFATOS

5.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados para os carbonatos fosfatos $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Inicialmente, descreveremos a simetria, dimensões e os modos de rede calculados. Na próxima seção, faremos uma revisão das propriedades estruturais desses materiais em condições de pressão e temperatura ambientes, bem como uma análise de trabalhos prévios com aplicação de altas pressões. Os resultados com pressões até 6 GPa, incluindo as regiões dos modos de rede são então apresentados, seguido pelos resultados com aplicação de pressão até 20 GPa. Desta forma podemos estimar os valores de $\delta\omega/\delta P$, que são importantes para cálculos de parâmetros de estrutura.

Em seguida serão apresentados os resultados dos cálculos computacionais realizados para obtenção dos módulos volumétricos (K_0) e os valores de anisotropia de compressão. Do mesmo modo, por meio dos dados de experimentos com espalhamento Raman deste material em diferentes temperaturas, conseguimos determinar os valores de $\delta\omega/\delta T$. Por fim, com a realização de difração de raios-x no material, extraímos os coeficientes de expansão térmica (α) e os valores de anisotropia para os eixos a , b e c do cristal.

De posse de todos esses dados, ao final do capítulo, calculamos os parâmetros de Grüneisen isotérmicos, isobáricos e isovolumétricos, bem como o parâmetro η , descrevendo características da estrutura cristalina desses materiais.

5.2 Modos de Vibração dos Carbonatos Fosfatos

Os carbonatos fosfatos com estrutura sidorenkita investigados neste trabalho possuem simetria monoclinica C_{2h}^2 (P21/m), com célula unitária de dimensões $a = 8,997 \text{ \AA}$, $b = 6,741 \text{ \AA}$, $c = 5,163 \text{ \AA}$ e $\beta = 90,16^\circ$ (valores para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$) e $Z=2$, totalizando 26 átomos (AMCSD, 2019) e 78 modos de vibração, conforme descrição na Tabela 3.

Os sítios de ocupação desses átomos são classificados como 4f (simetria C_1 e 12 modos de vibração em sua representação irredutível) e 2e (simetria C_5 e 6 modos de vibração). Atingimos, portanto, os 78 modos de vibração do cristal, dos quais 3 são modos translacionais (acústicos) nas direções x , y e z e os outros 75 são modos vibracionais. São 39 modos ativos no espalhamento Raman e 36 no infravermelho. É comum dividir esses fônons em dois tipos de

Tabela 3 – Contribuição de cada átomo para a distribuição dos modos vibracionais em termos das representações irreduzíveis do grupo C_{2h} .

	x	y	z	B_{iso}	Sít.	Sim	Repres. Irreduzível	tot
Na_1	0,7409	0,9978	0,7513	1,44	4f	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$	12
Na_2	0,0822	0,2500	0,7615	1,88	2e	C_S	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	6
Mn	0,3624	0,7500	0,7799	1,00	2e	C_S	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	6
P	0,4125	0,2500	0,7011	0,55	2e	C_S	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	6
C	0,0605	0,7500	0,7345	0,76	2e	C_S	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	6
O_1	0,1233	0,7500	0,9616	1,37	2e	C_S	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	6
O_2	0,1430	0,7500	0,5317	1,30	2e	C_S	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	6
O_3	0,9195	0,7500	0,7157	1,48	2e	C_S	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	6
O_4	0,3210	0,4345	0,7817	1,23	4f	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$	12
O_5	0,5684	0,2500	0,8260	1,05	2e	C_S	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	6
O_6	0,5694	0,7500	0,5965	1,07	2e	C_S	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	6
MODOS TOTAIS							$24A_g + 15A_u + 15B_g + 24B_u$	78
MODOS ACÚSTICOS							$A_u + 2B_u$	3
MODOS RAMAN							$24A_g + 15B_g$	39
MODOS IR							$15A_u + 24B_u$	39

Fonte: (AMARAL, 2017; Universidad del Pais Vasco, 2019; ROUSSEAU *et al.*, 1981; AMCSD, 2019)

vibrações: internas, representando os modos de vibração no interior dos grupos poliatômicos $[MO_6]^{2+}$, $[PO_4]^{3-}$ e $[CO_3]^{2-}$; e externas, que representam pseudo-rotações (librações) das unidades poliatômicas e translações dos centros de massa dos íons do metal de transição, do sódio e dos grupos fosfato e carbonato como um todo (Tabela 4).

$$\Gamma_{total} = 24A_g + 15A_u + 15B_g + 24B_u$$

$$\Gamma_{acústico} = A_u + 2B_u$$

$$\Gamma_{externos} = 14A_g + 12A_u + 13B_g + 12B_u$$

$$\Gamma_{Raman} = 24A_g + 15B_g$$

$$\Gamma_{IR} = 14A_u + 22B_u$$

Tabela 4 – Análise do grupo fator para a simetria C_{2h}^2 . $n(N)$ = número de modos vibracionais; $n(T)$ = número de modos acústicos; $n(T')$ = número de modos translacionais; $n(L)$ = número de modos libracionais; $n(i)$ = número de modos internos.

Íon	Sítio	Simetria	Modos translacionais	Modos Libracionais
$Na^{(1)}$	4f	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$	0
$Na^{(2)}$	2e	C_S	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	0
$[MnO_6]^{2+}$	2e	C_S	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	$A_g + 2A_u + 2B_g + B_u$
$[PO_4]^{3-}$	2e	C_S	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	$A_g + 2A_u + 2B_g + B_u$
$[CO_3]^{2-}$	2e	C_S	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	$A_g + 2A_u + 2B_g + B_u$

C_{2h}^2	$n(N)$	$n(T)$	$n(T')$	$n(L)$	$n(i)$	Atividade	
						IR	Raman
A_g	24	0	11	3	10		xx, yy, zz, xy
A_u	15	1	6	6	2	z	
B_g	15	0	7	6	2		xz, yz
B_u	24	2	9	3	10	x, y	

Fonte: (AMARAL, 2017; Universidad del Pais Vasco, 2019; ROUSSEAU *et al.*, 1981; AMCSD, 2019)

5.3 Resultados prévios com os carbonatos fosfatos

Trabalhos anteriores realizados nos carbonatos fosfatos $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ (M=Mn, Fe, Co, Ni) por meio de experimentos de espectroscopia Raman e de DRX à pressão ambiente iniciaram os trabalhos de caracterização desses materiais e ajudam a entender o comportamento de sua rede cristalina com a variação do metal de transição no interior do octaedro $[\text{MO}_6]^{2+}$. Esses resultados prévios também serão utilizados nos cálculos de parâmetros realizados no presente trabalho.

Figura 23 – Espectro Raman dos carbonatos fosfatos (AMARAL *et al.*, 2019).

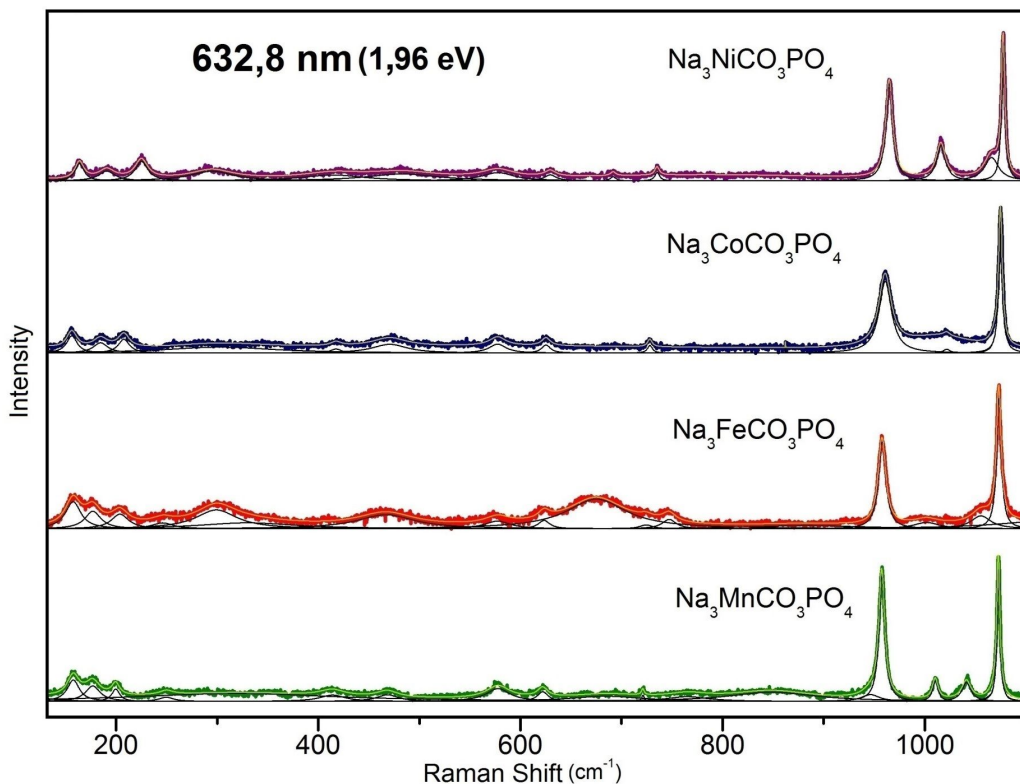
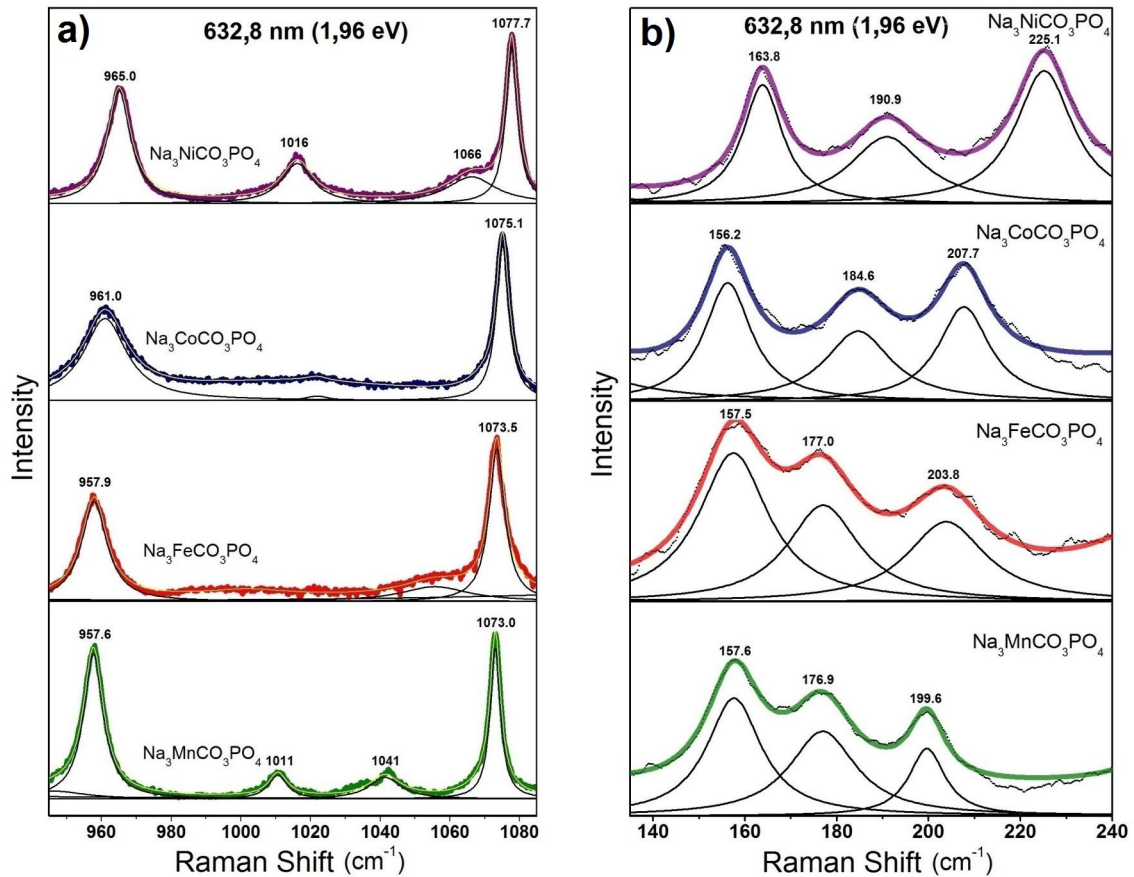


Figura 24 – Regiões de alta (a) e baixa (b) energia dos modos de vibração Raman dos carbonatos fosfatos (AMARAL *et al.*, 2019).



Inicialmente, na Figura 23 estão os espectros Raman em pressão ambiente das quatro amostras entre 140 e 1100 cm^{-1} (AMARAL *et al.*, 2019). Em todos eles percebemos que há uma região distinta entre 900 e 1100 cm^{-1} onde se encontram picos bastante definidos, representando modos internos dos grupos fosfato e carbonato, mais especificamente os estiramentos (*stretchings*) simétricos e assimétricos destes grupos poliatômicos (FROST *et al.*, 2015; AMARAL *et al.*, 2019).

Percebe-se pela Figura 24(a) que no composto $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, todos estes modos estão bem visíveis, com valores em 957,6, 1011, 1041 e 1073 cm^{-1} , referentes aos modos de vibração $\nu_1(P-O)$ simétrico, $\nu_3(P-O)$ assimétrico (grupo $[\text{PO}_4]^{3-}$), e dois modos não degenerados $\nu_1(C-O)$ simétricos do grupo $[\text{CO}_3]^{2-}$, respectivamente (FROST *et al.*, 2015; PYE; RUDOLPH, 2003). O mesmo ocorre no composto com o níquel, com os números de onda se elevando para 965, 1016, 1066 e 1077,7 cm^{-1} . Nas amostras contendo ferro e cobalto, apenas os modos relativos ao $\nu_1(P-O)$ simétrico e $\nu_3(C-O)$ assimétrico estão bem caracterizados,

com deslocamento Raman de 957,9 e 1073,5 cm^{-1} para o $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ e 961 e 1075,1 cm^{-1} para o $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$. Há, com isso, um nítido deslocamento para energias mais altas com a alteração do metal de transição do manganês para o níquel.

Entre 100 e 240 cm^{-1} (Figura 24(b)) encontram-se os picos referentes aos modos externos, relativos às vibrações (librações, translações) dos grupos da estrutura como um todo. Por este motivo, suas energias costumam ser menores do que a dos outros modos (*bending*, *stretching*), devido à massa reduzida do grupo ser bem maior do que a de átomos isolados. Nesta região encontramos três modos para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ e quatro para os outros materiais. Com exceção do modo próximo a 157 cm^{-1} , cuja origem não está muito clara, todos os outros modos desta região apresentam novamente uma tendência nítida de deslocamento para energias mais altas.

Na região entre 500 e 630 cm^{-1} encontram-se os modos de vibração com intensidades muito baixas (que se confundem com o *background* do espectro), relativos aos modos do tipo *bending* dos grupos fosfato e carbonato (FROST *et al.*, 2015; PYE; RUDOLPH, 2003; SCHEETZ; WHTRE, 1977).

Percebe-se no material $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ que há, na região central do espectro, picos largos por volta de 300, 400 e 675 cm^{-1} que não correspondem especificamente a um modo de vibração particular. Estes picos foram atribuídos a um efeito de desordem estrutural, provocada por uma pequena falta de estequiometria na síntese do material. Esses picos largos não foram observados em outras amostras. Medidas de espectroscopia Mössbauer e seus parâmetros hiperfinos estão mostrados na Figura 25 e os valores listados na Tabela 5. A análise do espectro Mössbauer indica que há 16% dos íons *Fe* no estado de oxidação Fe^{3+} , ou seja, que não formam a estrutura prevista com íons de Fe^{2+} inseridos no octaedro $[\text{FeO}_6]^{2+}$. A hipótese de desordem devido a falta de estequiometria revelada pela espectroscopia Raman não foi detectada na análise de difração de raios-X, evidenciando a alta sensibilidade das medidas de espalhamento Raman para este tipo de ambiente molecular.

Figura 25 – Espectro Mössbauer do ^{57}Fe da amostra $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ (COSTA *et al.*, 2020).

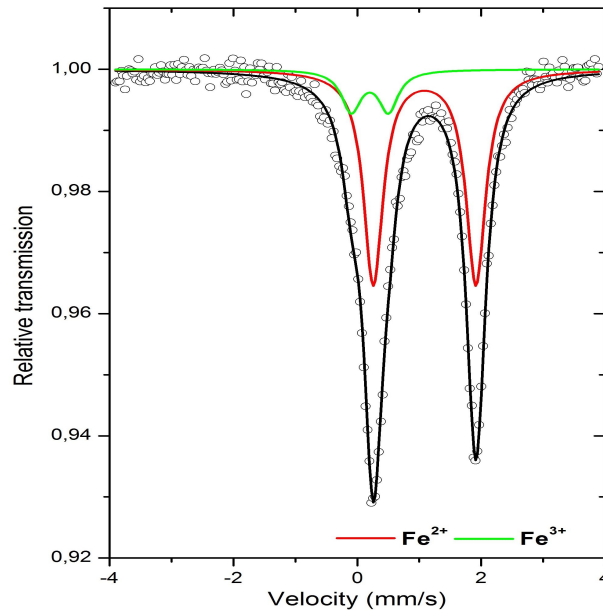
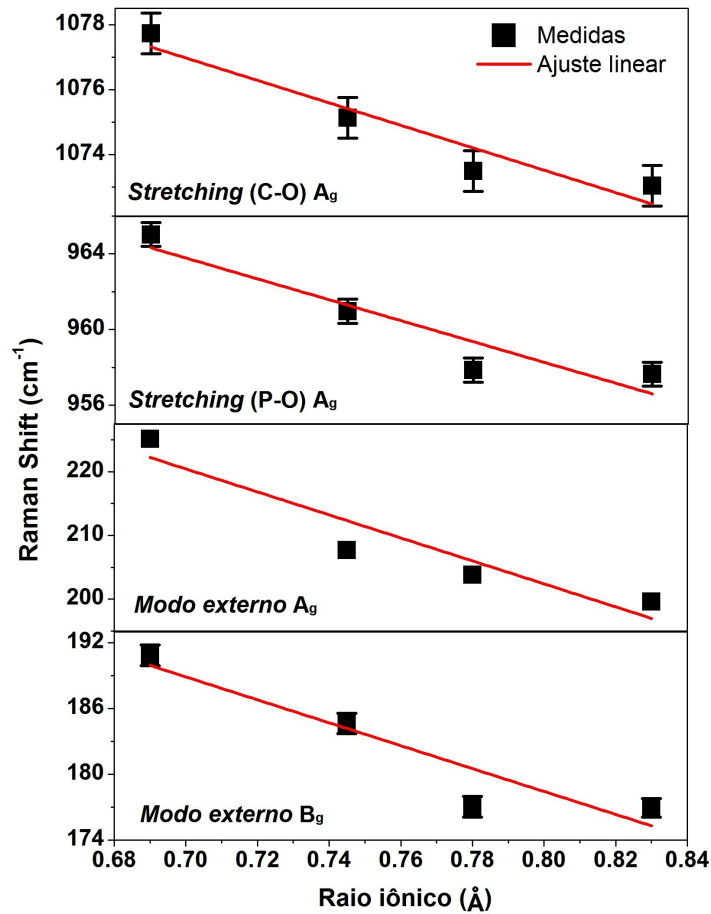


Tabela 5 – Parâmetros do espectro Mössbauer do ^{57}Fe (Figura 25 da amostra $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ (COSTA *et al.*, 2020).

Oxidação	δ (mm/s)	$D/2\xi q$ (mm/s)	Γ (mm/s)	Surface (%)
Fe^{2+}	1.29	1.64	0.38	84
Fe^{3+}	0.30	0.60	0.38	16

Como resultado de análise inicial da espectroscopia Raman à pressão ambiente, nota-se nestes carbonatos fosfatos um nítido deslocamento da frequência de alguns modos de vibração para valores de energia mais altos, indicando que se torna uma estrutura mais rígida à medida que os metais de transição são alterados na sequência $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$. Tal efeito demonstra que a alteração do raio iônico do metal de transição no octaedro $[\text{MO}_6]^{2+}$ reduz as distâncias de equilíbrio não somente no interior deste grupo mas também em toda a rede cristalina.

Figura 26 – Deslocamento Raman de modos selecionados como função do raio iônico do metal de transição para carbonatos fosfatos $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ ($M = \text{Mn, Fe, Co e Ni}$).



Fonte: (AMARAL *et al.*, 2019; SHANNON, 1976)

Tabela 6 – Evolução do deslocamento Raman dos picos por material.

Modos de vibração	Deslocamento Raman dos modos (cm^{-1}) por material			
	$\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$
<i>Modo externo B_g</i>	176,9	177,0	184,6	190,9
<i>Modo externo A_g</i>	199,6	203,8	207,7	225,1
<i>Stretching (P-O)</i>	957,6	957,9	961,0	965,0
<i>Stretching (C-O)</i>	1073,0	1073,5	1075,1	1077,7

Em outros trabalhos recentes que merecem destaque, amostras de carbonatos fosfatos do tipo $\text{Na}_3\text{MgCO}_3\text{PO}_4$ foram submetidas a experimentos com altas pressões usando DAC contendo gás neônio como meio transmissor de pressão (PTM) até 40,6 GPa (GAO *et al.*, 2015) e $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, com DAC contendo óleo mineral como PTM até 12,7 GPa (GAO *et al.*, 2018). Foram então analisados os espectros Raman na região dos modos *stretching* dos grupos $[\text{CO}_3]^{2-}$

e $[PO_4]^{3-}$, com picos característicos entre 950 e 1080 cm^{-1} à pressão ambiente. Os resultados usando espectroscopia Raman serão aqui brevemente comentados.

Figura 27 – Espectro Raman dos modos $[PO_4]^{3-}$ e $[CO_3]^{2-}$ do $Na_3MgCO_3PO_4$ (GAO *et al.*, 2015).

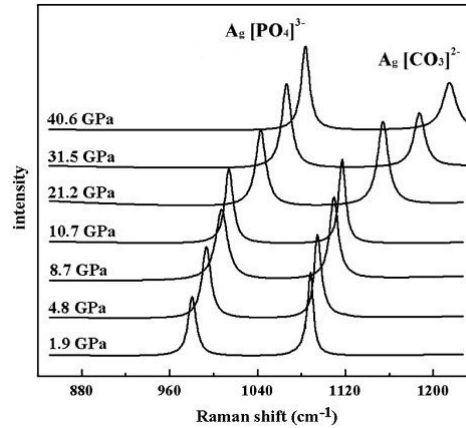
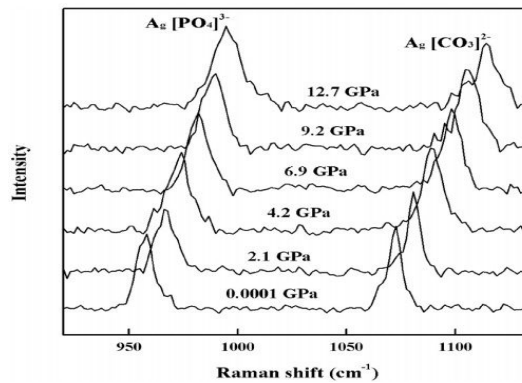


Figura 28 – Espectro Raman dos modos $[PO_4]^{3-}$ e $[CO_3]^{2-}$ do $Na_3MnCO_3PO_4$ (GAO *et al.*, 2018).



Inicialmente, pela análise do comportamento dos fônons mostrados nas Figuras 27 e 28, não foram visualizadas transições de fase nesse intervalo de pressão. Porém, como esperado, foi observado na maioria dos picos o seu alargamento, devido à anisotropia na compressibilidade do material (GAO *et al.*, 2018). Houve também o deslocamento desses picos para regiões de frequência mais altas devido à redução das distâncias de equilíbrio e, conseqüentemente ao "endurecimento" das ligações (LUCAZEAU, 2003). Um aspecto interessante a ressaltar é que apesar de Gao *et al.* 2018 ter realizado Raman em função da pressão no composto $Na_3FeCO_3PO_4$, eles não conseguiram obter bons resultados, devido a maior sensibilidade deste

material ao aquecimento provocado pelo feixe *LASER*, como também relatado em AMARAL, 2017.

A variação do metal no interior do octaedro $[MO_6]^{2+}$, em primeira análise, fez com que a taxa de deslocamento dos picos ($\delta\omega/\delta P$) diminuísse para os dois modos *stretching* dos grupos carbonatos e fosfatos, tornando, aparentemente, mais rígida as ligações da rede cristalina. Este fato corrobora com o efeito já citado de "endurecimento" da estrutura provocado pela variação do metal no interior do octaedro e sua redução do raio iônico (Tabela 7), causando naturalmente uma elevação no número de onda dos picos de deslocamento Raman, não só das ligações do octaedro onde o metal está inserido, como de toda a estrutura, com a redução das distâncias de equilíbrio entre os átomos.

Neste trabalho, submetemos à pressão as amostras Mn, Fe, Co e Ni e verificamos o efeito do incremento da pressão no espectro Raman. Desta forma, incluiremos três novos compostos para o estudo sob altas pressões e, comparando os resultados, poderemos entender as propriedades vibracionais e estruturais em função do raio iônico efetivo dos metais utilizados (SHANNON, 1976).

Tabela 7 – Raio iônico efetivo na oxidação M^{2+} e coordenação octaédrica (SHANNON, 1976).

Material	Raio iônico efetivo
$Na_3MnCO_3PO_4$	0,83 Å
$Na_3FeCO_3PO_4$	0,78 Å
$Na_3CoCO_3PO_4$	0,745 Å
$Na_3MgCO_3PO_4$	0,72 Å
$Na_3NiCO_3PO_4$	0,69 Å

5.4 Resultados em condições de altas pressões

Realizamos nesta etapa, as medidas em condições de altas pressões nas amostras já descritas. Para manter a integridade das amostras e da célula de bigorna de diamante, efetuamos medidas a pressões distintas, até aproximadamente 6 GPa para um primeiro experimento e 20 GPa para um segundo, utilizando o óleo mineral (nujol) como meio transmissor de pressão, pois os meios alcoólicos como o metanol, etanol e sua mistura, mostraram ser solventes para os carbonatos fosfatos, dificultando suas medidas.

O óleo mineral é um meio bastante utilizado em experimentos com pressão hidrostática, devido ao seu fácil carregamento e baixa volatilidade e reatividade. Sua viscosidade,

no entanto, aumenta rapidamente com o incremento da pressão. Uma boa hidrostaticidade é relatada até aproximadamente 5 a 7 GPa. Após estes valores, possui um desvio médio de aproximadamente 5% (até 20 GPa) (OTTO *et al.*, 1998).

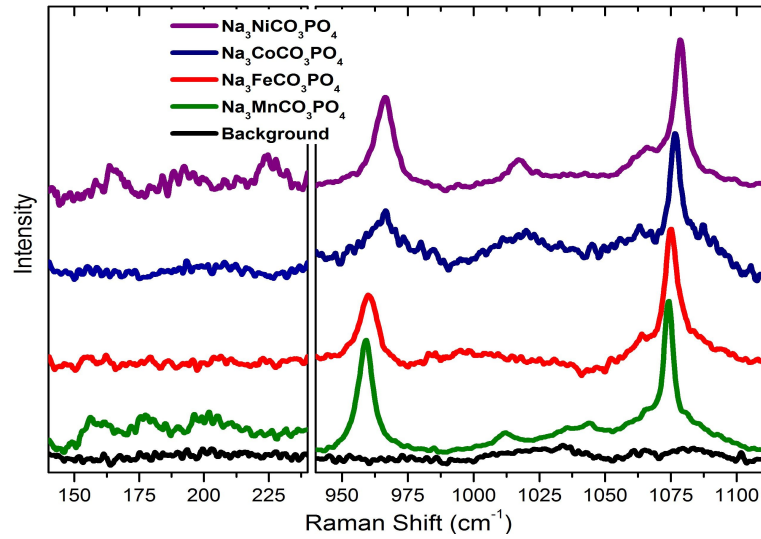
Percebemos em uma primeira análise que as medidas no interior da célula à pressão ambiente guardam compatibilidade com aquelas realizadas previamente nas amostras (AMARAL *et al.*, 2019), com os valores semelhantes considerando o erro das medidas. O centro dos picos principais têm seu valor muito próximo às medidas anteriores, mas há uma perda significativa na qualidade do sinal devido, entre outros fatores (ANGEL, 2000), à quantidade menor de amostra disponível e a dispersão parcial do sinal obtido no interior da DAC.

Tabela 8 – Valores das frequências dos modos em unidades de (cm^{-1}) no interior da célula de bigorna de diamante.

	<i>V</i> _{simétrico} C-O	<i>V</i> _{simétrico} P-O	Externo <i>A_g</i>	Externo <i>B_g</i>
Na₃MnCO₃PO₄	1073,1	957,9	n/d	n/d
Na₃FeCO₃PO₄	1073,4	958,1	n/d	n/d
Na₃CoCO₃PO₄	1074,9	962	n/d	n/d
Na₃NiCO₃PO₄	1077,8	965,1	225,1	191

Para uma melhor análise dos resultados, dividimos o espectro em duas regiões distintas. A região dos picos de maior intensidade (entre 940 cm^{-1} e 1120 cm^{-1}) e a região dos modos de rede (140 cm^{-1} e 240 cm^{-1}). Nesta última região utilizamos apenas os dados da amostra de $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ para análise, por ainda conterem qualidade aceitável para extração de informações.

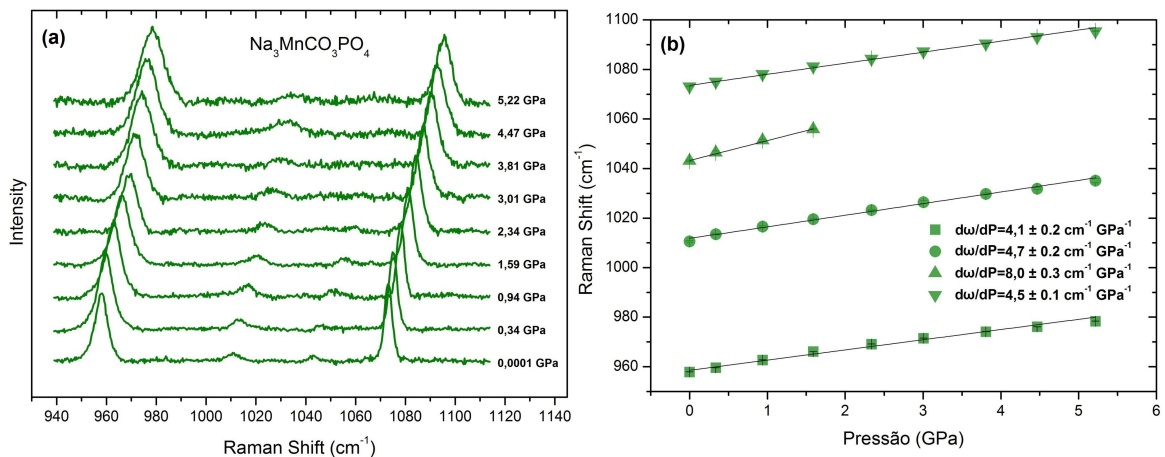
Figura 29 – Espectro dos carbonatos fosfatos no interior da DAC à pressão ambiente.



5.4.1 Medidas até 6 GPa com excitação de 1,96eV (632,8nm)

Na região entre 940 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} estão os modos de maior intensidade do material, como já foi visto no início deste capítulo. A intensidade do espalhamento Raman é suficiente alta no interior da célula de pressão e permite que todos os materiais trabalhados tenham suas propriedades e estruturas caracterizadas. Nas Figuras 30, 31, 32 e 33 estão dispostos os espectros de todas as pressões agrupadas por amostra, bem como o gráfico da evolução dos picos observados em função da pressão. As barras de erro verticais estão contidas no interior dos símbolos dos gráficos.

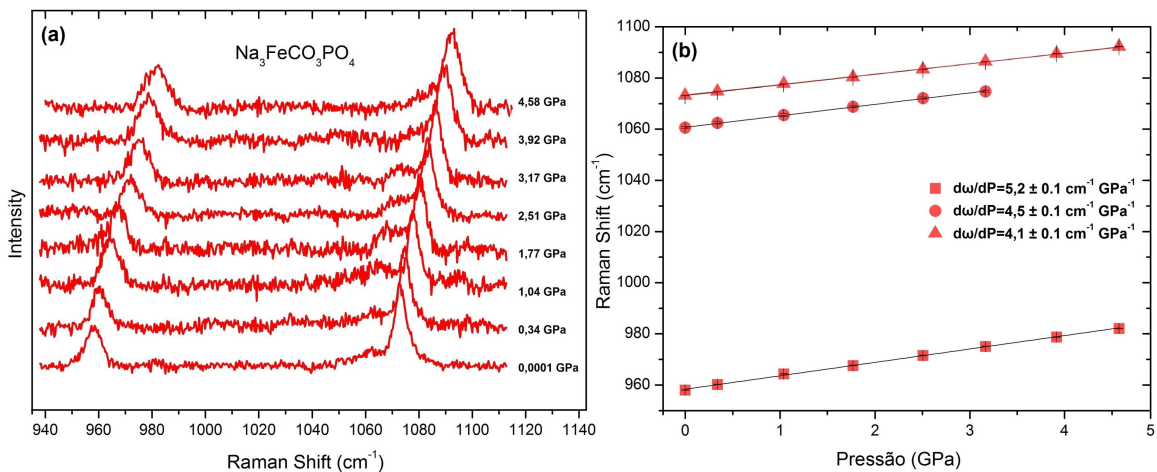
Figura 30 – Espectro Raman da amostra de $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ com pressão até 5,2 GPa.



Para a amostra $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, percebemos pelo espectro na Figura 30(a) uma evolução natural dos picos, atingindo frequências mais altas conforme a pressão aumenta. Temos picos nítidos próximos a 958 , 1011 , 1043 e 1073 cm^{-1} , referentes aos modos de vibração $\nu_1(P-O)$ simétrico, $\nu_3(P-O)$ assimétrico (grupo $[\text{PO}_4]^{3-}$) e dois modos não degenerados $\nu_1(C-O)$ simétrico do grupo $[\text{CO}_3]^{2-}$ (FROST *et al.*, 2015; PYE; RUDOLPH, 2003), como verificamos nos trabalhos à pressão ambiente. A perda de qualidade (relação sinal-ruído) progressiva é relatada na literatura (ANGEL, 2000), desta forma, o pico referente ao modo $\nu_1(C-O)$ simétrico se perde no ruído do *background* em torno de $2,3 \text{ GPa}$.

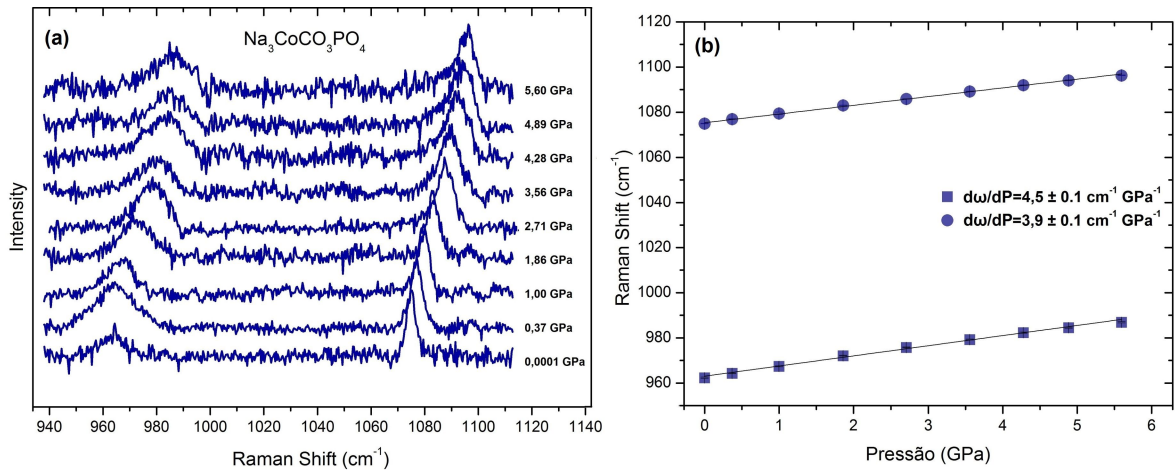
Pela análise deste intervalo de pressão e do espectro, este material não apresenta transições de fase aparentes, concordando com publicações anteriores (GAO *et al.*, 2015; GAO *et al.*, 2018). Na Figura 30(b) calculamos por meio de uma regressão linear que esta amostra possui no modo Raman do grupo $[\text{PO}_4]^{3-}$ um coeficiente de compressão linear $\delta\omega/\delta P=4,11 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ e $\delta\omega/\delta P=4,46 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ para o *stretching* simétrico do grupo $[\text{CO}_3]^{2-}$.

Figura 31 – Espectro Raman da amostra de $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ da pressão ambiente até $4,6 \text{ GPa}$.



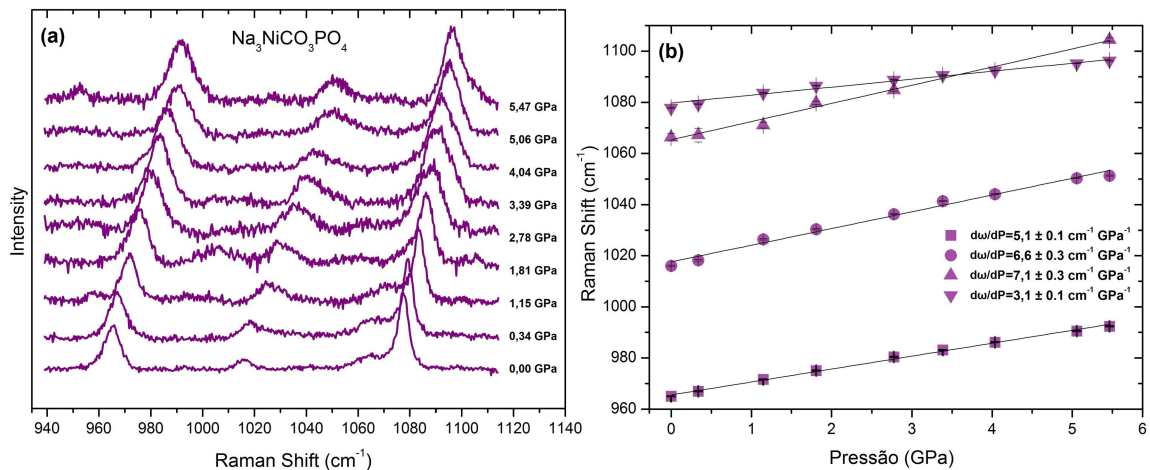
Do mesmo modo, no espectro da amostra de $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ (Figura 31(a)) verificamos a presença de três modos de vibração nítidos na pressão ambiente e o deslocamento dos picos com o incremento da pressão até $4,6 \text{ GPa}$. Novamente não foram encontrados indícios de transição de fase nesse intervalo de pressão e foi calculada na Figura 31(b), pela posição dos picos em cada medida de pressão, os valores de $\delta\omega/\delta P=5,23 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ para o coeficiente de compressão linear do grupo $[\text{PO}_4]^{3-}$ e $\delta\omega/\delta P=4,13 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ para o grupo $[\text{CO}_3]^{2-}$.

Figura 32 – Espectro Raman da amostra de $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ da pressão ambiente até 5,6 GPa.



No composto $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ observamos a pior relação sinal ruído no conjunto das amostras investigadas neste trabalho, como verificado na Figura 32(a). Não obstante, foram identificados em todos os índices de pressão os dois picos significativos do grupo $[\text{PO}_4]^{3-}$ e do grupo $[\text{CO}_3]^{2-}$ e calculados seus coeficientes de compressão linear em $\delta\omega/\delta P = 4,49 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ e $\delta\omega/\delta P = 3,86 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, respectivamente (Figura 32(b)). Mais uma vez, não há indicadores nítidos de transição de fase neste intervalo de pressão.

Figura 33 – Espectro Raman da amostra de $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ da pressão ambiente até 5,5 GPa.



Na amostra contendo $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ verificamos a presença dos mesmos quatro modos de vibração presentes na pressão ambiente do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ demonstrando uma boa resolução do sinal para este tipo de material (Figura 33(a)). Apesar da perda de qualidade do espectro medido em pressões mais elevadas, conseguimos acompanhar o valor do centro dos

picos até 5,5 GPa.

Detalhamos a presença de um ombro no pico próximo a 1066 cm^{-1} que atribuímos a um dos modos de *stretching* simétrico não degenerado do grupo $[CO_3]^{2-}$, como descrito em trabalhos anteriores (AMARAL *et al.*, 2019). Percebemos porém, que o seu coeficiente de compressão linear é mais alto que o outro modo não degenerado do mesmo grupo.

Com a análise da Figura 33(b), verificamos que o valor desse pico que é inicialmente um ombro do modo de maior intensidade, ultrapassa este último em 5,5 GPa. Podemos inferir portanto que o grupo $[CO_3]^{2-}$ é mais sensível às variações de pressão devido a menor estabilidade seu grupo funcional como descrito posteriormente. A anisotropia entre os eixos de compressão da estrutura produz, com isso, uma variação maior de $\delta\omega/\delta P$ entre seus modos de *stretching* não degenerados.

Na Figura 33(b), além do cruzamento interessante das curvas de regressão linear dos dois modos já citados no parágrafo anterior, calculamos os coeficientes de compressão em $\delta\omega/\delta P = 5,05\text{ cm}^{-1}\text{ GPa}^{-1}$ e $\delta\omega/\delta P = 3,11\text{ cm}^{-1}\text{ GPa}^{-1}$ para o *stretching* simétrico dos grupos $[PO_4]^{3-}$ e $[CO_3]^{2-}$, respectivamente.

Na Tabela 9 agrupamos os dados dos coeficientes de compressão avaliados até o limite de pressão de 6 GPa para efeitos de comparação.

Tabela 9 – Coeficientes de compressão para os grupos $[PO_4]^{3-}$ e $[CO_3]^{2-}$.

	$\delta\omega/\delta P(\text{cm}^{-1}\text{ GPa}^{-1})$ $\nu_1\text{ C-O}$	$\delta\omega/\delta P(\text{cm}^{-1}\text{ GPa}^{-1})$ $\nu_1\text{ P-O}$
$\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$	4,46	4,11
$\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$	4,13	5,23
$\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$	3,86	4,49
$\text{Na}_3\text{MgCO}_3\text{PO}_4^*$	3,58	3,98
$\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$	3,11	5,05

*Dados para o $\text{Na}_3\text{MgCO}_3\text{PO}_4$ extraídos de GAO, 2015, para o intervalo de pressão entre 0,2 e 6,1 GPa.

Em uma análise inicial, comparando o coeficiente de compressão ($\delta\omega/\delta P$) dos picos dos grupos carbonatos e fosfatos (Tabela 9), não encontramos para este último, até o momento, um padrão de evolução de seu coeficiente conforme modificamos o raio iônico. Percebemos no entanto, com exceção do material com manganês, que os $\delta\omega/\delta P$ do grupo $[PO_4]^{3-}$ são mais sensíveis ao incremento de pressão, devido ao coeficiente ser maior em relação ao do grupo $[CO_3]^{2-}$. Portanto, mesmo que o pico do $\nu_1(\text{C-O})$ se iguale ao valor do mesmo pico em uma amostra com outro metal, o centro do pico de *stretching* simétrico do grupo fosfato não será o

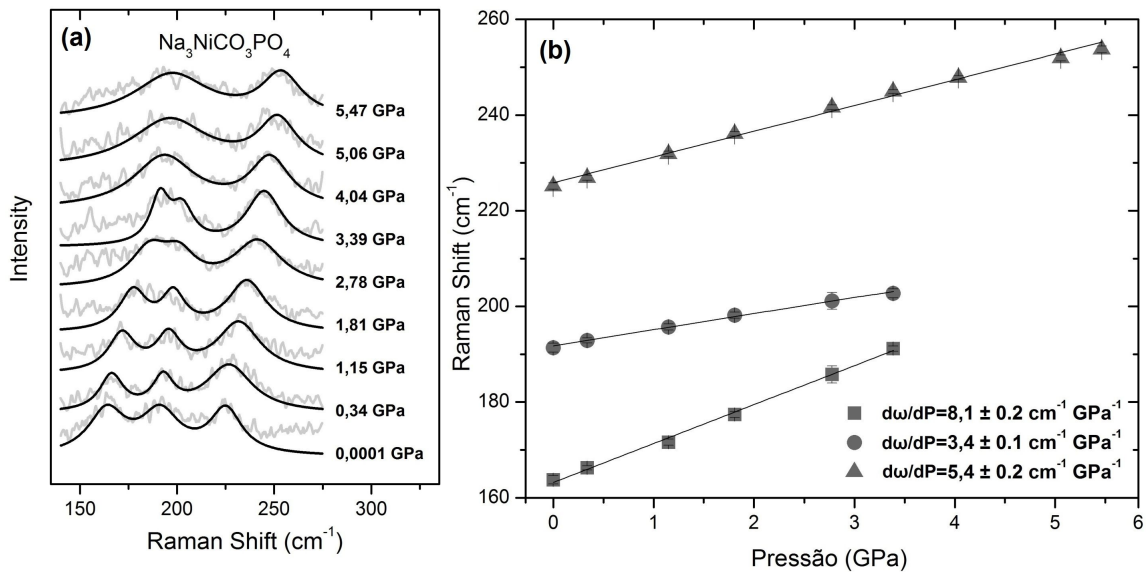
mesmo dessa outra amostra, ele irá apresentar um valor mais baixo. Este fato demonstra, como será melhor explorado nas próximas seções, que a alteração na rede cristalina com altas pressões não é idêntica àquela com a mudança do metal de transição, mesmo que as duas novas estruturas estejam efetivamente mais compactas que a original.

Tal conclusão é bastante coerente na verdade, pois quando aplicamos pressão em uma célula de bigorna de diamante, espera-se uma variação hidrostática na amostra e, quando alteramos o metal de transição, obtemos uma redução das distâncias de equilíbrio não homogênea na célula unitária, devido a uma alteração local do volume do octaedro $[MO_6]^{2+}$ (AMARAL, 2017).

REGIÃO DE MODOS DE REDE

Na região entre 140 cm^{-1} e 240 cm^{-1} , encontram-se os modos externos ou modos de rede do material. É uma região que foi abordada a pressão ambiente em trabalho recente para os carbonatos fosfatos naturais Sidorenkita, Bonshtedita e Bradleíta, estruturalmente equivalentes a $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ e $\text{Na}_3\text{MgCO}_3\text{PO}_4$, respectivamente (KOZLOV *et al.*, 2021). Porém, por possuir baixa intensidade, por sofrer com o aumento da dispersão do sinal no interior da DAC, e por não apresentar resposta que permita análises precisas de coeficientes de compressibilidade, esta região costuma ser ignorada em trabalhos com altas pressões. Porém, iremos analisá-la para o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$, não somente por termos obtido um sinal satisfatório para estudo em nossas medidas mas também porque os modos desta região são referentes a modos de *estrutura* de rede e as transições de fase nos materiais costumam impactar diretamente a característica destes, fazendo com que os mesmos desapareçam completamente ou que até mesmo surjam novos modos de vibração antes inexistentes (LUCAZEAU, 2003).

Figura 34 – Espectro Raman da amostra de $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ com pressão até 5,5 GPa - modos externos.



Nos picos dessa região do espectro percebemos novamente um deslocamento coletivo para valores de número de onda mais altos, como esperado em experimentos com altas pressões. Do mesmo modo, na Figura 34(a) conseguimos identificar em valores de pressão ambiente, a presença de três picos, como já verificado em experimentos anteriores (AMARAL, 2017). Devido ao incremento da pressão e a valores distintos de coeficientes de compressão linear, os dois picos de valores mais baixos se aproximam, até que, pela sua superposição e deterioração do sinal em pressões mais altas eles acabam se tornando indistinguíveis. Já o pico próximo a 225 cm^{-1} mantém a sua integridade até o limite da pressão trabalhada e calculamos seu coeficiente, pela regressão linear da Figura 34(b), em $\delta\omega/\delta P = 5,38 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$.

Desta forma, pela análise destes modos específicos sob alta pressão, considerando que representam modos de vibrações complexas da estrutura da rede cristalina do material, obtemos um forte indicativo de que, até o limite de pressão trabalhado, não percebemos nenhuma transição de fase dos materiais.

5.4.2 Experimentos realizados até 20 GPa com excitação de 2,32eV (532 nm)

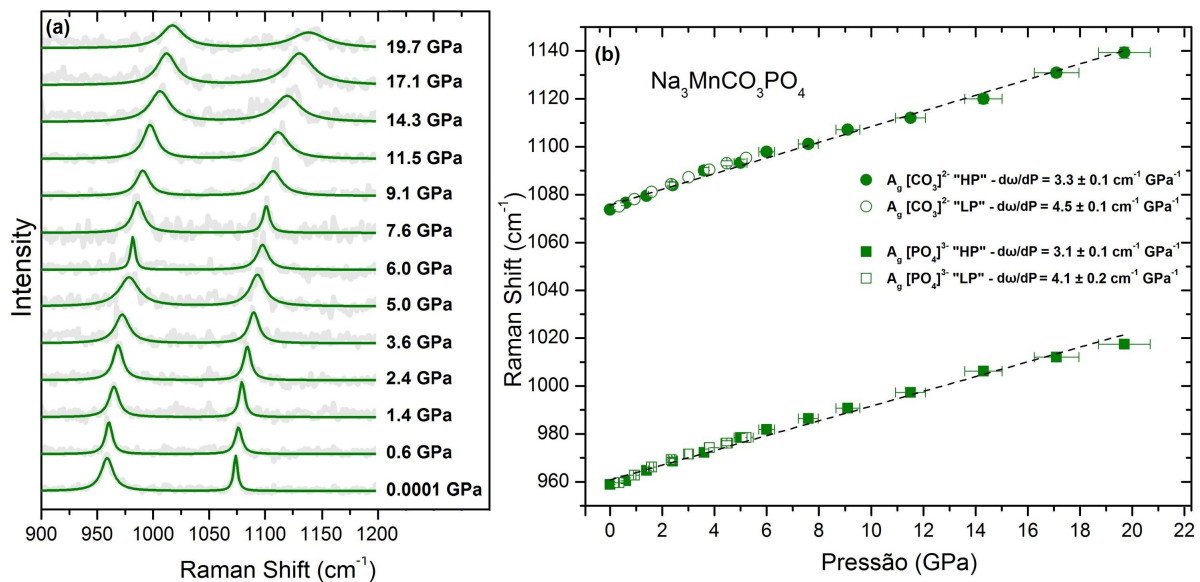
Em uma próxima etapa da experimentação, foi utilizada uma nova configuração do equipamento de espectroscopia Raman, mantendo a mesma célula de bigornas de diamante mas alterando a energia do *LASER* e o limite de pressão aplicado para 20 GPa.

Com essa nova faixa de pressão e com a nova energia de excitação da amostra, novas propriedades dos materiais puderam ser trabalhadas, como uma maior precisão da variação do $\delta\omega/\delta P$ e a análise da largura de banda (FWHM) devido à extensão de pontos trabalhados.

Foram realizadas medidas na faixa de 940 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} nas amostras de $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ (Figura 35), $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ (Figura 36) e $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ (Figura 37), com resultados a seguir. A amostra de $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$ demonstrou ser, no entanto, extremamente sensível a este comprimento e onda do *LASER*, impossibilitando uma leitura adequada do sinal de espectroscopia Raman no interior da célula. Este obstáculo já foi relatado previamente no trabalho de GAO, 2018 (GAO *et al.*, 2018).

Nos gráficos 35(b), 36(b) e 37(b), as barras de erro horizontais, referente ao valor da pressão a cada ponto de medida, foi atribuída nestes gráficos a com referência no erro descrito em Otto, 1998 (OTTO *et al.*, 1998), que atribui uma parcial falta de hidrostaticidade do óleo mineral (nujol) a partir de sua solidificação em $\sim 5 - 6\text{ GPa}$. Os gráficos das medidas até $\sim 6\text{ GPa}$ não apresentam esta barra de erro horizontais por terem sido realizadas abaixo deste valor de pressão. As barras de erro verticais desses gráficos estão, novamente, contidas dentro dos símbolos dos pontos de medidas.

Figura 35 – Espectro Raman da amostra de $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ com pressão até $19,7\text{ GPa}$.

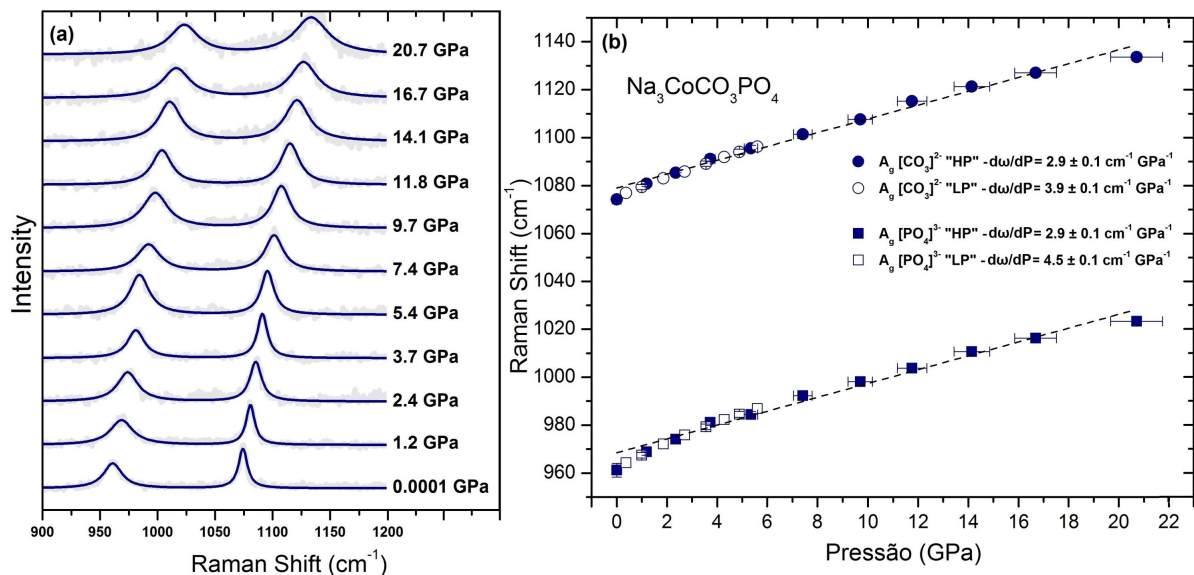


Na Figura 35(a), do mesmo modo que na Figura 30(a), há uma evolução dos picos de $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ para números de onda mais altos conforme aumentamos a pressão, como esperado segundo o que foi exposto na Seção 4.3. A linha verde representa o somatório dos

ajustes dos picos referentes aos modos de vibração $\nu_1(P-O)$ simétrico do grupo $[PO_4]^{3-}$ e um dos modos não degenerados $\nu_1(C-O)$ simétrico do grupo $[CO_3]^{2-}$ (FROST *et al.*, 2015; PYE; RUDOLPH, 2003). Podemos perceber com nitidez suficiente a dimensão desses picos até o limite da pressão aplicada em 19,7 GPa. Do mesmo modo que no experimento até 6 GPa, transições de fase não são aparentes.

Na Figura 35(b) estão representados os dois experimentos. Com círculos vazados estão os valores medidos na Seção 5.4.1 e em círculos verdes os valores deste último experimento, bem como os valores de $\delta\omega/\delta P$ encontrados pela regressão linear dos pontos, com boa congruência entre eles até ~ 6 GPa. Percebemos claramente que, com o aumento da pressão acima de 6 GPa e a conseqüente aproximação dos átomos das moléculas, é necessário uma pressão cada vez maior para um mesmo nível de deslocamento da frequência dos modos de vibração. Com isso, o valor da regressão dos pontos até 20 GPa apresenta um menor coeficiente angular, refletindo em um menor $\delta\omega/\delta P$ de $3,3 \text{ cm}^{-1}$ e $3,1 \text{ cm}^{-1}$ para o *stretching* simétrico dos grupo $[CO_3]^{2-}$ e $[PO_4]^{3-}$, respectivamente.

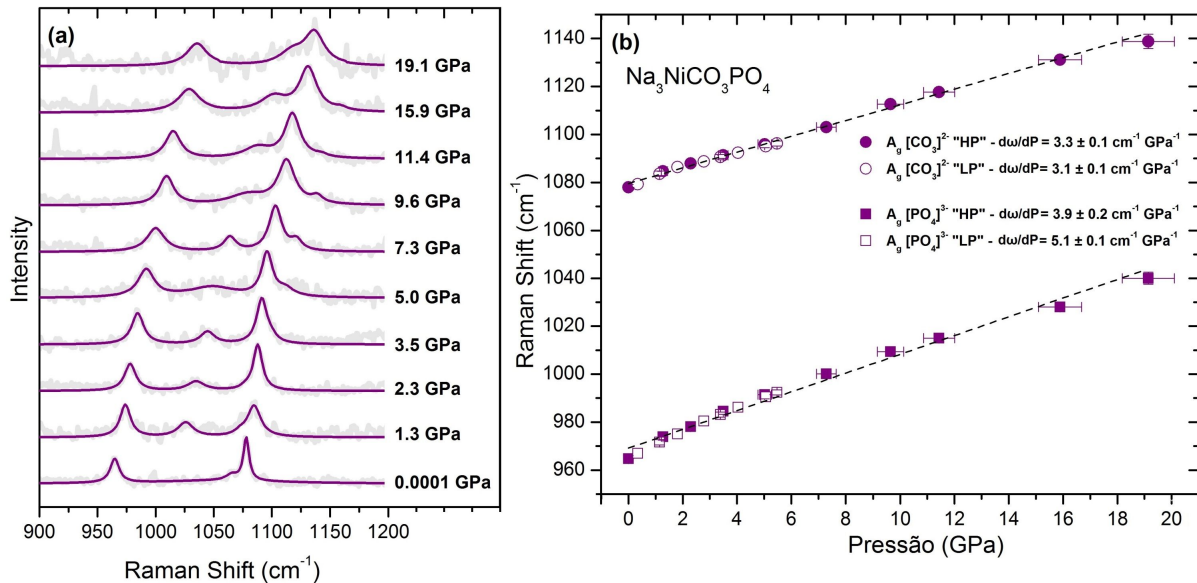
Figura 36 – Espectro Raman da amostra de $Na_3MnCO_3PO_4$ com pressão variando de 0 a 20,7 GPa.



Para a amostra de $Na_3CoCO_3PO_4$, com pressões até 20,7 GPa, está demonstrado na Figura 36(a) a evolução do espectro com o incremento de pressão, com boa resolução dos picos. A Figura 36(b) representa a curva da posição dos picos de *stretching* simétrico das ligações $C-O$ e $P-O$.

Conforme obtido com a amostra $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, houve uma redução do valor de $\delta\omega/\delta P$, em comparação com o valor obtido até ~ 6 GPa (círculos vazados), pelos motivos já elencados anteriormente, resultando em um coeficiente de compressão de $2,9 \text{ cm}^{-1}$ para o *stretching* simétrico dos grupo $[\text{CO}_3]^{2-}$ e $[\text{PO}_4]^{3-}$.

Figura 37 – Espectro Raman da amostra de $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ com pressão até 19,1 GPa.



Do mesmo modo, na amostra de $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$, demonstramos com a Figura 37(a) que até a pressão de 19,1 GPa é possível verificar a posição precisa dos picos de *stretching* $C-O$ e $P-O$, resultando no gráfico da Figura 37(b) com um formato bastante similar ao obtido com as amostras anteriores e uma redução no valor do $\delta\omega/\delta P$, alterando para $3,3 \text{ cm}^{-1}$ e $3,9 \text{ cm}^{-1}$ o *stretching* simétrico dos grupo $[\text{CO}_3]^{2-}$ e $[\text{PO}_4]^{3-}$, respectivamente. Apesar do valor de $\delta\omega/\delta P$ do grupo $C-O$ estar maior nesta última medida do que no experimento com pressões até ~ 6 GPa, podemos assumir que o padrão geral de redução é mantido, por motivo da diferença entre os valores estar dentro do erro considerado.

Com isso, obtemos os novos dados dos coeficientes de compressão até ~ 20 GPa, conforme elencados na Tabela 10:

5.4.3 Análise da largura de linha

Um aspecto interessante das análises de espectro Raman que evidenciam diversas características do ambiente molecular e propriedades macroscópicas dos materiais é o valor

Tabela 10 – Coeficientes de compressão ($\delta\omega/\delta P$) em $cm^{-1}GPa^{-1}$) para os grupos $[PO_4]^{3-}$ e $[CO_3]^{2-}$, até 6 e 20 GPa.

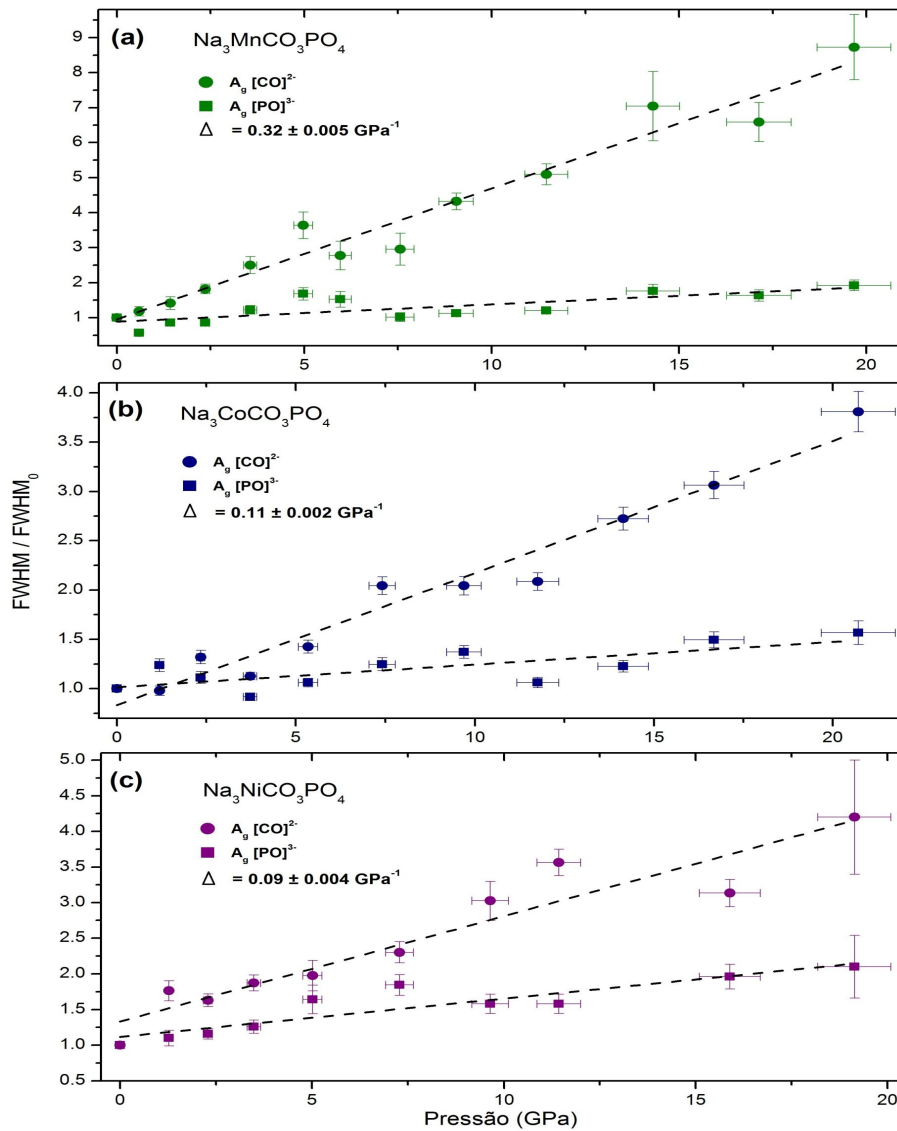
	Até ~6 GPa		Até ~20 GPa	
	ν_{1C-O}	ν_{1P-O}	ν_{1C-O}	ν_{1P-O}
$Na_3MnCO_3PO_4$	4,5	4,1	3,3	3,1
$Na_3FeCO_3PO_4$	4,1	5,2	N/A	N/A
$Na_3CoCO_3PO_4$	3,9	4,5	2,9	2,9
$Na_3MgCO_3PO_4^*$	3,6	4,0	3,5	3,3
$Na_3NiCO_3PO_4$	3,1	5,1	3,3	3,9

*Dados para o $Na_3MgCO_3PO_4$ extraídos de GAO, 2015, para o intervalo de pressão entre 0,2 e 20,1 GPa.

referente à largura dos picos do espectro ou *full width at half maximum* (FWHM). Como visto em 4.3, o aumento na largura de banda pode ser devido a dois fatores: a anisotropia do arranjo cristalino do material refletida em seus modos de vibração ou ao aumento da distribuição de fônons de frequências próximas em torno do valor central.

A Figura 38 mostra a variação do FWHM dos picos referentes aos grupos $[CO_3]^{2-}$ e $[PO_4]^{3-}$, representados pelos pontos em círculos e quadrados, respectivamente. Os gráficos relacionam a proporção do FWHM com o seu valor inicial ($FWHM/FWHM_0$) a cada valor de pressão medido.

Figura 38 – Evolução da largura de linha dos modos A_g dos grupos $[CO_3]^{2-}$ e $[PO_4]^{3-}$ para amostras com pressão até ~ 20 GPa.



Inicialmente percebemos em todos os gráficos um comportamento distinto entre os dados para os modos do grupo $[CO_3]^{2-}$ em relação aos modos do grupo $[PO_4]^{3-}$. Enquanto no primeiro verificamos uma evolução gradual da largura de banda à medida que elevamos a pressão do experimento, neste último, o valor do $FWHM / FWHM_0$ gira em torno do seu valor inicial, demonstrando um certo grau de estabilidade. Este fato já foi evidenciado por Gao, 2015 em seu artigo sobre o carbonato fosfato $Na_3MgCO_3PO_4$, com um metal alcalino terroso em seu octaedro $[MgO_6]^{2+}$.

Tabela 11 – Diferença de inclinação da regressão linear da evolução dos valores de FWHM/FWHM₀.

Material	Diferença
Na ₃ MnCO ₃ PO ₄	0,32 ± 0,005 GPa ⁻¹
Na ₃ CoCO ₃ PO ₄	0,11 ± 0,002 GPa ⁻¹
Na ₃ NiCO ₃ PO ₄	0,09 ± 0,004 GPa ⁻¹

5.4.4 Módulo volumétrico

O módulo volumétrico ou *bulk modulus* (K_0) é um fator bastante representativo como propriedade de um material, pois significa, de uma forma geral, o quanto o material é resistente à compressão (FINE; MILLERO, 1973). Ao aplicarmos uma pressão hidrostática em um sólido, haverá uma redução das distâncias interatômicas, inversamente proporcional ao K_0 , em geral com aumento da frequência dos fônons dessas ligações, como descrito na Seção 4.3. Quanto maior o módulo de bulk volumétrico de um material, menor será a compressão sofrida ao aplicarmos determinada pressão. O módulo de *bulk* volumétrico é definido como

$$K_0 = -V \frac{\delta P}{\delta V} \quad (5.1)$$

Neste trabalho, com a colaboração do pesquisador Raphael Longuinhos da Universidade Federal de Lavras (UFLA) foram realizadas simulações computacionais de aplicação de pressão hidrostática até 16 GPa em cristais de carbonatos fosfatos, utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT), implementada no software Quantum Espresso (GIANNOZZI *et al.*, 2020). Foi considerado a PBEsol como funcional de troca e correlação (TERENTJEV *et al.*, 2018), otimizado por pseudopotenciais de norma conservada de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) e um *grid* de Monkhorst-Pack para a Zona de Brillouin (MONKHORST; PACK, 1976).

Os resultados foram analisados pelas equações de estado de Murnaghan, Birch-Murnaghan e Rose-Vinet, traçando as curvas de energia total x volume, resultando nos valores de K_0 e V_0 conforme Tabela 12, que serão utilizados na Seção 5.6 para determinação dos parâmetros de Grüneisen.

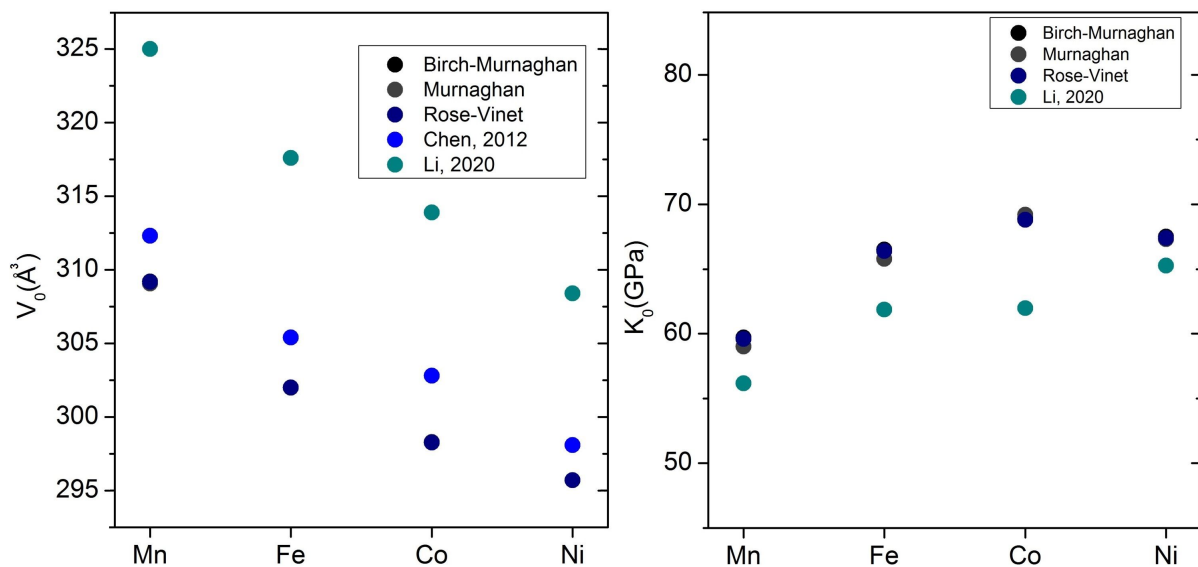
Com a finalidade de comparação com trabalhos prévios, na Tabela 12 e Figura 39 estão descritos os valores de Chen, 2012 que mediu experimentalmente, com a técnica de difração de raios-X, o volume da célula (V_0) e o módulo de compressibilidade (K_0) desses materiais. Nesta mesma tabela, estão os cálculos computacionais de Li, 2020 (LI *et al.*, 2020) para o V_0 , pelo método de Voigt–Reuss–Hill (JONG *et al.*, 2015) e para o K_0 , pelo método *Projector*

Augmented Wave (PAW) (BLÖCHL, 1994). Percebe-se que os valores calculados neste trabalho guardam boa compatibilidade com o realizado em trabalhos anteriores, conforme desvio descrito na Tabela 12.

Tabela 12 – Volume da célula unitária V_0 (\AA^3) e módulo de compressibilidade K_0 (GPa) dos carbonatos fosfatos (Mn, Fe, Co e Ni), calculados pelas equações de estado de Birch-Murnaghan (BM), Murnaghan (M) e Rose-Vinet (RV), em comparação com dados prévios obtidos em Chen, 2012 e Li 2020. As últimas colunas representam o desvio (%) dos valores calculados neste trabalho para os valores de volume de Chen, 2012 e do K_0 para Li, 2020.

	BM		M		RV		Chen	Li		Desvio	
	V_0	K_0	V_0	K_0	V_0	K_0	V_0	V_0	K_0	V_0	K_0
Mn	309,2	59,7	309,1	59	309,2	59,6	312,3	325,0	56,2	1,0	5,5
Fe	302,0	66,5	302,0	65,8	302,0	66,4	305,4	317,6	61,9	1,1	6,6
Co	298,3	68,9	298,3	69,2	298,3	68,8	302,8	313,9	62,0	1,5	10,1
Ni	295,7	67,5	295,7	67,3	295,7	67,4	298,1	308,4	65,3	0,8	3,2

Figura 39 – Volume da célula unitária (V_0) e módulo de compressibilidade (K_0) dos carbonatos fosfatos (Mn, Fe, Co e Ni) em comparação com dados prévios obtidos em Chen, 2012 e Li 2020.



Em conjunto com o cálculo dos modos de compressão, foi analisado como os eixos da estrutura cristalina (a, b e c) se comprimem proporcionalmente ao aplicarmos a pressão hidrostática.

Figura 40 – Evolução dos valores de δa , δb e δc representado pelo coeficiente linear da regressão polinomial (GPa^{-1}).

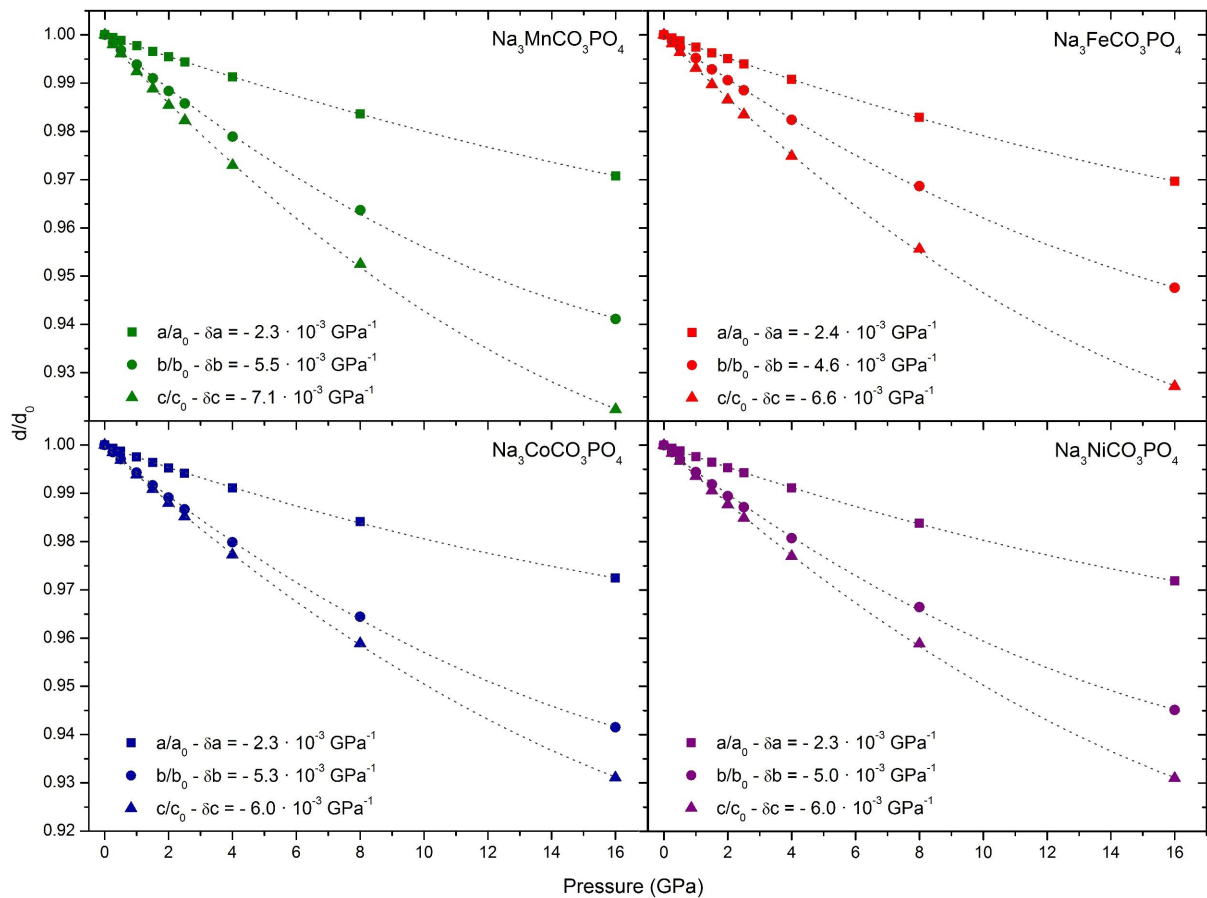


Tabela 13 – Anisotropia de compressão entre os eixos a, b e c para os carbonatos fosfatos.

Eixos	Na ₃ MnCO ₃ PO ₄	Na ₃ FeCO ₃ PO ₄	Na ₃ CoCO ₃ PO ₄	Na ₃ NiCO ₃ PO ₄
δa	2,3	2,4	2,3	2,3
δb	5,5	4,6	5,3	5,0
δc	7,1	6,6	6,0	6,0
Proporção	1:2,4:3,1	1:1,9:2,8	1:2,3:2,6	1:2,2:2,6

Retomando a diferença entre a evolução da largura de banda dos grupos fosfatos e carbonatos demonstrada na Tabela 11, percebemos em artigos anteriores (GAO *et al.*, 2015) que essa disparidade foi atribuída à diferentes aspectos da rede cristalina na qual estão inseridos os grupos. Enquanto o grupo $[PO_4]^{3-}$ se configura por um arranjo tetraédrico estável, o grupo $[CO_3]^{2-}$ é um triângulo planar que, além de ser mais sensível à desordem por variações de pressão devido a menor estabilidade seu grupo funcional, ainda possui ligações distintas, onde apenas um dos átomos de oxigênio é compartilhado com o octaedro $[MO_6]^{2+}$, levando a uma

crescente distorção conforme aumentamos a pressão (Tabela 11).

Percebemos pelos valores encontrados desses coeficientes, que há uma redução na diferença de inclinação das curvas entre os grupos. Do mesmo modo, o resultado demonstrado na Figura 40 com dados descritos na Tabela 13 concordam com essa última afirmação, demonstrando mais uma vez, pelas análises da compressão da rede cristalina que, quanto mais compacta inicialmente a estrutura, devido à alteração do metal de transição, menor é a anisotropia do material, ou seja, menor a diferença de compressão entre os eixos quando variamos o metal na direção $Mn \rightarrow Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$.

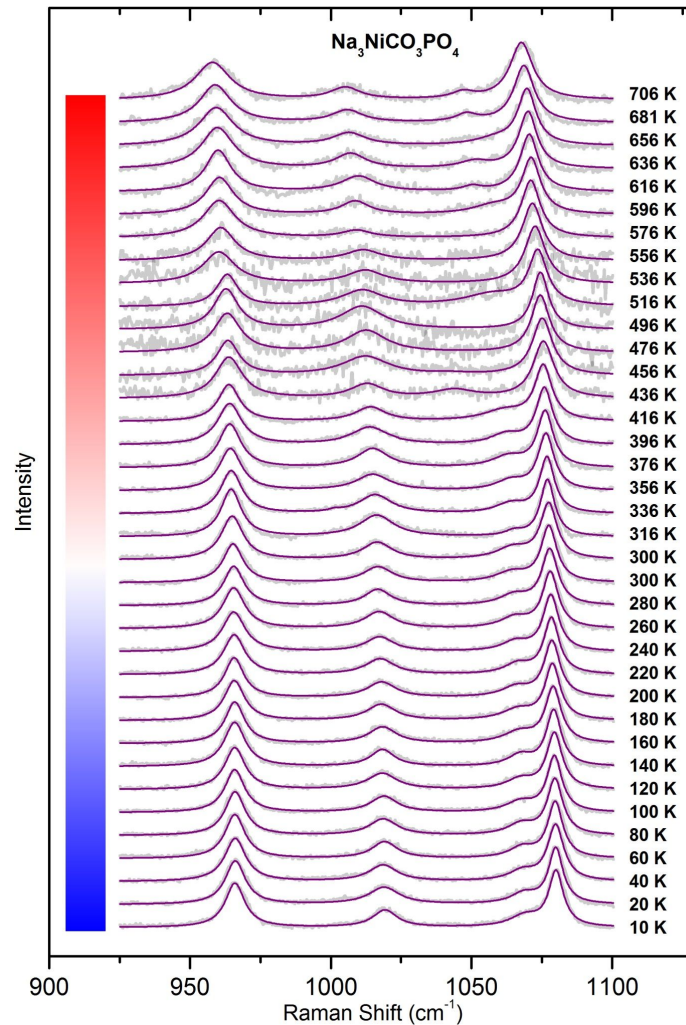
5.5 Resultados em função da temperaturas

Mostramos nas próximas figuras resultados de espectroscopia Raman em temperaturas na faixa entre 10K e 706K, 10K e 663K e 300K e 663K para os carbonatos fosfatos $Na_3NiCO_3PO_4$, $Na_3MnCO_3PO_4$ e $Na_3CoCO_3PO_4$, respectivamente. Para este último composto apenas valores acima da temperatura ambiente foram obtidos, devido a alta susceptibilidade deste material ao aquecimento pelo feixe *LASER* na câmara de vácuo do equipamento. Do mesmo modo, o carbonato fosfato contendo o ferro como metal de transição no octaedro demonstrou ser extremamente sensível em medidas deste tipo, não sendo possível realizá-las até este momento.

Os experimentos foram conduzidos em um espectrômetro Raman modelo T64000 Jobin-Yvon da marca HORIBA com grade de difração de 1800 *linhas/mm* (modo triplo e simples). Foi utilizado um *LASER* CVI Melles Griot de 633nm, bem como um Coherent-Verdi G10 de 532nm, com uma objetiva de 20x e NA de 0.25 da Olympus. As baixas temperaturas foram obtidas com um criostato CCS-350S, já as altas temperaturas por meio de um estágio térmico Linkam CCR1000 e o uso de nitrogênio como meio inerte para evitar oxidação.

Os espectros encontrados na primeira amostra de $Na_3NiCO_3PO_4$ demonstram, em comparação com os obtidos em temperatura ambiente e em pressões extremas, que este material aparenta manter sua integridade até valores próximos a 706K, como descrito na Figura 41. Apresentando indícios de oxidação completa acima desta temperatura, conforme Figura 45.

Figura 41 – Espectro Raman da amostra de $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ em função da temperatura.



Na faixa de temperatura onde o material apresenta estabilidade, percebemos um deslocamento dos picos para a região de baixa frequência, compatível com o incremento da temperatura, como descrito no capítulo 3.1. Percebemos também um aumento na largura dos picos (FWHM) devido a anarmonicidade das vibrações da rede cristalina, como esperado.

Na Figura 42 visualizamos a taxa de variação dos picos dos grupos carbonato e fosfato conforme variamos a temperatura. Realizamos, de 10K a 706K, um ajuste exponencial de segunda ordem, considerando a contribuição do acoplamento fônnon-fônnon no potencial de interação (BALKANSKI *et al.*, 1983; GASANLY *et al.*, 2000; VIANA *et al.*, 2020), que reflete muito bem o comportamento da curva. O valor do $\delta\omega/\delta T$ é extraído, portanto, do termo linear dessa curva e representado entre parênteses no gráfico. Para fins de comparação com outros materiais, realizamos também um ajuste linear de 300K a 706K, com valor do $\delta\omega/\delta T$ descrito

na Tabela 14.

Figura 42 – Evolução dos picos da amostra de $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ com temperatura até 706K.

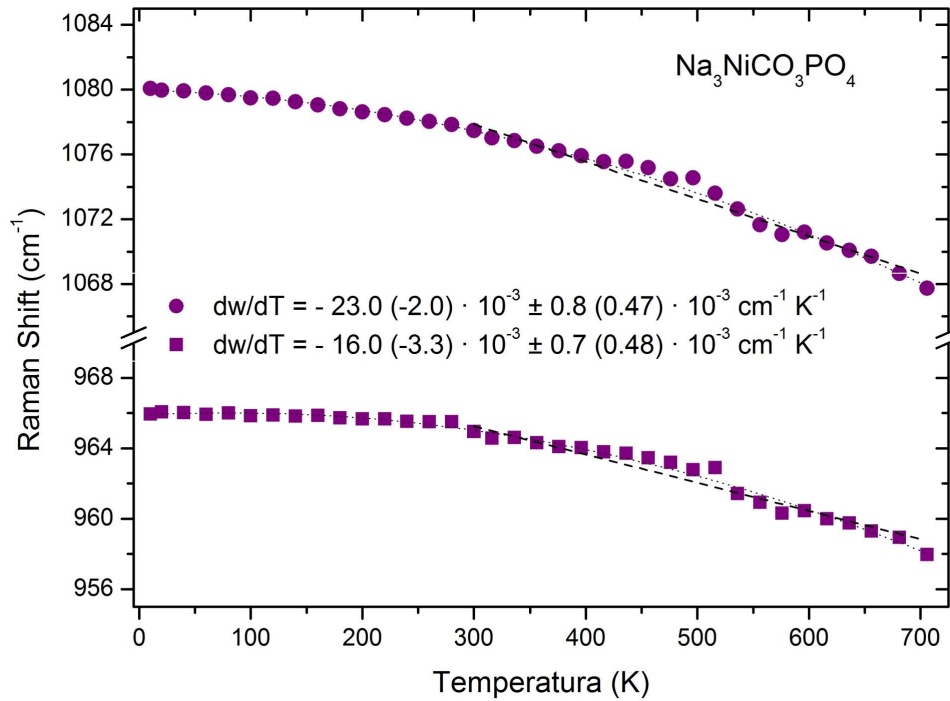
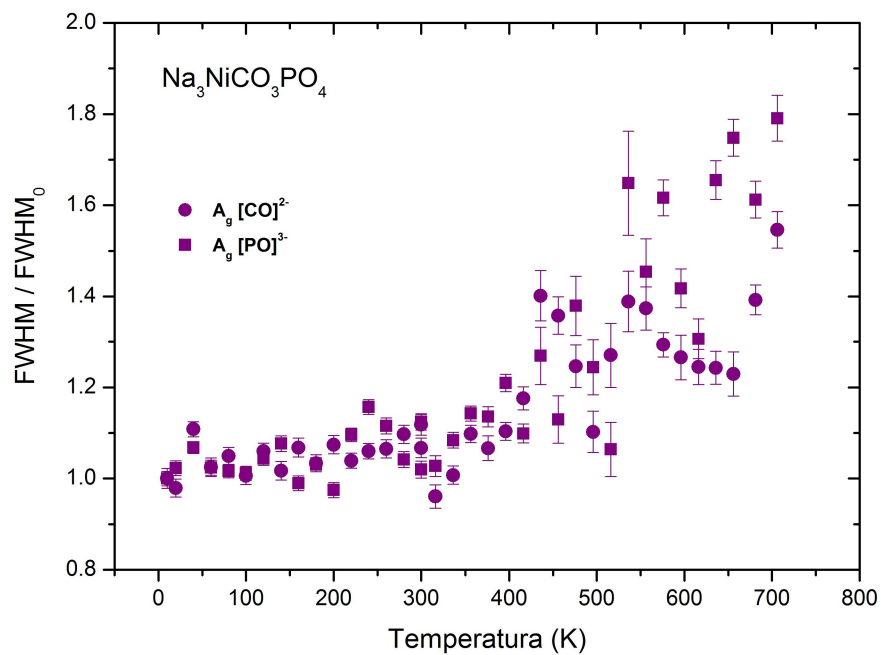


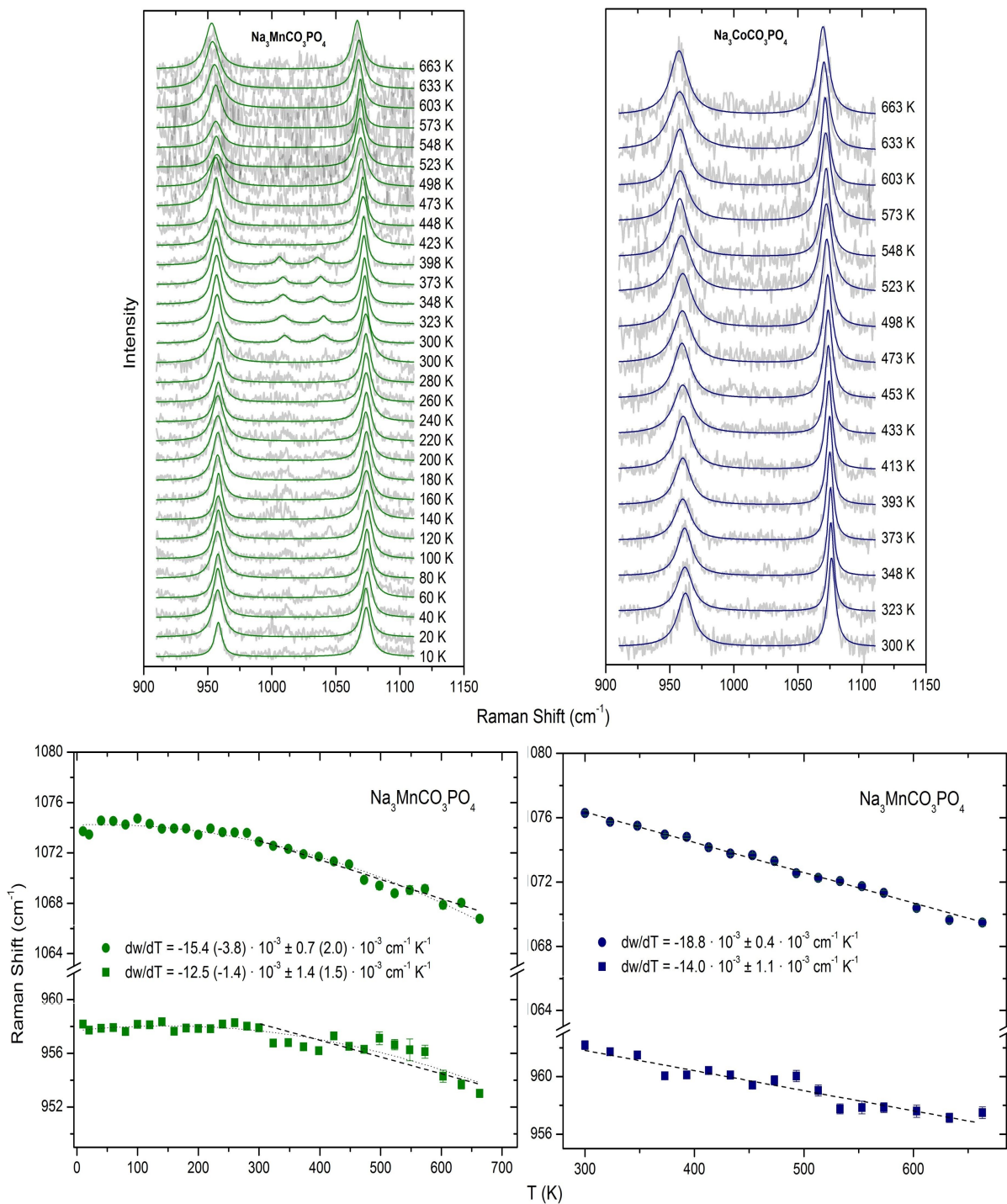
Figura 43 – Evolução do FWHM relativo da amostra de $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ com temperatura até 706K.



A mesma análise de espectro e evolução dos picos foi realizada para as amostras de

manganês e cobalto, resultando nos gráficos da Figura 44.

Figura 44 – Espectros e evolução dos picos da amostra de $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ e $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ em função da temperatura.



Percebemos nestes dados um comportamento similar dos picos em relação a sua evolução para baixas frequências, em comparação com os dados do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$. Do

mesmo modo, foram realizados ajustes exponenciais para todo o intervalo de temperatura do $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ (entre parênteses) e lineares para os dois materiais, com o valor expresso no gráfico.

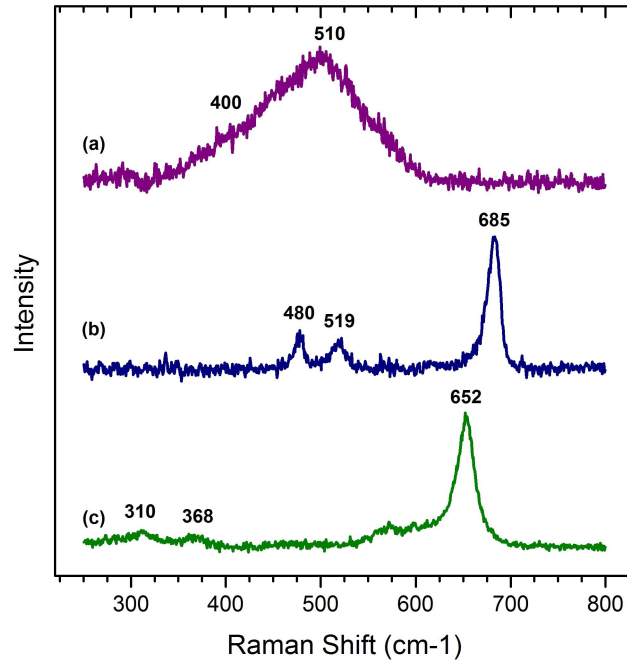
Notamos portanto, segundo valores descritos na Tabela 14 que há uma alteração na inclinação da curva do coeficiente $d\omega/dT$ quando variamos o metal de transição no interior do octaedro. Percebemos nesses dados que o valor de $d\omega/dT$ cresce em módulo quando variamos o metal de transição na sequência $\text{Mn} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ (Tabela 9). Este fato demonstra novamente que um ambiente molecular distinto para cada material.

Tabela 14 – Variação $\delta\omega/\delta T$ para os grupos $[\text{PO}_4]^{3-}$ e $[\text{CO}_3]^{2-}$.

	$\delta\omega/\delta T(\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1})$ $\text{V}_1\text{C-O}$	$\delta\omega/\delta T(\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1})$ $\text{V}_1\text{P-O}$
$\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$	$-15,4 \pm 0,7$	$-7,1 \pm 1,4$
$\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$	$-18,8 \pm 0,4$	$-14,0 \pm 1,1$
$\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$	$-23,0 \pm 0,8$	$-16,0 \pm 0,7$

Por fim, verificamos, como citado anteriormente, que houve uma alteração significativa no espectro a partir de 706K para o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ e 663K para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ e $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$, conforme Figura 45. Os espectros desta figura correspondem, segundo análise em publicações recentes (KAPTEIJN *et al.*, 1994; TANG *et al.*, 2008; MELENDRES; PANKUCH, 1992), a materiais compostos em grande parte por óxidos metálicos (Ni, Co e Mn), formados em alta temperatura, indicando uma oxidação irreversível desses carbonatos fosfatos.

Figura 45 – Espectros Raman (250 a 800 cm^{-1}) em temperatura ambiente após ciclo de alta temperatura nas amostras de $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ (lilás), $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ (azul) e $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ (verde).



5.5.1 Coeficiente de Expansão Térmica

Quando lidamos com variações de temperatura, sabemos que pela dilatação térmica, haverá uma nova distância interatômica de equilíbrio, alterando também a frequência dos fônons dessas ligações. O coeficiente de expansão térmica (α) representa a susceptibilidade do material à temperatura, quantificando a variação de seu tamanho (e por consequência suas distâncias de equilíbrio entre os átomos) com a temperatura, da seguinte forma (NUSSENZVEIG, 2002):

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\delta V}{\delta T} \quad (5.2)$$

Experimentos de difração de raios-X de 14 a 300K foram realizados pelo pesquisador Alan Menezes da UFMA, em um difratômetro de raios-X da Bruker, modelo D8 Discover, equipado com detector linear LynxEye XE e câmara de baixa temperatura da Oxford Cryosystems, modelo PheniX, que opera com um ciclo fechado de He. As medidas foram feitas com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406$ angstroms), em geometria Bragg-Bretano, no intervalo de 2θ de 8 à 80 graus, com passo de 0.02 graus e tempo de contagem de 0.6s/ passo, com resultados representados na Figura 46. Os valores dos α foram extraídos da regressão polinomial da curva

de expansão volumétrica, resultante desses experimentos, na forma $V(t) = x_0 + x_1t + x_2t^2$ para valores em $t = 300\text{K}$ e descritos na Tabela 15.

Outro resultado desses experimentos com DRX são as curvas representando a expansão térmica axial dos carbonatos fosfatos, representada pela diferença (δa , δb e δc) entre o valor a determinada temperatura e aquela obtida a 300K , conforme Figura 40.

Tabela 15 – Valores do Coeficiente de expansão térmica (α_v) dos carbonatos fosfatos extraídos da regressão polinomial dos valores de volume da Figura 46, para temperatura de 300K (K^{-1}).

Material	α
Mn	0,0675
Co	0,0620
Ni	0,0605

Tabela 16 – Anisotropia de expansão térmica nos eixos a, b e c para os carbonatos fosfatos.

Eixos	$\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$
δa	2,2	1,9	1,8
δb	1,8	2,2	1,9
δc	3,5	2,7	2,9
Expansão Térmica	1:0,8:1,6	1:1,2:1,4	1:1,1:1,6
Compressão (tab. 13)	1:2,4:3,1	1:2,3:2,6	1:2,2:2,6

Figura 46 – Espectro DRX e curvas de expansão volumétrica da célula unitária (V_0) dos carbonatos fosfatos (Mn, Co e Ni) em temperaturas de 14 a 300K.

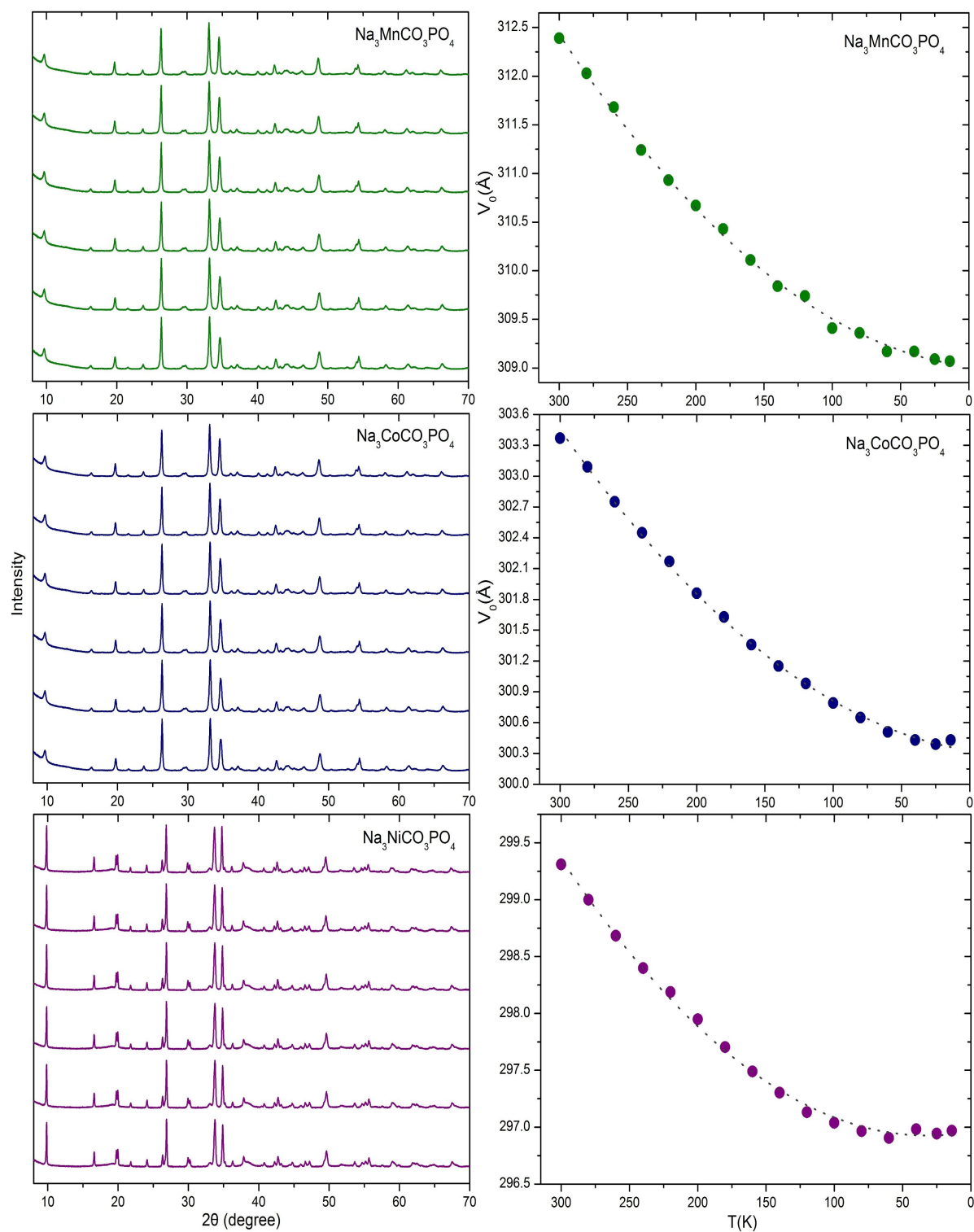
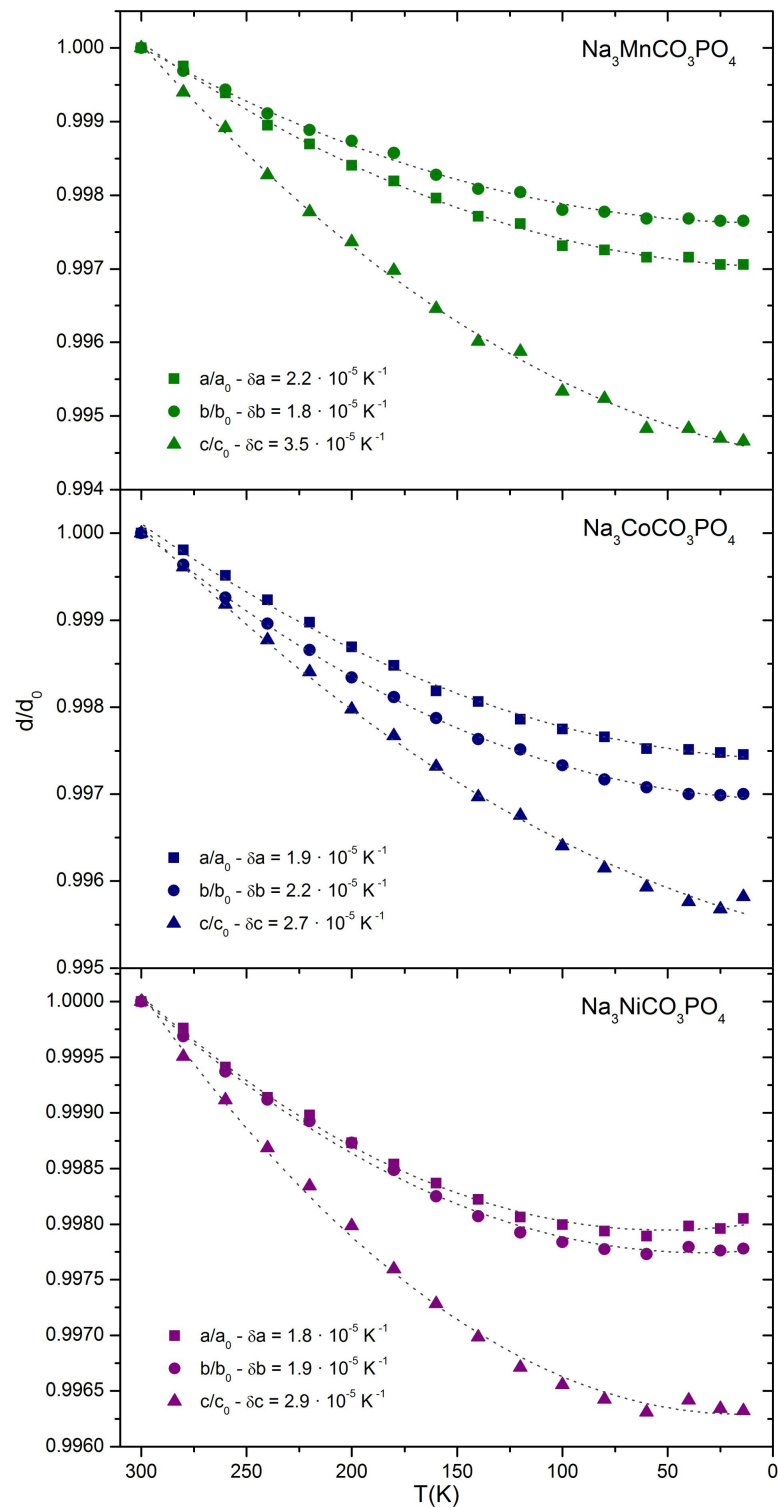


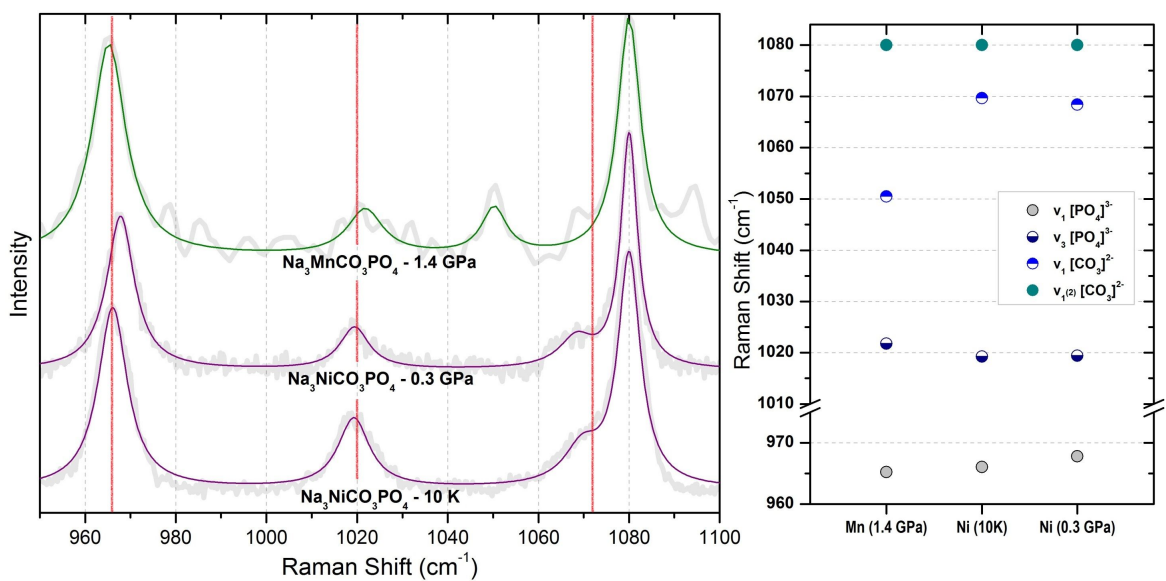
Figura 47 – Evolução dos valores de δa , δb e δc representado pelo coeficiente linear da regressão polinomial em temperaturas extremas (K^{-1}).



5.5.2 Posição relativa dos picos

Uma outra análise interessante que podemos realizar nesse momento, referente ao ambiente molecular deste cristal, é a posição relativa dos picos, comparando os experimentos com pressão e temperatura e a alteração do metal de transição, que provoca rearranjo estrutural.

Figura 48 – Comparação dos espectros de $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ em baixa temperatura e alta pressão e de $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ em alta pressão normalizados. Linhas vermelhas, com intuito de comparação de deslocamento, marcam a posição dos picos de *stretching* simétrico e assimétrico do grupo carbonato e de *stretching* simétrico do grupo fosfato para a curva do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ a 10K.



Como foi descrito no capítulo 5.4.1, a posição dos picos quando comparamos o experimento com pressão e a variação do metal no interior do octaedro revela posições relativas diferentes. Isto demonstra que a estrutura cristalina compactada no rearranjo atômico após inserirmos um metal de transição com raio iônico menor, é diferente daquela obtida na compactação sob pressão. Este fato é ilustrado principalmente pela grande diferença de frequência entre os picos de *stretching* simétrico $v_1(2)$ não degenerados do grupo fosfato ($[\text{PO}_4]^{3-}$) na Figura 48.

Do mesmo modo, observamos nessa mesma figura que, quando comparamos o espectro do material obtido em baixas temperaturas, tomando como base o modo mais intenso do grupo fosfato, percebemos que os picos de *stretching* simétrico v_1 do grupo carbonato e, principalmente, do modo não degenerado $v_1(2)$ (*stretching* simétrico) do grupo fosfato possuem posições nitidamente diferentes. Esse fato demonstra que o ambiente anisotrópico obtido com a

compactação não uniforme dos eixos quando trabalhamos com pressões extremas não é o mesmo da compactação térmica obtida em baixas temperaturas.

Um dos motivos é a diferença nos índices de compressibilidade dos eixos a , b e c da estrutura cristalina revelados em nossos experimentos. Enquanto os índices de compressão axial sob pressão são bastante diferentes para os eixos a , b e c , como visto na Tabela 13, os índices de expansão térmica axial (Figura 47 e Tabela 16) apresentam uma diferença menor entre os valores ao longo de cada eixo.

Outro fator que corrobora com esta última afirmação é que ao analisarmos os dados de largura de linha deste material, não encontramos para o experimento com altas temperaturas a mesma diferenças de inclinação de $\text{FWHM}/\text{FWHM}_0$ entre os grupos carbonatos e fosfatos encontrada no experimento com altas pressões (Figura 43). Percebemos que na variação da relação $\text{FWHM}/\text{FWHM}_0$ do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ em altas temperaturas, prepondera apenas o aumento na largura de linha dos fônons devido a anarmonicidade das vibrações da rede cristalina, provocado pelas interações entre seus modos harmônicos (tempo de vida dos fônons \times temperatura) (GASANLY *et al.*, 2000).

Não foram identificados, portanto, efeitos significativos de anisotropia de expansão térmica. Ou seja, o ambiente de contração anisotrópica em relação aos eixos a , b e c da estrutura cristalina que provoca a diferença entre a evolução dos FWHM dos grupos fosfatos e carbonatos, demonstrado na Tabela 11 está pouco presente quando variamos a temperatura. Este fato exemplifica o que foi percebido na Figura 48 e demonstra novamente que a evolução do ambiente molecular é distinto nos estados de compressão devidos à temperatura e à pressão.

5.6 Parâmetro de Grüneisen para os carbonatos fosfatos

O parâmetro de Grüneisen (GRÜNEISEN, 1912) é uma grandeza importante quando estudamos as propriedades mecânicas e estruturais dos materiais, pois o mesmo determina suas características termoelásticas. O modelo aqui utilizado evidencia o efeito da pressão e temperatura nas propriedades vibracionais da rede cristalina por meio do parâmetro γ_i , relativo ao fônon i , por meio da equação

$$\gamma_i = -\frac{V}{\omega_i} \frac{\delta \omega_i}{\delta V} \quad (5.3)$$

O parâmetro γ_i considera, portanto, que a força restauradora do sistema envolvendo

o deslocamento atômico de sua posição de equilíbrio, como definido no capítulo 3.1, não é linear em função do deslocamento. As frequências ω_i de cada fônon dependem do volume do cristal ou da presença de outros fônons (interação fônon-fônon) da rede cristalina.

A dependência do número de onda deste fônon em relação à pressão é expresso pelo parâmetro de Grüneisen isotérmico (γ_{iT}), e é definido por (LUCAZEAU, 2003)

$$\gamma_{iT} = \frac{K_0}{\omega_i} \left(\frac{\delta \omega_i}{\delta P} \right)_T, \quad (5.4)$$

onde K_0 é o módulo de compressão já abordado, ω_i é o número de onda do i ésimo fônon e P é a pressão.

Do mesmo modo, o parâmetro de Grüneisen isobárico é definido por (LUCAZEAU, 2003)

$$\gamma_{iP} = -\frac{1}{\alpha \omega_i} \left(\frac{\delta \omega_i}{\delta T} \right)_P, \quad (5.5)$$

onde α é o coeficiente de expansão térmica e T é a temperatura.

A modelagem de propriedades estruturais dos cristais demonstram que a alteração no número de onda dos picos do espectro Raman com o aumento da temperatura ou redução da pressão provém de duas componentes, uma relativa à expansão volumétrica (explícita) e a outra do acoplamento fônon-fônon (implícita) (YUKSEK *et al.*, 2004). Para o deslocamento Raman do experimento isotérmico temos:

$$\left(\frac{\delta \omega_i}{\delta P} \right)_T = \left(\frac{\delta \omega_i}{\delta P} \right)_{explícito} + \left(\frac{\delta \omega_i}{\delta P} \right)_{implícito} \quad (5.6)$$

Uma aproximação amplamente utilizada em trabalhos prévios (BHATT *et al.*, 2014), consiste em considerar o cristal como um sistema isotrópico, com simetria cúbica, e portanto com $\gamma = \gamma(P, V)$. Nessa aproximação, podemos utilizar as equações 5.5 e 5.6, para obtermos a seguinte expressão:

$$\frac{\gamma_{iT}}{K_0} = \frac{1}{\omega_i} \left(\frac{\delta \omega_i}{\delta P} \right)_T + \frac{1}{\omega_i} \left(\frac{\delta \omega_i}{\delta P} \right)_V \quad (5.7)$$

que, combinada com as equações

$$\gamma_V(P) = \frac{K_0}{\omega_i} \left(\frac{\delta \omega_i}{\delta P} \right)_V = -\frac{1}{\alpha \omega_i} \left(\frac{\delta \omega_i}{\delta T} \right)_V \quad (5.8)$$

e

$$\gamma_P(P) = -\frac{1}{\alpha \omega_i} \left(\frac{\delta \omega_i}{\delta T} \right)_P = \frac{K_0}{\omega_i} \left(\frac{\delta \omega_i}{\delta P} \right)_V \quad (5.9)$$

resulta em:

$$\gamma_T(P) = \gamma_P(P) + \gamma_V(P), \quad (5.10)$$

onde o segundo termo do lado direito da equação 5.10 é a contribuição anarmônica, ou seja, relativa ao acoplamento fônon-fônon da estrutura cristalina. Podemos ter, portanto, uma boa aproximação desta contribuição anarmônica quando calculamos a diferença dos parâmetros de Grüneisen isobáricos e isotérmicos do material (LIAROKAPIS *et al.*, 1985; PERAKIS *et al.*, 1999).

Em uma análise global da estrutura de ligações da rede cristalina, trabalhos anteriores (ZALLEN; CONWELL, 1979) definiram um fator

$$\eta = \frac{\gamma_T}{\gamma_P} \quad (5.11)$$

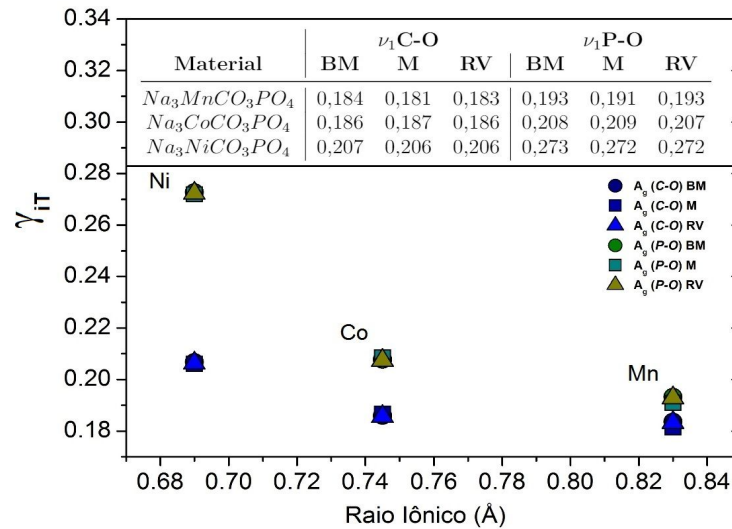
que representa uma fração *quasiarmônica* do material. Para $\eta < 0,5$ haverá a prevalência de ligações covalentes no material. Com $\eta \approx 1$ ($\gamma_T \approx \gamma_P$) a contribuição anarmônica na rede tenderá a zero.

Com isso, para entender e caracterizar os carbonatos fosfatos foram calculados como descrito na equação 5.4, os parâmetros de Grüneisen isotérmicos dos materiais, aliando os valores do modo de compressibilidade (K_0 - BM, M e RV), calculados em colaboração com a UFLA, os valores de coeficientes de compressão ($\delta \omega / \delta P$), indicados na Tabela 10 e os valores dos modos de vibração a pressão ambiente, referenciados na Tabela 8.

O resultado deste cálculo pode ser visualizado na imagem 49, representando os valores do Parâmetro de Grüneisen isotérmico encontrados e os diferentes carbonatos fosfatos. O resultado que obtemos, apesar de representar poucos pontos, demonstra mais uma vez uma forte relação entre esse parâmetro e o ambiente de compressão atômica do interior da célula cristalina,

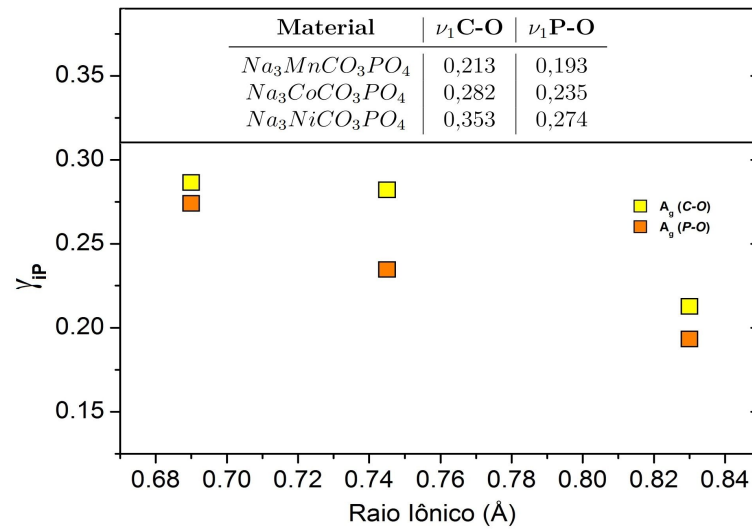
causado pela alteração do metal de transição $Mn \rightarrow Co \rightarrow Ni$ e sua redução do raio iônico do octaedro $[MO_6]^{2+}$.

Figura 49 – Parâmetro de Grüneisen isotérmico dos carbonatos fosfatos, utilizando K_0 Birch-Murnaghan (BM), Murnaghan (M) e Rose-Vinet RV.



Calculamos a seguir (Figura 50), como descrito na equação 5.5, os parâmetros de Grüneisen isobáricos desses materiais, considerando o coeficiente de expansão térmica (α) extraído dos experimentos em colaboração com a UFMA (Tabela 15), os valores de coeficientes $\delta\omega/\delta T$, indicados na Tabela 14 e os valores para a temperatura ambiente desses mesmos modos de vibração (Tabela 8). Da mesma forma que o parâmetro de Grüneisen isotérmico, há forte influência da compactação molecular, representada pelo raio iônico, nos parâmetros dos carbonatos fosfatos.

Figura 50 – Parâmetro de Grüneisen isobáricos dos carbonatos fosfatos.



De posse dos parâmetros de Grüneisen isobáricos e isotérmicos podemos, portanto, avançar na descrição das propriedades estruturais dos carbonatos fosfatos e encontrar a contribuição anarmônica na sua rede cristalina (acoplamento fônon-fônon), calculando a diferença entre o parâmetro isobárico e isotérmico, segundo a equação 5.10. O valor resultante também representa o parâmetro isocórico (γ_{iV}).

Na Tabela 17 estão elencados todos os valores de módulos dos parâmetros de Grüneisen calculados, bem como o fator global η , descrito na equação 5.11, caracterizando de forma detalhada a estrutura dos carbonatos fosfatos.

Tabela 17 – Parâmetros de Grüneisen isotérmicos médios (γ_{iT}), isobáricos (γ_{iP}), isocóricos (γ_{iV}) e fator η dos carbonatos fosfatos.

Material	γ_{iT}		γ_{iP}		γ_{iV}		η	
	$\nu_1\text{C-O}$	$\nu_1\text{P-O}$	$\nu_1\text{C-O}$	$\nu_1\text{P-O}$	$\nu_1\text{C-O}$	$\nu_1\text{P-O}$	$\nu_1\text{C-O}$	$\nu_1\text{P-O}$
$\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$	0,183	0,192	0,213	0,193	0,030	0,001	0,860	0,995
$\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$	0,186	0,208	0,282	0,235	0,096	0,027	0,660	0,886
$\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$	0,206	0,272	0,353	0,274	0,146	0,002	0,585	0,994

Percebemos pelos valores mostrados na Tabela 17 que a contribuição anarmônica do grupo fosfato ($\nu_1\text{P-O}$) é menor, e isso ocorre devido a estabilidade maior do seu grupo funcional e sua reduzida anarmonicidade em comparação com o grupo carbonato, como já citado neste capítulo. Notamos também que quanto mais compacto, maior a contribuição anarmônica no grupo carbonato, indicando um aumento na interação entre o fônon analisado e fônons próximos, provocado provavelmente pela maior proximidade entre os átomos da rede cristalina.

6 NANOGRAFITES

6.1 Introdução

Neste capítulo prosseguimos com o estudo de materiais que são utilizados como eletrodos de baterias recarregáveis, abordando os nanografites e suas propriedades mecânicas.

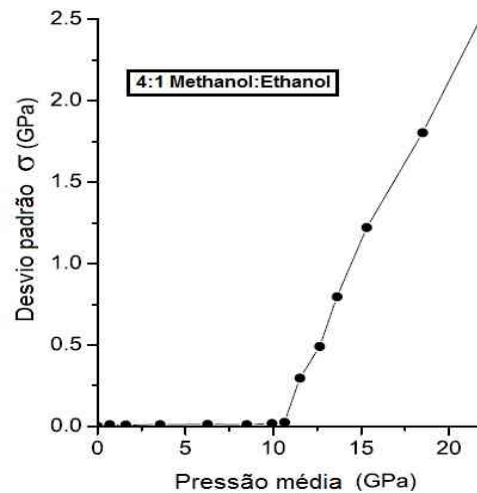
Inicialmente descreveremos os meios transmissores de pressão utilizados e suas características específicas como pressão de solidificação e estado físico. Em seguida, serão analisados todos os experimentos realizados com amostras de diferentes espessuras imersas em variados meios transmissores de pressão, com a finalidade de descrevermos em profundidade o fenômeno do seu descolamento dos nanografites de seus substratos. Finalmente, um modelo proposto para quantificar este efeito é então descrito, guardando boa aproximação com o verificado experimentalmente.

6.2 Os meios transmissores de pressão

Um item fundamental para a realização dos experimentos com pressões extremas nas DAC, como descrito na Figura 20, é o meio transmissor de pressão (PTM). Esta substância faz com que a pressão aplicada pelas bigornas de diamante atuem sobre a amostra de forma distribuída e, preferencialmente, hidrostática. PTMs diferentes, porém, por possuírem características distintas (p. e. viscosidade, polaridade e ponto de solidificação) (KLOTZ *et al.*, 2009) influenciam fortemente o resultado nas amostras estudadas.

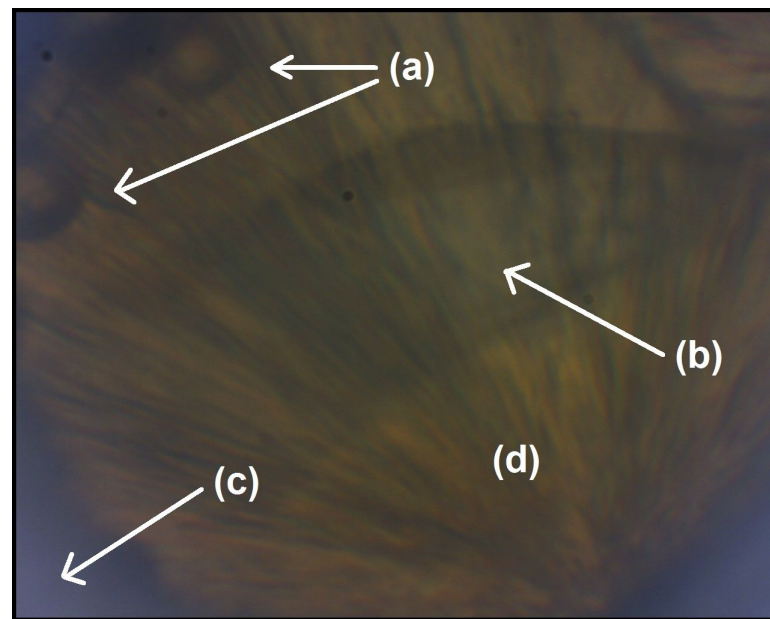
As condições de perfeita hidrostaticidade, ou seja, quando não há nenhuma direção preferencial para aplicação da pressão na amostra, ocorre quando o meio transmissor está no estado líquido. Porém, quando elevamos a pressão, em algum ponto este meio irá solidificar (vitificação ou cristalização), iniciando um processo de perda de hidrostaticidade que, além de afetar a transmissão da pressão real aplicada na amostra, ainda pode influenciar mecanicamente no seu comportamento (ANGEL *et al.*, 2007). A Figura 51 mostra a curva do desvio de pressão de uma mistura 4:1 metanol:etanol em vários pontos de uma amostra no interior da câmara da célula de bigornas de diamante. A partir de aproximadamente 10,5 GPa, uma transição vítrea é esperada, aumentando rapidamente o desvio padrão da diferença de pressão aplicada, atingindo um valor de aproximadamente 10% em valores próximos de 20 GPa (KLOTZ *et al.*, 2009).

Figura 51 – Incremento do desvio padrão da pressão a partir da solidificação do meio transmissor 4:1 metanol:etanol (KLOTZ *et al.*, 2009).



O estudo com os nanografites busca explicitar a sensibilidade destas amostras ao ambiente no interior da câmara de pressão. O ponto de solidificação, a polaridade do meio e até mesmo o tamanho da molécula do material do meio transmissor, que afeta suas propriedades de adsorção, provocam efeitos no comportamento dos materiais, especialmente em sistemas nanoestruturados. Na Figura 52 encontra-se uma imagem da câmara do interior da DAC de uma amostra de nanografite imerso em um meio transmissor de pressão (metanol) que sofreu vitrificação, a partir de um ponto de impureza (abaixo à direita), afetando a resposta do experimento.

Figura 52 – (a) Esferas de rubi para estimativa da pressão no interior da célula. (b) Amostra de nanografite. (c) Bordas da gaxeta. (d) Metanol vitrificado.



Na Tabela 18 estão elencados todos os meios transmissores de pressão utilizados nos experimentos, bem como algumas características como ponto de solidificação, polaridade e fórmula química da molécula.

Tabela 18 – Meios transmissores de pressão.

Material	Fórmula Química	Solidificação*	Polaridade
Metanol	CH ₃ OH	3,5 a 10,5 GPa**	polar
Etanol	C ₂ H ₅ OH	1,9 GPa (MAMMONE <i>et al.</i> , 1980)	polar
4:1 Metanol:Etanol	CH ₃ OH:C ₂ H ₅ OH	10,5 GPa (KLOTZ <i>et al.</i> , 2009)	polar
Água	H ₂ O	1 GPa (BRIDGMAN, 1937)	polar
Óleo mineral	C _n H _{2n+2}	5 a 7 GPa (OTTO <i>et al.</i> , 1998)	apolar
Nitrogênio	N ₂	2,9 GPa (VOS; SCHOUTEN, 1989)	apolar

* Pressão de solidificação inicial à temperatura ambiente

** (PIERMARINI *et al.*, 1973; MAMMONE *et al.*, 1980; KONDRIN *et al.*, 2013; ZAUG *et al.*, 1994; BRUGMANS; VOS, 1995; ALLAN *et al.*, 1998)

6.3 Formação de ondas e descolamento total de nanografites em altas pressões

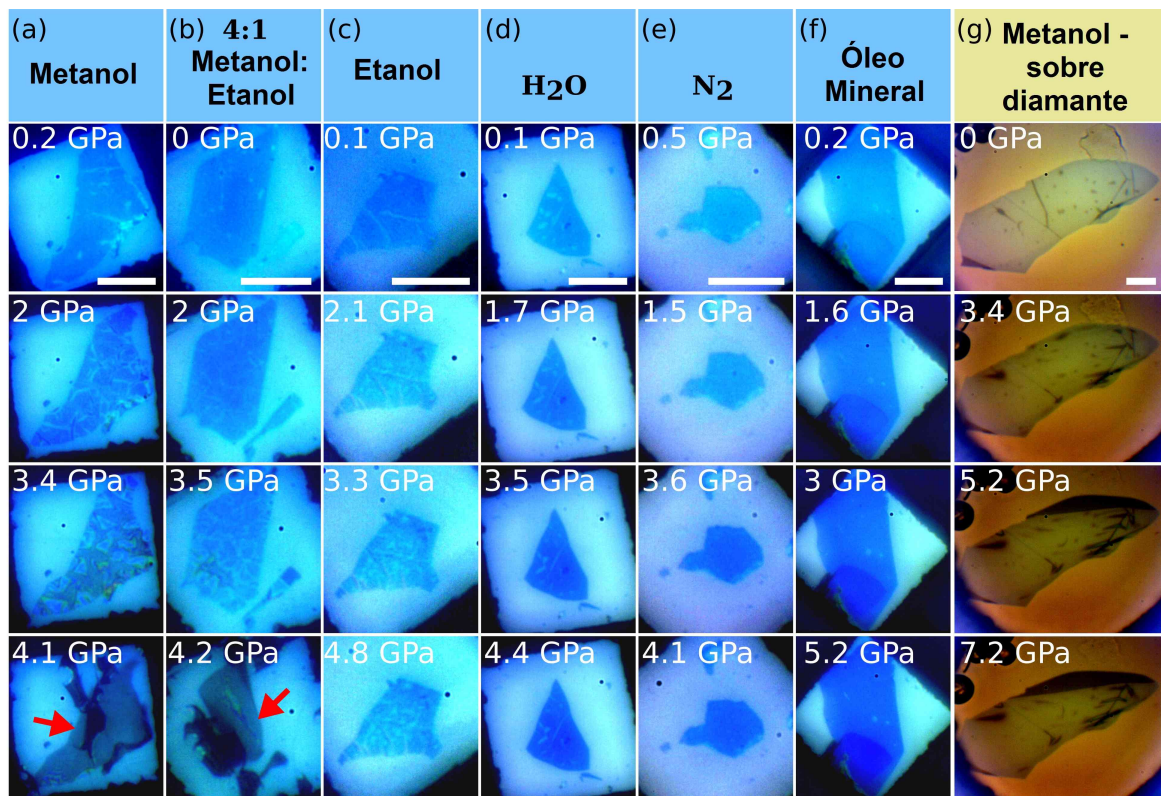
Diversos trabalhos prévios produziram resultados significativos com a aplicação de pressão em materiais 2D suportados em substratos e utilização do 4:1 Metanol:Etanol como meio transmissor de pressão. O efeito de descolamento da amostra por diferença de compressibilidade já foi notado em experimentos prévios (FORESTIER *et al.*, 2020; MACHON *et al.*, 2018;

BOUSIGE *et al.*, 2017; NICOLLE *et al.*, 2011; FILINTOGLOU *et al.*, 2013; PROCTOR *et al.*, 2009), com a quantificação e modelização realizada com sucesso. O processo de deformação (ondulação, enrugamento e aglutinação) do grafeno foi também explorado em DENG, 2016 (DENG, 2016), descrevendo sua formação, propriedades eletrônicas e algumas aplicações.

Nesta mesma linha, exploramos neste trabalho o efeito de descolamento do sistema 2D de seu substrato por meio da aplicação de altas pressões em um meio alcoólico, que é um ambiente muito comum neste tipo de experimento. E, por meio de análise em microscopia ótica com diversos meios de transmissão de pressão aliados a amostras de diferentes espessuras, descrevemos as causas desse fenômeno e apresentamos uma oportunidade a ser explorada para aplicações em mecânica e tribologia dos materiais 2D.

Como um experimento inicial, a amostra de nanografite “e” da Tabela 15 representada na Figura 53 (b) foi estudada em altas pressões. A mistura 4:1 metanol:etanol foi usada como PTM para referência, uma vez que esta tem a notável propriedade de permanecer líquida até ~ 10 GPa (ANGEL *et al.*, 2007; KLOTZ *et al.*, 2009; PIERMARINI *et al.*, 1973), garantindo uma compressão hidrostática dentro da DAC neste intervalo de pressão.

Figura 53 – Micrografia dos nanografites sob alta pressão, conforme indicado. Setas vermelhas ilustram o descolamento completo das amostras em dois experimentos.



A amostra é claramente identificável na superfície do substrato de SiO₂/Si por contraste óptico, correspondendo à cor azul mais escura. Quando a amostra é observada por microscopia óptica *in-situ* na DAC, o contraste é menor do que para as condições ambientais, principalmente devido à presença do PTM e da própria distorção da célula, introduzindo aberrações ópticas. Assim, para auxiliar na identificação dos efeitos na superfície da amostra com o aumento da pressão, o contraste foi aumentado digitalmente (SCHNEIDER *et al.*, 2012) em todas as imagens obtidas.

Observando atentamente a Figura 53 (b), percebemos linhas azuis claras na superfície da amostra que se desenvolvem com o aumento da pressão. Este efeito é particularmente forte em pressões mais altas (~ 3.5 GPa), até que um descolamento completo do nanografite do substrato é finalmente observado na última micrografia na Figura 53 (b) (em $P = 4,2$ GPa). De fato, nesta última foto, a amostra parece mais escura, indicando sua completa separação do substrato.

Este efeito demonstrou ser irreversível com a diminuição da pressão pois, frequentemente, observamos a amostra flutuando acima do substrato no final do experimento, com pressões já próximas à pressão atmosférica. O nanografite, ao final do ciclo de pressão, normalmente se perde quando a DAC é aberta ou está sobre a superfície do diamante. A observação progressiva de linhas azuis mais claras na superfície da amostra em pressões mais baixas corresponde, pela análise, às regiões onde ela se desprende do substrato. Nestes locais, há a formação de rugas no nanografite, em razão da dissipação de energia devido à compressão axial.

Podemos notar que na última imagem da Figura 53(b), regiões escuras podem ser vistas na superfície do substrato de SiO₂/Si. Este efeito também foi observado pela compressão do substrato sozinho, sem qualquer amostra de grafeno. Isso corresponde à quebra da camada de óxido de silício da pastilha de Si subjacente, devido às diferentes taxas de deformação desses dois materiais com a pressão, conforme já observado em trabalhos anteriores (FORESTIER *et al.*, 2020). De fato, o módulo de compressão do silício é três vezes maior que o da camada de óxido, levando à quebra do mesmo pelo nível elevado de *stress* interfacial (TSIOK *et al.*, 1998; DECREMPS *et al.*, 2010).

Para determinar se o enrugamento e delaminação das amostras de nanografites são observados com outros PTMs, experimentos usando água destilada, óleo mineral e nitrogênio também foram realizados. Micrografias obtidas em altas pressões são mostradas na Figura 53 (d), (e) e (f), com as amostras “h”, “i” e “j” da Tabela 15, respectivamente. Porém, para esses três PTMs estudados, não foi observada formação significativa de rugas nem descolamento completo

das amostras do substrato, apesar de atingir pressões semelhantes às do primeiro experimento com álcool (> 4 GPa). No caso da água como PTM, as regiões de enrugamento são visualmente menos proeminentes, mas ainda presentes na região de pressão mais baixa. No entanto, sua extensão não é nada semelhante ao caso do álcool como PTM em que ocorre um descolamento completo acima de 4 GPa.

Para fins de comparação, é importante considerar as diferentes propriedades dos PTMs testados, particularmente sua pressão de solidificação à temperatura ambiente, como descrito na Tabela 18. Mesmo se o estado (líquido ou sólido) do PTM pudesse desempenhar um papel importante, claramente não é suficiente para explicar nossas observações. Na verdade, usando nitrogênio como PTM, nenhum enrugamento ou descolamento é percebido nos nanografites, mesmo em seu estado líquido (entre 0 e 2,4 GPa), embora seja claramente observado dentro da mesma faixa de pressão quando a mistura de álcool é usada como PTM.

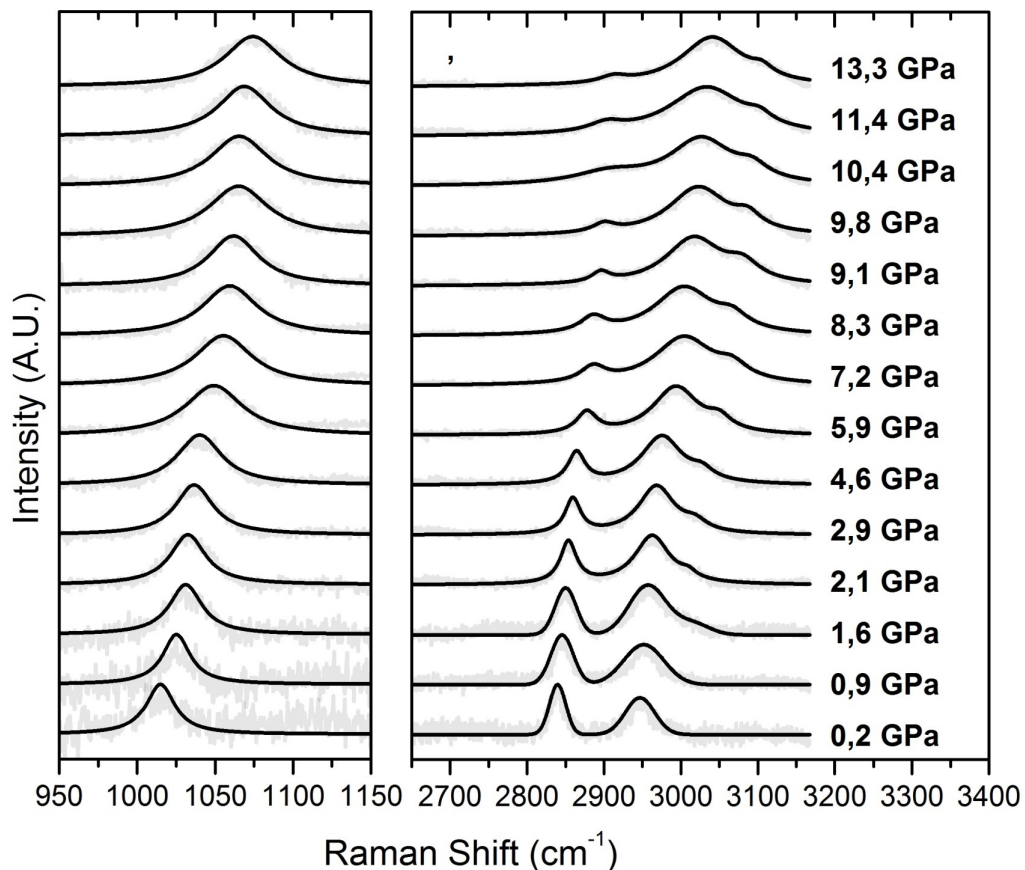
Como o enrugamento e o descolamento são observados, até o momento, apenas na mistura 4:1 metanol:etanol, realizamos experimentos de alta pressão em duas outras amostras: uma em metanol puro como PTM e a outra em etanol puro para fins de comparação. As imagens obtidas estão na Figura 53 (a) e (c). No caso do etanol puro como PTM (Figura 53 (c)), o efeito de enrugamento da amostra é observado através do surgimento de canais azuis claros sob a amostra, mas o descolamento não se completa em pressões mais altas de até 4,8 GPa. Pelo contrário, pode-se perceber nas imagens uma gradual re-adesão da amostra ao substrato acima de 3,3 GPa, verificada com o desaparecimento de algumas das linhas azul claras.

Por outro lado, quando o metanol puro foi usado como PTM (Figura 53 (a)), o efeito foi mais pronunciado. Observa-se um forte desprendimento da amostra que atinge um descolamento total próximo a 4 GPa. É importante mencionar que o etanol passa por uma transição de sua fase líquida para uma estrutura cristalina monoclínica sólida próximo a ~ 1.9 GPa (MAMMONE *et al.*, 1980). O metanol puro, no entanto, sofre uma cristalização gradual começando próximo a 3,5 GPa, mas é comumente encontrado em um líquido supercomprimido na faixa entre 3,5 e 10,5 GPa, devido à sua baixa simetria e às ligações de hidrogênio particulares de suas moléculas (PIERMARINI *et al.*, 1973; MAMMONE *et al.*, 1980; KONDRIN *et al.*, 2013; ZAUG *et al.*, 1994; BRUGMANS; VOS, 1995; ALLAN *et al.*, 1998). Na verdade, para atingir experimentalmente a cristalização do metanol, é necessário um ciclo lento de pressão acima da sua pressão de solidificação (ALLAN *et al.*, 1998).

Na Figura 54 as bandas de estiramento da ligação $C - O$ em 1033 cm^{-1} , o desapareci-

mento do pico de *stretching* simétrico $C-H$ em 2832 cm^{-1} e do pico de *stretching* antissimétrico $C-H$ em 2940 cm^{-1} , em comparação com Mammone e Sharma, 1980 (MAMMONE *et al.*, 1980), sempre alcançamos a fase líquida supercomprimida em nosso experimento, como esperado (ALLAN *et al.*, 1998; BRUGMANS; VOS, 1995).

Figura 54 – Evolução dos modos vibracionais do metanol com pressão até 13,3 GPa, demonstrando o estado supercomprimido.



6.3.1 Ondulações e descolamento

Nossas observações das ondulações e do descolamento dos nanografites em álcool como PTM são contraintuitivas para um sistema submetido a altas pressões. Seria esperada, neste caso, uma redução da distância grafeno-substrato, devido à força perpendicular aplicada ao sistema, levando a uma maior adesão entre eles (CORRO *et al.*, 2016; MACHON *et al.*, 2018). Mas para explicar o efeito, devemos considerar, inicialmente, os diferentes módulos de compressão da amostra e do substrato.

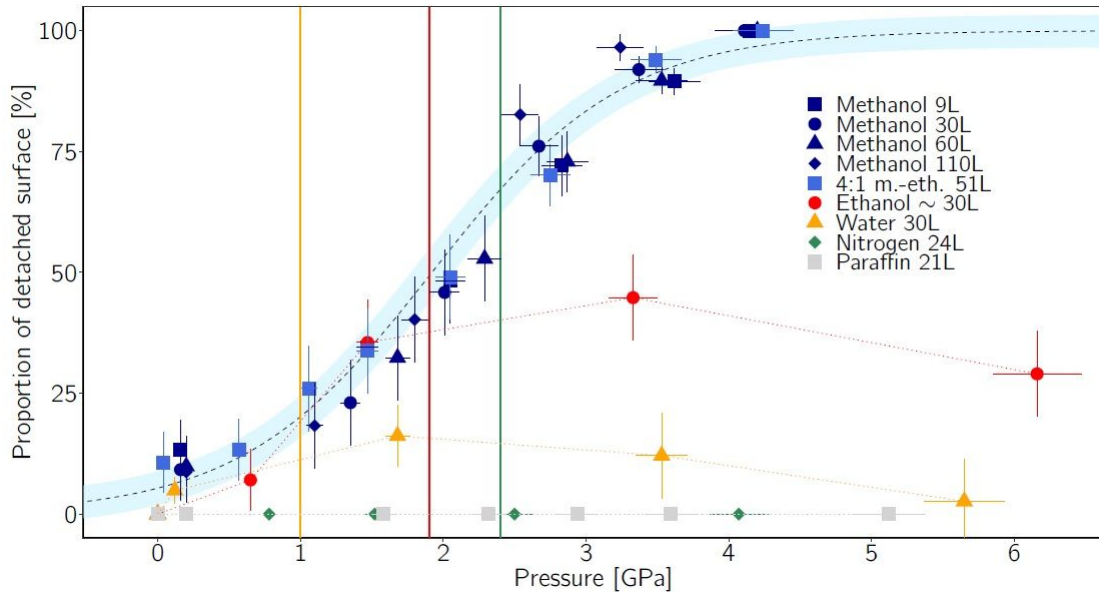
Embora o módulo de compressibilidade no plano (*in plane*) do nanografite seja

muito grande, ~ 1250 GPa, o módulo do substrato de silício é aproximadamente quatro vezes menor, sendo aproximadamente 294 GPa (HANFLAND *et al.*, 1989; DECREMPS *et al.*, 2010). Em outras palavras, para uma dada pressão, a deformação linear na superfície do substrato é quatro vezes maior do que a deformação no plano do nanografite. A tensão resultante desta diferença é dissipada, portanto, por deslocamentos fora do plano da membrana, levando ao enrugamento observado. Efeitos semelhantes foram verificados em trabalhos anteriores nos quais o grafeno foi deformado pela incompatibilidade de expansão térmica com o substrato (YOON *et al.*, 2011; JIANG *et al.*, 2018), ou através do uso de um substrato de polímero flexível ou matriz (ANDROULIDAKIS *et al.*, 2015; KOUKARAS *et al.*, 2016).

Esta primeira consideração mecânica pode explicar a formação de ondulações, mas não explica por que estas são observadas com metanol puro, com o etanol puro no regime de baixa pressão, mas não com outros PTMs, como água, nitrogênio ou óleo mineral. Um critério intuitivo a ser examinado é o estado físico do PTM usado. De fato, um PTM sólido na superfície da amostra pode impedir a formação de rugas, evitando que a membrana se curve na direção perpendicular. Um PTM líquido, entretanto, permite tal efeito e pode até ser capaz de se difundir entre a amostra e o substrato, dentro das ondulações.

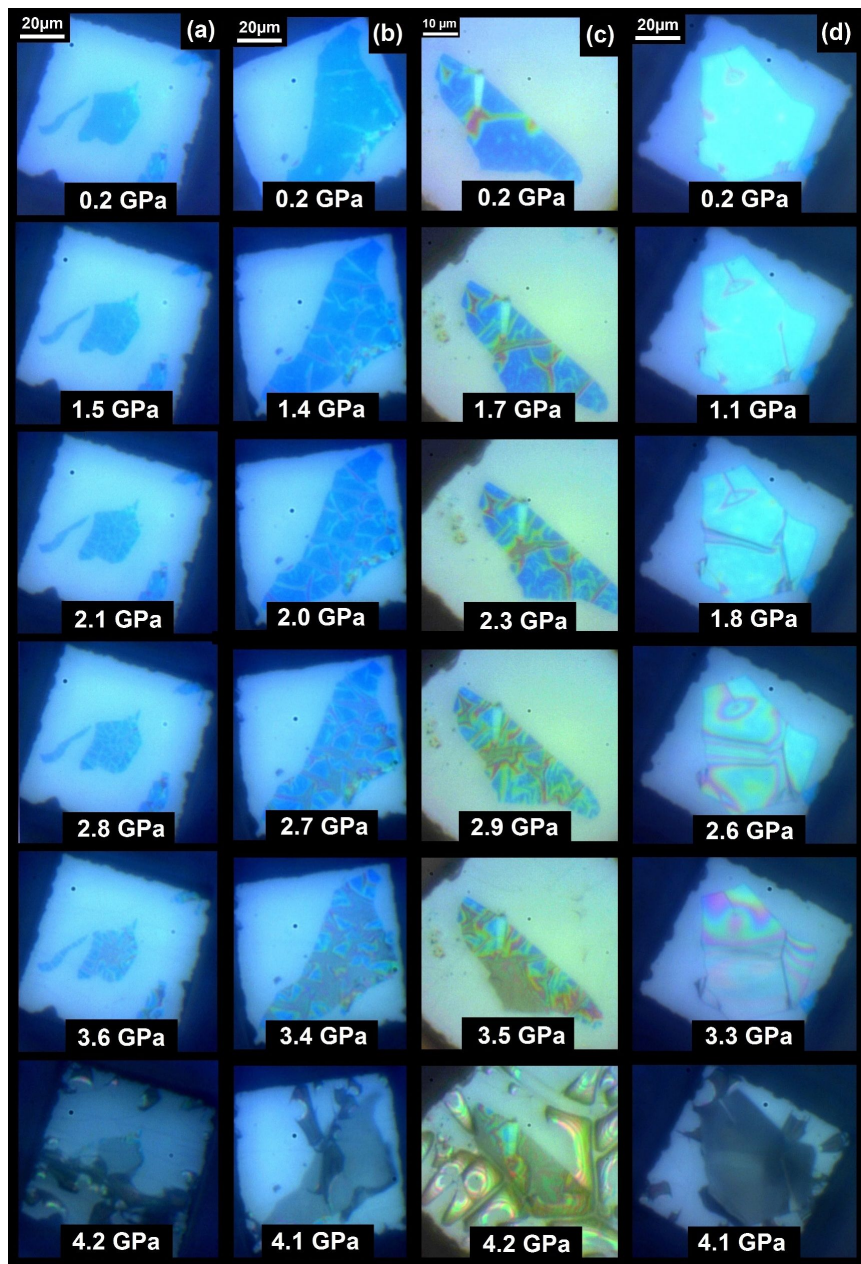
Essa hipótese explica a formação precoce de rugas com água e etanol puro como PTM que não progride em pressões mais altas (água cristaliza em ~ 1 GPa e etanol em 1,9 GPa), e por consequência, impede um descolamento completo final. Por outro lado, não são observadas rugas ou descolamento no óleo mineral, apesar deste permanecer líquido (com aumento progressivo de viscosidade (GOLD *et al.*, 2001)) em toda a faixa de pressão estudada. Nem tampouco no nitrogênio, apesar de permanecer líquido até 2,4 GPa. Portanto, apenas a solidificação do PTM não é suficiente para explicar todas essas observações.

Figura 55 – Evolução da proporção de superfície descolada em função da pressão para cada experimento. O ajuste dos dados a uma curva sigmoidal está em azul claro. Linhas verticais amarela, vermelha e verde indicam a pressão de solidificação em temperatura ambiente da água, do etanol e do nitrogênio, respectivamente.



Para obter uma visão geral, resumimos nossas observações através da quantidade S_U/S_T (Figura 55), que representa a razão entre a área descolada da amostra (S_U) sobre sua área total (S_T) em função da pressão. Esta quantidade foi avaliada por análise de imagem. Note que a Figura 55 inclui experimentos em amostra de várias espessuras variando de 9 a 110 camadas, usando metanol puro como PTM, para o qual as micrografias ópticas correspondentes são fornecidas na Figura 56. Olhando a Figura 55, surge uma tendência interessante: quando o PTM é metanol puro ou 4:1 metanol:etanol, todos os pontos de dados seguem a mesma tendência de aumento com pressão, destacada em azul claro. Por outro lado, esta figura mostra que para etanol e água, os dados experimentais começam a seguir essa mesma tendência até o ponto de solidificação do PTM (linha tracejada), acima do qual nenhuma evolução no descolamento é observada. Do mesmo modo, no caso do nitrogênio e do óleo de parafina, nenhum enrugamento ou descolamento é percebido.

Figura 56 – Experimentos de nanografites de (a) 9 camadas, (b) 30 camadas, (c) 60 camadas e (d) 110 camadas com metanol como PTM.



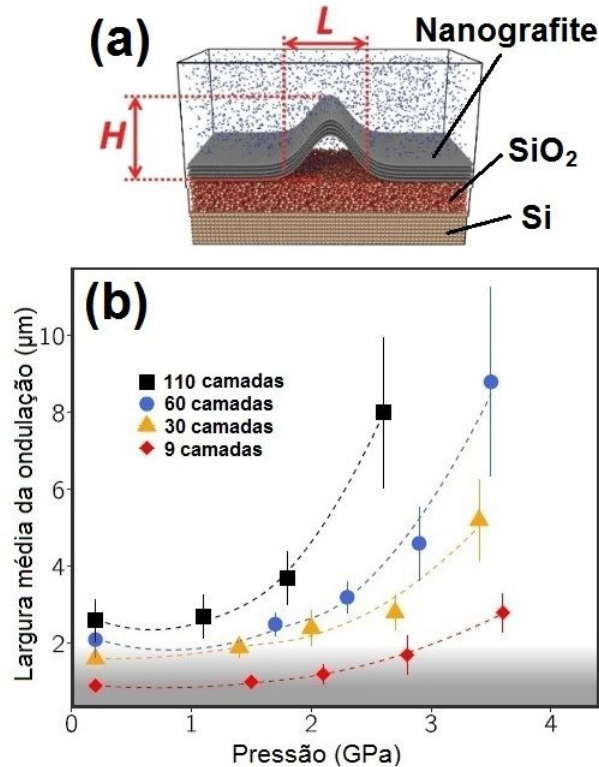
Estas observações mostram que a evolução da proporção de áreas descoladas (S_U/S_T) com a pressão não depende significativamente da espessura da amostra e que o descolamento observado não é apenas governado pela resposta mecânica à pressão, mas também por uma interação química específica entre as moléculas do PTM e o nanografite.

Quando as rugas aparecem sob pressão e enquanto o PTM é fluido, esperamos que o PTM seja imediatamente adsorvido ao longo dos canais nanoporosos recém-criados entre o nanografite e o substrato. A alta pressão aproxima as moléculas do PTM e favorece a formação

de longas cadeias em zigue-zague adsorvidas sob a superfície do grafeno. Este efeito é muito parecido com o que já foi observado em baixa temperatura em diversos trabalhos (ZANGI; ROCCATANO, 2016; MORISHIGE *et al.*, 1990; MORISHIGE, 1992; ZANGI, 2019). Junto com o efeito da pressão, essa interação química resulta na expansão das rugas, e é somente devido à essa inserção de moléculas de PTM sob a amostra de nanografite e ao consecutivo alargamento das rugas que podemos vê-las através de microscopia óptica. Na verdade, nano-ondulações iniciais são visíveis nas imagens topográficas de microscopia de força atômica (AFM) das amostras no PDMS, como na Figura 15 mas não são perceptíveis por microscopia óptica após a amostra ser transferida para o substrato.

Com este processo, pode-se entender que a espessura do nanografite desempenha um papel menor em nossas observações pois a interação entre as moléculas de PTM adsorvidas sob a amostra é um efeito de superfície, que é não significativamente afetado pela espessura da amostra. Como a adsorção ocorre nas camadas externas do nanografite, o número de camadas não influenciaria significativamente a energia de adsorção na camada superficial, responsável pela delaminação da amostra. Por isso, apesar do aumento da largura das rugas relacionado ao aumento da rigidez de flexão devido ao número de camadas (HAN *et al.*, 2020) (Figura 57 (b)), um descolamento completo é sempre visível em aproximadamente 4 GPa (Figura 56).

Figura 57 – Formação de ondas na amostra de nanografite sobre o substrato, representada pelo (a) diagrama esquemático do sistema e do (b) gráfico da largura média da ondulação em função da pressão e do número de camadas. A área sombreada cinza representa o limite de resolução óptica.



A dependência química de nossas observações pode ser explicada pelo fato de que a interação metanol-grafeno é mais forte do que a própria interação intermolecular metanol-metanol. Esta particularidade leva à formação preferencial de uma camada de metanol totalmente adsorvida antes do empilhamento de camadas de metanol adsorvido suplementares na superfície do nanografite (SCHRÖDER, 2013; BOLINA *et al.*, 2005). Essa forte interação pode explicar por que a infiltração de metanol nas ondulações sob a amostra leva à expansão dos canais e ao seu descolamento completo, efeito que não é observado com o nitrogênio líquido e o óleo de parafina como PTM.

Para testar nossa hipótese, realizamos um experimento complementar de alta pressão no qual o nanografite (amostra “g” da Tabela 15) foi transferido diretamente para a superfície do diamante da DAC sem a utilização de um substrato, usando metanol puro como PTM. O módulo de compressão do diamante, ~ 1330 GPa, está muito próximo do módulo de compressão no plano da grafite (BOUSIGE *et al.*, 2017) e portanto, apenas um enrugamento muito fraco é esperado. Como se pode observar na Fig. 53 (g), o deslocamento é observado principalmente

nas bordas do floco do nanografite e a uma pressão ainda maior (a partir de 5,2 GPa). Esta observação está, portanto, de acordo com a nossa explicação sobre o mecanismo de ondulação e descolamento mediado pela inserção do PTM alcoólico abaixo da amostra.

6.3.2 Modelo

Como uma forma de entender melhor como funciona o processo de descolamento de forma quantitativa, um modelo matemático foi proposto, relacionando os parâmetros obtidos nesses experimentos, considerando as amostras de diferentes espessuras (30, 50 e 110 camadas), imersas em metanol como meio transmissor.

Consideramos para isso um cenário onde a energia liberada pela diferença dos coeficientes de compressão entre o substrato e o nanografite deforma a amostra de forma a equilibrar a energia de adesão e a sua rigidez. Considerando a altura $h(x)$ em função da coordenada x ortogonal à sua direção, a seguinte expressão é obtida, a partir da minimização da adesão e rigidez do sistema, conforme (AUDOLY, 1999; VELLA *et al.*, 2009):

$$h(x) = \frac{H}{2} \left[1 + \cos \left(2\pi \frac{x}{L} \right) \right], \quad (6.1)$$

onde L e H (ver Figura 57 (a)) são o comprimento e altura da ondulação, respectivamente. A minimização da energia também leva a seguinte relação entre H e L (VELLA *et al.*, 2009):

$$\frac{\gamma}{D_n} = 2\pi^4 \frac{H^2}{L^4}, \quad (6.2)$$

onde γ é a energia de adesão por unidade de área e D_n é a rigidez de um nanografite com n camadas.

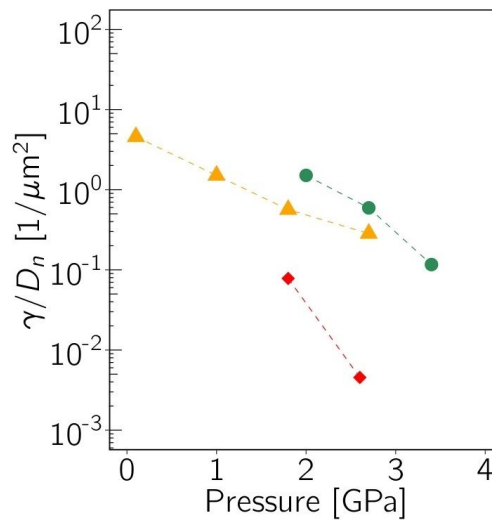
A Figura 58 é um gráfico de γ/D_n em função da pressão obtida por meio da equação (6.2) usando as medidas de L e H da mesma ondulação no intervalo de pressão, em amostras de espessuras diferentes. Percebemos uma queda significativa da relação γ/D_n por um fator maior que 10x quando a pressão alcança $\sim 3 - 4$ GPa, que pode ser devido a uma redução de γ , um aumento de D_n ou uma combinação desses dois efeitos.

Um aumento de D_n poderia ser devido a uma redução na capacidade de deslizamento entre as camadas do nanografite (WANG *et al.*, 2019), provocado principalmente pela presença de defeitos de empilhamento (GONG *et al.*, 2013) ou por ondulações nanométricas entre essas

camadas. Tal configuração aumentaria significativamente sua influência no sistema conforme aumentamos a pressão.

Já um decréscimo na energia de adesão γ seria consequência do descolamento progressivo da amostra sem sua re-adesão ao substrato, devido ao processo de adsorção do metanol à superfície do grafeno. Tal cenário é fortemente corroborado pelo efeito macroscópico observado na Figura 56, onde um descolamento completo e irreversível é observado em torno de 4 GPa.

Figura 58 – γ/D_n em função da pressão obtida por meio da equação (6.2). $n = 30$ (verde), 50(amarelo) e 110 (vermelho).



Independente da intensidade de cada efeito no processo, é bastante provável que ambos participem fortemente no resultado final obtido. Sua análise é portanto de grande utilidade para compreendermos os diversos processos envolvidos em experimentos com altas pressões em sistemas regidos por interação de van der Waals, a fim de explorarmos eficientemente suas propriedades mecânicas e tribológicas.

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho utilizamos espectroscopia de espalhamento inelástico de luz em condições de pressões extremas para caracterizar amostras de carbonatos fosfatos isoestruturados com as fórmulas $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$, $\text{Na}_3\text{FeCO}_3\text{PO}_4$, $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$ e $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$. Foram analisados espectros Raman e de difração de raios-X em diferentes temperaturas, bem como realizados estudos computacionais de simulação de compressão hidrostática desses materiais.

Por meio da espectroscopia Raman na região de seus picos mais intensos (entre 940 e 1120 cm^{-1}) podemos verificar uma estabilidade estrutural desses carbonatos fosfatos até o limite de pressão utilizado. A análise dos modos de rede, no intervalo entre 140 e 240 cm^{-1} , do $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$, com a permanência dos seus picos acima de 5 GPa , é um indício ainda mais forte da ausência de transições de fase em altas pressões. Com esses experimentos pudemos também quantificar seus valores $\delta\omega/\delta P$ que são úteis para o cálculo de outros parâmetros físicos determinados nesse trabalho.

Os resultados de simulação computacional de compressão hidrostática foram utilizados para extrair os valores do módulo de compressibilidade (K_0) e a variação axial da compressão, expresso pelos parâmetros δa , δb e δc . O K_0 calculado demonstra que a compactação molecular causada pela alteração do metal de transição no interior do octaedro $[\text{MO}_6]^{2+}$ provoca, como esperado, o enrijecimento da estrutura. Já a diferença nos índices de compressão dos eixos axiais quantifica a anisotropia do material à compressão, que é uma característica mecânica importantíssima dos carbonatos fosfatos.

Na análise dos experimentos de espectroscopia Raman em função da temperatura, podemos descobrir o limite de exposição ao calor desses materiais sem a decomposição química que, pela região de seus picos mais intensos, permite estabelecer um valor próximo a 706 K para o $\text{Na}_3\text{NiCO}_3\text{PO}_4$ e de 663 K para o $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ e $\text{Na}_3\text{CoCO}_3\text{PO}_4$. Acima desses valores de temperatura uma oxidação nítida é observada, conforme revelada nos espectros Raman. Os dados obtidos permitiram também determinar os valores de $\delta\omega/\delta T$ para os carbonatos fosfatos.

Os espectros de DRX em temperaturas extremas possibilitaram o cálculo do coeficiente de expansão térmica (α), um parâmetro de susceptibilidade da variação do volume da rede cristalina à temperatura que, além de representar um importante dado do material, ainda é utilizado para cálculo de outros parâmetros que caracterizam a estrutura. A variação axial, representada pelos índices δa , δb e δc , quantificam a anisotropia dessa expansão térmica.

Vale ressaltar que nos experimentos até 20 GPa percebemos um comportamento

distinto entre os grupos carbonato e fosfato quando analisamos a sua largura de banda (Seção 5.4.3). Enquanto no primeiro verificamos uma evolução gradual com a pressão, no último, o valor do $\text{FWHM}/\text{FWHM}_0$ é próximo ao inicial durante toda a faixa de pressão. Este dado indica uma maior susceptibilidade do grupo carbonato à compressão hidrostática, em comparação com o grupo fosfato, que aqui foi atribuída a menor estabilidade do grupo funcional e às ligações distintas entre os átomos de oxigênio dos grupos carbonatos. Já quando analisamos a largura de banda no experimento com temperatura, não verificamos uma distinção tão nítida entre os grupos. Tais informações estão coerentes com os dados de anisotropia de expansão térmica e de compressão hidrostática, visto que a proporção de variação entre os eixos é significativamente maior neste último, levando a uma posição relativa dos picos diferente, quando comparamos níveis similares de compactação molecular provocada pela compressão hidrostática, térmica e de rearranjo molecular devido à variação do metal de transição no interior do octaedro.

De posse dos diversos dados obtidos nos experimentos e nas simulações computacionais, calculamos os parâmetros de Grüneisen isotérmicos, isobáricos e isovolumétricos. Este último também representando a contribuição anarmônica ou implícita na distorção volumétrica das vibrações atômicas. Os resultados indicam uma menor contribuição anarmônica do grupo fosfato em comparação com o grupo carbonato, e a maior contribuição anarmônica no grupo carbonato conforme avançamos para um material mais compacto, indicando um aumento na sua interação fônon-fônon. Isto posto, além desses parâmetros representarem de forma inédita seus atributos mecânicos e estruturais, eles possuem inequívoca utilidade na avaliação termoelástica de sua estrutura, e podem servir como base para o desenvolvimento de inúmeros processos químicos e industriais, bem como em seus projetos finalísticos, permitindo o desenvolvimento de um material de alto desempenho, propiciando alta densidade de energia e estabilidade química, para aplicação nas baterias de íons de sódio ou em outras inovações.

No estudo dos nanografites, observamos e explicamos um efeito contraituitivo que consiste em provocar o descolamento de um sistema 2D de seu substrato de suporte por meio da pressão hidrostática. Mostramos que os meios transmissores de pressão (PTM) têm papel fundamental neste processo pois a delaminação da amostra só foi completa em meios que mantiveram o estado líquido até próximo a 4 GPa, como o metanol e o 4:1 metanol:etanol.

A formação de ondas na superfície do nanografite provocada pela diferença entre os índices de compressão linear do grafeno e do substrato permite a inserção constante de um meio transmissor líquido entre a amostra e o óxido de silício. Este efeito, associado a uma adsorção

das moléculas do álcool, em cadeias contínuas em zigue-zague, nas camadas externas de grafeno leva a uma progressão constante do descolamento. Trata-se, em suma, de um fenômeno que leva em conta a competição entre a energia de adesão e a energia de dobramento das camadas. Este processo permanece até a dissociação completa da amostra ou até que haja a solidificação do meio transmissor dentro da célula de bigornas de diamante, seguindo um comportamento universal independente do número de camadas de grafeno.

Esses dados demonstram ter um grande valor científico e prático pois, com a apresentação de resultados de inúmeros experimentos diferentes, este trabalho é grande fonte de referência para a escolha do tipo de substrato a ser utilizado e, principalmente, na escolha do meio transmissor de pressão, para alcançar o efeito desejado no sistema sob altas pressões.

REFERÊNCIAS

- ALENCAR, R. S.; SABOIA, K. D. A.; MACHON, D.; MONTAGNAC, G.; MEUNIER, V.; FERREIRA, O. P.; SAN-MIGUEL, A.; FILHO, A. G. S. Atomic-layered MoS₂ on SiO₂ under high pressure: Bimodal adhesion and biaxial strain effects. **Physical Review Materials**, v. 1, n. 2, 2017. ISSN 2475-9953.
- ALLAN, D. R.; CLARK, S. J.; BRUGMANS, M. J. P.; ACKLAND, G. J.; VOS, W. L. Structure of crystalline methanol at high pressure. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 58, p. R11809–R11812, Nov 1998.
- AMARAL, I. Propriedades Estruturais e Vibracionais de Carbonatos Fosfatos Isoestruturados (Sidorenkitas). **Tese de Doutorado - Universidade Federal do Ceará**, 2017.
- AMARAL, I.; ALENCAR, R.; PARAGUASSU, W.; COSTA, D.; COSTA, L.; MONTORO, L.; Souza Filho, A. Structural and vibrational properties of carbonophosphates: Na₃MCO₃PO₄ (M = Mn, Fe, Co and Ni). **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 223, p. 117298, 2019. ISSN 1386-1425.
- AMARAL, I.; FORESTIER, A.; PIEDNOIR, A.; GALAFASSI, R.; BOUSIGE, C.; MACHON, D.; PIERRE-LOUIS, O.; ALENCAR, R.; Souza Filho, A.; SAN-MIGUEL, A. Delamination of multilayer graphene stacks from its substrate through wrinkle formation under high pressures. **Carbon**, 2021. ISSN 0008-6223.
- AMCSD. American Mineralogist Crystal Structure Database. **Disponível em: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>**, 2019.
- ANDROULIDAKIS, C.; KOUKARAS, E. N.; FRANK, O.; TSOUKLERI, G.; SFYRIS, D.; PARTHENIOS, J.; PUGNO, N.; PAPAGELIS, K.; NOVOSELOV, K. S.; GALIOTIS, C. Failure Processes in Embedded Monolayer Graphene under Axial Compression. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 5271, maio 2015. ISSN 2045-2322.
- ANGEL, R. J. Equations of State. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 41, n. 1, p. 35–59, jan 2000. ISSN 1529-6466. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.41.2>.
- ANGEL, R. J.; BUJAK, M.; ZHAO, J.; GATTA, G. D.; JACOBSEN, S. D. Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies. **Journal of Applied Crystallography**, v. 40, n. 1, p. 26–32, Feb 2007.
- ARMAND, M.; TARASCON, J.-M. Building better batteries. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 451, p. 652, feb 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/451652ahttp://10.0.4.14/451652a>.
- AUDOLY, B. Stability of straight delamination blisters. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 83, p. 4124–4127, Nov 1999.
- BALKANSKI, M.; WALLIS, R. F.; HARO, E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 28, p. 1928–1934, Aug 1983. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.28.1928>.
- BARPANDA, P.; LANDER, L.; NISHIMURA, S. I.; YAMADA, A. Polyanionic Insertion Materials for Sodium-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 17, p. 1–26, 2018. ISSN 16146840.

BERNAL, J. D.; BRAGG, W. L. The structure of graphite. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 106, n. 740, p. 749–773, 1924.

BETHUNE, D. S.; KIANG, C. H.; VRIES, M. S. de; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605–607, 1993. ISSN 1476-4687.

BHARDWAJ, P.; SINGH, S. Pressure induced structural phase transitions - A review. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 5, p. 1391–1422, 2012. ISSN 18951066.

BHATT, S. V.; DESHPANDE, M. P.; SATHE, V.; RAO, R.; CHAKI, S. H. Raman spectroscopic investigations on transition-metal dichalcogenides MX_2 (m=mo, w; x=s, se) at high pressures and low temperature. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 45, n. 10, p. 971–979, 2014.

BINNIG, G.; GERBER, C.; STOLL, E.; ALBRECHT, T. R.; QUATE, C. F. Atomic resolution with atomic force microscope. **Europhysics Letters (EPL)**, IOP Publishing, v. 3, n. 12, p. 1281–1286, jun 1987.

BLAKE, P.; HILL, E. W.; Castro Neto, A. H.; NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; YANG, R.; BOOTH, T. J.; GEIM, A. K. Making graphene visible. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 6, 2007. ISSN 00036951.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 50, p. 17953–17979, Dec 1994. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>.

BOLINA, A. S.; WOLFF, A. J.; BROWN, W. A. Reflection absorption infrared spectroscopy and temperature programmed desorption investigations of the interaction of methanol with a graphite surface. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 4, 2005. ISSN 00219606.

BOUSIGE, C.; BALIMA, F.; MACHON, D.; PINHEIRO, G. S.; TORRES-DIAS, A.; NICOLLE, J.; KALITA, D.; BENDIAB, D. N.; MARTY, L.; BOUCHIAT, V.; MONTAGNAC, G.; Souza Filho, A. G.; PONCHARAL, P.; SAN-MIGUEL, A. Biaxial strain transfer in supported graphene. **Nano Letters**, v. 17, n. 1, p. 21–27, 2017. ISSN 15306992.

BRIDGMAN, P. W. The phase diagram of water to 45,000 kg/cm². **The Journal of Chemical Physics**, v. 5, n. 12, p. 964–966, 1937.

BRONGEEST, M. S.; BENDIAB, N.; MATHUR, S.; KIMOUCHE, A.; JOHNSON, H. T.; CORAUX, J.; POCHET, P. Strain Relaxation in CVD Graphene: Wrinkling with Shear Lag. **Nano Letters**, American Chemical Society, v. 15, n. 8, p. 5098–5104, aug 2015. ISSN 1530-6984.

BRUGMANS, M. J.; VOS, W. L. Competition between vitrification and crystallization of methanol at high pressure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 7, p. 2661–2669, 1995. ISSN 00219606.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**. [S. l.]: Wiley, 2012. 1087 p. ISSN 0007-1188. ISBN 978-1-118-06160-2.

CHARLIER, J.-C.; MICHENAUD, J.-P.; GONZE, X. First-principles study of the electronic properties of simple hexagonal graphite. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 46, p. 4531–4539, Aug 1992.

CHEN, H.; HAO, Q.; ZIVKOVIC, O.; HAUTIER, G.; DU, L. S.; TANG, Y.; HU, Y. Y.; MA, X.; GREY, C. P.; CEDER, G. Sidorenkite ($\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$): A new intercalation cathode material for Na-ion batteries. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 14, p. 2777–2786, 2013. ISSN 08974756.

CHEN, H.; HAUTIER, G.; CEDER, G. Synthesis, computed stability, and crystal structure of a new family of inorganic compounds: Carbonophosphates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 48, p. 19619–19627, 2012. ISSN 00027863.

CORRO, E. del; PEÑA-ÁLVAREZ, M.; MRAČKO, M.; KOLMAN, R.; KALBÁČ, M.; KAVAN, L.; FRANK, O. Graphene under direct compression: Stress effects and interlayer coupling. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 253, n. 12, p. 2336–2341, 2016. ISSN 15213951.

COSTA, D. A. S.; COSTA, L. A. C.; MENDES, J. O.; MUSSEL, W. N.; ARDISSON, J. D.; MONTORO, L. A. Microwave assisted ultra-fast method to synthesize carbonate-phosphates, $\text{Na}_3\text{MCo}_3\text{PO}_4$ ($m = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) - relevant materials applied in sodium-ion batteries. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, scielo, v. 31, p. 175 – 185, 2020. ISSN 0103-5053.

COULSON, C. Valence. **The Oxford University Press**, p. 391, 1965.

DAI, Z.; MANI, U.; TAN, H. T.; YAN, Q. Advanced Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries: What Determines Our Choices? **Small Methods**, v. 1, n. 5, p. 1700098, 2017. ISSN 23669608.

DALTON, J. III. On the absorption of gases by water and other liquids. **The Philosophical Magazine**, Taylor & Francis, v. 24, n. 93, p. 15–24, feb 1806. ISSN 1941-5796. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/14786440608563325>.

DECREMPS, F.; BELLIARD, L.; GAUTHIER, M.; PERRIN, B. Equation of state, stability, anisotropy and nonlinear elasticity of diamond-cubic (zb) silicon by phonon imaging at high pressure. **Physical Review B**, v. 82, 07 2010.

DENG, S. Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties, and applications. **Materials Today**, v. 19, n. 4, p. 16, 2016.

DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; CRONIN, S.; FILHO, A. G. S. **Solid State Properties from bulk to nano**. [S. l.]: Springer-Verlag GmbH, 2018. ISBN 9783662559208.

FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 97, p. 187401, Oct 2006.

FILINTOGLU, K.; PAPADOPOULOS, N.; ARVANITIDIS, J.; CHRISTOFILOS, D.; FRANK, O.; KALBAC, M.; PARTHENIOS, J.; KALOSAKAS, G.; GALIOTIS, C.; PAPAGELIS, K. Raman spectroscopy of graphene at high pressure: Effects of the substrate and the pressure transmitting media. **Physical Review B**, v. 88, n. 4, jul. 2013. ISSN 1098-0121, 1550-235X.

FINE, R. A.; MILLERO, F. J. Compressibility of water as a function of temperature and pressure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 59, n. 10, p. 5529–5536, 1973.

FORESTIER, A. Physical Response of Graphene Layers at Extreme Pressure. **Tese de Doutorado - Université Claude Bernard Lyon 1**, 2020.

FORESTIER, A.; BALIMA, F.; BOUSIGE, C.; PINHEIRO, G. D. S.; FULCRAND, R.; KALBÁČ, M.; MACHON, D.; SAN-MIGUEL, A. Strain and Piezo-Doping Mismatch between Graphene Layers. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 20, p. 11193–11199, 2020. ISSN 19327455.

FRANK, O.; TSOUKLERI, G.; PARTHENIOS, J.; PAPAGELIS, K.; RIAZ, I.; JALIL, R.; NOVOSELOV, K. S.; GALIOTIS, C. Compression Behavior of Single-Layer Graphenes. **ACS Nano**, American Chemical Society, v. 4, n. 6, p. 3131–3138, jun 2010. ISSN 1936-0851.

FROST, R. L.; LÓPEZ, A.; SCHOLZ, R.; BELOTTI, F. M.; XI, Y. A vibrational spectroscopic study of the anhydrous phosphate mineral sidorenkite $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier B.V., v. 137, p. 930–934, 2015. ISSN 13861425. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.029>.

GAO, J.; HUANG, W.; WU, X.; FAN, D.; WU, Z.; XIA, D.; QIN, S. Compressibility of carbonophosphate bradleyite $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)$ by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 42, n. 3, p. 191–201, 2015. ISSN 14322021.

GAO, J.; HUANG, W.; WU, X.; QIN, S. High pressure experimental studies on $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ and $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$: Extensive pressure behaviors of carbonophosphates family. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier Ltd, v. 115, p. 248–253, 2018. ISSN 00223697. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.12.046>.

GASANLY, N.; AYDİNLİ, A.; ÖZKAN, H.; KOCABAŞ, C. Temperature dependence of the first-order raman scattering in gas layered crystals. **Solid State Communications**, v. 116, n. 3, p. 147–151, 2000. ISSN 0038-1098. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109800002921>.

GIANNOZZI, P.; BASEGGIO, O.; BONFÀ, P.; BRUNATO, D.; CAR, R.; CARNIMEO, I.; CAVAZZONI, C.; GIRONCOLI, S. de; DELUGAS, P.; RUFFINO, F. F.; FERRETTI, A.; MARZARI, N.; TIMROV, I.; URRU, A.; BARONI, S. Quantum espresso toward the exascale. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 15, p. 154105, 2020.

GMBH, W. I. und T. WITec's Atomic Force Microscope. **Disponível em <https://www.witec.de/techniques/afm/>**, 2021.

GOLD, P.; SCHMIDT, A.; DICKE, H.; LOOS, J.; ASSMANN, C. Viscosity–pressure–temperature behaviour of mineral and synthetic oils. **Journal of Synthetic Lubrication**, v. 18, p. 51 – 79, 04 2001.

GONG, L.; YOUNG, R. J.; KINLOCH, I. A.; HAIGH, S. J.; WARNER, J. H.; HINKS, J. A. e. a. Reversible loss of bernal stacking during the deformation of few-layer graphene in nanocomposites. **ACS Nano**, v. 7, n. 8, p. 7287–7294, 2013.

GRÜNEISEN, E. Theorie des festen zustandes einatomiger elemente. **Annalen der Physik**, v. 344, n. 12, p. 257–306, 1912.

HAN, E.; YU, J.; ANNEVELINK, E.; SON, J.; KANG, D.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; ERTEKIN, E.; HUANG, P.; ZANDE, A. Ultrasoft slip-mediated bending in few-layer graphene. **Nature Materials**, v. 19, p. 1–5, 03 2020.

HANFLAND, M.; BEISTER, H.; SYASSEN, K. Graphite under pressure: Equation of state and first-order raman modes. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 39, p. 12598–12603, Jun 1989. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.12598>.

HAUTIER, G.; JAIN, A.; CHEN, H.; MOORE, C.; ONG, S. P.; CEDER, G. Novel mixed polyanions lithium-ion battery cathode materials predicted by high-throughput ab initio computations. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 43, p. 17147–17153, 2011. ISSN 09599428.

HAYES, W.; LOUDON, R. **Scattering of Light by Crystals**. Courier Corporation, 2012. (Dover Books on Physics). ISBN 9780486161471. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=8N4rU{_}gtH.

HORIBA. LabRAM HR Evolution - HORIBA. Disponível em https://www.horiba.com/en_en/products/detail/action/show/Product/labram-hr-evolution-1083/, 2019.

HUANG, W.; ZHOU, J.; LI, B.; MA, J.; TAO, S.; XIA, D.; CHU, W.; WU, Z. Detailed investigation of Na_{2.24}FePO₄CO₃ as a cathode material for Na-ion batteries. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2014. ISSN 20452322.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993. ISSN 1476-4687.

JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. **Mechatronics**, v. 14, n. 8, p. 907–945, 2004. ISSN 0957-4158.

JAYARAMAN, A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. **Reviews of Modern Physics**, v. 55, n. 1, p. 65–108, 1983. ISSN 00346861.

JIANG, T.; WANG, Z.; RUAN, X.; ZHU, Y. Equi-biaxial compressive strain in graphene: Grüneisen parameter and buckling ridges. **2D Materials**, v. 6, n. 1, p. 015026, dez. 2018. ISSN 2053-1583.

JONG, M. D.; CHEN, W.; ANGSTEN, T.; JAIN, A.; NOTESTINE, R.; GAMST, A.; SLUITER, M.; Krishna Ande, C.; ZWAAG, S. van der; PLATA, J. J.; TOHER, C.; CURTAROLO, S.; CEDER, G.; PERSSON, K. A.; ASTA, M. Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds. **Scientific Data**, v. 2, n. 1, p. 150009, 2015. ISSN 2052-4463.

JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**. [S. l.]: Wiley-VCH, 2011. ISBN 9783527408115.

KAPTEIJN, F.; VANLANGEVELD, A.; MOULIJN, J.; ANDREINI, A.; VUURMAN, M.; TUREK, A.; JEHNG, J.; WACHS, I. Alumina-supported manganese oxide catalysts: I. characterization: Effect of precursor and loading. **Journal of Catalysis**, v. 150, n. 1, p. 94–104, 1994. ISSN 0021-9517.

KHOMYAKOV, A. P. Sidorenkite, Na₃Mn(PO₄)(CO₃), a new mineral. **International Geology Review**, Taylor & Francis, v. 22, n. 7, p. 811–814, jul 1980. ISSN 0020-6814. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00206818209466941>.

KIM, S. W.; SEO, D. H.; MA, X.; CEDER, G.; KANG, K. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 7, p. 710–721, 2012. ISSN 16146832.

KLOTZ, S.; CHERVIN, J. C.; MUNSCH, P.; Le Marchand, G. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 7, 2009. ISSN 00223727.

KONDRIN, M. V.; PRONIN, A. A.; LEBED, Y. B.; BRAZHKIN, V. V. Phase transformations in methanol at high pressure measured by dielectric spectroscopy technique. **Journal of Chemical Physics**, v. 139, n. 8, 2013. ISSN 00219606.

KOSOVA, N. V.; SHINDROV, A. A.; SLOBODYUK, A. B.; KELLERMAN, D. G. Thermal and structural instability of sodium-iron carbonophosphate during ball milling with carbon. **Electrochimica Acta**, Elsevier Ltd, v. 302, p. 119–129, 2019. ISSN 00134686. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.001>.

KOUKARAS, E. N.; ANDROULIDAKIS, C.; ANAGNOSTOPOULOS, G.; PAPAGELIS, K.; GALIOTIS, C. Compression behavior of simply-supported and fully embedded monolayer graphene: Theory and experiment. **Extreme Mechanics Letters**, v. 8, p. 191–200, set. 2016. ISSN 23524316.

KOZLOV, E. N.; FOMINA, E. N.; BOCHAROV, V. N.; SIDOROV, M. Y.; VLASENKO, N. S.; SHILOVSKIKH, V. V. A raman spectroscopic study of the natural carbonophosphates $\text{Na}_3\text{MCo}_3\text{PO}_4$ (M is Mn, Fe, and Mg). **European Journal of Mineralogy**, v. 33, n. 3, p. 283–297, 2021. Disponível em: <https://ejm.copernicus.org/articles/33/283/2021/>.

KROTO, H. W.; ALLAF, A. W.; BALM, S. P. C60: Buckminsterfullerene. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 6, p. 1213–1235, 1991.

LAMBIN, P. Elastic properties and stability of physisorbed graphene. **Applied Sciences**, v. 4, n. 2, p. 282–304, 2014. ISSN 2076-3417.

LAST, A. Reflection. Disponível em: <http://www.x-ray-optics.de/index.php/en/physics/reflection>, 2019.

LEE, C.; WEI, X.; KY SAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008. ISSN 0036-8075.

LI, W.-j. Investigation on the promising electrode materials for rechargeable sodium ion batteries. **Tese de Doutorado - Institute for Superconducting and Electronic Materials**, 2015.

LI, Y.; TANG, S.; ZHANG, J.; YAMASHITA, K.; NI, L. Understanding the electrochemical properties of bulk phase and surface structures of $\text{Na}_3\text{TMPO}_4\text{CO}_3$ (TM = Fe, Mn, Co, Ni) from first principles calculations. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 22, p. 25325–25334, 2020.

LIAROKAPIS, E.; ANASTASSAKIS, E.; KOUROUKLIS, G. A. Raman study of phonon anharmonicity in LaF_3 . **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 32, p. 8346–8355, Dec 1985. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.32.8346>.

LIU, R.; LIANG, Z.; GONG, Z.; YANG, Y. Research Progress in Multielectron Reactions in Polyanionic Materials for Sodium-Ion Batteries. **Small Methods**, v. 1800221, p. 1800221, 2018.

- LUCAZEAU, G. Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids: Anharmonicity. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 34, n. 7-8, p. 478–496, 2003. ISSN 03770486.
- MACHON, D.; BOUSIGE, C.; ALENCAR, R.; TORRES-DIAS, A.; BALIMA, F.; NICOLLE, J.; de Sousa Pinheiro, G.; Souza Filho, A. G.; SAN-MIGUEL, A. Raman scattering studies of graphene under high pressure. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 49, n. 1, p. 121–129, 2018. ISSN 10974555.
- MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, Elsevier B.V., v. 473, n. 5-6, p. 51–87, 2009. ISSN 03701573.
- MAMMONE, J. F.; SHARMA, S. K.; NICOL, M. Raman spectra of methanol and ethanol at pressures up to 100 kbar. **Journal of Physical Chemistry**, v. 84, n. 23, p. 3130–3134, 1980. ISSN 00223654.
- MARTINS, L. G. P.; MATOS, M. J. S.; PASCHOAL, A. R.; FREIRE, P. T. C.; ANDRADE, N. F.; AGUIAR, A. L.; KONG, J.; NEVES, B. R. A.; OLIVEIRA, A. B. de; MAZZONI, M. S. C.; FILHO, A. G. S.; CANÇADO, L. G. Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene. **Nature communications**, v. 8, n. 1, p. 96, July 2017. ISSN 2041-1723.
- MCDONOUGH, W.; SUN, S. S. The composition of the Earth. **Chem. Geol.**, v. 67, p. 1050–1056, 1995.
- MELENDRES, C.; PANKUCH, M. On the composition of the passive film on nickel: a surface-enhanced raman spectroelectrochemical study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 333, n. 1, p. 103–113, 1992. ISSN 1572-6657. An international journal devoted to all aspects of electrode kinetics, interfacial structure, properties of electrolytes, colloid and biological electrochemistry.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, Jun 1976.
- MORISHIGE, K. Structure and melting of a monolayer ethanol film on graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 3, p. 2084–2089, 1992. ISSN 00219606.
- MORISHIGE, K.; KAWAMURA, K.; KOSE, A. X-ray diffraction study of the structure of a monolayer methanol film adsorbed on graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 93, n. 7, p. 5267–5270, 1990. ISSN 00219606.
- NI, Q.; BAI, Y.; WU, F.; WU, C. Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries. **Advanced Science**, v. 4, n. 3, 2017. ISSN 21983844.
- NICOLLE, J.; MACHON, D.; PONCHARAL, P.; PIERRE-LOUIS, O.; SAN-MIGUEL, A. Pressure-mediated doping in graphene. **Nano Letters**, v. 11, n. 9, p. 3564–3568, 2011. ISSN 15306984.
- NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica**. [S. l.]: Edgar Blüsher LTDA, 2002. v. 2. ISBN 9788587802998.

OTTO, J. W.; VASSILIOU, J. K.; FROMMEYER, G. Nonhydrostatic compression of elastically anisotropic polycrystals. ii. direct compression and plastic deformation. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 57, p. 3264–3272, Feb 1998.

PALOMARES, V.; SERRAS, P.; VILLALUENGA, I.; HUESO, K. B.; CARRETERO-GONZÁLEZ, J.; ROJO, T. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 3, p. 5884–5901, 2012. ISSN 17545692.

PERAKIS, A.; SARANTOPOULOU, E.; RAPTIS, Y. S.; RAPTIS, C. Temperature dependence of raman scattering and anharmonicity study of mgf₂. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 59, p. 775–782, Jan 1999. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.775>.

PIERMARINI, G. J.; BLOCK, S.; BARNETT, J. D. Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 5377–5382, 1973. ISSN 00218979.

Pimenta Martins, L. G.; SILVA, D. L.; SMITH, J. S.; LU, A.-Y.; SU, C.; HEMPEL, M.; OCCHIALINI, C.; JI, X.; PABLO, R.; ALENCAR, R. S.; SOUZA, A. C.; PINTO, A. A.; de Oliveira, A. B.; BATISTA, R. J.; PALACIOS, T.; MAZZONI, M. S.; MATOS, M. J.; COMIN, R.; KONG, J.; CANÇADO, L. G. Hard, transparent, sp³-containing 2d phase formed from few-layer graphene under compression. **Carbon**, v. 173, p. 744–757, 2021. ISSN 0008-6223.

PROCTOR, J. E.; GREGORYANZ, E.; NOVOSELOV, K. S.; LOTYA, M.; COLEMAN, J. N.; HALSALL, M. P. High-pressure Raman spectroscopy of graphene. **Physical Review B**, v. 80, n. 7, ago. 2009. ISSN 1098-0121, 1550-235X.

PYE, C. C.; RUDOLPH, W. W. An ab Initio, Infrared, and Raman Investigation of Phosphate Ion Hydration. **The Journal of Physical Chemistry A**, American Chemical Society, v. 107, n. 41, p. 8746–8755, oct 2003. ISSN 1089-5639. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp035594h>.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 121, p. 501, mar 1928. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/121501c0><http://10.0.4.14/121501c0>.

ROSOLEM, M.; BECK, R. F.; RIBEIRO, G. Bateria de lítio-íon : conceitos básicos e potencialidades. **Cad. CPqD Tecnologia**, v. 8, p. 59–72, 2012.

ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, John Wiley & Sons, Ltd, v. 10, n. 1, p. 253–290, jan 1981. ISSN 0377-0486. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jrs.1250100152>.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. [S. l.]: Editora UNESP, 2011. ISBN 9788571398689.

SCHEETZ, B. E.; WHTRE, W. B. Vibrational spectra of the alkaline earth double carbonates. **American Mineralogist**, v. 62, p. 36–50, 1977. Disponível em: http://www.minsocam.org/ammin/AM62/AM62{_}36.

SCHILLING, A.; SCHMITT, J.; DIETRICH, F.; DRÖDER, K. Analyzing Bending Stresses on Lithium-Ion Battery Cathodes induced by the Assembly Process. **Energy Technology**, v. 4, n. 12, p. 1502–1508, 2016. ISSN 21944296.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature methods**, Nature Publishing Group, n. 9, p. 671–675, 2012.

SCHRÖDER, E. Methanol adsorption on graphene. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, 2013.

SENTHILKUMAR, B.; MURUGESAN, C.; SHARMA, L.; LOCHAB, S.; BARPANDA, P. An Overview of Mixed Polyanionic Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. **Small Methods**, v. 1800253, p. 1800253, 2018. ISSN 2366-9608.

SHANG, S. L.; WANG, Y.; MEI, Z. G.; HUI, X. D.; LIU, Z. K. Lattice dynamics, thermodynamics, and bonding strength of lithium-ion battery materials LiMPO₄ (M = Mn, Fe, Co, and Ni): A comparative first-principles study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 1142–1149, 2012. ISSN 09599428.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii in halides and chalcogenides. **Acta Cryst. A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976. ISSN 16005724.

SILVA, B. O. da; CÂMARA, S. C.; AFONSO, J. C.; NEUMANNE, R.; Alcover Neto, A. Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, v. 34, p. 812–818, 2011. ISSN 0100-4042.

TANG, C.-W.; WANG, C.-B.; CHIEN, S.-H. Characterization of cobalt oxides studied by ft-ir, raman, tpr and tg-ms. **Thermochimica Acta**, v. 473, n. 1, p. 68–73, 2008. ISSN 0040-6031.

TERENTJEV, A. V.; CONSTANTIN, L. A.; PITARKE, J. M. Dispersion-corrected pbesol exchange-correlation functional. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 98, p. 214108, Dec 2018.

TITIRICI, M.-M.; CHEN, L.; LI, H.; LI, Y.; HUANG, X.; HU, Y.-S.; LU, Y.; ZHAO, C. Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage. **Energy Storage Materials**, Elsevier B.V., v. 7, n. October 2016, p. 130–151, 2017. ISSN 24058297. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.002>.

TSIOK, O. B.; BRAZHKIN, V. V.; LYAPIN, A. G.; KHVOSTANTSEV, L. G. Logarithmic kinetics of the amorphous-amorphous transformations in sio₂ and geo₂ glasses under high pressure. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 80, p. 999–1002, Feb 1998.

Universidad del País Vasco. Bilbao Crystallographic Server. **Disponível em:** <http://www.cryst.ehu.es/>, 2019.

University of California. The UCD ChemWiki. **Disponível em:** <http://chemgroups.ucdavis.edu/larsen/ChemWiki.htm>, 2019.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 41, p. 7892–7895, Apr 1990.

VASCONCELOS, D. Espectroscopia Raman no Cristal do Nucleosídeo Adenosina Submetido à Altas Pressões. **Tese de Doutorado - Universidade Federal do Ceará**, 2017.

VELLA, D.; BICO, J.; BOUDAUD, A.; ROMAN, B.; REIS, P. M. The macroscopic delamination of thin films from elastic substrates. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Academy of Sciences, v. 106, n. 27, p. 10901–10906, 2009. ISSN 0027-8424.

VIANA, B. C.; ALENCAR, R. S.; VIEIRA, A. G.; CAROZO, V.; FILHO, A. S.; WANG, J.; da Luz-Lima, C.; FENG, S.; PEREA-LÓPEZ, N.; ZHU, J.; TERRONES, M. Temperature- and power-dependent phonon properties of suspended few layers of tungsten diselenide. **Vibrational Spectroscopy**, v. 111, p. 103169, 2020. ISSN 0924-2031. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203120301739>.

VOS, W. L.; SCHOUTEN, J. A. Improved phase diagram of nitrogen up to 85 kbar. **The Journal of Chemical Physics**, v. 91, n. 10, p. 6302–6305, 1989. ISSN 00219606.

WANG, C.; SAWICKI, M.; EMANI, S.; LIU, C.; SHAW, L. L. Na₃MnCO₃PO₄ - A high capacity, multi-electron transfer redox cathode material for sodium ion batteries. **Electrochimica Acta**, Elsevier Ltd, v. 161, p. 322–328, 2015. ISSN 00134686. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.125>.

WANG, G.; DAI, Z.; XIAO, J.; FENG, S.; WENG, C.; LIU, L. e. a. Bending of multilayer van der waals materials. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 123, p. 116101, Sep 2019.

WANG, Y. Y.; NI, Z. H.; SHEN, Z. X.; WANG, H. M.; WU, Y. H. Interference enhancement of raman signal of graphene. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 4, p. 043121, 2008.

WEI, X.; RECHTIN, J.; OLEVSKY, E. A. The Fabrication of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries via Spark Plasma Sintering. **Metals**, v. 7, n. 9, p. 372, 2017. ISSN 2075-4701.

WOJDYR, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, n. 5-1, p. 1126–1128, 2010.

YANG, T.; XIA, J.; PIAO, Z.; YANG, L.; ZHANG, S.; XING, Y.; ZHOU, G. Graphene-Based Materials for Flexible Lithium–Sulfur Batteries. **ACS Nano**, American Chemical Society, v. 15, n. 9, p. 13901–13923, sep 2021. ISSN 1936-0851. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c03183>.

YOON, D.; MOON, H.; SON, Y. W.; CHOI, J. S.; PARK, B. H.; CHA, Y. H.; KIM, Y. D.; CHEONG, H. Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO₂/Si. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 80, n. 12, p. 1–21, 2009. ISSN 10980121.

YOON, D.; SON, Y.-W.; CHEONG, H. Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3227–3231, ago. 2011. ISSN 1530-6984, 1530-6992.

YUKSEK, N. S.; GASANLY, N. M.; OZKAN, H.; AYDİNLİ, A. Temperature dependence of raman-active modes of tigas₂ layered crystals: An anharmonicity study. **Journal of the Korean Physical Society**, Korean Physical Society, v. 45, p. 501–506, 2004. ISSN 0374-4884.

ZALLEN, R.; CONWELL, E. The effect of temperature on libron frequencies in molecular crystals: Implications for ttf-tcnq. **Solid State Communications**, v. 31, n. 8, p. 557–561, 1979. ISSN 0038-1098.

ZANGI, R. Self-Assembly of Alcohols Adsorbed on Graphene. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 27, p. 16902–16910, 2019. ISSN 19327455.

ZANGI, R.; ROCCATANO, D. Strings-to-Rings Transition and Antiparallel Dipole Alignment in Two-Dimensional Methanols. **Nano Letters**, v. 16, n. 5, p. 3142–3147, 2016.

ZAUG, J. M.; SLUTSKY, L. J.; BROWN, J. M. Equilibrium properties and structural relaxation in methanol to 30.4 GPa. **Journal of physical chemistry**, v. 98, n. 23, p. 6008–6016, 1994. ISSN 00223654.