

INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA NA SÍNTSESE E PROPRIEDADES DE CERÂMICAS CONDUTORAS SUPER-IÔNICAS

SOUZA, Gabriel K. S.

HERNANDES, Antonio C.

ALMEIDA, Juliana M. P.

Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo

ga_kenji@usp.br

Objetivos

Estudar o processo de síntese da cerâmica condutora super-iônica $\text{Na}_{3,3}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ pela rota de reação no estado sólido, a fim de aprimorar suas propriedades na aplicação como membranas de seletividade de íons de sódio, além de comparar os resultados obtidos utilizando materiais precursores de diferentes granulometrias, visando a otimização das propriedades e do custo da produção.

Métodos e Procedimentos

Dois grupos de amostras com diferentes granulometrias foram sintetizados pelo método de reação no estado sólido utilizando os seguintes materiais precursores: Na_2CO_3 , ZrO_2 , SiO_2 e $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$. Na síntese do grupo do composto denominado de “nanopó”, foi utilizada SiO_2 e ZrO_2 de granulometria nanométrica. Os pós foram adicionados conforme a proporção calculada e misturados manualmente no moinho de esferas úmido por 20 horas. Após a secagem, submetidos a processamento térmico para calcinação e reação no estado sólido. Ambos pós foram reagidos a 950°C por 10 horas com patamar em 600°C por 4 horas para eliminação dos carbonatos e orgânicos usando taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O micropó teve uma etapa extra de reação em 1000°C por 10 horas. Foi realizada outra moagem por 20 horas e adicionado ligante PVB para melhorar

a resistência a verde das pastilhas, posteriormente conformadas e compactadas utilizando uma prensagem uniaxial com 3 toneladas durante 1 minuto, seguido de prensagem isostática com 350MPa por 5 minutos imersas em óleo. As pastilhas foram então sinterizadas em diferentes programas: de 1150°C por 1h e 2h, e de 1200°C por 1h e 2h. Analisou-se as propriedades elétricas das pastilhas através de espectroscopia de impedância, e as propriedades estruturais através de difratometria de raios-x para atestar as fases formadas. No decorrer do processo, também realizaram-se análises térmicas de DTA, TG e dilatometria para acompanhar o andamento das reações e medidas de densidade geométrica e aparente através do Princípio de Arquimedes.

Resultados

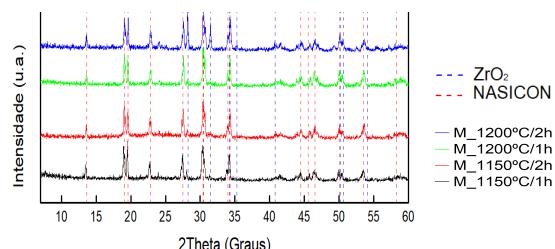


Figura 1: DRX das pastilhas “micro” sinterizadas.

As curvas DRX obtidas são exibidas nas Figuras 1 e 2. É possível observar a formação da fase NASICON em todas as amostras,

tendo em algumas amostras picos da fase ZrO_2 , que interfere negativamente nas propriedades elétricas da amostra.

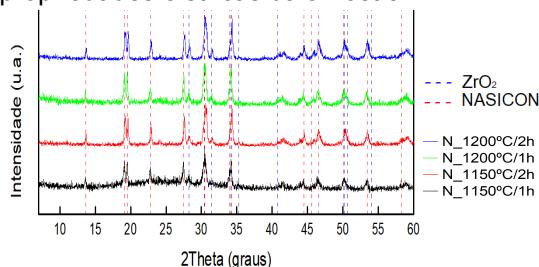


Figura 2: DRX das pastilhas “nano” sinterizadas.

Utilizando os valores obtidos nas medidas de densidade aparente e de condutividade elétrica, elaborou-se o gráfico exibido na Figura 3. Observa-se que nas condições avaliadas a pastilha com maior condutividade foi a sintetizada a partir de precursores nanométricos e sinterizada à 1200°C/1h. Tal pastilha apresentou valores de densidade próximos ao esperado do material ideal (NASICON monoclinico) [1] e valores de condutividade próximos a amostras de alto desempenho sintetizadas por outros autores [2], ao passo que a amostra de mesmos precursores sinterizada à 1200°C/2h apresentou maior densificação (maior que os valores teóricos esperados), e menor condutividade. Por outro lado, a pastilha sintetizada por precursores micro e sinterizada em 1200°C/2h apresentou bons valores de condutividade, mostrando-se uma alternativa de menor custo para as propriedades desejadas.

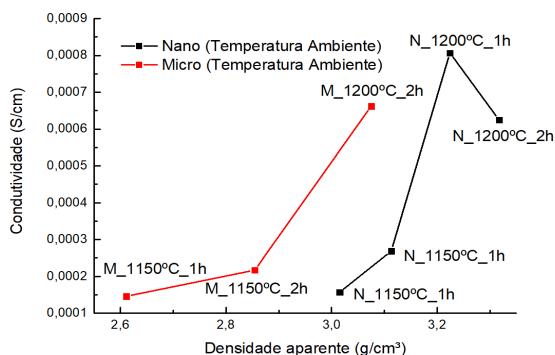


Figura 3: Gráfico Condutividade x Densidade aparente das pastilhas sinterizadas.

A Figura 4 indica a relação da condutividade elétrica das amostras com a alteração da temperatura, para as amostras em que foi possível realizar a medição das propriedades elétricas.

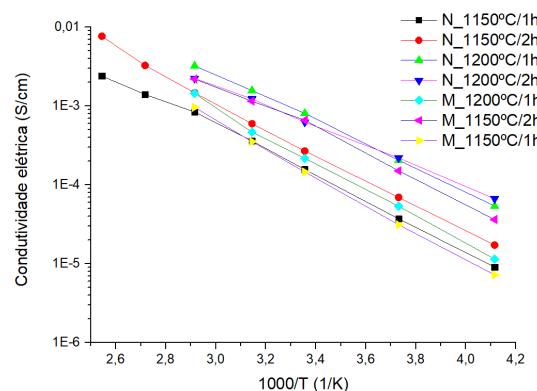


Figura 4: Relação entre a condutividade elétrica e o inverso da temperatura nas amostras sinterizadas.

Conclusões

Foi possível obter cerâmicas NASICON com propriedades elétricas condizentes com outros trabalhos desenvolvidos e com valores que possibilitam aplicações em dispositivos como membranas eletroquímicas. O maior valor de condutividade elétrica obtido em temperatura ambiente foi de $0,81 \times 10^{-3}$ S/cm, dentre as pastilhas sintetizadas a partir do nanopó, e de $0,66 \times 10^{-3}$ S/cm, dentre as sintetizadas a partir do micropó, apesar de fatores negativos como a presença de fases secundárias. Tais resultados revelam a interferência de usar materiais de maior qualidade, e a possibilidade de se obter um produto final mais barato, que com as devidas adaptações no processamento atendam as propriedades exigidas para aplicações futuras.

Referências Bibliográficas

- Rudolf, P. R., Clearfield, A. & Jorgensen, J. D. “A time of flight neutron powder rietveld refinement study at elevated temperature on a monoclinic near-stoichiometric NASICON.” *J. Solid State Chem.* **72**, 100–112 (1988).
- Naqash, S. “Sodium Ion Conducting Ceramics for Sodium Ion Batteries.” *Energy & Environment* **451**, (2019).