

INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA NA SÍNTESE 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

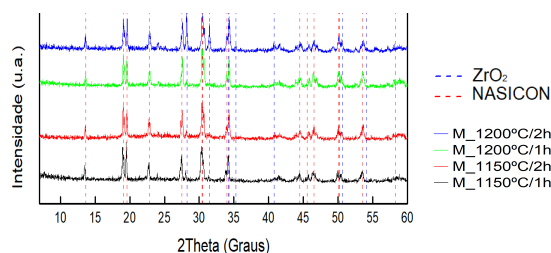


Figura 1: DRX das pastilhas “micro” sinterizadas.

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.

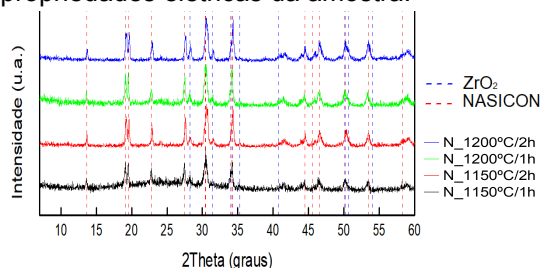


Figura 2: DRX das pastilhas “nano” sinterizadas.

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.

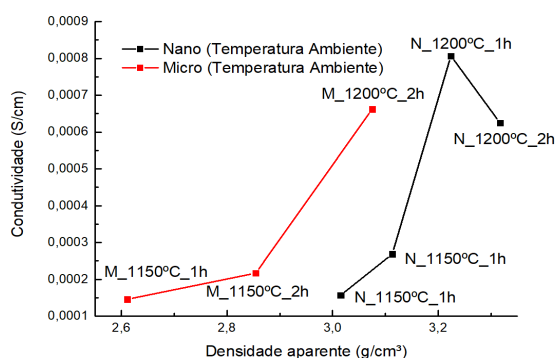


Figura 3: Gráfico Condutividade x Densidade aparente das pastilhas sinterizadas.

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.

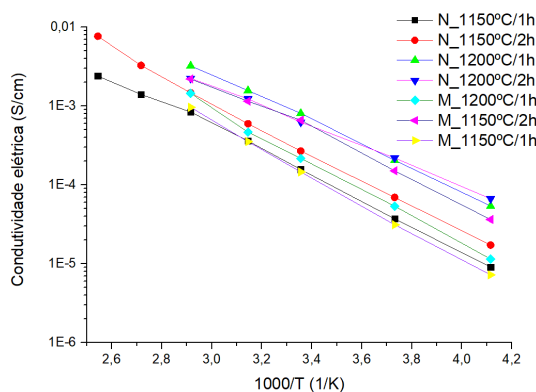


Figura 4: Relação entre a condutividade elétrica e o inverso da temperatura nas amostras sinterizadas.

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 $0,81 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, dentre as pastilhas sintetizadas a partir do nanopó, e de $0,66 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 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

1. 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).
2. Naqash, S. “Sodium Ion Conducting Ceramics for Sodium Ion Batteries.” Energy & Environment **451**, (2019).