

DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE CERÂMICAS CONDUTORAS IÔNICAS

Maria Fernanda Guardabaxo Siqueira

Prof. Dr. Antonio C. Hernandes, Profa. Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida

Universidade de São Paulo – Apoio CNPq

mgurdabaxo@usp.br

Objetivos

O objetivo deste projeto é a preparação e caracterização de cerâmicas condutoras superiônicas. A prioridade desta pesquisa é a síntese de cerâmicas denominadas NASICON substituídas com lítio, com composição $Li_{3.3}Zr_2Si_2PO_{12}$, pelo método de reação no estado sólido e a otimização do processo de sinterização a fim de obter cerâmicas mais densas e com elevada condutividade iônica. A determinação da condutividade iônica em temperatura ambiente é uma importante avaliação do desempenho da cerâmica sobre a seletividade de íons de lítio em solução aquosa.

Métodos e Procedimentos

Para a obtenção da fase $Li_{3.3}Zr_2Si_2PO_{12}$ foram empregados como reagentes carbonato de lítio (Li_2CO_3), dióxido de zircônia (ZrO_2), dióxido de silício (SiO_2) e dihidroxiamônio fosfato ($NH_4H_2PO_3$) na razão estequiométrica. Após a moagem e mistura dos reagentes em moinho de esferas durante 21h, estes foram calcinados à 600°C por 4h e posteriormente promoveu-se a reação no estado sólido em 950°C por 10h. O pó reagido foi conformado em prensa uniaxial e isostática (350 MPa) em forma de cilindro de 6 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Por fim, as pastilhas conformadas passaram por 4 diferentes programas de sinterização em temperaturas de 1050 e 1090 °C, por 1 e 2 horas. Para determinação das temperaturas

usadas na síntese das cerâmicas, medidas de análise térmica (DTA e dilatometria) associadas com difração de raio-x foram realizadas. Para análise das propriedades foram efetuadas medidas de densidade pelo método de Arquimedes e espectroscopia de impedância.

Resultados

A Figura 1 apresenta o resultado de análise térmica diferencial do pó após moagem, em que se pode observar o processo de cristalização em ~1055°C e a fusão em ~1150°C. Com essa informação, foi decidido que a reação no estado sólido seria realizada em uma temperatura de 950°C a fim de evitar a volatilização de Li. O difratograma desse material revelou a presença de NASICON substituído por lítio, porém não é monofásico. Para determinação das temperaturas a serem utilizadas no processo de sinterização, realizou-se ensaios de dilatometria, no qual, pela análise do gráfico representado na figura 2, escolheu-se a taxa de aquecimento, 10°C/min, e duas temperaturas para a sinterização: 1050°C e 1090°C. Após a sinterização, as amostras passaram novamente pelo ensaio de difração de Raio-X, representado na figura 3. Também foi medida a densidade e a porosidade das amostras. As pastilhas sinterizadas a 1090°C por uma e duas horas apresentaram menor densidade e menor porosidade aparente quando comparadas com as sinterizadas a 1050°C. Isso pode ter ocorrido por conta da formação da fase fosfato

de lítio na amostra sinterizada a 1090°C, observada no DRX. As amostras também foram submetidas a ensaio de espectroscopia de impedância para o cálculo de condutividade, dados estão representados na tabela 1 juntamente com os dados de densidade.

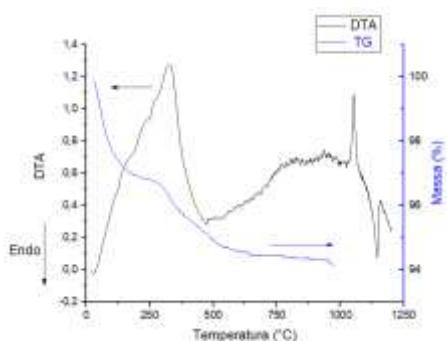


Figura 1: Termograma DTA -TG do pó misturado

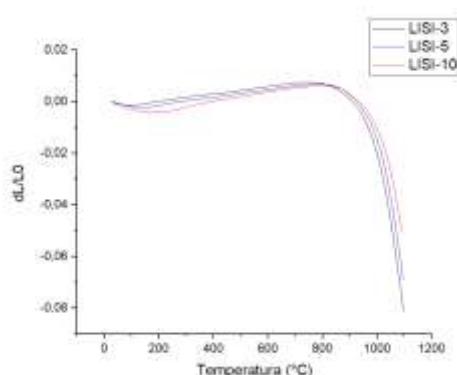


Figura 2: Curva referente a dilatometria das amostras a taxas de aquecimento iguais a 3°C/min, 5°C/min e 10°C/min

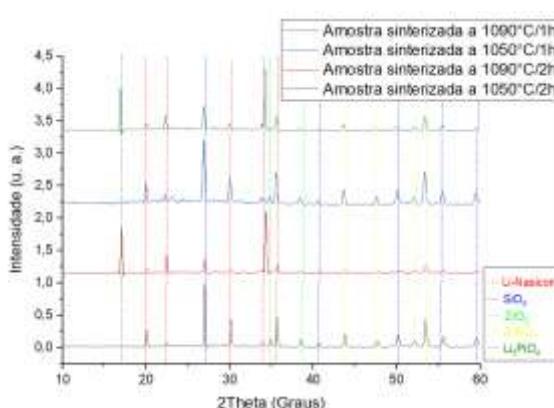


Figura 3: Difração de raio-x das amostras sinterizadas.

Sinterização	Densidade - Arquimedes (g/cm³)	Condutividade RT (S/cm)
1090°C/1 h	$3,4 \pm 0,4$	$8,03 \times 10^{-10}$
1050°C/ 1 h	$3,5 \pm 0,1$	$1,41 \times 10^{-9}$
1090°C/ 2 h	$3,6 \pm 0,2$	$1,34 \times 10^{-9}$
1050°C/ 2 h	$3,6 \pm 0,1$	$4,49 \times 10^{-10}$

Tabela 1: Densidade e condutividade das amostras submetidas a diferentes condições de sinterização

Conclusões

Neste projeto as amostras de cerâmicas condutoras superiônicas foram preparadas pelo método de reação no estado sólido e analisadas pelos ensaios de DTA, TG, DRX, densidade e de espectroscopia de impedância. Os ensaios TG e DTA permitiram determinar a temperatura de calcinação, cristalização e de fusão e, consequentemente, definir juntamente com os dados de dilatometria as temperaturas de sinterização. Por meio do ensaio de DRX foi possível notar a presença de fase Li-NASICON desde o pó calcinado e reagido a 950°C por 10 horas. As amostras foram sinterizadas a 1050°C por uma hora, a 1050°C por duas horas, a 1090°C por uma hora e a 1090°C por duas horas. As amostras sinterizadas a 1090°C apresentaram a formação de fosfato de lítio. Contudo, dentro do erro estimado não houve mudança significativa na densidade das amostras. Os valores de condutividade iônica então em processo de análise.

Referências Bibliográficas

- F. Zeng; M. Kotobuki; S. Song; M. On Lai; L. Lu, Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries (2018)
 S. M. Lee, S. T. Lee, D. H. Lee, S. H. Lee, S. S. Han, and S. K. Lim, "Effect of particle size on the density and ionic conductivity of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_12$ NASICON," Journal of Ceramic Processing Research 16, 49-53 (2015).
 W. Belam, Sol-gel chemistry synthesis and DTA-TGA, XRPD, SIC and Li, P, Si, MAS-NMR studies on the Li-NASICON $\text{Li}_3\text{Zr}_2-y\text{Si}_2-4y\text{P}_1+4\text{O}_12$ ($0 \leq y \leq 0.5$) system (2013)

DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF IONIC SUPERCONDUCTOR CERAMICS

Maria Fernanda Guardabaxo Siqueira

Prof. Dr. Antonio C. Hernandes, Profa. Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida

Universidade de São Paulo – Apoio CNPq

mguardabaxo@usp.br

Objectives

The objective of this project is the preparation and characterization of ionic superconductor ceramics. The priority of this research is the synthesis of ceramics called NASICON substituted with lithium, with $\text{Li}_{3.3}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ composition, by the solid-state reaction method and the optimization of the sintering process in order to obtain denser ceramics with high ionic conductivity. The determination of ionic conductivity at room temperature is an important evaluation of the performance of ceramics on the selectivity of lithium ions in aqueous solution.

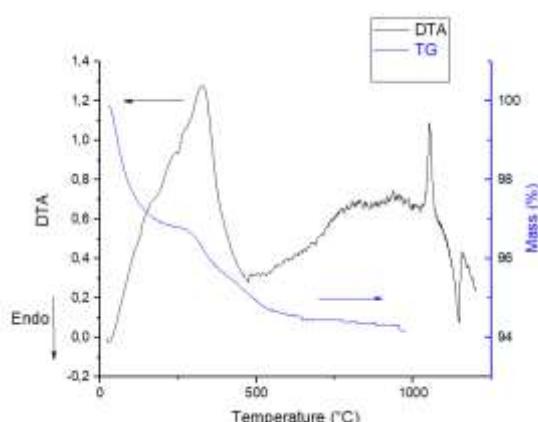
Materials and Methods

To obtain the $\text{Li}_{3.3}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ phase, the reagents used were lithium carbonate (Li_2CO_3), zirconia (ZrO_2), silicon dioxide (SiO_2) and dihydroxyammonium phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$) in a stoichiometric ratio. After grinding and mixing the reagents in a ball mill for 21h, they were calcined at 600°C for 4h and then the solid-state reaction was carried out at 950°C for 10h. The reacted powder was formed in a uniaxial and isostatic press (350 MPa) in the form of a cylinder of 6 mm in diameter and 0.5 mm in thickness. Finally, the formed inserts underwent 4 different sintering programs at temperatures of 1050 and 1090 °C, for 1 and 2 hours. To determine the temperatures used in the synthesis of ceramics, thermal analysis measurements (DTA and dilatometry)

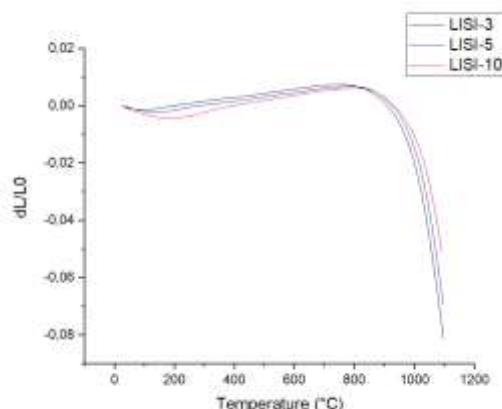
associated with x-ray diffraction were performed. To analyze the properties, density measurements were performed using the Archimedes method and impedance spectroscopy.

Results

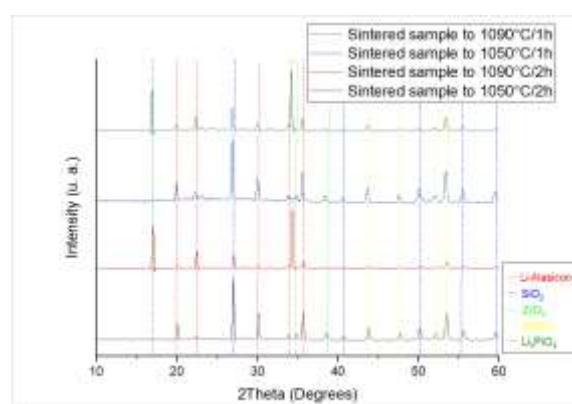
Picture 1 shows the result of differential thermal analysis of the powder after grinding, in which the crystallization process can be observed at ~1055°C and melting at ~1150°C. With this information, it was decided that the solid state reaction would be carried out at a temperature of 950°C in order to avoid Li volatilization. The diffractogram this material revealed the presence of NASICON substituted by lithium, but it is not monophasic. To determine the temperatures to be used in the sintering process, dilatometry tests were performed, in which, by analyzing the graph shown in Picture 2, the heating rate, 10°C/min, and two temperatures for the sintering: 1050°C and 1090°C. After sintering, the samples were again subjected to the X-Ray diffraction test, shown in Picture 3. The density and porosity of the samples were also measured. The inserts sintered at 1090°C for one and two hours had lower density and lower apparent porosity when compared to those sintered at 1050°C. This could be due to the formation of the lithium phosphate phase in the sample sintered at 1090°C, observed in the XRD. The samples were also submitted to impedance spectroscopy test for the calculation of conductivity, data are represented in table 1 together with the density data.



Picture 1: DTA-TG thermogram of mixed powder



Picture 2: Curve for sample dilatometry at heating rates 3°C/min, 5°C/min and 10°C/min.



Picture 3: X-Ray diffraction of sintered samples.

Sintering	Density-Archipedes (g/cm3)	Conductivity RT (S/cm)
1090°C/1 h	3.4 ± 0.4	8.03×10^{-10}
1050°C/1 h	3.5 ± 0.1	1.41×10^{-9}
1090°C/2 h	3.6 ± 0.2	1.34×10^{-9}
1050°C/2 h	3.6 ± 0.1	4.49×10^{-10}

Table 1: Density and conductivity of samples subjected to different sintering conditions

Conclusions

In this project, samples of superionic conductive ceramics were prepared by the solid-state reaction method and analyzed by DTA, TG, XRD, density and impedance spectroscopy tests. The TG and DTA tests allowed to determine the calcination, crystallization and melting temperatures and, consequently, to define the sintering temperatures together with the dilatometry data. Through the XRD test it was possible to notice the presence of Li-NASICON phase from the calcined powder and reacted at 950°C for 10 hours. The samples were sintered at 1050°C for one hour, at 1050°C for two hours, at 1090°C for one hour and at 1090°C for two hours. Samples sintered at 1090°C showed lithium phosphate formation. However, within the estimated error there was no significant change in sample density. The ionic conductivity values are then under analysis.

References

- F. Zeng; M. Kotobuki; S. Song; M. On Lai; L. Lu, Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries (2018)
- S. M. Lee, S. T. Lee, D. H. Lee, S. H. Lee, S. S. Han, and S. K. Lim, "Effect of particle size on the density and ionic conductivity of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_12$ NASICON," Journal of Ceramic Processing Research 16, 49-53 (2015).
- W. Belam, Sol-gel chemistry synthesis and DTA-TGA, XRPD, SIC and Li, P, Si, MAS-NMR studies on the Li-NASICON $\text{Li}_3\text{Zr}_2-y\text{Si}_2-4y\text{P}_1+4y\text{O}_12$ ($0 \leq y \leq 0.5$) system (2013)