

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓDIO- β '-ALUMINA

Daisy C. Rodrigues⁽¹⁾, Pedro Iris Paulin Filho^(1,2), Dulcina P. F. de Souza^(1,2)

(1) Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar

(2) Departamento de Engenharia de Materiais – UFSCar

Rodovia Washington Luís, km 235, SP 310 – São Carlos/SP – Brasil.

daisy.c.rodrigues@gmail.com

RESUMO

O crescente interesse em transporte limpo e eficiente e também a necessidade de armazenamento de energia para uso nos horários de demanda de pico, tem aumentado a atenção em baterias com eletrodo de sódio. A bateria ZEBRA utiliza cloreto de níquel como eletrodo positivo, sódio como eletrodo negativo e a cerâmica Na- β '-Alumina como eletrólito sólido. Neste estudo, eletrólitos de Sódio- β '-Alumina de composição 8,85%Na₂O.0,75%Li₂O.90,4%Al₂O₃ foram obtidos por mistura mecânica utilizando diferentes fontes de sódio. As amostras foram sinterizadas em temperaturas de 1600 °C/20 min, e em seguida a 1475 °C/120 min. Análises de densidade, microestrutura e condutividade elétrica foram realizadas. Pastilhas sinterizadas com densidade superior a 99% da densidade teórica foram obtidas. As amostras sinterizadas apresentaram grãos na forma de placas orientadas e a difração de raios X detectou a presença apenas de fase β '. O maior valor de condutividade elétrica a 290 °C e 20 kHz foi $1,25 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$.

Palavras Chave: Sódio- β '-Alumina, bateria ZEBRA, eletrólito sólido.

INTRODUÇÃO

As preocupações ambientais quanto ao uso de combustíveis fósseis e as limitações desses recursos têm estimulado o aumento da utilização de energia gerada a partir de fontes renováveis, como eólica e solar. Apesar da abundância e pronta disponibilidade, as energias solar e eólica são intermitentes.

Uma abordagem eficaz para suavizar a intermitência é o uso de armazenamento de energia elétrica (EES), através do armazenamento excessivo de energia, liberando-a quando necessário. Entre as várias tecnologias EES estão os sistemas de armazenamento eletroquímico de energia ou baterias. Uma dessas tecnologias se baseia em uma membrana eletrolítica sólida, que permite seletivamente o transporte de íons sódio entre eletrodos positivo e negativo⁽⁰¹⁾.

A bateria ZEBRA é constituída por um eletrodo negativo de sódio e um eletrodo positivo de cloreto de níquel, separados por um eletrólito sólido de β'' -Alumina, que é uma cerâmica condutora de íons sódio. É um sistema que opera em larga gama de temperaturas, possui alta densidade de energia, elevado índice de segurança e longa durabilidade, além de 100% de reciclabilidade ⁽⁰²⁾.

A Na- β'' -Alumina é um aluminato de sódio, com fórmula estequiométrica $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, que é uma fase instável em altas temperaturas ($T > 1300^\circ\text{C}$). Esta possui uma elevada condutividade para os íons sódio ($\sigma_{\beta''} = 2,0 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ a 300°C) e condutividade iônica próxima de zero. A estrutura cristalina da fase β'' pode ser estabilizada em toda faixa de temperatura através de íons como Li^+ e Mg^+ , que substituem os íons alumínio no bloco espinélio. A neutralidade elétrica é mantida pela presença de íons sódio extras no plano de condução ⁽⁰³⁾.

Considerando a abordagem acima, este trabalho tem como objetivo a obtenção e caracterização de Sódio- β'' -Alumina, através de mistura mecânica, partindo de diferentes fontes de sódio.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de composição nominal $8,85\% \text{Na}_2\text{O} \cdot 0,75\% \text{Li}_2\text{O} \cdot 90,4\% \text{Al}_2\text{O}_3$ (% em peso) foram obtidas a partir de diferentes fontes de sódio. Os pós foram preparados por mistura mecânica de AlOOH (Condea Chemie), LiNO_3 (Montedison) e Na_2CO_3 (Ecibra) ou NaNO_3 (Merck), em moinho vibratório, utilizando álcool isopropílico como veículo, durante 6 horas. Para ambas as fontes de sódio, após a moagem, a suspensão foi seca e o pó foi desaglomerado em malha de nylon 80 Mesh, e em seguida calcinado na temperatura de 1200°C durante 2 horas. O pó calcinado foi submetido à desaglomeração em moinho vibratório, durante 24 horas, utilizando álcool isopropílico e 2% de PVB (% em peso) como defloculante. As suspensões foram secas e os pós granulados em malha de nylon 80 Mesh.

Os pós calcinados preparados a partir do carbonato de sódio e do nitrato de sódio foram denominados PCC e PCN, respectivamente.

Ambos os pós foram prensados uniaxialmente na forma de pastilhas, seguido de prensagem isostática com pressão de 200 MPa. As amostras foram sinterizadas a 1600°C durante 20 min, e em seguida a temperatura reduzida para 1475°C e mantidas durante 120 min.

As pastilhas sinterizadas preparadas a partir do carbonato de sódio e do nitrato de sódio foram denominadas PSC e PSN, respectivamente.

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi medida pelo princípio de Arquimedes, no qual as amostras ficam submersas por 24 horas em álcool isopropílico e em seguida, mede-se a massa da pastilha úmida e imersa utilizando porta amostras específico. Para esse cálculo também é utilizada a massa da pastilha seca, obtida após secagem da pastilha em estufa a 110 °C.

A análise de fases cristalinas das amostras sinterizadas foi feita por difração de raios X, empregando radiação $\text{CuK}\alpha$, no intervalo de 5° a 70°, com velocidade de varredura de $0,033^\circ.\text{s}^{-1}$, à temperatura ambiente.

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura as amostras foram fraturadas diametralmente e em seguida lixadas e polidas até 1 μm com pasta de diamante e atacadas termicamente a 1500 °C durante 5 min para visualização da microestrutura. Posteriormente ambas as amostras, fraturadas e polidas, receberam uma fina camada de ouro para aterramento elétrico. A observação da microestrutura foi realizada com tensão de 10.0 kV.

A condutividade elétrica foi medida a 20 kHz e 290 °C, utilizando eletrodos reversíveis de sódio preparados a partir da impregnação de lã de vidro com o eutético $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 01 apresenta dados de densificação das amostras à verde e após a sinterização a 1600 °C durante 20 min, seguido de redução da temperatura para 1475 °C, mantida durante 120 min. Foram atingidas elevadas densidades, superiores a 99% da densidade teórica ($3,26 \text{ g.cm}^{-3}$), independente da fonte de sódio.

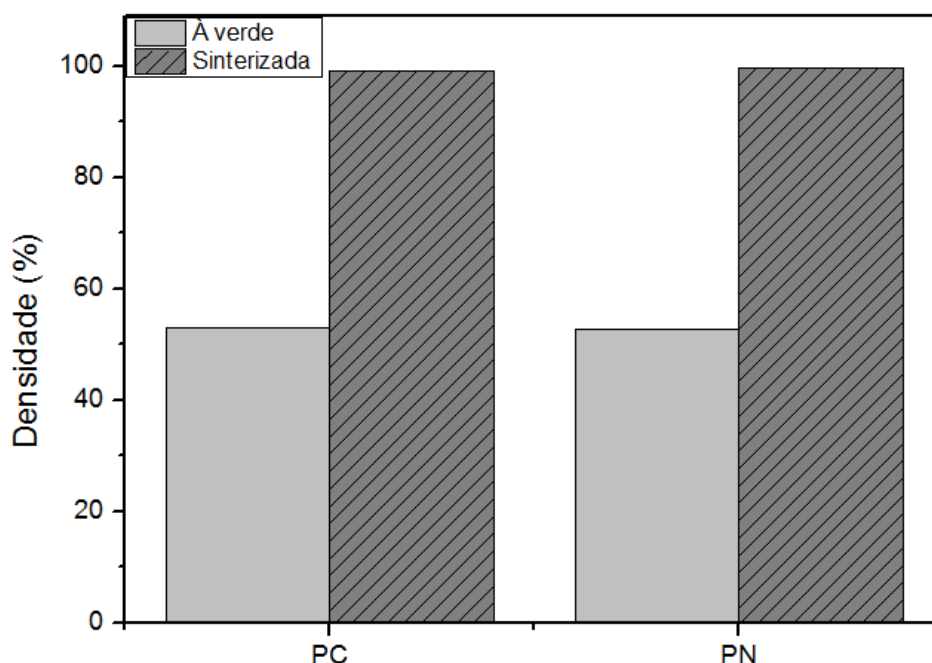


Figura 01: Densidade à verde e após a sinterização a 1600 °C durante 20 min e 1475 °C durante 120 min, para pastilhas com Na_2CO_3 (PC) e NaNO_3 (PN) como fonte de sódio.

O empacotamento de partículas em corpos cerâmicos tem efeito significativo no comportamento de densificação. O excesso de partículas finas diminui a densidade de empacotamento do sistema. No entanto, este excesso é capaz de contrabalançar flutuações no empacotamento decorrentes do processo de conformação, gerando uma única população de poros intersticiais de fácil eliminação durante a sinterização ⁽⁰⁴⁾, aumentando a densificação da amostra.

As Figuras 02, 03 e 04 apresentam os difratogramas de raios X para ambas as composições. O ensaio foi realizado com 2θ de 5° a 70°, porém foram graficados com 2θ de 30° a 50°, pois os picos de interesse estão nessa região. Os picos de difração obtidos com as amostras foram comparados com as ficha do ICSD *Collection Code*, sendo elas 72-587 para β -Alumina e 19-1173 para β'' -Alumina.

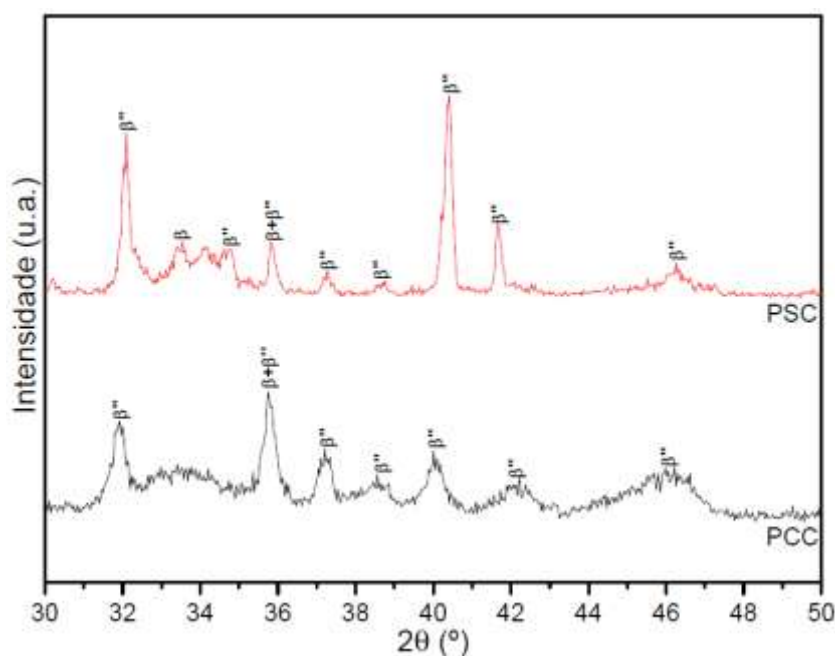


Figura 02: Difratogramas de raios X para amostras de pó calcinado (PCC) a 1200 °C e para pastilha sinterizada (PSC) a 1600 °C/20 min – 1475 °C/120 min, ambos com Na_2CO_3 como fonte de sódio.

Fazendo uma análise da Figura 02 é possível observar a presença de duas fases, a β e β'' -Alumina. Seus picos foram indicados em cada difratograma. Percebe-se que a amostra PCC não está completamente cristalizada, visto que seus picos são largos e não intensos. A sinterização provoca a cristalização da amostra, criando picos mais finos e intensos. Em PCC, entre o 2θ de 32,5° a 34,5° não foi possível identificar as fases presentes, mas após a sinterização, em PSC, houve o surgimento de picos identificados como β e β'' -Alumina. Um leve deslocamento de picos comparando o pó com a amostra sinterizada é perceptível nos difratogramas.

A Figura 03 compara os difratogramas do pó calcinado e da amostra sinterizada, preparados com NaNO_3 como fonte de sódio. O pó calcinado (PCN) apresenta as fases β e β'' -Alumina não muito bem cristalizadas, enquanto que na amostra sinterizada (PSN) são observados picos bem definidos compatíveis com um material bem cristalizado. Contudo, a relação entre as intensidades dos picos de cada fase não obedece às fichas ICSD, indicando uma orientação preferencial dos grãos, com destaque para o pico de difração em $2\theta = 37,11^\circ$. No difratograma da amostra sinterizada (PSN) foram detectados dois picos de difração de outra fase além da β e β'' -Alumina e que ainda não foram identificados.

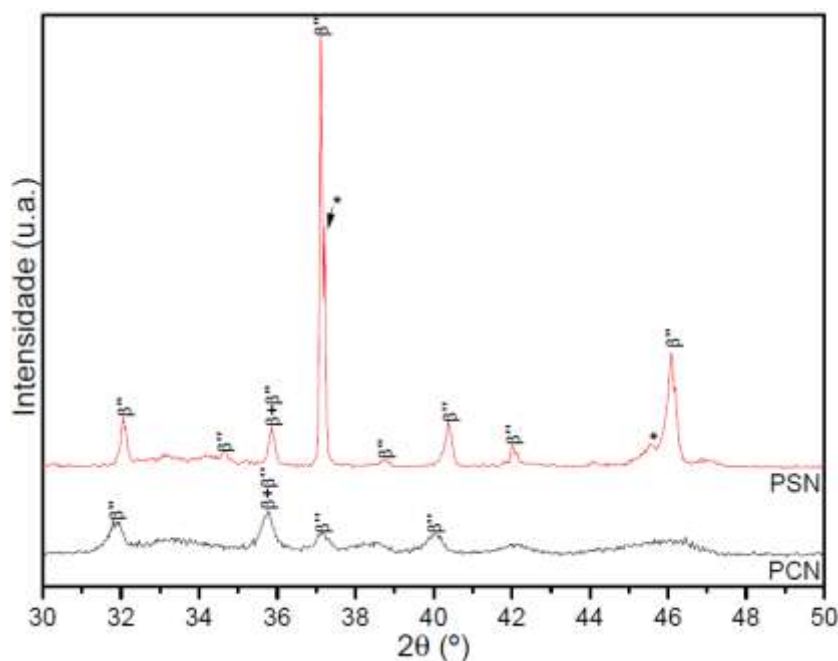


Figura 03: Difratogramas de raios X para amostras de pó calcinado (PCN) a 1200 °C e para pastilha sinterizada (PSN) a 1600 °C/20 min – 1475 °C/120 min, ambos com NaNO₃ como fonte de sódio.

A Figura 04a compara os difratogramas das pastilhas sinterizadas preparadas com diferentes fontes de sódio, onde é observada grande diferença entre os difratogramas em relação ao número de picos e também em intensidade. Para confirmar a orientação de grãos, ambas as pastilhas foram moídas em almofariz, e em seguida foi realizada a difração de raios X dos pós cujos difratogramas estão comparados na Figura 04b. Comparando a Figura 04a com a 04b, observa-se uma significativa diferença entre os difratogramas das amostras sinterizadas e após sua moagem, confirmando a intensa orientação de grãos nas amostras sinterizadas, o que foi revalidado na análise das microestruturas por MEV. Portanto, uma segura identificação das fases cristalinas presentes após a sinterização deve ser realizada utilizando amostras moídas.

A Figura 04b mostra que as amostras preparadas com Na₂CO₃ e NaNO₃ como fonte de sódio apresentam ausência da fase β-Alumina. Foram detectados apenas picos de difração da fase β''-Alumina e dois picos que ainda não foram identificados. Este resultado é interessante, visto que a fase β'' apresenta maior condutividade de íons Na⁺.

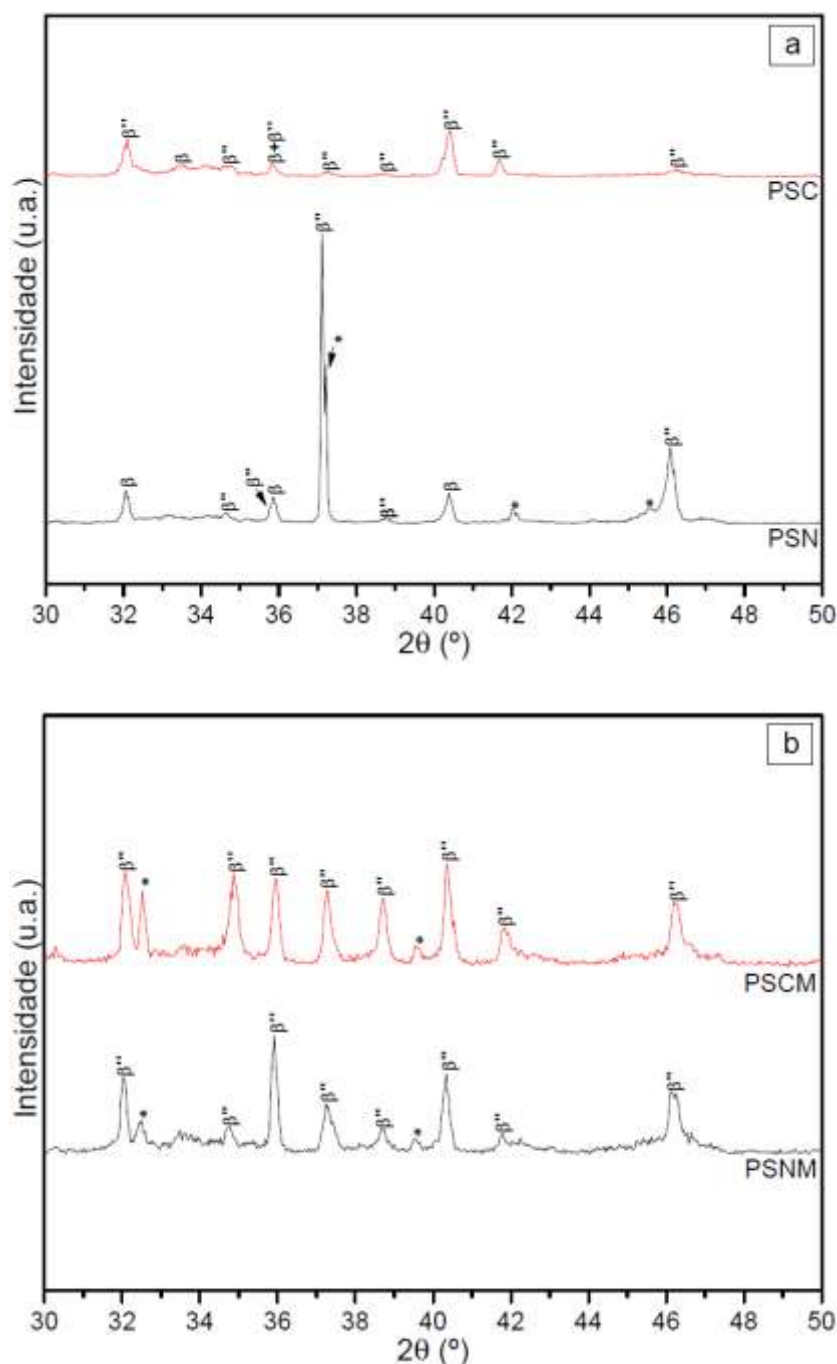


Figura 04: Difratomogramas de raios X para **a)** amostras de pastilhas sinterizadas a 1600 °C/20 min – 1475 °C/120 min com composição $\text{AlOOH} \cdot \text{LiNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ (PSC) e NaNO_3 (PSN), e **b)** amostras das pastilhas sinterizadas moídas com Na_2CO_3 (PSCM) e NaNO_3 (PSNM) como fonte de sódio.

As Figuras 05 e 06 exibem imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de amostras polidas e termicamente atacadas e de superfície de fratura, para composições preparadas a partir do Na_2CO_3 e NaNO_3 como fonte de sódio, respectivamente. A amostra preparada com Na_2CO_3 , Figura 05, apresenta grãos na

forma de grandes placas, que vistos em grande aumento, Figura 05b, apresentam uma textura alinhada. Na superfície de fratura, Figuras 05c e 05d, foi detectada a presença de segunda fase, que pode ser associada aos picos não identificados nos difratogramas de raios X das pastilhas moídas.

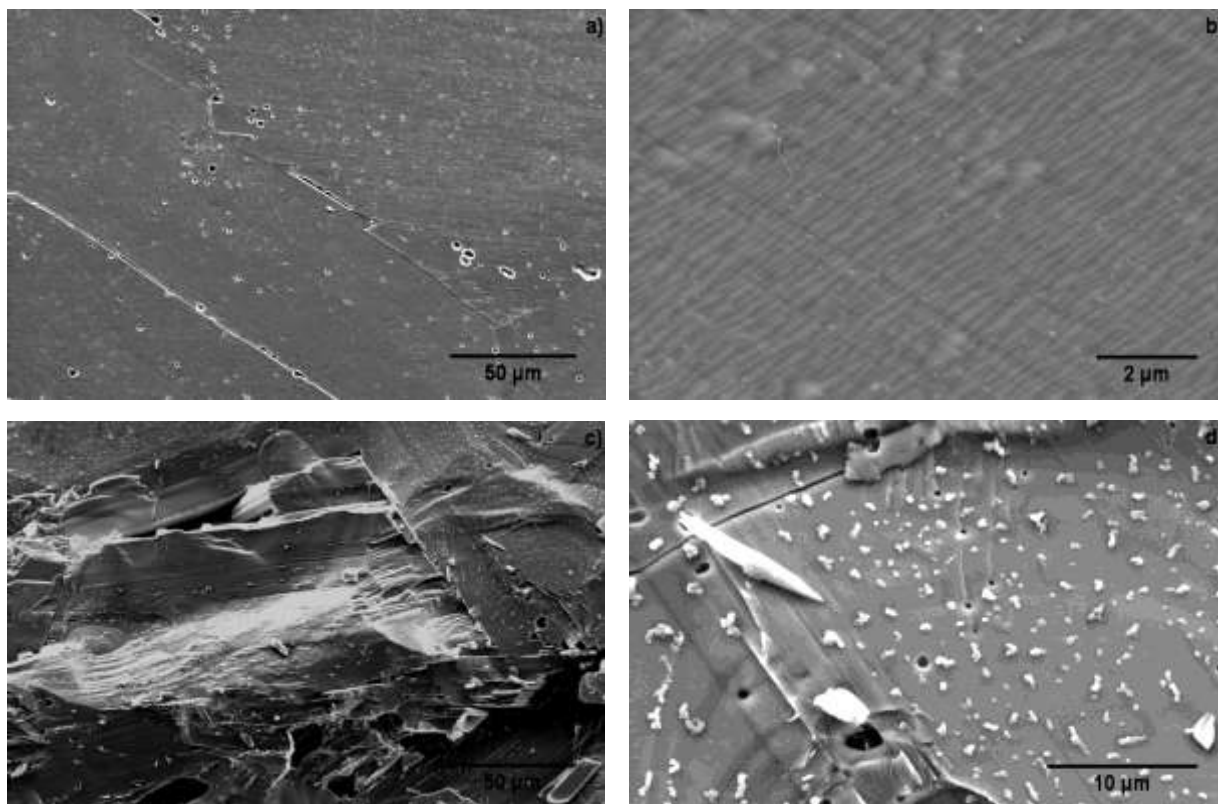


Figura 05: Microestruturas obtidas por MEV, modo SE, de amostras sinterizadas preparadas com Na_2CO_3 como fonte de sódio: **a)** e **b)** superfície polida e atacada termicamente; **c)** e **d)** superfície de fratura.

A amostra preparada com NaNO_3 como fonte de sódio, Figura 06, também apresentou grãos na forma de placas alinhadas, Figura 06a, mas estas são mais finas do que no caso do uso do Na_2CO_3 , mas, a textura na superfície do grão, Figura 06b, é melhor definida do que no caso do Na_2CO_3 . As Figuras 06c e 06d mostram que a superfície de fratura da amostra preparada com NaNO_3 como fonte de sódio possui menor quantidade de segunda fase do que a observada na amostra preparada com Na_2CO_3 , o que está em perfeito acordo com os difratogramas mostrados na Figura 04.

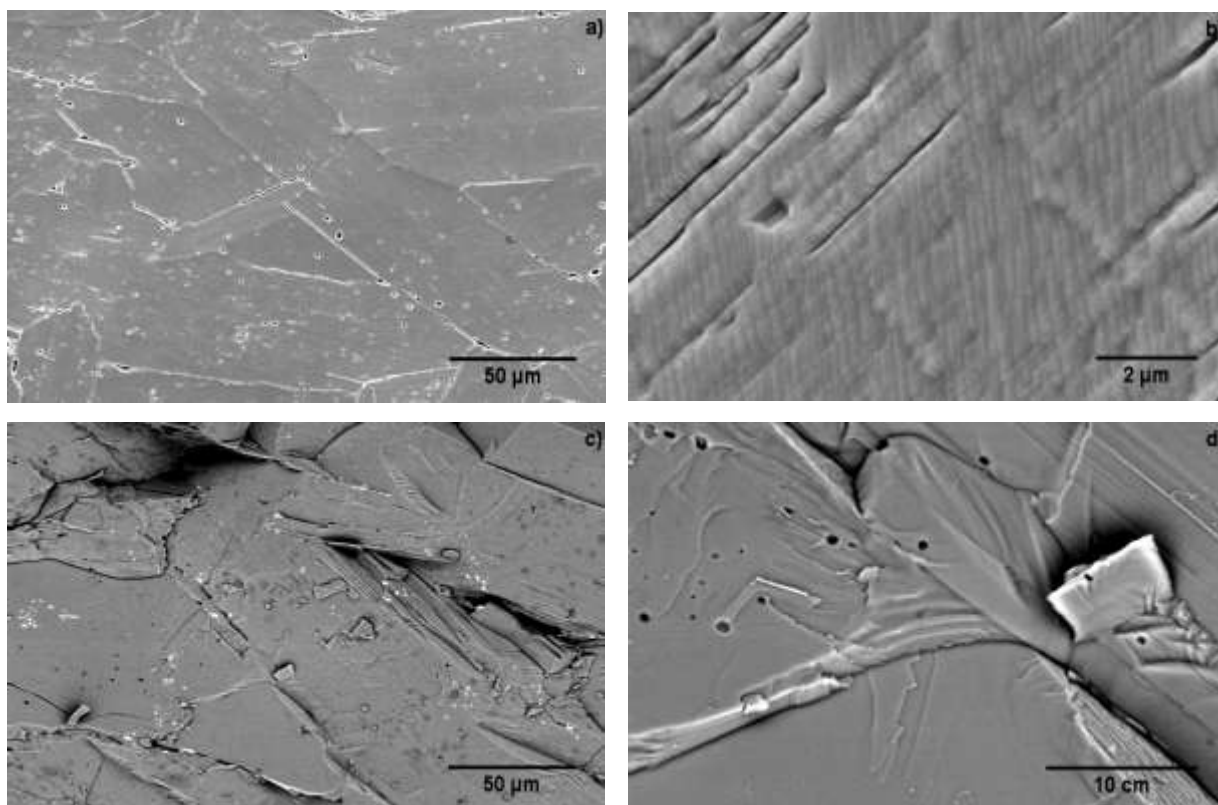


Figura 06: Microestruturas obtidas por MEV de amostras sinterizadas preparadas com NaNO_3 como fonte de sódio: **a) e b)** superfície polida e atacada termicamente, obtidas no modo SE; **c) e d)** superfície de fratura, obtidas no modo BSE.

A condutividade elétrica das amostras preparadas com diferentes fontes de sódio foi medida a $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a 20 kHz , com eletrodos reversíveis de sódio, tendo sido obtido valores de $1,25 \times 10^{-2}\text{ S.cm}^{-1}$ e $0,92 \times 10^{-2}\text{ S.cm}^{-1}$ para amostras preparadas com NaNO_3 e Na_2CO_3 , respectivamente. Estes valores são uma ordem de grandeza inferior aos da literatura recente ⁽⁰⁵⁾, provavelmente devido à presença de fase secundária presente no contorno de grão. Neste trabalho a condutividade foi medida perpendicularmente às placas. Experimentos estão em andamento para obter o valor da condutividade ao longo das placas.

Considerando que as amostras obtidas neste trabalho apresentaram densidades superiores a 99% e crescimento de grão exagerado, o que certamente comprometerá a resistência mecânica, a sinterização em temperaturas inferiores à utilizada neste trabalho poderá contribuir para a não formação de fase secundária e assim beneficiar a condutividade elétrica.

CONCLUSÕES

As duas fontes de sódio utilizadas, NaNO_3 e Na_2CO_3 , geraram amostras sinterizadas com densidades superiores a 99% da densidade teórica e com apenas a fase β'' da família Na- β -alumina. Fase secundária foi detectada no contorno de grão, sendo em maior quantidade quando Na_2CO_3 foi utilizado como fonte de sódio. Com ambas as fontes de sódio, as microestruturas são formadas por grãos grandes na forma de placas fortemente orientadas. Condutividade elétrica da ordem de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ foi obtida para ambas as amostras.

REFERÊNCIAS

- (01) LU, X.; XIA, G.; LEMMON, J.P.; YANG, Z. Advanced Materials for Sodium-Beta Alumina Batteries: Status, Challenges and Perspectives. *Journal of Power Sources*, v.195, p.2431-2442, 2010.
- (02) DUSTMANN, C.H. Advances in ZEBRA Batteries. *Journal of Power Sources*, v.127, p.85-92, 2004.
- (03) SOUZA, D.P.F.; *Preparação e Caracterização de Cerâmica Condutora Iônica-Alumina- β''_{Na}* . 1987, 125p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo.
- (04) ORTEGA, F.S.; PILEGGI, R.G.; SEPÚLVEDA, P.; PANDOLFELLI, V.C. Influência dos Modelos de Alfred e de Andreasen Sobre a Microestrutura e Densidade a Verde de Compactos Cerâmicos Obtidos por Colagem ou Prensagem. *Cerâmica*, v.43, p.283-284, 1997.
- (05) GIRIJA, T.C.; VIRKAR, A.V. Low Temperature Electrochemical Cells with Sodium β'' -Alumina Solid Electrolyte (BASE). *Journal of Power Sources*, v.180, p.653-656, 2008.
- (06) WHITTINGHAM, M.S.; HUGGINS, R.A. Measurement os Sodium Ion Transport in Beta Alumina Using Reversible Solid Electrodes. *Journal of Chemical Physics*, v.54, i.1, p.414-416, 1971.
- (07) BRIANT, J.L.; FARRINGTON, G.C. Ionic Conductivity in Na^+ , K^+ and Ag^+ β'' -Alumina. *Journal of Solid State Chemistry*, v.33, p.385-390, 1980.
- (08) DELL, R.M.; MOSELEY, P.T. Beta-Alumina Electrolyte for Use in Sodium/Sulphur Batteries – Part.1 Fundamental Properties. *Journal of Power Sources*, v.6, p.143-160, 1981.
- (09) ENGSTROM, H.; BATES, J.B.; BRUNDAGE, W.E.; WANG, J.C. Ionic Conductivity of Sodium Beta"-Alumina. *Solid State Ionics*, v.2, p.265-276, 1981.
- (10) LEE, K.M.; LEE, S.T.; LEE, D.H.; LEE, S.M.; LIM, S.K. Phase Formation of Na^+ -Beta-Aluminas Synthesized by Double Zeta Process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.19, p.829-834, 2013.

(11) LEE, S.T.; LEE, K.M.; LEE, D.H.; HAW, J.R.; LIM, S.K. Analysis of the Phase Formation of Na- β/β'' -Aluminas Using MgO and Li₂O as Phase Stabilizers. *Journal of Ceramic Processing Research*, v.12, n.1, p.38-45, 2011.

(12) WASIUCIONEK, M.; GARBARCZYK, J.; JAKUBOWSKI, W. ac Conductivity of Na-Ag β'' -Alumina Polycrystalline Samples. *Solid State Ionics*, v.14, p.113-116, 1984.

COLLECTION AND CHARACTERIZATION OF SODIUM- β'' -ALUMINA ELECTROLYTES

ABSTRACT

The growing interest in clean and efficient transport and also the necessity of energy storage for use during the peak demand time, has increased attention on batteries with sodium electrode. The ZEBRA battery uses nickel chloride as positive electrode, sodium as negative electrode and Na- β'' -Alumina ceramic as solid electrolyte. In this work, Sodium- β'' -Alumina electrolytes of composition 8,85% Na₂O.0,75% Li₂O.90,4% Al₂O₃ were obtained by mechanical mixing using different sources of sodium. The samples were sintered at temperatures of 1600 °C/20 min, following a heat treatment at 1475 °C/120 min. Analysis of density, microstructure and electrical conductivity were performed. Sintered pellets with density greater than 99% of theoretical density were obtained. The microstructure of sintered samples is formed by oriented platelike β'' -alumina grains identified by X-ray diffraction. The highest value of electrical conductivity at 290 °C and 20 kHz was 1.25×10^{-2} S.cm⁻¹.

Keywords: Sodium- β'' -Alumina, ZEBRA battery, solid electrolyte.