

SÓDIO β '-ALUMINA PREPARADA POR MISTURA DE ÓXIDOS E PELO PROCESSO CITRATO: CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MICROESTRUTURAL

J. F. Nonemacher e D.P.F de Souza

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais

Laboratório de Caracterização Estrutural, Rodovia Washington Luiz, km 235 -

Caixa Postal, 676, 13565-905 - São Carlos-SP

ju_nonemaker@hotmail.com

RESUMO: Neste trabalho foi investigada a influência do processo de preparação dos pós no desenvolvimento da microestrutura e nas fases cristalinas após sinterização de Sódio-Beta-Alumina. A composição nominal utilizada foi 8,85% Na₂O-0,75% Li₂O-90,4% Al₂O₃ (% em peso). Foram utilizados dois métodos de preparação dos pós: mistura de óxidos e o processo citrato. Amostras sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e a condutividade elétrica foi medida em 20 KHz a 280 °C com eletrodos reversíveis de sódio. Amostras preparadas com pós dos dois processos atingiram densidade superior a 98% da densidade teórica. Contudo, as amostras do processo citrato apresentaram menor quantidade da fase β ' provavelmente por maior perda de sódio durante o processamento. As microestruturas das amostras foram distintas sendo que as amostras do processo citrato não apresentaram crescimento exagerado de grão. A condutividade das amostras dos dois processos foi $\sim 2,8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 280 °C.

Palavras chaves: β/β '-Alumina, preparação de pó, caracterização microestrutural

INTRODUÇÃO

Sódio-beta-alumina é um material cerâmico muito conhecido pela sua alta condutividade de íons sódio, $0,25 \text{ S.cm}^{-1}$ a 300°C , e condutividade eletrônica próxima de zero (1). Este material tem sido usado como eletrólito sólido em baterias sódio/enxofre e sódio/níquel (Na-NiCl_2) também conhecida como bateria Zebra (2). Na bateria Zebra, “Zero Emission Battery Research Activity”, os eletrodos são sódio e NiCl_2 e a sódio-beta-alumina é o eletrólito sólido, separador dos eletrodos e condutor de íons sódio. A bateria Zebra opera na faixa de $270\text{-}350^\circ\text{C}$. Inicialmente a bateria Zebra foi desenvolvida para veículos elétricos e híbridos, mas durante os últimos anos ela tem sido projetada para aplicação estacionária industrial e comercial.

A família beta-aluminas é formada por várias fases sendo a β -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) e β'' -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) (3,4) as de maior interesse devido ao valor da condutividade iônica (σ) sendo $\sigma_{\beta''} > \sigma_{\beta}$ (5). A Fig. 1 mostra a estrutura cristalina da β e β'' -alumina que são formadas por blocos tipo espinélio formados por alumínio e oxigênio separados por planos que contém sódio e oxigênio (6,7). O movimento do íon Na^+ ocorre apenas neste plano sendo portanto a condutividade elétrica altamente anisotrópica.

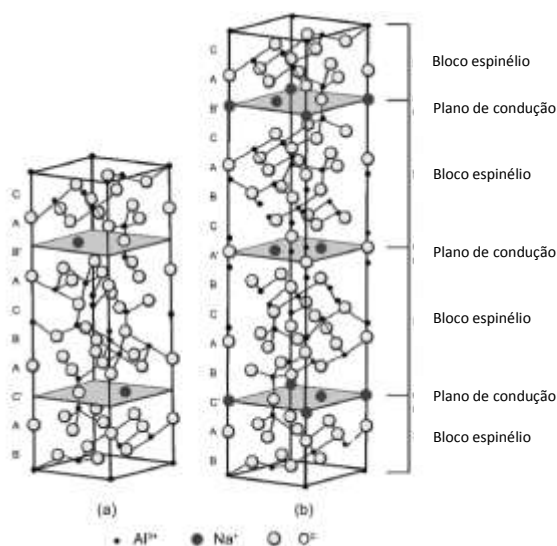


Figura 1- Estrutura cristalina da a) β -alumina b) β'' -alumina (adaptado da ref 8)

As beta-aluminas geralmente são preparadas por mistura mecânica de óxido de alumínio e carbonato de sódio em proporções variáveis, seguida por calcinação da mistura a 1200°C, conformação e sinterização da peça por volta de 1600°C. Para formação da fase β -alumina é adicionado dopante para que ocorra a estabilidade da fase e neutralidade das cargas no bloco espinélio, podendo ser MgO ou Li₂O. Misturas mais eficientes da reação são obtidas usando algumas variantes do método, conhecido como processo “zeta” (9). Outra maneira é através de processos químicos, como processo citrato, também conhecido como processo Pechini modificado.

Este trabalho tem como objetivo obter cerâmicas sódio-beta-alumina com elevada densidade, com a fase β majoritária, utilizando pós preparados pelo processo citrato e mistura de óxido (zeta).

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de composição 8,85%Na₂O.0,75%Li₂O.90,4%Al₂O₃ (% em peso) foram preparados por mistura de óxidos (zeta) e processo citrato de acordo com a descrição abaixo.

Preparação de pó por mistura de óxidos

Carbonato de sódio (Na₂CO₃) (Ecibra), zeta aluminato de lítio (Li₁Al₅O₈) e óxido de alumínio (Al₂O₃) (Almatis USA), em quantidades apropriadas, foram misturados em jarro de polietileno de alta densidade (Nalgene) contendo esferas de zircônia e álcool isopropílico. A mistura foi realizada em moinho vibratório durante 6 horas. A suspensão foi seca sob fluxo de ar e o pó foi desaglomerado em malha de nylon 80 mesh e calcinado a 1200°C – 2h. Após calcinação o pó foi moído seguindo o mesmo procedimento da mistura mas com a adição de 2% em peso de polivinilbutiral como ligante. A suspensão foi seca e o pó granulado em malha de nylon 80 mesh.

O zeta aluminato de lítio foi obtido por mistura mecânica em moinho vibratório de carbonato de lítio e alumina alfa na proporção de 1:5 mol respectivamente. A mistura e secagem foram realizadas como descrito acima. A mistura foi calcinada a 1260°C - 2h e

após calcinação o pó foi moído em moinho vibratório antes de ser utilizado na mistura descrita no parágrafo anterior.

Preparação e caracterização do pó por processo citrato

A quantidade apropriada de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$) (Synth), nitrato de lítio (Li_2NO_3) (Montedison Farmacêutica), e nitrato de sódio (NaNO_3) (Merck) foram dissolvidos em água destilada sob agitação magnética. Em seguida foi adicionado ácido cítrico (Synth) e hidróxi-etil celulose (HEC) (Aldrich) e foi mantido em agitação até completa dissolução do HEC, ~24h, formando uma solução viscosa que foi seca em pequenas porções em forno microondas formando uma esponja porosa. A esponja foi desaglomerada e o pó obtido foi calcinado a 800°C com fluxo de O_2 por duas horas. O pó calcinado foi moído em moinho vibratório em álcool isopropílico contendo 2% em peso de PVB. Após secagem o pó foi granulado em malha de nylon 80 mesh.

O pó obtido pelo processo citrato foi analisado por difração de raios X em difratômetro Siemens D 5005 e microscopia eletrônica de transmissão no MET Philips CM-120. A preparação de amostras para MET se deu através da dispersão do pó em ultrassom com álcool isopropílico e posterior deposição da suspensão em telas de Cu.

Conformação e sinterização dos corpos de prova

Corpos de prova dos pós preparados pelos dois processos foram conformados na forma de pastilhas com 10mm de diâmetro por prensagem uniaxial. As pastilhas foram encapsuladas sob vácuo e prensadas isostaticamente a 200MPa. Corpos de prova foram totalmente envolvidos em pó da própria amostra e sinterizados a 1600°C - 20min seguido por um tratamento térmico a 1475°C - 2h.

Caracterização

Os pós utilizados para a conformação dos corpos de provas foram caracterizados por difração de raios-X em difratômetro Siemens D 5005, radiação Cu $K\alpha$ e 2θ variando de 5 a 70° , com passo de $0,032^\circ/\text{seg}$. A densidade dos corpos de prova sinterizados foi

medida pelo princípio de Arquimedes utilizando balança analítica de precisão (Mettler-Toledo AX204). As fases cristalinas foram analisadas por difração de raios-X utilizando o mesmo difratômetro citado anteriormente.

A microestrutura foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em microscópio Philips XL 30 FEG, em superfícies polidas com pasta de diamante até granulometria de 1 μm e atacadas termicamente a 1500°C - 5min. A condutividade elétrica foi medida a 20 KHz HP 4192 A em 280°C utilizando eletrodos reversíveis da mistura eutética $\text{NaNO}_3\text{--NaNO}_2$ (40-60% em peso respectivamente).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de pó obtido pelo processo citrato e calcinado a 800 e 1000°C. Apesar de as partículas serem nanométricas elas encontra-se aglomeradas como é usual para pós obtidos por este processo. A imagem do pó calcinado a 800°C, Fig. 2A, mostra um grande aglomerado formado por um aglomerado de partículas pequenas, um aglomerado de partículas médias isométricas e uma partícula grande anisométrica sendo este formato de partícula característico de β'' -aluminas.

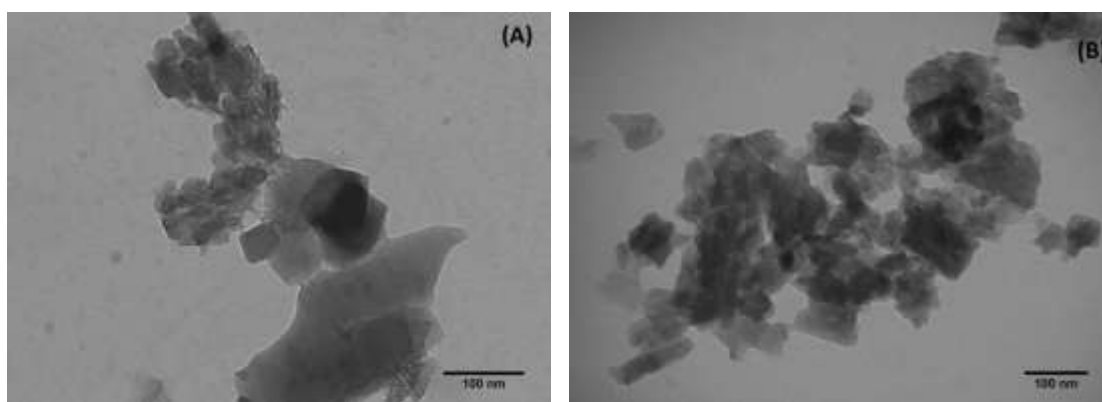


Figura 2- Imagens de MET de pós obtidos pelo processo citrato e calcinados: A) 800 °C e B) 1000 °C

A Figura 3 compara os difratogramas dos pós obtidos pelo processo citrato e calcinados a 800 e 1200°C. Com o aumento da temperatura de calcinação o teor da

fase β'' aumentou significativamente como pode ser observado pela relação das intensidades dos picos das fase β e β'' . Apesar do menor teor de fase β'' , o pó calcinado a 800°C foi escolhido para a preparação dos corpos de prova para serem submetidos à sinterização devido à sua maior reatividade devido ao menor tamanho dos aglomerados como observado nas imagens de MET.

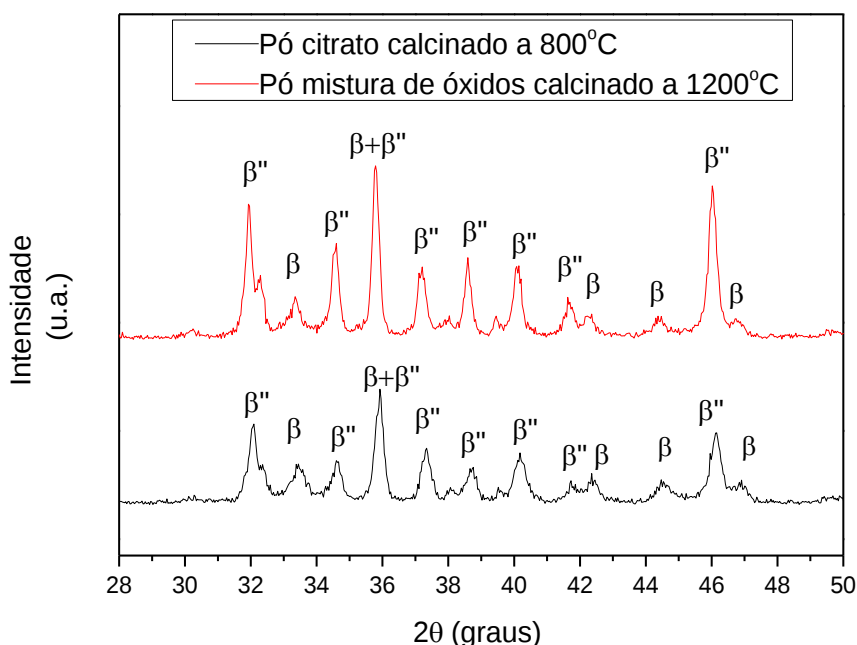


Figura 3- Difratomogramas de pós do processo citrato calcinados a 800 e 1200 °C.

As densidades dos corpos de prova sinterizados obtidos com pós preparados por mistura de óxidos e processo citrato foram exatamente iguais, $3,22 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ correspondendo a 98,8% de densificação.

A Figura 4 compara o difratograma de amostras sinterizadas preparadas com pós do processo citrato e mistura de óxidos. Ambas as amostras apresentam dois picos de difração que não foram identificados. A amostra preparada com pó do processo mistura de óxido apresenta maior teor de fase β'' , 74,6%, enquanto que o pó preparado pelo processo citrato contém 28,3%. Os teores de fase foram calculados pelas equações (A), (B) e (C) (10).

$$f(\beta)_{1-2} = \frac{I_{\beta(33,3)}}{I_{\beta(33,3)} + 1,37 \cdot I_{\beta''(34,3)}} \quad (\text{A})$$

$$f(\beta)_{1-4} = \frac{1,45 \cdot I_{\beta(ss,s)}}{1,45 \cdot I_{\beta(ss,s)} + I_{\beta''(ss,s)}} \quad (B)$$

$$f(\beta)_{3-2} = \frac{1,14 \cdot I_{\beta(ss,s)}}{1,14 \cdot I_{\beta(ss,s)} + I_{\beta''(ss,s)}} \quad (C)$$

Onde I é a intensidade dos picos medida em centímetros.

Considerando que, em princípio, pós preparados pelo processo citrato são mais homogêneos que pós de mistura de óxidos, era esperado que o teor da fase β'' fosse maior na amostra preparada com pós do processo citrato. Na busca de informação para tal comportamento, a amostra preparada com pó do processo citrato foi triturada e realizada difração de raios-X do pó. A Figura 5 compara os difratogramas da amostra na forma de pastilha e na forma triturada. O teor fase β'' na amostra triturada foi superior que na pastilha, 48,3%, mas ainda foi inferior à da amostra preparada pelo processo mistura de óxidos. Este comportamento está em investigação mas pode ser devido à maior perda de sódio durante o processamento do pó do processo citrato devido à sua maior área específica. Experimentos utilizando excesso de sódio na composição inicial estão em andamento visando obter teor de fase β'' maior que 90%.

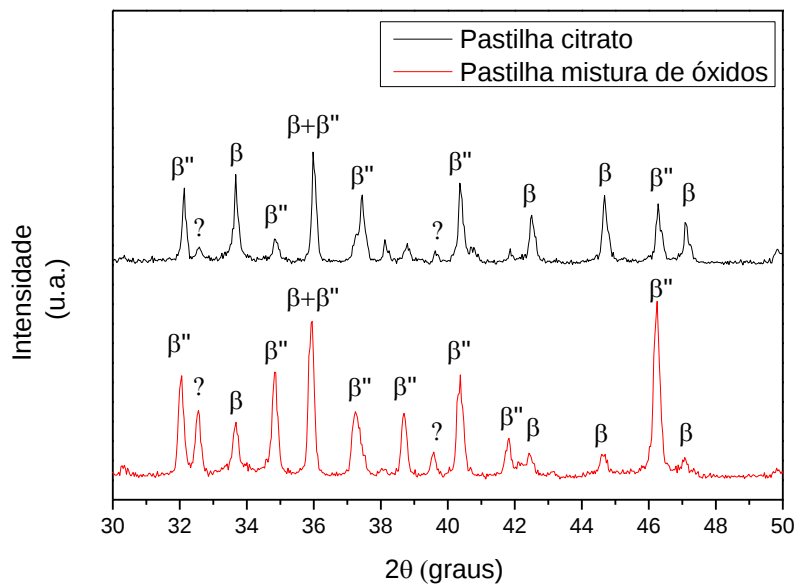


Figura 4 – Difratogramas de amostras sinterizadas preparadas com pós do processo citrato e mistura de óxidos

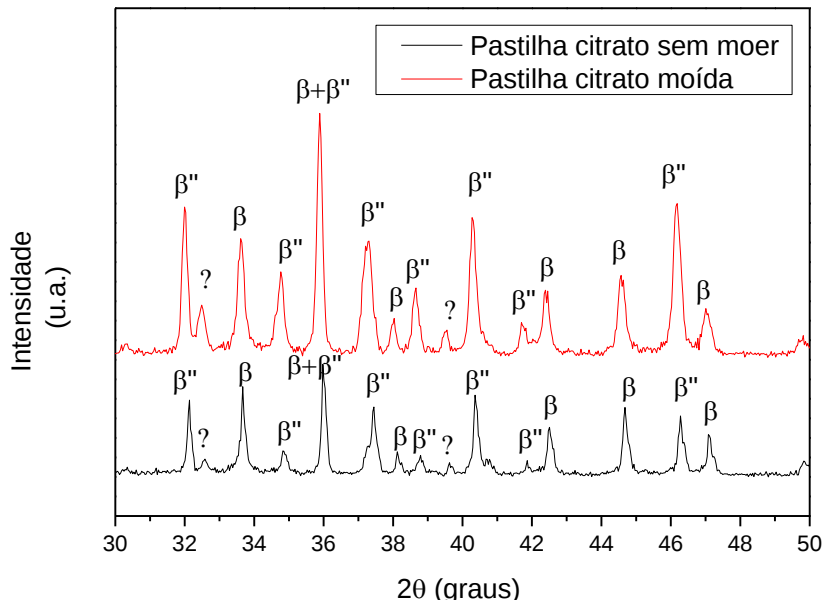


Figura 5 – Difrogramas de amostra preparada com pós do processo citrato na forma monolítica e triturada

A Figura 6 mostra as microestruturas obtidas por MEV de amostras preparadas com pó do processo citrato e com pó obtido por mistura de óxido. A amostra do processo citrato apresenta uma microestrutura uniforme com grãos anisométricos com a maior dimensão inferior à 5 μm enquanto que a amostra da mistura de óxidos apresenta grãos na forma de placas com dimensões muito maiores que 5 μm dispersos numa matriz de grãos inferiores a 5 μm .

A microestrutura da amostra do processo citrato pode resultar em benefícios em relação à propriedade mecânica das β -aluminas que é bastante comprometida devido à microestrutura duplex, grãos grandes na forma de placas dispersos numa matriz de grãos, desenvolvida pelo processo de mistura de óxidos (10). Outros programas de sinterização estão em investigação visando otimizar a microestrutura buscando a máxima resistência mecânica e máxima quantidade de fase β'' .

Durante a análise das microestruturas por MEV foi observado que a área analisada sofre degradação com o tempo de aplicação do feixe de elétrons. As Figuras 7 e 8 ilustram este comportamento para as amostras do processo citrato e de mistura de óxidos, respectivamente. A degradação se constitui na evaporação de sódio como determinado por microanálise.

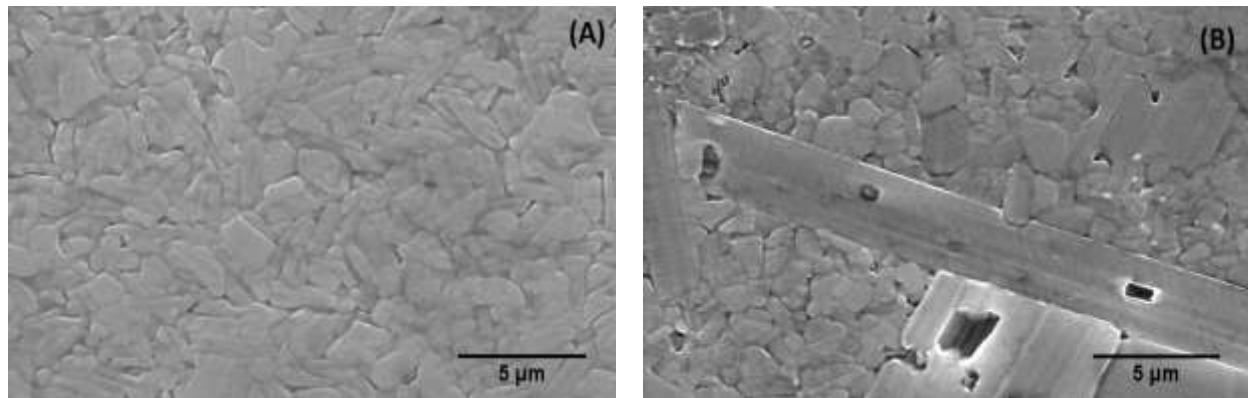


Figura 6 – Microestruturas de amostras sinterizadas : (A) Processo citrato (B) Mistura de óxidos

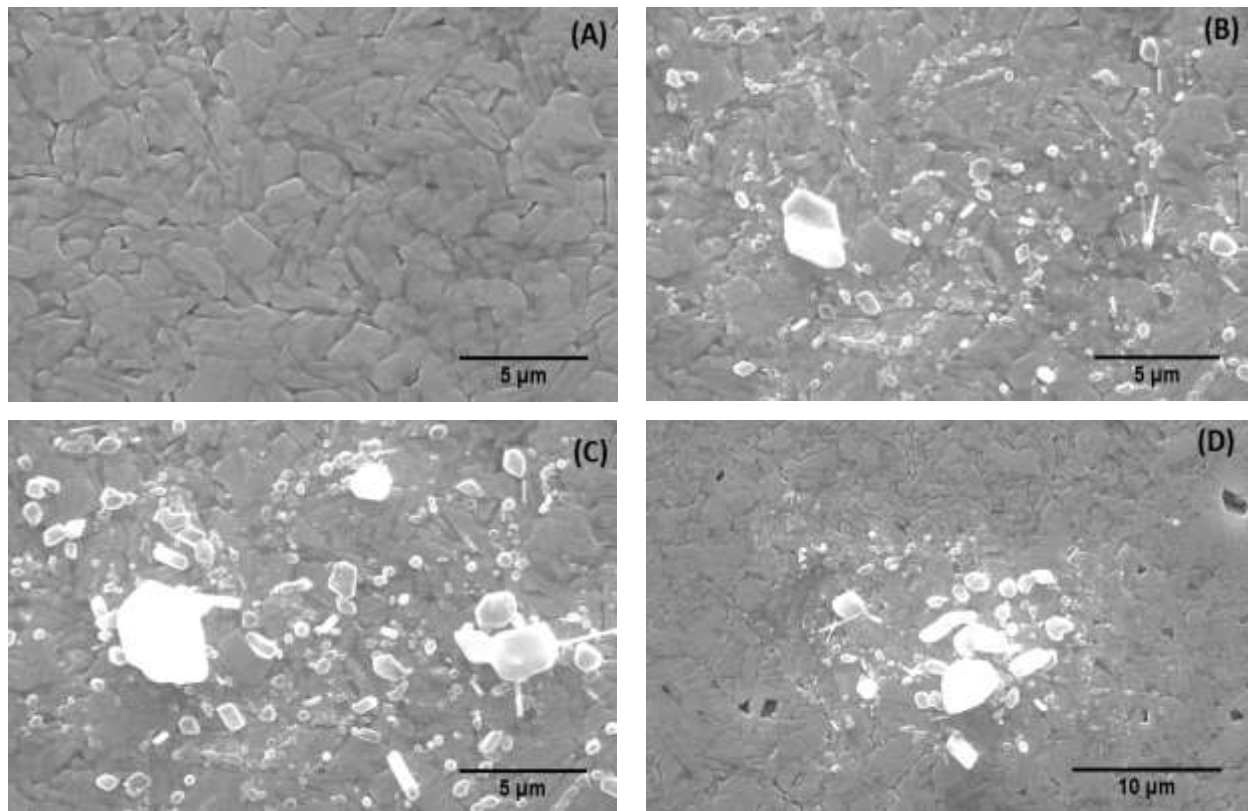


Figura 7-Efeito da exposição da amostra do processo citrato ao feixe de elétrons após: (A) 20 seg.; (B) 40 seg.; (C) 60 seg.; (D) após 60 seg. com aumento menor mostrando que a degradação é localizada na região de incidência do feixe

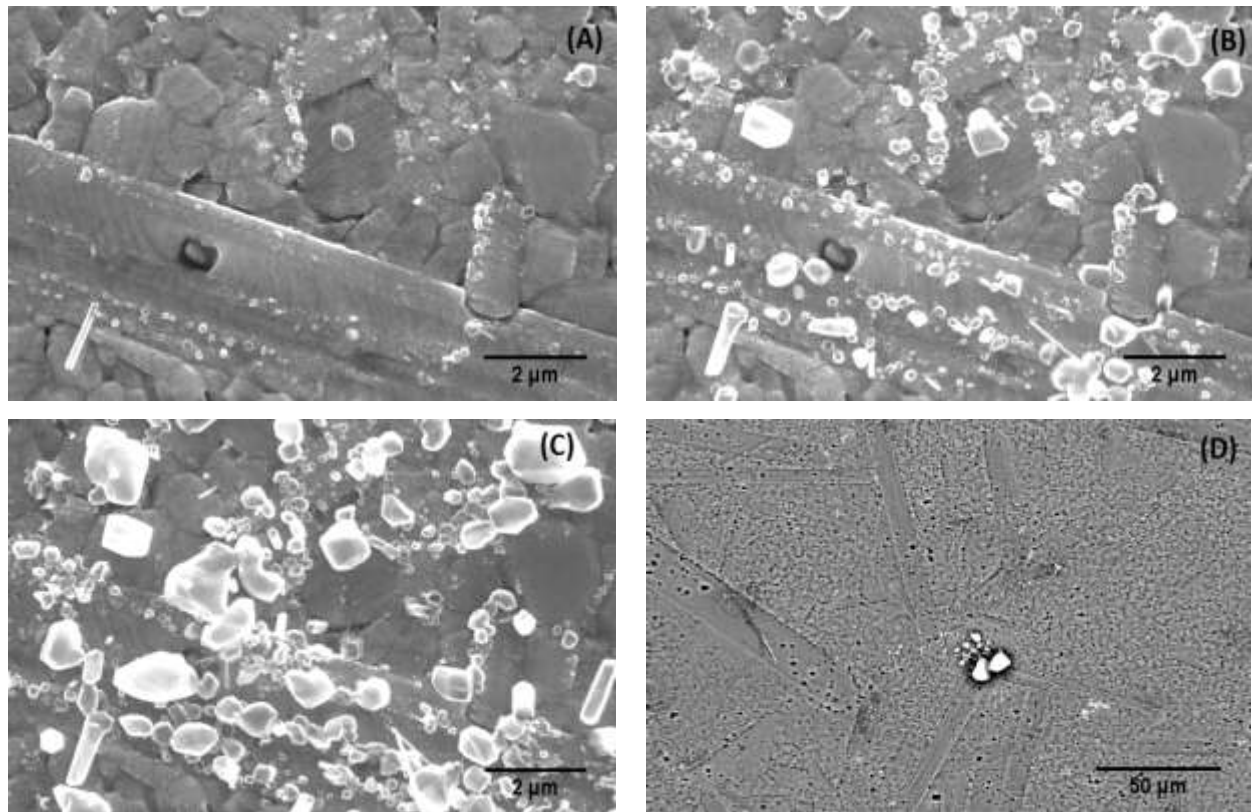


Figura 8- Efeito do tempo de exposição, da amostra de mistura de óxidos, ao feixe de elétrons após: (A) 20 seg; (B) 40 seg.; (C) 60 seg; (D) após 60 seg. com aumento menor mostrando que a degradação é localizada na região do feixe

A condutividade elétrica medida a 20 KHz a 280 °C com eletrodos reversíveis de sódio foi $2,72$ e $2,89 \times 10^{-2}$ para amostras do processo citrato e mistura de óxidos respectivamente. Estes valores são inferiores aos apresentados na literatura indicando a necessidade de ajustes no processo de sinterização, tais como proteção mais efetiva das amostras e também menores temperaturas de sinterização para evitar a perda de sódio (11).

CONCLUSÃO

A fase β'' foi majoritária nas amostras preparadas com pós obtidos pelas diferentes rotas, processo citrato e mistura de óxidos, contudo a quantidade desta fase foi maior na amostra preparada com pó da mistura de óxidos. Este comportamento está sendo atribuído à maior perda de sódio durante o processamento cerâmico de amostras do processo citrato devido sua maior área específica. Os corpos de prova obtiveram alta

densificação sugerindo que é possível o uso de menores temperaturas de sinterização para preservar o teor de sódio.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa- UFSCar pela disponibilização de sua infraestrutura para caracterização estrutural (MEV, MET, DRX).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) KUMMER, J.T., REISS, H., MCCALDIN, J.O. (Eds.), Beta-Alumina Electrolytes. Pergamon Press New York, 1972, 141-175.
- (2) SUDWORTH, J.L., J. Power Sources 51, 105-114, (1994).
- (3) BEEVERS, C.A. e ROSS, M.A.S., Z. Krist. 97, 59-66, (1937).
- (4) YAO, Y.F. Y. e KUMMER, J. T., "Ion Exchange Properties of and Rates of Ionic Diffusion in Beta-Alumina," J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2453-75 (1967).
- (5) STEVENS, R. e BINNER, J.P.G., Review structure, properties and production of b-Alumina, J. Mater. Sci. 19, 695-705, (1984).
- (6) YAMAGUCHI, G. e SUZUKI, K. On the structures of alkali polyaluminates. Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 93-99, (1968).
- (7) DE KROON, A.P., SCHAFER, G.W. e ALDINGER, F., Chem. Mater., 7, 878-887 (1995).
- (8) LEE, S., KIM, S., JANG, M., HWANG, S., HAW, J., LIM, S., The phase relationship of Na⁺-beta-aluminas synthesized by a sol-gel process in the ternary system Na₂O-Al₂O₃-Li₂O, Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 11, No. 1, pp. 86-91 (2010)
- (9) LEE, K., LEE S., LEE, D., LEE, S., LIM, S., Phase formation of Na⁺-beta-aluminas synthesized by double zeta process, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19, 829-834, (2013).
- (10) Souza, D.M.P.F. Preparação e caracterização de cerâmica condutora iônica Alumina-β'-Na. 1987, 125p. Tese (Doutorado em Ciências (Física Aplicada))- Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, São Carlos-SP.

(11) SUDWORTH, J.L. e TILLEY, A.R., The Sodium Sulphur Battery, Chapman & Hall, London, 1985.

TITLE

SODIUM β "-ALUMINA PREPARED BY MIXED OXIDES AND BY CITRATE PROCESS: CHARACTERIZATION ELECTRICAL AND MICROSTRUCTURAL

ABSTRACT

The influence of powder preparation process on the development of crystalline phases and microstructure during sintering of sodium-beta-alumina was investigated. The nominal composition was 8.85%Na₂O-0.75%Li₂O-90.4%Al₂O₃ (weight%). Two powders preparation routes were used: oxides mixture and citrate process. Sintered samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electrical conductivity measurement at 20 KHz-280°C with sodium reversible electrodes. Sintered samples from both powders showed density exceeding 98% of theoretical density. However, the citrate process samples showed lower amount of β " phase than oxide mixture sample, probably due to higher sodium loss during ceramic processing. The samples microstructure development was dependent of the powder preparation. The electrical conductivity of the samples was $\sim 2.8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ at 280°C.

Key-words: β/β "-Alumina, powder preparation, microstructural characterization