

PREPARAÇÃO DE CERÂMICA ALUMINA- β'' : II - EFEITOS DE IMPUREZAS NA CONDUTIVIDADE IÔNICA

CASARINI, J.R.
SOUZA, D.P.F.
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

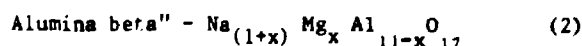
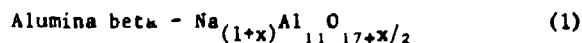
RESUMO

Amostras sinterizadas de alumina- β'' com 98% da densidade teórica são obtidas a partir do pó de alumina ($\beta + \beta''$) com composição 8.85% Na₂O + 0.75% Li₂O + 90.40% Al₂O₃. Medidas da condutividade do íon de sódio mostraram ser altamente dependente da concentração de impurezas tais como Ca e Si. A concentração dessas impurezas é controlada através de redução carbotérmica a 1300°C do hidróxido de alumínio usado como matéria prima. O produto final desse processo de redução é óxido de alumínio com a pureza desejada para obtenção do pó de alumina ($\beta + \beta''$).

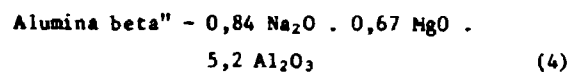
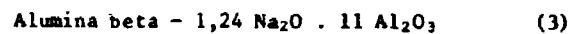
A medida de condutividade do íon de sódio é feita em amostras com (2.5 x 1.0 x 0.3) cm usando amplificador de fase síncrona. Eletrodos de NaNO₃/NaNO₂ líquido em contato com platina são não bloqueantes permitindo se conhecer a condutividade iônica devido exclusivamente o íon de sódio.

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos sólidos podem ter condutividade iônica comparável a uma solução alcalina, como demonstrou Yao e Kummer [1] em 1977. Esta descoberta teve maior repercussão devido ao fato que o sódio preparado naquele caso tinha uma estabilidade química e resistência mecânica que logo chamou a atenção para a possibilidade de uso em baterias. O composto para o qual se demonstrou esta condutividade iônica era uma alumina beta. A existência deste composto era conhecida entretanto de algum tempo anterior, como Rankin e Mervin [2], Yamaguchi [3] e Thery e Briancon [4]. Nesta época havia certa confusão quanto a composição química exata, do que resultou um nome não apropriado pois se pensava ser apenas uma outra fase cristalina do óxido de alumínio, como as fases alfa, gama, teta, etc. Somente após 1967 que Yao e Kummer [1] demonstraram que se tratava de um aluminato de sódio. Na realidade, existe demonstrado a existência de duas famílias principais de aluminatos, com interesse elétrico, são as chamadas alumina beta, e beta''. O pouco a mais que se conhece sobre a composição e estrutura, mostra que, são dois compostos não estequiométricos, cujas fórmulas gerais são:



O valor de x não é precisamente determinado não se conhecendo seus limites máximos e mínimos, devido principalmente a dificuldades no preparo. Composições típicas são dadas por:



A alumina beta'' é um composto meta estável, formado pela introdução de Mg²⁺, ou Li⁺ em substituição do Al³⁺ na rede, o que requer maior quantidade de sódio no plano de condução para dar a neutralidade elétrica. A estrutura cristalina destes compostos é semelhante, e consta de planos densos de Al-O num empacotamento tipo espinel, entre estes planos, estão os íons sódio, ocupando algumas das posições disponíveis.

As altas condutividades iônicas chamaram atenção para possibilidade de uso em baterias, quando em 1972 a Ford patenteou o sistema Na/S, com um eletrolito sólido de alumina beta. Vários grupos de pesquisa, nos EUA, Europa, e Ásia iniciaram pesquisas neste material. Hoje, existe várias fábricas piloto, em vários países do mundo, produzindo este tipo de eletrolito, para as baterias Na/S. É importante apenas frisar que nenhuma das grandes companhias de eletroquímicas, produtoras de baterias, estão envolvidas neste tipo de trabalho. As razões principais são, que o conceito geral é totalmente diferente do que se conhece como bateria convencional, e muito mais simples, as patentes são dominantes, e o ponto central é um elemento cerâmico, sobre o qual não tinham tecnologia. A estrutura de custo para produção de um eletrolito com geometria tubular, segundo alguns elementos de despesa está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Sumário de Custo para Produção de Eletrolitos de Alumina- β'' com Diâmetro 34 mm, (segundo Miller [5])

Porcentagem do Total de Custo Direto	
Materia Prima	44%
Variáveis	7%
Mão de Obra - Manufatura	10%
Energia	30%
Mão de Obra - Controle Qualidade	9%

Obs: Para uma fábrica altamente automatizada e para produzir 710⁶ tubos por ano

* Isto, para uma alumina alfa que custe 1 US\$ por quilo.

Como se vê, o custo principal é referente a matéria prima, caso esta custe um dólar por quilo. Na situação atual não há disponível no mercado qualquer alumina alfa que satisfaça esta condição de custo conforme a Tabela 2. A situação se torna mais crítica quando se sabe que metade do custo da bateria é devido ao tubo cerâmico, e metade do custo deste é devido à matéria prima. Além da condição limitante do custo, a vida do eletrolito em termos de ciclos tem uma relação forte com o teor de impurezas como também se vê na Tabela 2.

A dependência preponderante no elemento cerâmico e este na fonte de matéria prima, levou que os centros de pesquisa cerâmica em vários locais no mundo foram os que obtiveram sucesso no preparo do eletrolito. A não existência de qualquer tipo de alumina cerâmica no Brasil, principalmente as de alta pureza nos levou a um estudo em São Carlos sobre o processamento [7], [8] e purificação [9], [10], do óxido de alumínio disponível no Brasil, tendo-se chegado a resultados compatíveis com os maiores graus de pureza necessários.

Neste trabalho, apresentamos as propriedades de alumina beta" produzidas a partir de matérias primas padrão, e de aluminas purificadas in loco, mostrando haver uma forte relação entre grau de purificação e condutividade iônica obtida.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O método utilizado para obtenção do pó de alumina-β foi o processo zeta [11], que constitui da mistura do zeta alumínio de Lítio, (Li₂O . 5 Al₂O₃), Carbonato de Sódio, Na₂CO₃, e alumina alfa, em quantidades adequadas para fornecer após calcinação a seguinte proporção em peso de óxidos, 8,85% Na₂O; 0,75% Li₂O; 90,40% Al₂O₃. Para produzir o zeta aluminato de Lítio mistura-se alumina de alta pureza, CR-30, com LiCO₃, em quantidades requeridas pela estequiometria. A mistura é feita em moinho de bolas, por 4 horas, seguindo da reação a 1260°C por 2 horas, quando toda alumina alfa introduzida se encontra reagida, dentro dos limites de detecção da difração de raios-X. Para produção da fase beta" é feito uma calcinação a 1260°C por duas horas, em cadinhos de alumina ou zircônio. A desaglomeração do pó reagido é feito em moinho de bolas por 10 horas, após o qual se mistura um ligante solúvel em solventes orgânicos.

As peças para teste de sinterização, microestrutura, e condutividade são barras obtidas por prensagem uniaxial a baixa pressão, seguida de prensagem isostática. As amostras tem uma densidade a verde média de 55% da teórica, e dimensões de 3,0 x 1,2 x 0,35 [cm³]. Antes da sinterização as amostras são secas e o ligante eliminado por tratamento térmico. Toma-se o devido cuidado para evitar absorção de água. A sinterização é feita em cadinhos de platina, para evitar a volatilização do Sódio, em temperaturas entre 1580°C e 1600°C. O aquecimento é feito na taxa de 20°C/minuto. Após a sinterização mede-se a massa específica aparente através do método da suspensão em líquido de isobutanol para evitar a dissolução do Sódio. A condutividade iônica é medida através de um amplificador de fase síncrona, e eletrodos não bloqueantes, constituído de uma mistura eutética de NaNO₃/NaNO₂ embebido em uma pastilha porosa de fibra de vidro, sendo os eletrons conduzidos por placas de platina, após neutralização de íon sódio.

A alumina alfa empregada é obtida por calcinação do Hidróxido de Alumínio, Al(OH)₃*, a 1300°C, por tempos que variam de 1 a 3 horas. É empregado uma atmosfera redutora quando se deseja eliminar óxidos de sódio, cálcio, silício, etc, ou então uma atmosfera ambiente quando se quer preservar estas impurezas. Variando-se o tempo e a temperatura obtém-se diferentes graus de pureza. As designações dos pós foram:

- SC81 + precursor alumina alfa com 2000 ppm Ca
- SC8RI + precursor alumina alfa com 50 ppm Ca
- SC8R2 + precursor alumina alfa com 100 ppm Ca
- CRTβ + precursor alumina padrão alta pureza** com 20 ppm Ca.

A análise química para sódio e cálcio foi obtida através da dissolução do pó de alumina alfa em ácido clorídrico, durante aquecimento em ambiente fechado, o que aumenta a pressão interna do recipiente. Cúvulas de calibração são preparadas nos mesmos recipientes, com adição de compostos solúveis de cálcio e sódio. Adiciona-se ainda íons alumínio e potássio para simular a situação real, e prevenir interferência, respectivamente. A leitura é feita em um espectrofotômetro de absorção atômica.

Para preparar as amostras para observação da micro-estrutura procede-se o polimento, até a granulometria de 1 μm com pó de diamante. Os grãos são revelados por ataque em H₃PO₄ por um minuto, a 320°C.

* C-30 Alcoa Alumínio do Brasil S/A

** CR-30 Baikowsky, Suíça.

Tabela 2 - Matérias Primas Comerciais de Alumina Alfa, Custo, Pureza e Desempenho (segundo Miller [6])

Matéria Prima	Pureza (ppm)		Custo Aprox. \$/kg	Passou Teste Celula Na/Na
	Si	Ca		
Linde C	142-179	12-16	40-50	Sim
Baikowski	30-60	< 9	13,50	Sim
XA-139SG	164	121	8,00	Não
RC HP-DBM	106-111	42-52	7,59	Sim
ERC HP-S-DBM	130-146	8-10	4,00	Sim
A-15 SG	239	103	0,86	Não
A-16 SG	220-270	74-150	1,06	Não

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas de condutividade iônica efetuadas entre 285°C e 400°C foram desenhadas através da curva de Arrhenius, conforme mostra a Fig. 1. A equação geral da condutividade com a temperatura é:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \frac{-\Delta H}{kT} \quad (5)$$

ou se for desenhado a resistividade, esta equação será dada por:

$$\rho = \rho_0 T \exp (\Delta H/kT) \quad (6)$$

onde $k = 8,62 \cdot 10^{-5}$ e.v. $^{\circ}k$.

Um resumo dos valores encontrados está apresentado na Tabela 3, e valores deste trabalho comparativo a outros pesquisadores, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 3 - Resultados obtidos neste trabalho para vários graus de purificação da alumina alfa.

Materia Prima	Energia de Ativação (eV)	Teor de Calcio (ppm)	Condutividade (Ωcm) ⁻¹ 300°C
CRTB	0,24	20	$1,84 \times 10^{-1}$
SCB1	0,27	2000	$1,31 \times 10^{-1}$
SCBRI	0,23	50	$1,63 \times 10^{-1}$
SCB2	0,26	100	$1,46 \times 10^{-1}$

As energias de ativação encontradas estão coerentes com valores da literatura, considerando-se que estes são bastante dependentes do grau de pureza dos materiais, e da granulometria. Virkar [12] encontrou

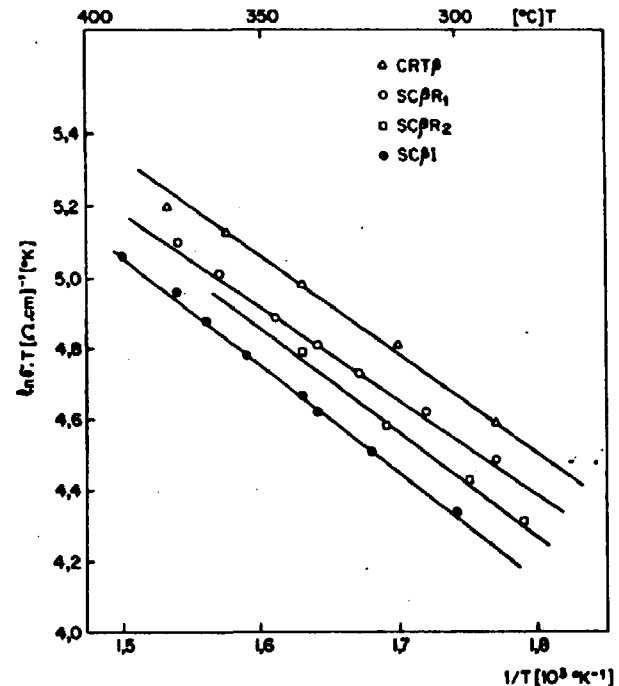


Fig. 1 - Variação da condutividade iônica com a temperatura e quatro fontes de alumina alfa.

valores de 0,22 a 0,24 e.v. para grãos finos, de 1 a 2 μm , enquanto que grãos grossos apresentaram energias de 0,16 a 0,18 e.v. quando os grãos tinham em média 100 μm . A energia de ativação para o contorno de grão obtido pelo método diferencial, apresentou energias de 0,33 e.v. Farrington [13] obteve para amostras monocristalinas valores de 0,10 e.v. para alumina- β'' e 0,16 e.v. para alumina- β . Os valores maiores na energia de ativação de grãos finos, além de maiores resistividades, pode ser consequência de dois fatores: a) contribuição de maior porcentagem de fases intergranulares; b) remanescentes das fases líquidas, existentes durante a sinterização. É conveniente acentuar que as amostras analisadas por Virkar, para obter tamanhos tão diferentes de grão, apesar de serem provenientes da mesma matéria prima de alta pureza

Tabela 4 - Características Físicas e Resistividade de Alumina- β'' , Preparadas a partir de Várias Matérias Primas.

Materia Prima	Densidade (g/cm^3)	Resistividade 300°C ($\Omega\text{.cm}$)	Teor de Calcio ppm	Tamanho de Grão máximo (μm)	Referência
RCHP-DBM	3,23	4,6	35	150-200	6
ERCHPS-	3,21	4,6	13	150-300	6
A-16 SG	3,21	6,3	153	150	6
BAIKOWSKI					
CR 30	3,21	4,7	8	100-150	6
CRTB					
Padrão		5,43	8	1-2	este trabalho
SCB1	3,23	7,63	2000	1-2	"
SCBR ₁	3,19	6,13	50	1-2	"
SCBR ₂	3,23	6,85	100	1-2	"

za, a sinterização foi diferenciada para ambas. Enquanto que a granulometria fina foi obtida a 1580°C por 6 minutos, a granulometria grosseira foi conseguida por sinterização a 1600°C por 2 horas. Com este tratamento, tanto pode-se eliminar fases líquidas remanescentes, quanto dissolver as impurezas na estrutura cristalina. Neste caso, a diminuição na resistividade é menos acentuada que a mesma impureza no contorno de grão, formando um silicato.

A possibilidade de absorção de impurezas na alumina-β foi demonstrado por Yasui [14], através da dopagem do banho de enxofre, com Fe, ou K, ou Ca, e utilizando temperaturas bem mais baixas, como 300°C, do que os 1600°C utilizados na sinterização. Neste tratamento a baixa temperatura Yasui demonstrou a introdução de cálcio e potássio, principalmente nos contornos de grão e fissuras, não se excluindo a possibilidade de introdução destas impurezas na estrutura cristalina. Não se conhece, da literatura experimentos realizados a altas temperaturas para evidenciar a presença do íon cálcio na estrutura, e em que posição, ou no contorno de grão.

CONCLUSÕES

Pode-se demonstrar que o processo de purificação utilizado permite preparar alumina beta com propriedades próximas as encontradas na literatura. Isto nos leva a crer que teremos a tecnologia de produção em maior escala.

AGRADECIMENTOS

Ao técnico João Castral Jr. pelo desenvolvimento do método de Análise Química, e aos alunos Roberto Hangai, Roberto Higa e Edson Onodera pelo preparo dos pós, sinterização e caracterização. Este trabalho contou com recursos FINEP/FNDCT Proj. 5-83-0011.

REFERÊNCIAS

- 1 Yao, Y-F. Y., e Kummer, J.T., J. Inorganic Nuclear Chem, 29, 2453 (1967).
- 2 Rankin, G.A., e Merwin, H.E., J. Am. Chem. Soc. 38, 568 (1916).
- 3 Yamaguchi, Y., J: Electrochemical Soc. Jpm, 11, 266 (1943).
- 4 They, J., e Briancon, D., C. R. Acad. Sci. 254, 2782 (1962).
- 5 Miller, G.R. e Gordon, R.S. "Manufacturing Cost Reduction of Beta"-Alumina". Apresentado no Workshop V de Baterias, Washington, 1983.
- 6 Mcentire, B.J., Miller, C.R., e Gordon, R.S., "The Roles of Raw Materials Selection, Powder Preparation, and Sintering Processes on Physical Properties of Beta" Alumina Ceramic Electrolytes", em Processing of Metal and Ceramic Powders, Ed. R.M. German e K.W. Lay, The Metallurgical Society of AIME, 215-239 (1981).
- 7 Pandolfelli, V.C., Baldo, J.B., e Casarini, J.R., "Influência de Aditivos na Obtenção de Aluminas com Alta Resistência a Verde", Cerâmica 27 (142) 403-410 (1981).
- 8 Pandolfelli, V.C., Castro, J.H.C., e Casarini, J.R., "Parametros de Aglomeração em Aluminas de Alta Reatividade", Cerâmica 29 (159) 65-70 (1983).
- 9 Nono, M.C.A. e Casarini, J.R. "Estudo Termodinâmico da Vaporização do Sódio em Aluminas Nacionais" Anais 49 CBECIMAT, Florianópolis, Dez, (1980).
- 10 Nono, M.C.A. e Casarini, J.R. "Reduções Carbotérmicas de Óxidos Cerâmicos em Aluminas Nacionais", Cerâmica, 28, 41-49 (1982).
- 11 Youngblood, G.E., e outros, "Sintering Process and Heat Treatment Schedules for Conductive, Lithia Stabilized β" - Al₂O₃", Am. Ceram. Soc. Bull, 56, |2|, 206-10, 212 (1977).
- 12 Virkar, A.V., Miller, G.R., e Gordon, R.S., "Resistivity-Microstructure Relations in Lithia Stabilized Polycrystalline β"-Alumina". J. Am. Ceram. Soc. 61 (5-6) 250-2 (1978).
- 13 Farrington, G.C. e Briant, J.L. "Fast Ionic Transport in Solids", Science, 204 (4400), 1371-79 (1979).
- 14 Yasui, I., e Doremus, R.H., "Effects of Calcium Potassium, and Iron Ions on Degradation of β"-Alumina", J. Elect. Soc. 125 (7) 1007-10 (1981).