

Espectroscopia de impedância e microestrutura de vitrocerâmicas $\text{Li}_{1+x}[\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]$ condutoras por íons lítio

Impedance spectroscopy and microstructure of lithium conductor $\text{Li}_{1+x}[\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]$ glass ceramics

A. M. Cruz, A. C. M. Rodrigues

Laboratório de Materiais Vítreos - LaMaV

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos

Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

amcruz@icmab.es, acmr@power.ufscar.br

Resumo

A fase $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ foi obtida via vitrocerâmica. Com o objetivo de se obter amostras com diferentes microestruturas, o vidro precursor do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ foi submetido a tratamentos térmicos duplos. As amostras foram primeiramente nucleadas na temperatura de transição vítrea por diferentes tempos, e posteriormente cristalizadas a 571 °C. Foi também obtida uma vitrocerâmica por tratamento térmico simples a 618 °C por 30 min. A caracterização por difração de raios X revela que a fase NASICON é a única fase presente após a cristalização. A caracterização elétrica foi realizada por espectroscopia de impedância, no intervalo de temperatura entre a ambiente e 120 °C. Para algumas das amostras obtidas, os espectros de impedância mostram dois semicírculos evidenciando a presença de duas contribuições diferentes na condutividade elétrica, sempre próxima a 10^{-5} S/cm à temperatura ambiente. A energia de ativação de condução variou de $\approx 0,36$ a 0,49 eV. A análise por microscopia eletrônica de varredura revela que tratamentos térmicos com tempos menores de nucleação geram amostras com grão maiores. Por outro lado, os resultados de condutividade elétrica indicam que as amostras com grãos maiores são mais condutoras.

Palavras-chave: vitrocerâmicas, microestrutura, condutividade elétrica, espectroscopia de impedância, eletrólito sólido.

Abstract

The highly conductive $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ phase was obtained by a glass-ceramic route. To achieve different microstructures, the parent Li-O-Al-O-GeO-P-O glass was submitted to double heat treatments. Glasses were first nucleated for different periods of time at the temperature of glass transition and then subsequently fully crystallized at 571 °C. A glass-ceramic was also obtained by simple heat treatment at 618 °C for 30 min. X-Ray diffraction analyses show that, after crystallization, the NASICON phase is the unique phase present. Electrical characterization was carried out by impedance spectroscopy, from room temperature to 120 °C. Impedance complex plane plots of some samples reveal two semicircles, enabling the identification of two contributions to the total electrical conductivity, which was close to 10^{-5} S/cm at room temperature. Activation energy varied from 0.36 eV to 0.49 eV. Scanning electron microscopy analysis confirms that heat treatments with shorter nucleation time lead to samples with higher grain size. Moreover, electrical measurements show that samples with larger grain size present a higher ionic conductivity.

Keywords: glass-ceramic, microstructure, electrical conductivity, impedance spectroscopy, solid electrolyte.

INTRODUÇÃO

Devido ao incremento na demanda de baterias de alto desempenho, muitos trabalhos dedicam-se à obtenção de eletrólitos sólidos estáveis para baterias com alta densidade de energia, como as baterias de lítio. Assim, a obtenção de materiais condutores por íon lítio com excelente estabilidade eletroquímica ainda é objeto de estudo e muitos sistemas têm sido propostos. É conhecido que o NASICON (sigla oriunda de Na Super Ionic Conductor) é um condutor de íons sódio, e sua elevada condutividade se deve aos canais

tridimensionais existentes em sua estrutura. Seu composto gerador tem fórmula química $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (NZP) [1]. O análogo com lítio do NZP $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{2-x}\text{M}'_x(\text{PO}_4)_3$ em que $\text{M} = \text{Ti}$, Ge ou Hf e $\text{M}' = \text{Al}$, Cr ou Fe , também tem sido amplamente estudado. Sabe-se que a substituição de um íon tetravalente como Ti^{4+} ou Ge^{4+} por um íon trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} ou Fe^{3+}) possibilita a inserção de maior número de íons lítio favorecendo assim elevadas condutividades iônicas, da ordem de 10^{-4} S.cm⁻¹ à temperatura ambiente [2-4]. No entanto, os efeitos do contorno de grão e as dificuldades para produzir uma cerâmica densa restringem seu uso como eletrólito sólido. A máxima condutividade citada para condutores por íon lítio de composição $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ é de 7×10^{-4} S/cm à temperatura ambiente [5]. No entanto, os íons Ti^{4+}

*Apresentado no V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Florianópolis, SC (2006)

são facilmente reduzidos pelo lítio metálico usado como anodo. Por outro lado, se os monocristais de Li_3N ou vidros baseados em Li_2S também exibem altas condutividades e representam outra opção de eletrólito condutor por íon lítio, ainda existem sérios problemas para sua aplicação devido ao fato de que são materiais fortemente higroscópicos e instáveis em atmosfera ambiente [5]. Assim, entre os materiais cerâmicos mais promissores para aplicações em baterias de lítio está o sistema $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{2-x}\text{Ge}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Dy}$ e La) já que, além de ter uma boa condutividade iônica, a sua excelente estabilidade eletroquímica permite sua aplicação em baterias recarregáveis, de um ponto de vista prático. Em um estudo sobre o sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{2-x}\text{Ge}_x(\text{PO}_4)_3$ foram obtidas vitrocerâmicas de diferentes composições, porém não se preocupou com a cinética de cristalização dos vidros precursores e, portanto, a etapa de cristalização foi realizada sem nenhum controle [2]. No presente trabalho são apresentados resultados de condutividade elétrica de vitrocerâmicas de composição $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ obtidas em diferentes tratamentos térmicos, e com diferentes microestruturas. Esta composição foi escolhida por ser a que apresentou maior condutividade iônica [2].

EXPERIMENTAL

O vidro precursor de composição $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ foi obtido pelo método clássico de fusão e resfriamento rápido, a partir dos reagentes químicos Li_2CO_3 , GeO_2 , Al_2O_3 e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. A mistura de pós foi previamente moída em moinho planetário durante 2 min. A fusão das matérias primas foi realizada em cadinho de alumina a uma temperatura de 1200 °C durante 30 min, e o vidro resfriado por “splat cooling” (a massa de vidro em estado líquido é prensada entre duas chapas metálicas, acelerando assim o seu resfriamento). O vidro foi então recozido a 470 °C durante 2 h para eliminar tensões internas. A temperatura de transição vítrea e a temperatura de início de cristalização foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) com taxas de aquecimento de 10 °C/min, com amostras em pedaços de ~20 mg. As vitrocerâmicas foram obtidas mediante tratamento térmico duplos, i.e, uma etapa de nucleação seguida por uma etapa de crescimento de cristais. A nucleação foi realizada a 524 °C por 6, 18 e 48 h e o crescimento dos cristais foi realizado a uma temperatura de 571 °C, por tempos que variaram de 30 min a 1 h. Um tratamento térmico simples foi realizado na temperatura de 618 °C por 30 min. Estes tratamentos térmicos permitiram a cristalização total das amostras em tempos bem inferiores aos empregados por outros autores [2, 6].

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas por espectroscopia de impedância em uma faixa de frequência de 0,1 Hz até 10 MHz e uma amplitude de 500 mV com um aparelho Solartron modelo SI 1260. Eletrodos de ouro foram depositados por *sputtering* em cada uma das duas faces previamente polidas das amostras. Medidas em várias temperaturas permitiram a obtenção do gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica assim como o cálculo da energia de ativação de condução.

A fase resultante da cristalização foi determinada por difração de raios X e a microestrutura das vitrocerâmicas foi observada por microscopia eletrônica de varredura em superfície de fratura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do vidro precursor

A Fig. 1 apresenta a curva de DSC do vidro $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$. Podem-se diferenciar dois eventos térmicos: o primeiro aparece a 524 °C, e apresenta-se como uma mudança na linha de base na direção endotérmica, característica da transição vítrea (T_g). O segundo evento tem início a 613 °C e aparece como um pico exotérmico, indicando o processo de cristalização. Nota-se que o pico de cristalização é estreito e pronunciado, o que indica uma cinética de cristalização muito rápida. Frente ao pico de cristalização, e utilizando-se a mesma escala, a mudança na linha de base devido à T_g é quase imperceptível. Porém, nota-se na ampliação dentro da Fig. 1 que T_g é bem definida.

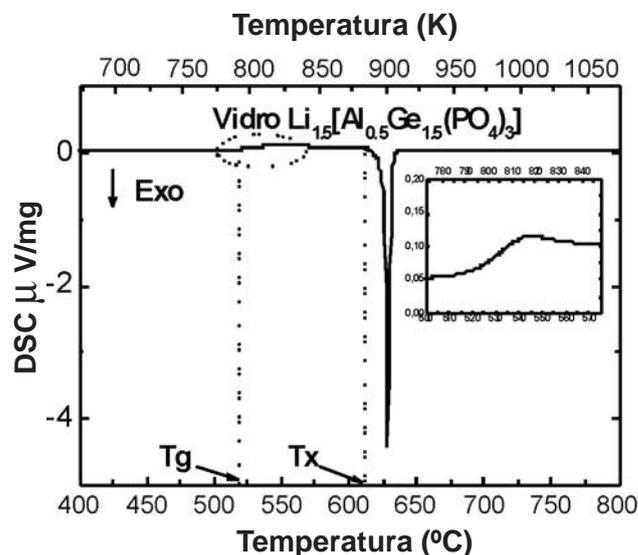


Figura 1: Curva de DSC do vidro $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ obtida com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

[Figure 1: DSC curve of $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ glass. Heating rate is 10 °C/min.]

Difração de raios X

A Fig. 2 mostra os difratogramas de raios X de vitrocerâmicas de composição $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ obtidas por diferentes tratamentos térmicos. Em todos os casos o padrão de DRX apresenta a formação somente da fase cristalina NASICON (JCPDS 801984). De acordo com os dados de difração da Tabela I, o tamanho da célula unitária do cristal $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ praticamente não muda com a substituição de germânio por alumínio nas vitrocerâmicas $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$. Estes resultados concordam com valores reportados [3] e podem ser compreendidos tendo em

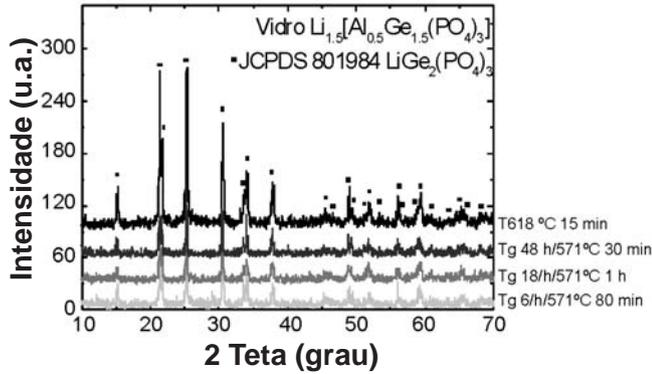


Figura 2: Difratogramas de raios X de vitrocerâmicas de composição $Li_{1,5}[Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3]$ obtidas com diferentes tratamentos térmicos. [Figure 2: X-ray diffraction patterns of $Li_{1,5}[Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3]$ glass-ceramics obtained with different heat treatments.]

vista que o raio iônico do Al^{3+} (0,0535 nm) é muito próximo ao do Ge^{4+} (0,053 nm). Os íons lítio (raio iônico 0,068 nm) adicionais alojam-se em interstícios tipo M2 sem causar distorção da rede.

Espectroscopia de impedância.

Os dados de impedância das vitrocerâmicas obtidas, quando colocados em seu plano complexo (também chamado de gráfico de Nyquist) são, em sua maioria “achatados, revelando um elevado ângulo de descentralização, e apresentam uma assimetria no lado das altas frequências sugerindo a presença de dois fenômenos com constantes de tempo diferentes. O fenômeno a baixas frequências estaria encoberto um semicírculo menor, a altas frequências. É usual, no estudo de materiais cerâmicos por espectroscopia de impedância, atribuir-se o fenômeno presente em altas frequências ao processo de condução através do grão, e o fenômeno presente a baixas frequências à condução nos contornos de grão. No caso de vitrocerâmicas, autores [2, 3, 4-6] também atribuem o semicírculo a altas frequências às propriedades do grão e aquele a baixas frequências, ao

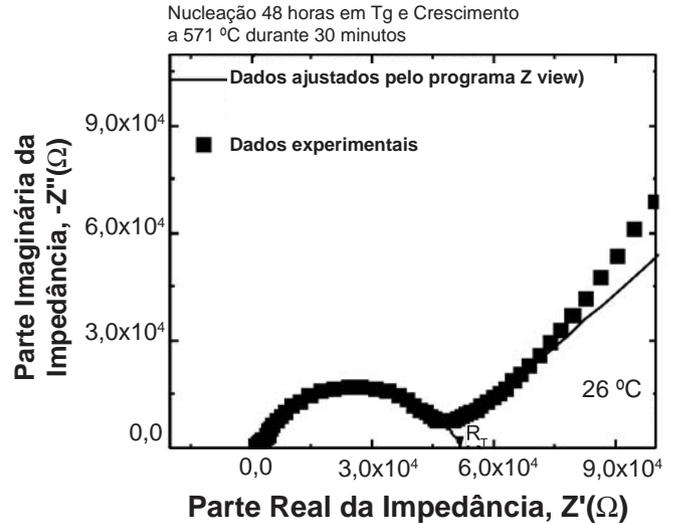


Figura 3: a) Espectro de Impedância a temperatura ambiente de uma vitrocerâmica obtida por nucleação do vidro precursor em Tg durante 48 h, e posterior crescimento de cristais em 571 °C por 30 min. Mostra-se também o circuito equivalente usado no ajuste, onde RT, CPTE e W correspondem à resistência da amostra, a um capacitor tipo CPE (Constant Phase Element) e a uma impedância de Warburg.

[Figure 3: Room temperature impedance data of a glass-ceramic nucleated at Tg for 48 h + crystal growth at 571 °C for 30 min; its also shown the equivalent circuit used to fit the data, where RT, CPTE and W correspond to the resistance of the sample, a capacitor (Constant Phase Element) and a Warburg impedance respectively.]

contorno de grão. Estes autores encontraram que a estrutura do contorno de grão é mais resistiva e, portanto, domina a condução em vitrocerâmicas do tipo $Li_{x+1}[M_xM'_{2-x}(PO_4)_3]$. A baixas frequências (abaixo de 1,5 kHz), o semicírculo é parcialmente mascarado pela reta de polarização de eletrodo, dificultando a leitura direta do valor da resistência total da amostras. Por este motivo, os dados experimentais foram ajustados usando o programa de ajuste comercial Zview. Mesmo com a já mencionada assimetria a altas frequências,

Tabela I - Distâncias interplanares, obtidas por difração de raios X, dos principais planos difratadores de vitrocerâmicas de composição $Li_{1,5}[Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3]$ obtidas por diferentes tratamentos térmicos. [Table I - X-Ray diffraction interplanar spacing of main diffraction planes of $Li_{1,5}[Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3]$ glass-ceramics obtained with different heat treatments.

	Tratamento térmico	$d(\text{Å})$			
		[113]	[104]	[024]	[012]
Padrão JCPDS 801984 $LiGe_2(PO_4)_3$		3,54	4,17	2,93	5,87
Vitrocerâmica $Li_{1,5}[Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3]$	Tg 6 h / 571 °C 80 min	3,53	4,14	2,93	5,80
	Tg 18 h / 571 °C 1 h	3,52	4,18	2,93	5,86
	Tg 48 h / 571 °C 30 min	3,53	4,19	2,92	5,83
	T 618 °C 30 min	3,52	4,17	2,92	5,84

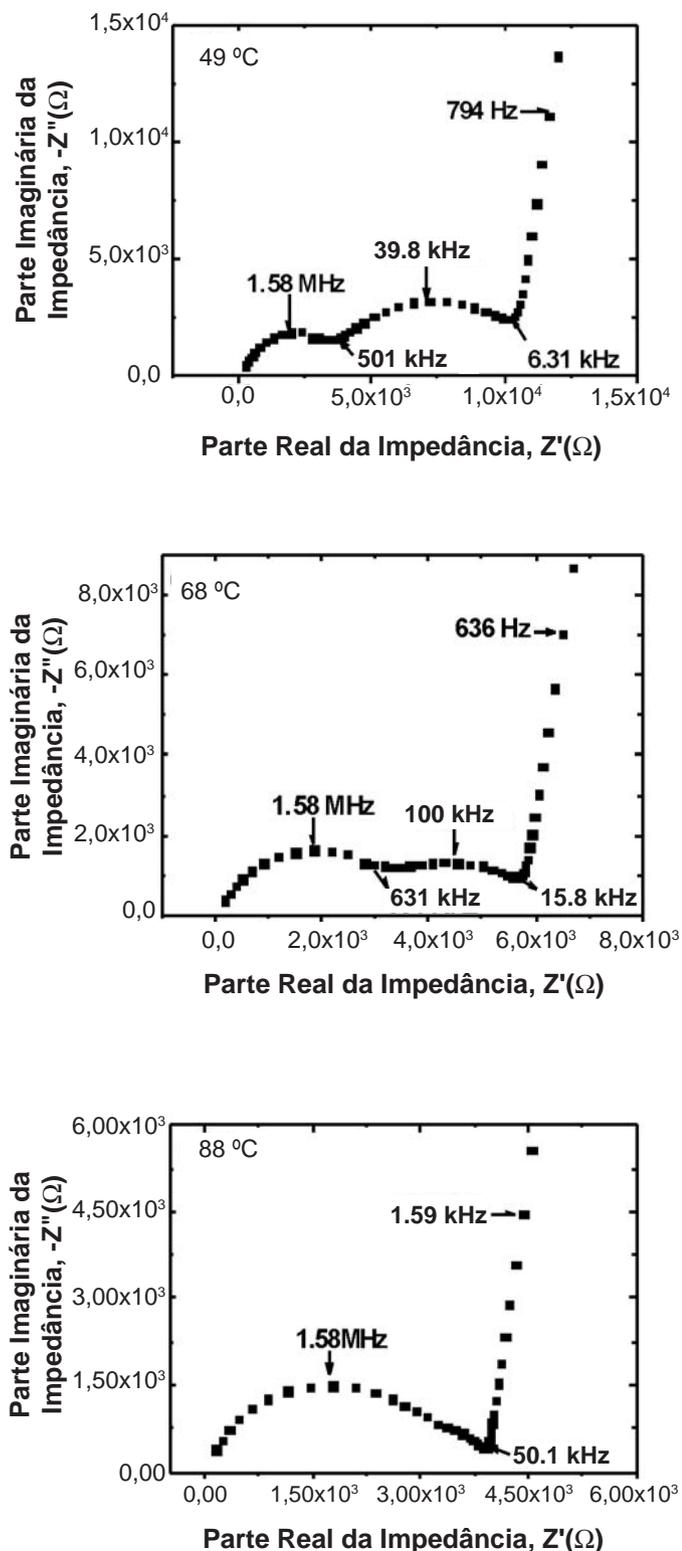


Figura 4: Planos complexos de impedância obtidos em diferentes temperaturas, de uma vitrocerâmica de composição $Li_{1,5}[Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3]$ obtida por tratamento térmico duplo em que a nucleação foi realizada em Tg (524 °C) por 18 h e o crescimento de cristais em 571 °C durante 1 h.
 [Figure 4: Impedance data in Nyquist plot at different temperatures for a $Li_{1,5}[Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3]$ glass-ceramic ceramics obtained with a Heat treatment of: Tg /18 hours, + 571°C/1 hour.]

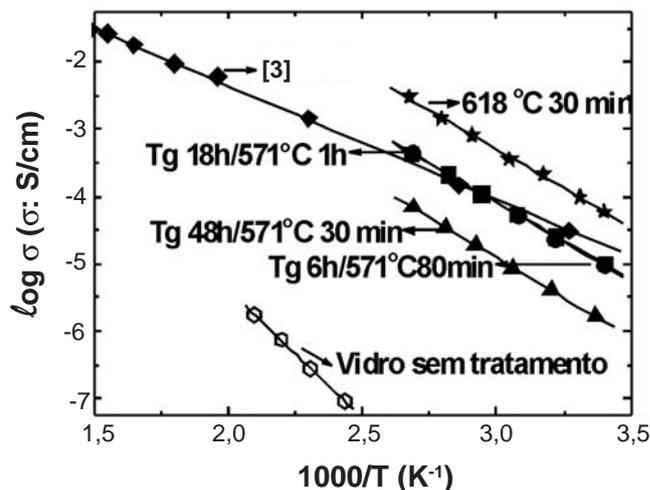


Figura 5: Gráficos de Arrhenius do vidro $Li_{1,5}[Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3]$ e vitrocerâmicas de mesma composição obtidas com diferentes tratamentos térmicos, conforme indicado. Para efeito de comparação, indicam-se também os resultados obtidos em uma cerâmica convencional obtida por sinterização [3].
 [Figure 5: Arrhenius plots of $Li_{1,5}[Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3]$ glass and glass-ceramics obtained with different heat treatments. Results on sintered ceramics are also indicated [3].]

Tabela II - Condutividade elétrica, energia de ativação e fator pre-exponencial do vidro e vitrocerâmicas de composição $Li_{1,5}[Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3]$
 [Table II - Electrical conductivity, activation energy and pre-exponential factor of $Li_{1,5}[Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3]$ glass and glass ceramics.]

Treatments	Conductivity at 25 °C σ_{25} (S/cm)	Activation Energy Ea (eV)	$\log_{10} \sigma_0$ (S/cm)
Glasses without treatment	$2,84 \cdot 10^{-11}$	0,75	2,21
Tg 6 h/571 °C 80 min	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,49	3,33
Tg 18 h/571 °C 1h	$4,99 \cdot 10^{-6}$	0,36	0,55
Tg 48 h/571 °C 30 min	$3,54 \cdot 10^{-6}$	0,47	2,43
618 °C 30 min	$7,58 \cdot 10^{-5}$	0,46	3,63

o circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados foi composto por um único circuito RC em paralelo, em série com uma impedância de Warburg (Fig. 3). Nota-se, no lado das baixas frequências, um bom ajuste com os dados experimentais confirmando que a leitura da resistência total da amostra não é afetada pela presença do fenômeno a altas frequências. Considerando apenas o erro do ajuste dos dados, a precisão dos valores de resistência varia de 3% a 5% segundo os espectros de impedância. [8, 9].

Foram também obtidos alguns espectros de impedância em que dois semicírculos são nitidamente diferenciados. No entanto, quando a temperatura de medida aumenta, os dois semicírculos se sobrepõem, dificultando o ajuste dos dados. A separação dos dois semicírculos só foi possível em alguns

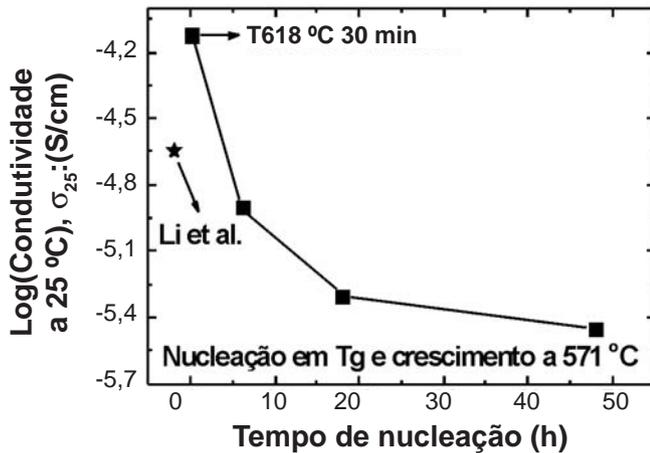


Figura 6: Condutividade elétrica a temperatura ambiente de vitrocerâmicas de composição $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ obtidas por diferentes tratamentos térmicos.

[Figure 6: Electrical conductivity at room temperature for $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ glass-ceramics obtained with different heat treatments.]

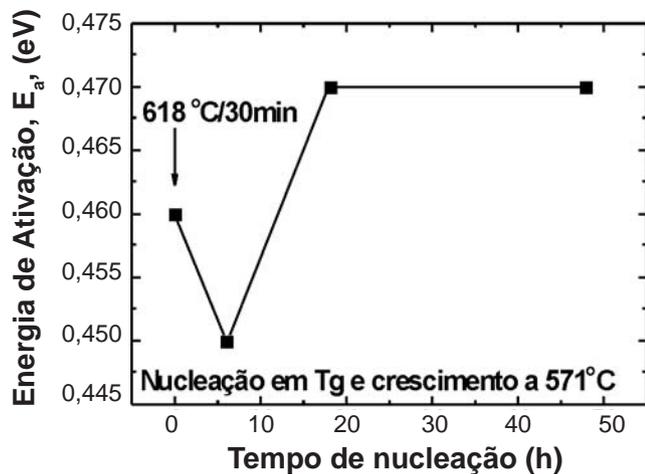


Figura 7: Energia de ativação de vitrocerâmicas de composição $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ obtidas por diferentes tratamentos térmicos.

[Figure 7: Activation energy of $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ glass-ceramics obtained with different heat treatments.]

casos, como o da Fig. 4, e, mesmo neste caso, a separação só foi possível para as duas temperaturas mais baixas. A partir de 50 °C, o programa Zview ou o programa Imp [10] não conseguem mais separar os dois semicírculos. Assim, não foi possível separar as resistências de grão e contorno de grão, e somente o valor da resistência total foi analisado.

A Fig. 5 apresenta a dependência da condutividade do vidro precursor e das vitrocerâmicas com a temperatura, em gráfico de Arrhenius. É possível observar um comportamento tipo Arrhenius termicamente ativado $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, onde E_a é a energia de ativação para a condução, σ_0 , o fator pré-exponencial, T a temperatura absoluta e k a constante de Boltzmann.

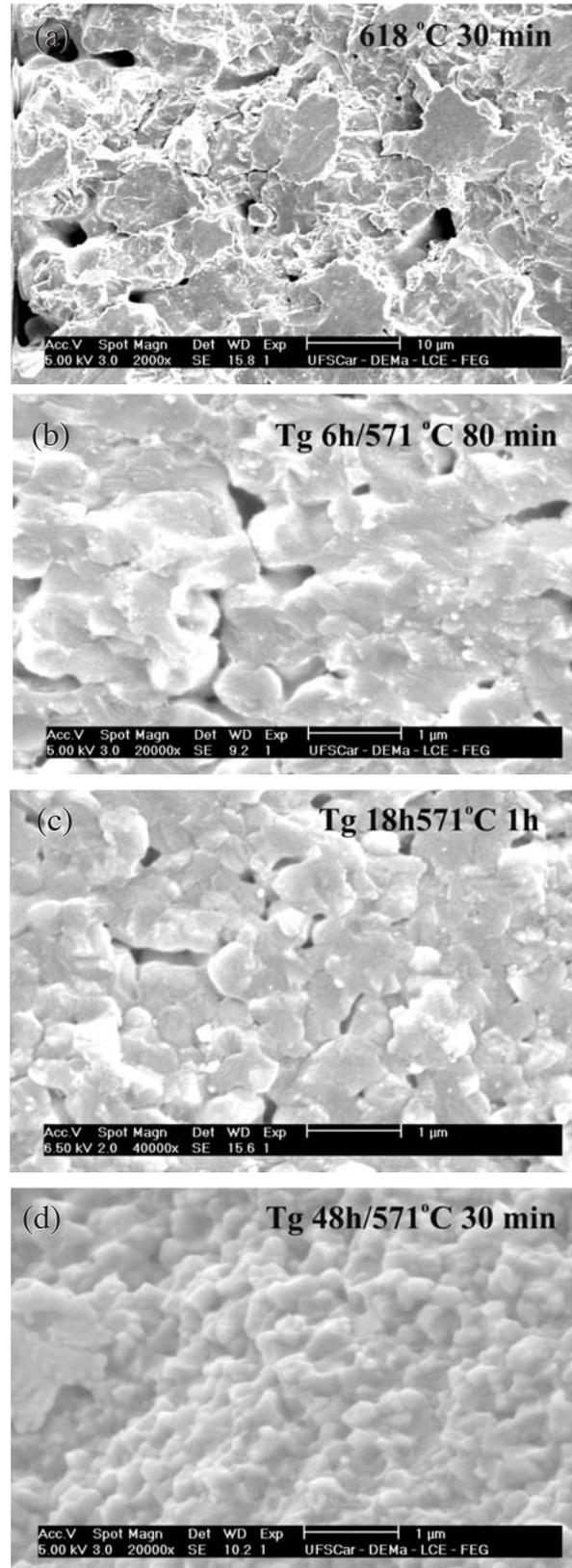


Figura 8: Micrografias de MEV de superfícies fraturadas de vitrocerâmicas tratadas termicamente em a) 618 °C 30 min; b) Tg 6 h/571 °C 80 min; c) Tg 18 h/571 °C 1 h; d) Tg 48 h/571 °C 30 min.

[Figure 8: SEM micrographs of surface fracture of glass ceramics with different heat treatments a) 618 °C 30 min; b) Tg 6 h/571 °C 80 min; c) Tg 18 h/571 °C 1 h; d) Tg 48 h/571 °C 30 min.]

É interessante notar que, ao contrário da maioria dos sistemas vítreos, a condutividade elétrica das vitrocerâmicas são mais de 3 ordens de grandeza superior à do vidro correspondente (Fig. 5). Este fato tem sua origem na estrutura aberta e altamente condutora das cerâmicas do tipo NASICON e por isso contraria o princípio de que a estrutura amorfa e, portanto, mais “aberta” do vidro é, em geral, mais condutora que o cristal correspondente. No caso das amostras obtidas por tratamento térmico duplo a condutividade elétrica está próxima aos valores obtidos em cerâmicas obtidas por sinterização [3]. A amostra mais condutora é aquela obtida por tratamento térmico simples (618 °C por 30 min).

A Tabela II traz os valores de condutividade elétrica (σ) a 25 °C, a energia de ativação de condução (E_a) e o logaritmo do fator pré-exponencial (σ_0) da expressão de Arrhenius. Os valores de condutividade elétrica e de energia de ativação encontram-se também nas Figs. 6 e 7 em função do tempo de nucleação. A condutividade a temperatura ambiente tende a aumentar com a diminuição do tempo de nucleação, atingindo o valor máximo de $7,58 \times 10^{-5}$ S/cm na amostra que não sofreu tratamento prévio de nucleação, i.e., obtida por tratamento térmico simples a 618 °C/30 min. Embora a condutividade elétrica diminua com o tempo de nucleação (Fig. 6), a energia de ativação mostra um comportamento não uniforme e apresenta um mínimo para a amostra nucleada por 6 h (Fig. 7).

Microscopia eletrônica

A microestrutura e tamanho de grão das diferentes vitrocerâmicas em estudo podem ser observados nas micrografias apresentadas na Fig. 8.

Essas micrografias revelam que a metodologia empregada nos tratamentos térmicos foi eficiente para se obter vitrocerâmicas com diferentes tamanhos de grão e, por conseguinte, foi possível ter um controle sobre a microestrutura dos materiais em estudo. Observa-se uma nítida diminuição do tamanho de grão com o aumento do tempo de nucleação. Este fato pode ser facilmente explicado, já que o número de núcleos aumenta com o tempo de nucleação e, portanto, existirá menos espaço na matriz vítrea para o cristal crescer até a vitrocerâmica atingir o máximo de cristalização.

Os resultados de condutividade elétrica juntamente com os de microscopia eletrônica mostram que amostras com tamanhos de grãos maiores apresentam maior condutividade iônica (Fig. 9). No entanto, não há evidências na microestrutura da amostra tratada em Tg /18 h + 571 °C, de algo que justifique o aparecimento de dois semicírculos no respectivo espectro de impedância.

O processo de condução nas vitrocerâmicas $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ é possível devido à migração de íons Li^+ dentro do canais presentes na estrutura cristalina NASICON dos grãos. Sendo o contorno de grão uma estrutura desordenada, é fácil entender que sua condutividade elétrica é inferior e, portanto, não favorece a condutividade total da amostra. Um tamanho de grão grande implica uma maior

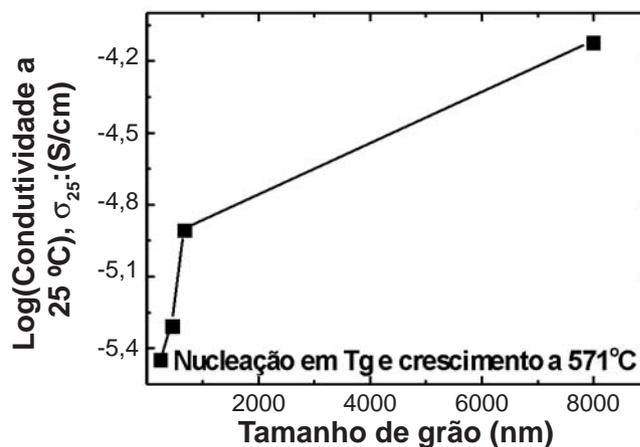


Figura 9: Condutividade elétrica a temperatura ambiente em função do tamanho de grão, para vitrocerâmicas $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$. [Figure 9: Electrical conductivity at room temperature of $\text{Li}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3]$ glass-ceramics as a function of grain size.]

quantidade de fase cristalina e um menor volume ocupado pelos contornos de grão, favorecendo assim a condução.

A Fig. 8 revela a presença de poros, principalmente na amostra tratada a 618 °C/30 min. É interessante notar que, apesar de sua porosidade, esta amostra apresentou a maior condutividade elétrica, o que vem acentuar a importância de grãos grandes, ou baixa proporção de contornos de grão, no processo de condução de toda a amostra. A porosidade em vitrocerâmicas pode ser causada pela contração do material durante o processo de devitrificação, já que o material cristalino é mais denso que o amorfo, mas também por degaseificação que ocorre também durante o processo de devitrificação.

CONCLUSÕES

Os tratamentos térmicos duplos foram eficientes para se obter vitrocerâmicas com estrutura NASICON com diferentes tamanhos de grão. É possível, portanto, controlar a microestrutura a ser obtida. O tamanho de grão das vitrocerâmicas é inversamente proporcional ao tempo de nucleação. Este resultado é decorrente da diminuição do espaço para o crescimento dos núcleos quando se aumenta o tempo de nucleação e, portanto, a quantidade de núcleos. As amostras apresentam, na maioria dos casos, espectros de impedância com semicírculos achatados e com uma assimetria no lado das altas frequências sugerindo a presença de dois fenômenos com constantes de tempo diferentes. Embora algumas amostras tenham apresentado espectros com dois semicírculos mais claramente definidos à temperatura ambiente, não foi possível separar as contribuições do grão e contorno de grão. Por este motivo, somente a condutividade total das amostras foi calculada. Foram obtidas vitrocerâmicas com condutividades da ordem de 10^{-5} S/cm à temperatura ambiente, valor maior que o reportado [3] para amostras da mesma composição obtidas por sinterização. Vitrocerâmicas com maior tamanho de grão, obtidas por tratamento térmico simples apresentaram maior condutividade que as obtidas por tratamento térmico duplo. Os resultados de condutividade

elétrica obtidos tanto do vidro matriz como das vitrocerâmicas evidenciam que, além da natureza, do número de portadores iônicos e de sua distribuição nos diferentes sítios da estrutura cristalina, a microestrutura tem um papel importante nos mecanismos de condução destes condutores iônicos, sendo, portanto, indispensável um controle do processamento do material (nucleação e crescimento, cristalização, tratamentos térmicos, etc) para otimizar as propriedades finais com o objetivo de uma futura aplicação prática como eletrólitos sólidos em baterias de lítio.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a FAPESP (Proc. 03/12495-2) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] O. Bohnke, S. Ronchetti, D. Mazza, *Solid State Ionics* **122** (1999)127.
- [2] J. Fu, *Solid State Ionics* **104** (1997) 191.
- [3] S. Li, J. Cai, Z. Lin, *Solid State Ionics* **28-30** (1988) 1265.
- [4] P. Maldonado-Manso, E. R. Losilla, M. Martinez-Lara, M. A. G. Aranda, S. Bruque, F. E. Mouahid, M. Zahir, *Chem. Mater.* **15** (2003) 1879.
- [5] H. Aono, N. Imanaka, G. Adachi, *Acc. Chem. Res.* **27** (1994) 265.
- [6] J. L. Souquet, M. Duclot, *Solid State Ionics* **148** (2002) 375.
- [7] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, *Solid State Ionics* **47** (1991) 257.
- [8] S. Landfredi, A. C. M. Rodrigues, *J. Appl. Phys.* **86**, 4 (1999) 2215.
- [10] S. Landfredi, L. Dessemond, A.C. M. Rodrigues, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 2 (2003) 291.
- [11] Software cedido pelo Dr. M. Lévy, LEPMI-ENSEEG, INPG, França, baseado em: M. Kleitz, J. H. Kennedy, in *Fast Ion Transport in Solids*, Eds. P. Vashista, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, North Holland (1979) 185.
(*Rec. 17/11/2006, Ac. 23/02/2007*)