

Crescimento de Cristais e Condutividade Elétrica em Vidros LAGP

Artur C. Pinto^{1*}, Alisson M. Rodrigues², Vladimir M. Fokin³, Ana Candida M. Rodrigues⁴

1. Estudante de IC, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar *arturpintosc@gmail.com

2. Pós-doutorando, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM – UFSCar

3. Pesquisador Senior, Vavilov Optical Institute, São Petesburgo, Rússia

4. Professora adjunta, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa – UFSCar

Palavras Chave: Vitrocerâmicas, Cristalização, NASICON

Introdução

Há um grande interesse hoje em vitrocerâmicas (VC) condutoras com estrutura NASICON, especialmente por sua aplicação como eletrólito sólido em baterias do tipo Li-Ar [1].

Apesar da alta condutividade elétrica à temperatura ambiente das VCs do sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, LAGP, e dos muitos estudos sobre sua obtenção pela rota vitrocerâmica, não há registros na literatura sobre a taxa de crescimento de cristais, U , para essa composição. Desse modo, foi determinada a taxa de crescimento do LAGP $x=0,5$ e foram realizadas medidas de condutividade da vitrocerâmica com diferentes tratamentos térmicos.

Resultados e Discussão

Em um primeiro momento foi obtido um vidro precursor de LAGP $x=0,5$. Este precursor foi caracterizado por *Differential Scanning Calorimetry*, DSC. A análise de DSC mostrou que os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) são 527 °C e 1135 °C, respectivamente. A temperatura de transição reduzida ($T_g/T_M < 0,6$) calculada é um indicativo de que ocorre nucleação homogênea, como já observado por outros autores [2,3]. A análise por difração de raios X da vitrocerâmica mostra a presença da fase NASICON $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$, como única fase cristalina. A taxa de crescimento de cristais (U) foi obtida em quatro temperaturas diferentes, 550 °C, 570 °C, 590 °C e 600 °C. Para cada temperatura, U foi calculada a partir da inclinação da reta do gráfico obtido do raio dos maiores cristais versus o tempo de cristalização. Os resultados da taxa de crescimento de cristais para todas as temperaturas estudadas podem ser observados na Figura 1. A partir desta figura, é possível prever a taxa de crescimento de cristais em outras temperaturas, como T_g , onde a taxa de crescimento é muito lenta para ser medida numa escala de tempo de laboratório.

Além da cinética da cristalização, foi medida a condutividade iônica das amostras através da técnica de Espectroscopia de Impedância. Foram realizadas também medidas em uma amostra vítrea, em outra totalmente cristalizada e em duas outras submetidas a tratamentos térmicos em T_g por 12 e 48 horas, para obter baixas frações cristalizadas. As energias de ativação para todas as amostras são apresentadas na Figura 2.

As amostras tratadas em T_g , foram submetidas a medidas de DSC. A razão entre os picos de cristalização das amostras tratadas e o do vidro sem tratamento fornece a

fração cristalina, sendo que os resultados apontaram para 2,5% e 16% de fração cristalizada para os tratamentos de 12 e 48 horas, respectivamente.

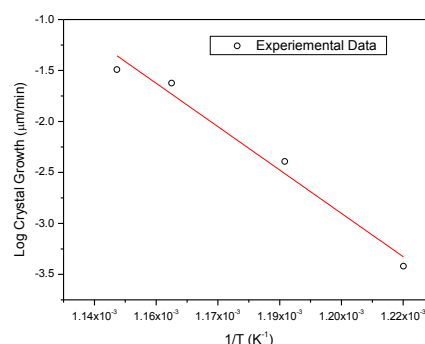


Figure 1: Taxa de crescimento de cristais como função da temperatura do $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$.

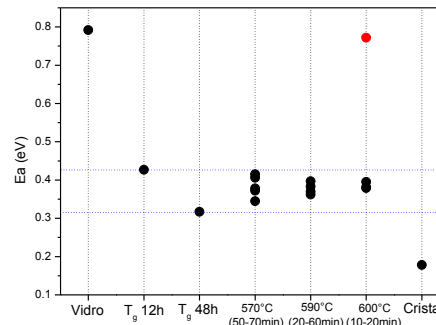


Figura 2. Energia de ativação para diferentes tratamentos térmicos.

Conclusões

Observou-se que a energia de ativação de condução das amostras parcialmente cristalizadas está entre as energias de ativação do vidro e do cristal. Porém, através da fração cristalizada e o tamanho de cristal, calculado por extrapolação da taxa de crescimento, conclui-se que os cristais não se tocam. Assim, podemos supor, que mesmo para frações muito baixas, a presença dos cristais altera a condutividade do vidro. A energia de ativação semelhante confirma que as amostras parcialmente cristalizadas apresentam um mesmo mecanismo de condução.

[1] N. Imanishi, O. Yamamoto, *Materials Today* 17 (2014)

[2] A.M. Cruz, E. B. Ferreira, A.C.M. Rodrigues, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 2295–2301

[3] A. M. Rodrigues, J. L. Narváez-Semanate, A. C. M. Rodrigues, A. A. Cabral; *Materials Research* (2013)