

# SINTESIS Y PROPIEDADES DEL NASICON

R. O. FUENTES y J. I. FRANCO

PRINSO ( Programa de Investigaciones en Sólidos)

CITEFA ( Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas ) - CONICET,  
Zufriategui 4380 - Villa Martelli (1603 ) - Buenos Aires, Argentina

NASICON es un conductor iónico predominantemente catiónico (  $\text{Na}^+$  ) a través de canales estructurales tridimensionales, de fórmula general  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  (  $0 < x < 3$  ). Se lo obtuvo por un método de Mezclado Mecánico de los siguientes componentes:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . Por optimización de molienda, de ciclo de calentamiento, de aditivos de sinterización y de presión de compactación, se obtuvieron pastillas cilíndricas alcanzando un 96 % de la densidad teórica y una porosidad de 0.7 %. El análisis de la composición de muestras se realizó por EDAX. NASICON (  $x=2$  ) presenta una estructura monoclinica la cual se observó mediante técnicas de difracción de rayos X . La conductividad de las muestras se obtuvo por Espectroscopia de Impedancia Compleja empleando electrodos de grafito bloqueantes iónicos.

NASICON is an ionic conductor predominanting the cationic conduction by  $\text{Na}^+$  through three-dimensional channels, which a general composition is  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  (  $0 < x < 3$  ). To obtain NASICON, we employed the Mechanical Mixed method with some modifications in the milling process, heating cycle, binders and pressing pressure. Cylindrical samples with high density ( 96% of the theoretical density) and low porosity (0.7%) were obtained. Composition analysis of the samples was performed by EDAX electron microprobe. NASICON (  $x = 2$  ) exhibits a monoclinic structure which was observed by X ray diffraction . Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was employed in order to obtain the NASICON conductivity. Carbon as ionic-blocking electrodes was used

## 1- INTRODUCCION

Una familia de cerámicos que conducen por ión Na, denominada NASICON (Sodium Superionic Conductor) de fórmula estequiométrica  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( con  $0 < x < 3$  ), fue descubierta a mediados de la década del 70 [1,2]. Se encontró que la conductividad iónica a 300 °C de este material era equivalente a la más alta conductividad encontrada para la  $\beta$ -alúmina de Na ( $1.10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [3]. La ventaja principal sobre la  $\beta$ -alúmina es la

mayor estabilidad en atmósferas húmedas y soluciones acuosas [4].

El NASICON presenta una estructura Monoclinica cuando  $x$  está comprendido entre 1.8 y 2.2, mientras que presenta una estructura romboédrica para otros valores de  $x$  (la mejor conductividad iónica se observa en  $x = 2$ ). El movimiento de los iones  $\text{Na}^+$  es a través de canales estructurales tridimensionales [5].

La síntesis del NASICON se puede realizar por dos métodos diferentes: el método

de Sol-Gel [6] y el método de Mezclado Mecánico ( también denominado Ball-Milled Processes ) [1]. El primero consiste en el empleo de reactivos órgano-metálicos y es la técnica más usada actualmente, debido a que se obtienen polvos muy finos lo cual reduce la temperatura de sinterizado. La segunda técnica consiste en el mezclado de los compuestos de partida por medios mecánicos. Este método presenta algunos problemas como baja densificación de las muestras y la aparición de una fase de  $ZrO_2$  [7].

En el presente Trabajo se utiliza esta última técnica para la obtención del NASICON introduciendo modificaciones importantes, tanto en la síntesis como en el sinterizado, que eliminan parte de los problemas antes mencionados.

## 2- EXPERIMENTAL

### 2-1 SINTESIS Y SINTERIZADO DEL NASICON

La mezcla preliminar de los componentes  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  y  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  fue realizada por vía húmeda con el fin de llevar a solución los compuestos solubles, de esta forma se logra un contacto mas completo entre los reactivos. Posteriormente se realizó la evaporación del agua y se colocó el polvo obtenido dentro de un crisol de Pt. Por calentamiento a una temperatura de  $1200^\circ C$  durante 2 hs se realizó la síntesis del

NASICON. El producto obtenido fue colocado dentro de un Molino de Bolas de  $Al_2O_3$  y procesado durante 150 hs. Finalmente se obtuvo un polvo con un tamaño de partícula promedio de  $4 \mu m$ , medido en un microscopio óptico LECO con procesamientos de imágenes.

El prensado de la mezcla del polvo de NASICON , alcohol polivinílico y etilenglicol se realizó en una matriz cilíndrica con presiones variables comprendidas entre 30 MPa y 200 MPa. La presión óptima de compactación resultó 100 MPa.

El proceso de sinterizado se dividió en dos partes. La primera consistió en un pre-sinterizado realizado en vacío con temperaturas comprendidas entre  $850^\circ C$  y  $950^\circ C$  .La segunda parte consistió en un sinterizado en aire ( las muestras fueron colocadas dentro del horno en un crisol de Pt tapado por un crisol de alúmina , para evitar pérdidas de Na ) a una temperatura de  $1300^\circ C$  con diferentes programas de tiempos que variaron entre 2 hs y 16 hs, los cuales tuvieron una notable influencia en la densidad de las muestras. La mejor densidad (  $3.15 \text{ gr/cm}^3$  ) se obtuvo en muestras compactadas a 100 MPa y sinterizadas durante 16 hs.

### 2.2 PROPIEDADES DEL NASICON

Mediante el empleo de diferentes técnicas se obtuvo información de varias propiedades características del material, lo cual

permitió establecer que influencia tenían las diversas modificaciones en el proceso de obtención y su optimización.

### 2.2.1 Composición

Se determinó la composición de las muestras mediante el empleo de la microsonda EDAX. Los resultados indican que la composición de la muestra de NASICON no ha sido alterada por los diferentes procesos involucrados en la obtención del mismo y corresponde a  $\text{Na}_3\text{Si}_2\text{Zr}_2\text{PO}_{12}$ . También se comprobó la homogeneidad en la distribución de los componentes Si, Zr, Na y P empleando diferentes ventanas de observación desde  $20\mu\text{m}$  hasta la totalidad de la muestra. Esto último es importante ya que no se observa la separación de la fase  $\text{ZrO}_2$  como indican numerosos autores que ocurre en muestras sinterizadas a temperaturas superiores a  $1200^\circ\text{C}$ .

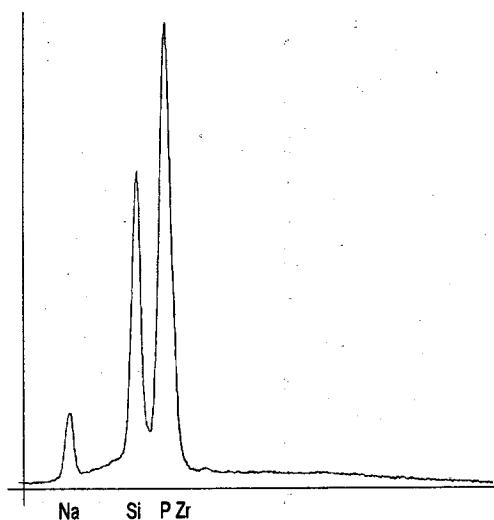


Fig 1 EDAX

### 2.2.2 Estructura

Mediante el empleo de Difracción de Rayos X se comprobó la estructura monoclinica que presenta el NASICON con una composición  $x = 2$ . Algunos autores indican que ciertos picos de difracción corresponden a la separación hipotética de una fase de  $\text{ZrO}_2$ , pero ninguna fase estable de Circonia posee máximos de difracción en esas posiciones angulares. Estos resultados coinciden con los obtenidos en 2.2.1.

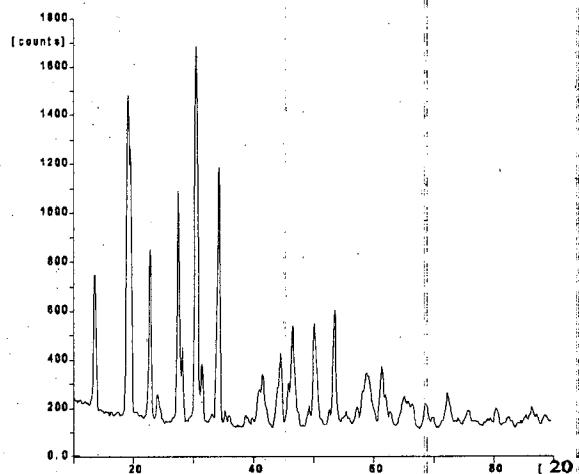


Fig 2 Difractograma de Rayos X

### 2.2.3 Conductividad

Por medio del empleo de la técnica de Espectroscopía de Impedancia se determinó la conductividad de la muestra de NASICON, empleando electrodos bloqueantes iónicos de grafito en un intervalo de temperaturas comprendidas entre  $5^\circ\text{C}$  y  $90^\circ\text{C}$ . Los valores de Impedancia se obtuvieron barriendo un rango

de frecuencias ( desde 1 Hz hasta 1MHz). La conductividad iónica a temperatura ambiente fue de  $6.10^{-4} \text{Scm}^{-1}$  y la energía de activación resultante fue de 0.36 eV, lo cual coincide con valores reportados por numerosos autores [1,2,4,6].

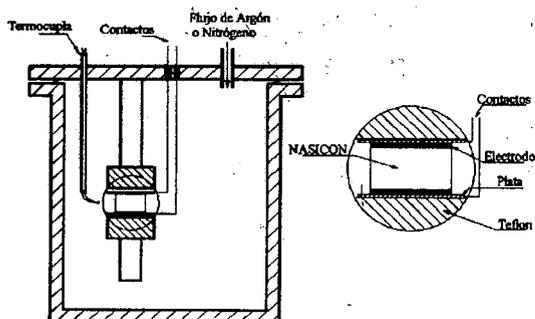


Fig 3 Sistema de Medición

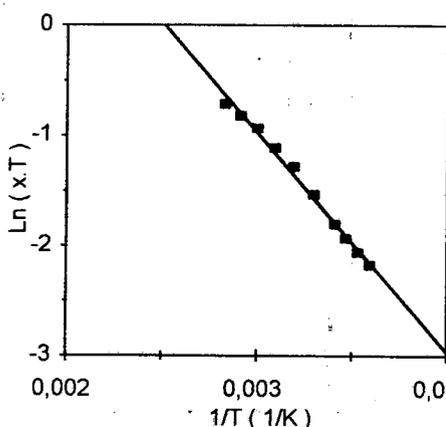


Fig 4 Ln (x.T) vs 1/T

MUESTRA	DENSIDAD	CONDUCTIVIDAD
Hong (Gel)	93-97%	$6,4.10^{-4}$
Von Alpen (Gel)	93-97%	$1,6.10^{-4}$
LIESG (Gel)	97%	$1,0.10^{-3}$
Gordon (Mezclado Mécanico)	92%	$1,0.10^{-4}$
PRINSO (Mezclado Mécanico)	96%	$6,0.10^{-4}$

Fig 5 Tabla Comparativa

### 3- CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos y del análisis de los mismos se extraen las siguientes conclusiones:

- 1- Los primeros trabajos sobre NASICON concluyeron con que el único método de síntesis para obtenerlo puro con una densidad superior al 93% de la densidad teórica era el método de Sol-Gel. En este trabajo se muestra que con una optimización de las variables que determinan la síntesis y el sinterizado es posible obtener NASICON con muy buenas propiedades partiendo de reactivos más económicos. Las muestras de NASICON obtenidas presentan una densidad de un 96% de la densidad teórica y una porosidad de 0.7%.
- 2- Ajustando distintos parámetros ( como presión de compactación, temperatura de sinterizado, etc ) se obtuvieron propiedades óptimas y características del NASICON.
- 3- No se observa la formación de una fase de  $ZrO_2$  por descomposición del NASICON.

Algunas de las posibles aplicaciones son:

- electrodo sensible al ion Sodio en medio acuoso sin interferencias de ion Potasio ó protones solvatados.
- sensores para gases de Heterojuntura.
- bioelectrodos de estado sólido.
- electrolito sólido en baterías de alta potencia reemplazando a la  $\beta$  y  $\beta''$ -alúmina.

#### 4 REFERENCIAS

- [1] H.Y.P.Hong, Mat. Res. Bull. 11 (1976) 173.
- [2] J.B.Goodenough, H.Y.P.Hong and J.A. Kafalas, Mat. Res. Bull. 11 (1976) 203.
- [3] R.S.Gordon, G.R.Miller, E.D.Beck and J.R. Rasmunssen, Solid State Ionics 3/4 (1981) 243.
- [4] A.Ahmad, T.A.Wheat, A.K.Kuriakose, J.D.Canaday and A.G.McDonald, Solid State Ionics 24 (1987) 89
- [5] P.Fabry, E.Siebert, C.Gondran, A.Attari and H.Khireddine, Science Technique Technologie 24 (1993) 30.
- [6] H.Perthuis and Ph.Colomban, Mat. Res. Bull. 19 (1984) 621.
- [7] U.von Alpen, M.F.Bell and H.H.Höffer, Solid State Ionics 3/4 (1983) 215.