



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102016008683-3

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102016008683-3

(22) Data do Depósito: 19/04/2016

(43) Data da Publicação Nacional: 24/10/2017

(51) Classificação Internacional: H01M 4/04.

(54) Título: MATERIAIS CONDUTORES POR ÍON SÓDIO, ROTA DE PREPARAÇÃO E BATERIA DE ÍON SÓDIO

(73) Titular: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, Pessoa Jurídica. Endereço: RODOVIA WASHINGTON LUÍS, KM 235, SÃO CARLOS, SP, BRASIL(BR), 13565-905, Brasileira

(72) Inventor: ANA CANDIDA MARTINS RODRIGUES; ADRIANA MARCELA NIETO MUNÓZ; JAIRO FELIPE ORTIZ MOSQUERA.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 19/04/2016, observadas as condições legais

Expedida em: 14/06/2022

Assinado digitalmente por:

Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados



“MATERIAIS CONDUTORES POR ÍON SÓDIO, ROTA DE PREPARAÇÃO E BATERIA DE ÍON SÓDIO”

Campo da Invenção

[001]A presente invenção trata de materiais condutores compreendendo íon sódio, os quais poderão ser vantajosamente utilizados como eletrólitos sólidos e/ou material de catodo em baterias de sódio. A presente invenção também trata de rota de preparação de tais materiais, assim como de baterias produzidas com os mesmos.

Histórico da Invenção

[002]A energia tornou-se necessidade fundamental na sociedade moderna e um fator importante para sua evolução. Assim, o seu aproveitamento e a contínua busca de novas fontes exigem o desenvolvimento de sistemas de armazenamento energético de alto rendimento, estáveis e econômicos. Entre os dispositivos eletroquímicos mais amplamente estudados ao longo das últimas duas décadas estão aqueles baseados no íon lítio. A tecnologia do lítio é uma das mais versáteis e os dispositivos nela baseados são amplamente aplicados na indústria, como consequência de uma elevada densidade de energia, baixo peso e boa ciclabilidade. Na atualidade, dispositivos baseados no íon lítio são em geral comercializados na forma de pilhas e/ou baterias para uso em aparelhos eletrônicos, notadamente em telefones móveis, computadores e outros dispositivos portáteis. No entanto, a aplicação desse tipo de bateria para armazenamento estacionário é limitada, como consequência do alto custo de extração e produção do lítio, porque as fontes de reserva desse metal têm sido diminuídas ou estão localizadas em áreas geográficas comprometidas em termos políticos, ou ainda em reservas ambientais. Nesse contexto, nos últimos anos alguns estudiosos do assunto têm ressaltado a importância de desenvolver paralelamente baterias baseadas no metal alcalino sódio, devido à sua grande abundância na crosta terrestre e ao baixo custo deste elemento em comparação com o lítio.

[003]Uma boa alternativa dentro da classe dos materiais condutores iônicos por íon sódio que têm sido estudados são aqueles que exibem estrutura

conhecida como *NASICON* (do acrônimo em inglês “*Na Super Ionic Conductor*”). A flexibilidade na sua variação composicional, assim como os altos valores de sua condutividade iônica são características de grande interesse para a aplicação como eletrólitos condutores por íon sódio. A origem da sua alta condutividade iônica resulta principalmente do tipo de estrutura que possuem, em que túneis tridimensionais são formados pelo arranjo de octaedros e tetraedros, o que permite o movimento de íons portadores de carga através da estrutura.

[004] O método de síntese conhecido como rota vitrocerâmica tem sido estudado e os resultados obtidos indicam que essa rota permite a obtenção de materiais policristalinos com baixa quantidade de poros, além de permitir um melhor controle da microestrutura, por exemplo, do tamanho de grão, fatores que podem afetar a resistividade elétrica da amostra. Mesmo assim, embora essa rota apresente as vantagens acima mencionadas quando comparados com rotas convencionais, cabe ressaltar que são poucos os trabalhos publicados empregando-a para a obtenção de eletrólitos com estrutura *NASICON*, condutores por íons Na^+ . O pioneirismo na obtenção de materiais *NASICON* usando a rota vitrocerâmica se iniciou na década de 90 através das vitrocerâmicas da série $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ que apresentaram uma condutividade elétrica superior à mesma composição obtida pela rota clássica de sinterização.

Eletrólito Sólido

[005] Os materiais no estado sólido que permitem o movimento de átomos carregados eletricamente (íons) através da sua estrutura são chamados habitualmente de eletrólitos sólidos. Estes materiais podem apresentar uma elevada condutividade iônica (*Fast Ionic Conduction*), que depende, entre outros fatores, e no caso de sólidos cristalinos, do tipo de estrutura que apresentam. Em geral, os tipos de estruturas por eles adotadas apresentam uma alta concentração de vacâncias ou canais de condução com sítios intersticiais que formam caminhos através dos quais os íons portadores de carga podem se trasladar pelo material.

[006] Vale a pena ressaltar que, entre as principais vantagens de baterias que utilizam os eletrólitos sólidos em relação àquelas em que o eletrólito está no estado líquido encontram-se: alta densidade de energia, alta estabilidade térmica, maior tempo de vida e menor porcentagem de perdas. Os eletrólitos sólidos também se caracterizam por permitir a migração de um único tipo de íon, enquanto que nos eletrólitos líquidos ou poliméricos podem migrar outros tipos de espécies como moléculas ou impurezas.

Baterias

[007] O eletrólito é um componente essencial das células eletroquímicas, sejam galvânicas (pilhas ou baterias) ou eletrolíticas. Uma célula eletroquímica é um dispositivo capaz de transformar energia química em energia elétrica ou vice-versa. A célula é composta por dois condutores mistos eletrônico-iônico, quais sejam, ânodo e cátodo, chamados eletrodos que se encontram separados por um eletrólito.

[008] O funcionamento desse tipo de célula consiste na oxidação do ânodo devido a uma diferença de potencial (DDP) entre os dois eletrodos. Durante a oxidação do ânodo são liberados elétrons que vão se movimentar através de um circuito externo (fio condutor) até o outro eletrodo, o cátodo, gerando uma corrente elétrica. A função do eletrólito neste tipo de dispositivo é transportar, de um eletrodo até o outro, as espécies iônicas que intervirão na reação eletroquímica que ocorre na interface eletrodo/eletrólito, fechando assim o circuito.

Materiais NASICON condutores por íon sódio

[009] Materiais pertencentes à família *NASICON*, caracterizados por apresentarem túneis na sua estrutura, foram propostos como candidatos promissores para aplicação como eletrólitos sólidos. A estrutura *NASICON* pode ser representada pela fórmula molecular $AM_2(PO_4)_3$, onde A geralmente é um metal alcalino, sendo este o portador de carga, e M um íon tetravalente (Ti, Ge, Zr, Nb, etc.). Esse tipo de estrutura pode ser descrita como um arranjo de octaedros MO_6 e tetraedros PO_4 . O arranjo $M_2(PO_4)_3$ tridimensional obtido tem posições que podem ser preenchidas por diferentes cátions A. Essas posições

podem ser de dois tipos: M1 e M2, o primeiro tipo de posição M1 se encontrando posicionado entre dois octaedros MO_6 ao longo do eixo “c” formando a seqüência $(O_3MO_3)-A-(O_3MO_3)$ e se apresenta uma posição por fórmula unitária. No caso dos sítios M2, podem se encontrar três posições por cada fórmula unitária e estão localizados entre as linhas formadas pelas seqüências mencionadas anteriormente.

[010] O arranjo tridimensional de octaedros e tetraedros permite a formação de canais ou túneis pelos quais os íons A podem se mover com grande facilidade e baixa energia de ativação, gerando, para algumas composições químicas, condutividades iônicas muito elevadas. A ampla faixa de tolerância na variação composicional da família *NASICON* permite a substituição parcial ou total dos íons A, M ou dos sítios do fósforo e fazem deles materiais muito interessantes para o estudo da influência de diferentes elementos na sua condutividade. Como conseqüência, muitas substituições de elementos químicos em sua estrutura têm sido realizadas e estudadas ao longo do tempo na procura de um aumento em suas condutividades elétricas.

[011] Entre os primeiros trabalhos reportados envolvendo sólidos que cristalizam na estrutura *NASICON* se encontra o estudo realizado no ano de 1976 por Goodenough *et. al*, sobre soluções sólidas derivadas do sistema $NaZr_2(PO_4)_3$. Nesse trabalho a substituição parcial de P^{+5} por Si^{+4} dá lugar a um excesso de Na^+ para balancear a carga negativa na rede e gerar a composição $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$). A condutividade devida aos íons Na^+ , passa por um máximo para valores de x próximos a 2. Para esse valor de x, a condutividade elétrica desse composto a $300^\circ C$ se aproxima daquela da β -alumina na mesma temperatura. Os altos valores de condutividade iônica revelados nesse trabalho geraram um grande interesse na comunidade científica, especialmente, no campo dos eletrólitos sólidos, tais como aqueles aos quais a presente invenção se refere.

[012] O documento US5,702,995, descreve vitrocerâmicas tipo *NASICON* de composição $Li_{1+x+y}M_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ (onde $0 < x \leq 0,4$ e $0 < y \leq 0,6$) com $M=Al$ e Ga , obtidas a partir da rota de obtenção via vitrocerâmica.

[013] O documento US2015249262 descreve materiais com estrutura NASICON de composição $\text{Na}_{3+x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, onde $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Dy}^{3+},$ ou Er^{3+} e $(0,01 < x \leq 3)$ para serem aplicados como eletrólitos sólidos em baterias de sódio. Deve ser esclarecido que os materiais obtidos conforme esse documento são condutores por íon sódio, entretanto, têm composições diferentes daquelas propostas pela presente invenção. Ademais, a rota de obtenção utilizada no documento citado foi a rota de sinterização.

[014] O documento CN101811828 revela vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+2x+y}\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Mg}; \text{B} = \text{Al}, \text{Cr}$ ou $\text{Ga}; \text{C} = \text{Ti}, \text{Ge}$); $(0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 1 \leq z \leq 2)$ para serem usadas como eletrólitos sólidos em baterias de sódio. Conforme pode se observar, esse documento cobre uma ampla faixa de composições, no entanto, a série revelada não possui silício na estrutura, conforme a presente invenção.

Breve Descrição da Invenção

[015] Portanto, a presente invenção tem como principal objetivo prover materiais condutores por íon sódio de fórmula geral (1):



onde A é selecionado a partir de Al e Cr, Fe, In; M é selecionado a partir de Ge e Ti; x satisfaz a condição $0 \leq x < 2$; e y satisfaz a condição $0,01 \leq y \leq 3$.

[016] Em uma forma preferencial os materiais condutores por íon sódio, de acordo com a presente invenção, são caracterizados por na fórmula geral (1): A ser Al e M ser Ge ou Ti.

[017] Outro objetivo da presente invenção é prover uma rota de preparação de materiais condutores por íon sódio acima descritos pela rota chamada de vitrocerâmica, que consiste na síntese de um vidro precursor seguida por subsequente tratamento térmico de cristalização.

[018] Vale ainda destacar que alternativamente outras rotas de preparação alternativas são possíveis, tais como a reação em estado sólido seguida de sinterização e o processo sol-gel, dentre outras.

[019] Em relação à composição dos materiais tipo *NAS/CON* segundo a presente invenção, de fórmula $\text{Na}_{1+x+y}\text{A}_x\text{M}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$; $\text{M}=\text{Ge}, \text{Ti}$); ($0 \leq x < 2$; $0,01 \leq y \leq 3$), observa-se que tratam-se de materiais que ainda não foram revelados, descritos ou obtidos de acordo com o estado atual da técnica. As condutividades elétricas obtidas durante o desenvolvimento da presente invenção permitem projetar esses materiais como alternativas promissoras para serem usados como eletrólitos sólidos em baterias de sódio, nunca antes utilizados.

[020] Cabe ainda ressaltar que os técnicos versados no assunto apreciaram o fato de que a versatilidade na composição do material de fórmula $\text{Na}_{1+x+y}\text{A}_x\text{M}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$; $\text{M}=\text{Ge}, \text{Ti}$); ($0 \leq x < 2$; $0,01 \leq y \leq 3$) permite trabalhar com uma ampla faixa de composições, visando otimizar condições de síntese e aumentos da condutividade iônica.

Breve Descrição das Figuras

[021] As figuras esquemáticas em anexo concorrerão para a evidência dos aperfeiçoamentos e vantagens técnicas providas pelos materiais condutores por íon sódio de acordo com a presente invenção. Assim, temos:

- Figura 1: - Curva de análise térmica (DSC);
- Figura 2 - São apresentadas fotografias de amostras de vidros do sistema $\text{Na}_{1+x+y}\text{A}_x\text{M}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$; $\text{M}=\text{Ge}, \text{Ti}$), quando $\text{M}=\text{Ge}$ e $x=0$, ou seja, $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0,4 \leq y \leq 0,8$);
- Figura 3 - São apresentadas fotografias de amostras das vitrocerâmicas do sistema $\text{Na}_{1+x+y}\text{A}_x\text{M}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$; $\text{M}=\text{Ge}, \text{Ti}$), quando $\text{M}=\text{Ge}$ e $x=0$, ou seja, $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0,4 \leq y \leq 0,8$);
- Figura 4 - Difractogramas de Raios X de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{M}_y\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Ti}$), ($0,4 \leq y \leq 0,8$);

- Figura 5 - Mostra os resultados das medidas de Impedância em seu plano complexo; e
- Figura 6 - Gráficos de Arrhenius (logaritmo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura) de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{M}_y\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (M=Ge, Ti), ($0,4 \leq y \leq 0,8$).

Descrição Detalhada da Invenção

[022] A cristalização controlada de vidros através de tratamentos térmicos adequados permite a formação de materiais policristalinos denominados vitrocerâmicas. É importante levar em conta que só determinadas composições de vidro podem ser materiais precursores de vitrocerâmicas com propriedades desejáveis, pois alguns vidros são muito estáveis e difíceis de cristalizar, outros cristalizam facilmente e de forma incontrolada, o que resulta em microestruturas e propriedades indesejáveis.

[023] Geralmente a condutividade elétrica de vitrocerâmicas é menor que a condutividade dos seus vidros precursores, pois a natureza amorfa do vidro, com sua estrutura mais aberta (menos densa) e oxigênios não ponteantes, facilita a condução iônica em relação ao cristal isoquímico. Existe ainda a indicação de que o vidro não possui contornos de grão os quais são um impedimento para a migração de portadores de carga. No entanto, existe uma exceção importante em um grupo de vitrocerâmicas especiais que cristalizam na estrutura *NASICON* a qual favorece os mecanismos de condução iônica. Esses materiais são comumente obtidos mediante sinterização. Porém, como se sabe, a rota vitrocerâmica pode levar a materiais com baixa porosidade, sendo este, juntamente com uma maior facilidade no controle da microestrutura, os principais atrativos dessa rota de obtenção para essa classe de materiais condutores. De fato, trabalhos recentes desenvolvidos no Laboratório de Materiais de Vítreos (LaMaV), da Universidade Federal de São Carlos, SP - Brasil, mostram que este tipo de técnica permite um melhor controle do tamanho de grão de microestrutura, característica que também pode influenciar na resposta elétrica de um material.

[024] A rota de síntese vitrocerâmica proposta para a obtenção dos materiais condutores por íon sódio de acordo com a presente invenção tem várias vantagens sobre os métodos tradicionais de síntese, entre as que destacam-se densidades maiores, baixa porosidade ou porosidade nula, maior controle sobre a microestrutura, e variedade de formato final do material obtido.

[025] Embora a alta condutividade nos materiais com estrutura tipo *NASICON* tenha sido descoberta pela substituição com Si nos lugares do fósforo e outros estudos confirmem o aumento da condutividade com a inclusão deste íon na estrutura, até o momento nada foi revelado com relação ao sistema $\text{Na}_{1+x+y}\text{A}_x\text{M}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (A=Al, Cr, Fe, In; M=Ge,Ti); ($0 \leq x < 2$; $0,01 \leq y \leq 3$) dos materiais condutores por íon sódio de acordo com a presente invenção. Portanto, os materiais condutores por íon sódio de acordo com a presente invenção, assim como sua rota de obtenção, são o resultado de uma pesquisa pioneira que contribui com materiais que possuem características adequadas para serem utilizados como eletrólitos sólidos em baterias de sódio, isto devido aos ótimos resultados de condutividade elétrica obtidos com ditos materiais.

[026] Em uma forma preferencial os materiais condutores por íon sódio, de acordo com a presente invenção, são caracterizados por na fórmula geral (1): A ser Al e M ser Ge ou Ti.

Exemplo de Realização da Invenção

Obtenção dos vidros precursores

[027] Para a obtenção dos vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+x+y}\text{A}_x\text{M}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (A=Al,Cr,Fe, In; M=Ge,Ti); ($0 \leq x < 2$; $0,01 \leq y \leq 3$), foram empregados os seguintes reagentes em pó: carbonato de sódio (Na_2CO_3), óxido de titânio (TiO_2), óxido de Germânio, (GeO_2), óxido de cromo (Cr_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de índio (In_2O_3), dihidróxi amônio fosfato ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), pentóxido de fósforo, P_2O_5 , hidróxi diamônio fosfato (NH_4) $_2\text{HPO}_4$ ou outra fonte de fósforo, dióxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3).

Com exceção do dihidróxi amônio fosfato, com pureza $\geq 98\%$, todos os outros reagentes utilizados apresentaram pureza $\geq 99\%$.

[028] Numa primeira instância, os reagentes foram pesados e depois homogeneizados num moinho de jarro rotatório com bolinhas de alumina durante 1 a 12 horas. O anterior procedimento foi realizado a fim de distribuir uniformemente os precursores utilizados e dessa maneira garantir um material homogêneo. Depois da mistura, os pós foram tratados termicamente para permitir a eliminação de voláteis tais como H_2O , CO_2 , NH_3 provenientes dos reagentes utilizados. O tratamento térmico foi efetuado através de dois patamares, o primeiro foi realizado a uma temperatura entre 300 e 600°C durante 1 a 4 horas e o segundo em temperatura entre 600 e 700°C durante 1 a 2 horas. A fusão de todas as composições foi feita em temperaturas entre 1200 a 1600°C durante 30 minutos a 2 horas a fim de permitir a homogeneização do líquido. O material fundido resultante foi resfriado mediante a técnica de *Splat Cooling*, que permite acelerar o resfriamento da massa líquida através da sua prensagem entre duas chapas metálicas. Os vidros obtidos mediante este processo foram tratados termicamente para recozimento em temperaturas entre 500 e 750°C durante 1 a 6 horas para aliviar as possíveis tensões térmicas residuais. Após o recozimento os vidros foram cortados em forma de paralelepípedos e suas superfícies polidas.

Obtenção das vitrocerâmicas

[029] As vitrocerâmicas do sistema $Na_{1+x+y}A_xM_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($A=Al, Cr, Fe, In$; $M=Ge, Ti$); ($0 \leq x < 2$; $0,01 \leq y \leq 3$), são obtidas através de tratamentos térmicos que podem ser simples ou duplos. Os tratamentos térmicos simples de cristalização são realizados em temperaturas entre 600 e 1100°C empregando-se tempos de tratamento entre 20 minutos e 24 hs.

[030] Os tratamentos térmicos duplos consistem de duas etapas de tratamento térmico. A primeira etapa é realizada entre 500 e 800°C, por tempos entre 10 minutos e 4 horas, enquanto as temperaturas empregadas para a segunda etapa de tratamento térmico estão compreendidas entre 600 e 1100°C, com tempos entre 10 minutos e 6 horas.

Caracterizações dos vidros precursores e das vitrocerâmicas

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

[028] A análise térmica dos vidros precursores foi realizada através de calorimetria diferencial de varredura, ou DSC. Os resultados de análise térmica permitiram planejar a temperatura dos tratamentos térmicos tanto para o recozimento quanto para a obtenção das vitrocerâmicas. O equipamento utilizado para a análise térmica foi o Calorímetro Diferencial de Varredura modelo NETZSCH DSC 404 disponível no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV), da Universidade Federal de São Carlos, SP - Brasil, e foram empregados cadinhos de platina, em atmosfera de ar, usando a taxa de aquecimento de 10°C/min em uma faixa de temperatura entre 30 e 1200°C.

Difração de raios x

[029] A difração de raios X é uma técnica de caracterização não destrutiva que permite determinar as fases cristalinas presentes no sistema, tamanho de cristalito e os parâmetros de rede da estrutura. Cada composto cristalino está estruturado de uma maneira distinta, portanto, a difração de raios X e o resultante difratograma, são únicos e característicos de cada material. Esta técnica foi aplicada aos pós das vitrocerâmicas obtidas a fim de identificar as fases presentes no material. Os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente e a corrida adotada foi entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com um tamanho de passo de 0,02° e um tempo de 1 segundo por passo. A indexação dos picos foi realizada utilizando como ferramenta a base de dados do programa Crystallographica Search-Match. O difratômetro de raios X utilizado foi o Rigaku, modelo Ultima IV disponível no laboratório LaMaV.

Espectroscopia de impedância complexa

[030] A caracterização elétrica das vitrocerâmicas foi realizada através de espectroscopia de impedância complexa (EIC) em uma faixa de temperaturas entre 50 e 300°C, frequências de 1 MHz até 0,1 Hz e uma amplitude de até 300 mV. O equipamento utilizado para fazer a caracterização foi o Solartron modelo SI 1260 Impedance/Gain Phase Analyzer, acoplado à interface dielétrica modelo 1296. Os eletrodos de ouro usados nesta técnica foram depositados previamente sobre a superfície de ambos os lados das amostras

mediante a técnica de Sputtering. O equipamento empregado para o recobrimento foi o Baltec LZ 0224KN disponível no laboratório LaMaV.

Resultados

Fusão dos vidros

[031] A figura 2 apresenta 3 fotografias de vidros do sistema $\text{Na}_{1+x+y}\text{A}_x\text{M}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (A=Al, Cr, Fe, In; M=Ge,Ti), em amostras quando M=Ge, x=0 e y=0,4, y=0,6 e y=0,8. Cabe ressaltar que foi possível a obtenção de vidros de diferentes composições tanto para germânio, quanto para titânio.

Obtenção das vitrocerâmicas

[032] A figura 3 apresenta 3 fotografias das vitrocerâmicas $\text{Na}_{1+x+y}\text{A}_x\text{M}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (A =Al, Cr, Fe, In; M=Ge,Ti) em amostras quando M=Ge, x=0 e y=0,4; y=0,6 e y=0,8.

Difração de Raios X das vitrocerâmicas

[033] A figura 4 apresenta os difratogramas de Raios X de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{M}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (M=Ge, Ti), ($0,4 \leq y \leq 0,8$).

Densidade das vitrocerâmicas

[034] A densidade das vitrocerâmicas foi medida usando o princípio de Arquimedes. A tabela 1 apresenta os valores de densidade das vitrocerâmicas $\text{Na}_{1+x+y}\text{A}_x\text{M}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (A =Al, Cr, Fe, In; M=Ge,Ti), em amostras quando M=Ge e x=0 e y=0,4; y=0,6 e y=0,8.

Tabela 1 Densidade das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{M}_y\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (M=Ge), (y=0,4; 0,6 e 0,8), ρ_m é a densidade média seguida do desvio padrão.

Vitroce. NGSP Y	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	ρ_6	ρ_7	ρ_m
	g /cm ³							
0,4	3,33	3,33	3,30	3,30	3,28	3,28	3,24	3,29 ± 0,03
0,6	3,22	3,22	3,20	3,19	3,19	3,19	3,19	3,14 ± 0,01
0,8	3,21	3,21	3,20	3,20	3,19	3,19	3,19	3,20 ± 0,01

Caracterização elétrica das vitrocerâmicas

[035] A figura 5 apresenta exemplos da caracterização por espectroscopia de impedância e a figura 6 apresenta os gráficos de Arrhenius de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{M}_y\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (M=Ge, Ti), ($0,4 \leq y \leq 0,8$)

[036] A regressão linear das retas permite conhecer as condutividades iônicas das amostras em 300°C, as energias de ativação e os valores de $\text{Log } \sigma_0$. Esses valores encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Condutividade elétrica a 300°C, energias de ativação de condução, e logaritmo do termo pré-exponencial das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{M}_y\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (M=Ge, Ti), (quando M=Ge (NGSP), $y = 0,4; 0,6$ e $0,8$, e quando M=Ti (NTSP) $y= 0,6$ e $0,8$).

COMPOSIÇÃO	VITROCERÂMICAS		
	E_a	$\text{Log } \sigma_0$	$\sigma_{300^\circ\text{C}}$
	(eV)	$(\sigma_0 : (\Omega \cdot \text{cm})^{-1})$	$(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
NGSP 0,4	0,610±0,001	0,90	3,2E-05
NGSP 0,6	0,640±0,001	1,37	5,6E-05
NGSP 0,8	0,640±0,001	1,64	1,1E-04
NTSP 0,6	0,450±0,004	1,161	1,6E-03
NTSP 0,8	0,466±0,006	1,450	2,3E-03

[037] As condutividades exibidas pelas vitrocerâmicas são adequadas para que as amostras possam ser usadas como eletrólitos sólidos em baterias de sódio de altas temperaturas como 300°C.

[038] Conforme mencionado na descrição acima, é importante levar em conta que só determinadas composições de vidro podem ser materiais precursores de vitrocerâmicas com propriedades desejáveis, pois alguns vidros são muito estáveis e difíceis de cristalizar, outros cristalizam facilmente e de forma incontrolada, o que resulta em microestruturas e propriedades indesejáveis. E apenas algumas composições de materiais *NASICON* podem ser obtidas na forma de vidro.

[039] Conforme acima recitado, o documento US5,702,995 descreve vitrocerâmicas tipo *NASICON* de composição $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (onde $0 < x \leq 0,4$ e $0 < y \leq 0,6$) com M=Al e Ga, obtidas a partir da rota de obtenção via vitrocerâmica. No entanto, cabe ressaltar que as vitrocerâmicas obtidas pela rota desse documento são condutoras por íon lítio, enquanto as vitrocerâmicas

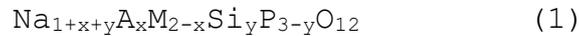
da presente invenção são condutoras por íon sódio. Vale ainda mencionar que, segundo a presente invenção, além de vitrocerâmicas com titânio, também podem ser providas outras contendo germânio.

[040] Já o documento US2015249262 descreve materiais com estrutura *NASICON* de composição $\text{Na}_{3+x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, onde $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Dy}^{3+},$ ou Er^{3+} e $(0,01 < x \leq 3)$ para serem aplicados como eletrólitos sólidos em baterias de sódio. Deve ser observado que os materiais obtidos nesse documento são condutores por íon sódio, entretanto, têm composições diferentes àquela da presente invenção, quais sejam, $\text{Na}_{1+x+y}\text{A}_x\text{M}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}; \text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}$); $(0 \leq x < 2; 0,01 \leq y \leq 3)$. Ademais, a rota de obtenção revelada nesse documento é pela via de sinterização, diferentemente da vitrocerâmica da presente invenção. Adicionalmente, conforme pode se observar, nas composições da presente invenção são realizadas substituições de fósforo por silício e não contém zircônio na estrutura.

[041] O documento CN101811828 revela vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+2x+y}\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Mg}; \text{B} = \text{Al}, \text{Cr}$ ou $\text{Ga}; \text{C} = \text{Ti}, \text{Ge}$); $(0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 1 \leq z \leq 2)$ para serem usadas como eletrólitos sólidos em baterias de sódio. Conforme pode se observar, essa fórmula engloba uma ampla faixa de composições, mas, no entanto, a série não contempla o silício na estrutura. Essa característica marca uma grande diferença com as composições objeto da presente invenção, qual seja, $\text{Na}_{1+x+y}\text{A}_x\text{M}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}; \text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}$); $(0 \leq x < 2; 0,01 \leq y \leq 3)$, pois o silício aumenta a estabilidade térmica frente à cristalização dos vidros precursores permitindo assim, um melhor controle da microestrutura das vitrocerâmicas e além disso, favorece a formabilidade dos vidros precursores.

REIVINDICAÇÕES

1. MATERIAIS CONDUTORES POR ÍON SÓDIO, **caracterizados por** compreenderem composição definida pela fórmula geral (1):



na qual:

A é selecionado a partir de Al e Cr, Fe, In;

M é selecionado a partir de Ge e Ti;

x satisfaz a condição $0 \leq x < 2$; e

y satisfaz a condição $0,01 \leq y \leq 3$.

2. MATERIAIS CONDUTORES POR ÍON SÓDIO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados por** na fórmula geral (1): A ser Al e M ser Ge ou Ti.

3. ROTA DE PREPARAÇÃO DE MATERIAIS CONDUTORES POR ÍON SÓDIO, com composição conforme a reivindicação 1 **caracterizada por** compreender as seguintes etapas básicas:

- i. pesagem e posterior homogeneização de reagentes Na_2CO_3 , TiO_2 ou GeO_2 ou Fe_2O_3 ou Cr_2O_3 ou In_2O_3 , $\text{NH}_2\text{H}_4\text{PO}_4$, P_2O_5 , $\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_4$ ou outra fonte de fósforo, SiO_2 e Al_2O_3 , todos na forma de pó;
- ii. uma primeira etapa de tratamento térmico dos pós, realizado a uma temperatura de 300 a 600°C durante 1 a 4 horas;
- iii. uma segunda etapa de tratamento térmico dos pós, realizado a uma temperatura de 600 a 700°C durante 1 a 2 horas;

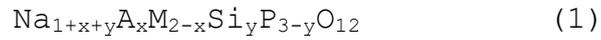
- iv. fusão de todas as composições realizada entre 1200 e 1600°C durante 30 minutos a 2 horas;
- v. resfriamento do material fundido através da sua prensagem entre duas chapas metálicas - técnica de *Splat Cooling*; e
- vi. tratamento térmico para recozimento dos referidos vidros obtidos num forno entre 500 e 750°C durante 1 a 6 horas.
- vii. tratamentos térmicos em etapas simples ou duplas para cristalizar os vidros precursores.

4. ROTA DE PREPARAÇÃO DE MATERIAIS CONDUTORES POR ÍON SÓDIO, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizada pelo** fato de que a homogeneização dos reagentes em pó definida na etapa (i) é realizada por meio de moinho de jarro rotatório com bolinhas de alumina, por 1 a 12 horas.

5. ROTA DE PREPARAÇÃO DE MATERIAIS CONDUTORES POR ÍON SÓDIO, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizada pelo** fato de que a etapa (vii) é realizada por tratamento em etapa simples compreendendo temperaturas entre 600 e 1100°C durante 20 minutos a 24 horas.

6. ROTA DE PREPARAÇÃO DE MATERIAIS CONDUTORES POR ÍON SÓDIO, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizada pelo** fato de que a etapa (vii) é realizada por tratamento em etapas duplas compreendendo uma primeira etapa empregando temperaturas entre 500 e 800°C e tempos entre 10 minutos a 4 horas, e uma segunda etapa empregando temperaturas entre 600 e 1100°C e tempos entre 10 minutos até 6 horas.

7. BATERIA DE ÍON SÓDIO contendo materiais condutores por íon sódio definidos na reivindicação 1, **caracterizada por** compreender ou utilizar materiais condutores por íon sódio de fórmula geral (1):



na qual:

A é selecionado a partir de Al e Cr, Fe, In;

M é selecionado a partir de Ge e Ti;

x satisfaz a condição $0 \leq x < 2$; e

y satisfaz a condição $0,01 \leq y \leq 3$.

8. BATERIA DE ÍON SÓDIO, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada por** compreender ou utilizar materiais condutores por íon sódio de fórmula geral (1) em que A é Al e M é Ge ou Ti.

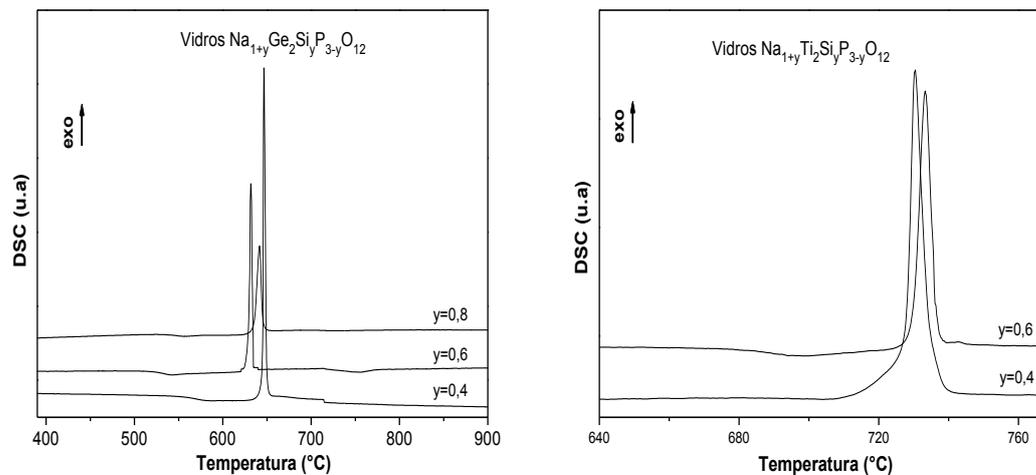
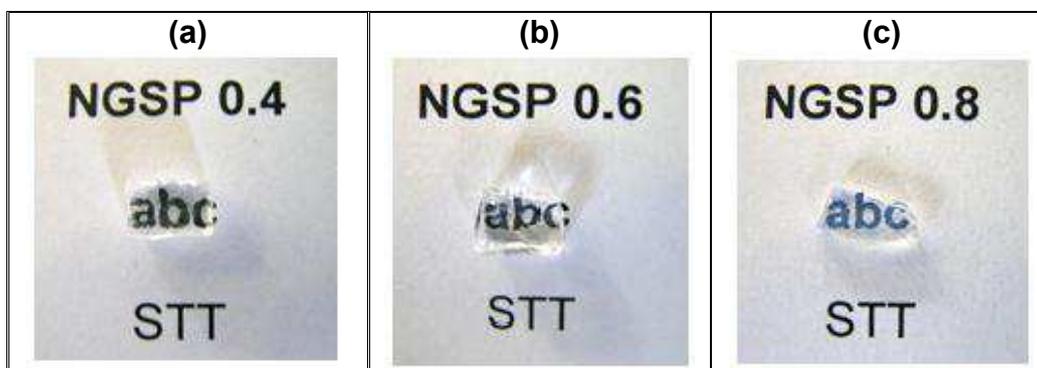
Figura 1**Figura 2**

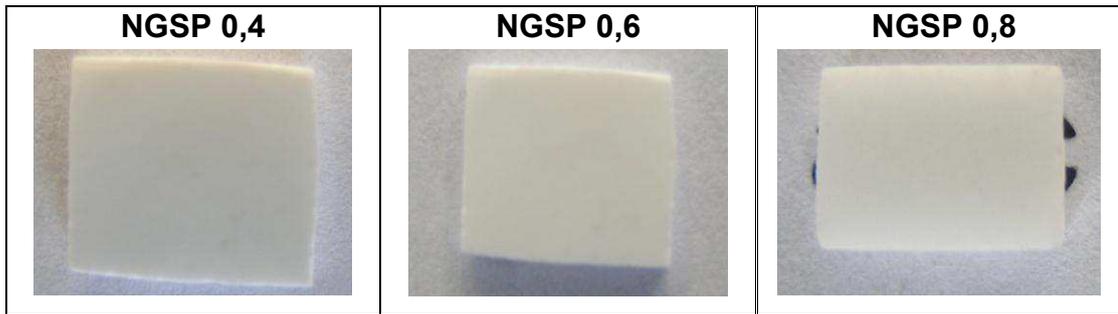
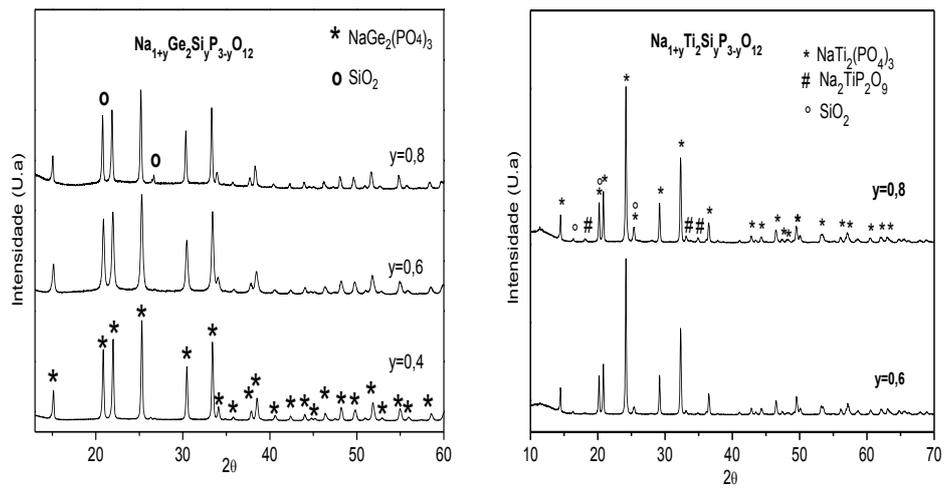
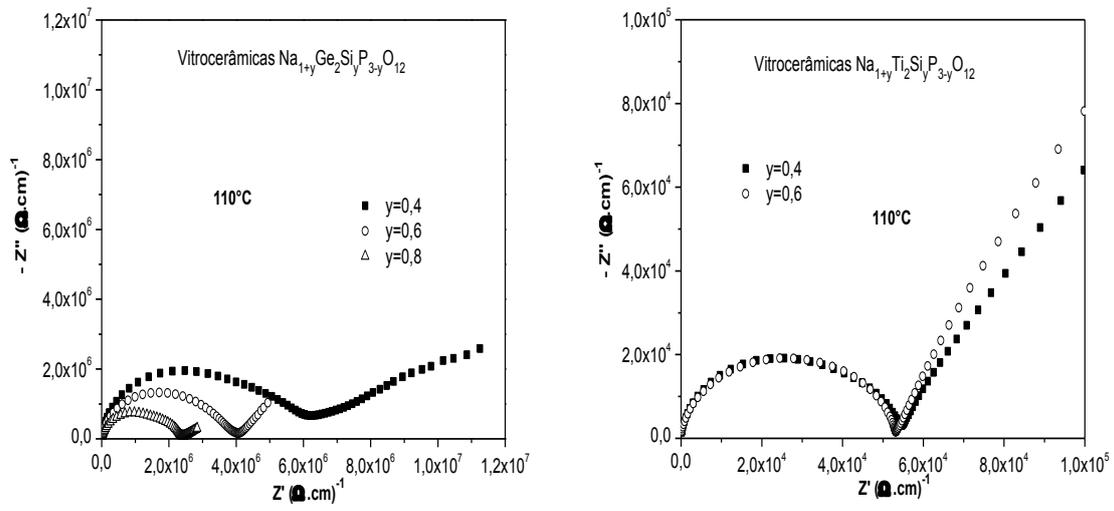
Figura 3**Figura 4**

Figura 5**Figura 6**