

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO SISTEMÁTICO DA CONDUTIVIDADE IÔNICA DE  
VITROCERÂMICAS NASICON: INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS  
ISOTÉRMICOS E NOVAS SUBSTITUIÇÕES IÔNICAS

Jairo Felipe Ortiz Mosquera

São Carlos, SP

2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO SISTEMÁTICO DA CONDUTIVIDADE IÔNICA DE**  
**VITROCERÂMICAS NASICON: INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS**  
**ISOTÉRMICOS E NOVAS SUBSTITUIÇÕES IÔNICAS**

Jairo Felipe Ortiz Mosquera

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à obtenção  
do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Ana Candida Martins Rodrigues

Agência Financiadora: CNPq – Processo 168682/2017-6

São Carlos-SP

2020



## DEDICATÓRIA

Dedico esta tese de doutorado às pessoas mais importantes da minha vida que sempre levo no meu coração: à minha esposa e companheira de vida *Adriana*, aos meus pais *Elizabeth* e *Jairo* e à minha irmãzinha *Catalina*.

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, São Carlos -Brasil (2015), Engenheiro Físico pela Universidade del Cauca, Popayán - Colômbia (2012).





---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Jairo Felipe Ortiz Mosquera, realizada em 24/09/2020.

**Comissão Julgadora:**

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues (UFSCar)

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi (UFSCar)

Prof. Dr. Murilo Camuri Crovace (UFSCar)

Profa. Dra. Sylvania Lanfredi (UNESP)

Profa. Dra. Viviane Oliveira Soares (JEM)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.





## AGRADECIMENTOS

À minha esposa Adriana, que além de ser minha companheira de vida, sempre me apoio e ajudou muito ao longo desse caminho como cientista.

À minha mãe Elizabeth, meu pai Jairo e à minha irmã Catalina que sempre estiveram me apoiando desde a distância.

À minha família da Colômbia: tia Flor, tio Miguel, tia Nely, minha sogra Nubia, primos: Gustavo, Marcela, Diana, Fernando, Alex, Santiago.

À Profa. Ana Candida Martins Rodrigues, pela oportunidade de trabalho, pelo seu tempo me orientando, e pelas longas discussões e contribuições nesta pesquisa de doutorado.

Aos amigos que compartilharam comigo durante muito tempo em São Carlos e no Brasil: Juan Pablo, Leidy, Daniel, Rodrigo, Amanda e Ricardo.

Ao pessoal do LaMaV que conheci ao longo de setes anos e que compartilho comigo seu conhecimento. Sem dúvida foi de muita ajuda para o meu crescimento profissional.

Ao professor Hellmut Eckert do instituto de física de São Carlos (USP) pelas medidas e pela análise de resultados de ressonância magnética nuclear.

Aos membros da banca professores Murilo, Anselmo, Viviane e Silvania pela sua participação, contribuições e tempo dedicado à leitura deste documento.

Ao PPG-CEM, pela oportunidade e boa disposição para qualquer serviço que eu precisei.

À CAPES/PROEX (bolsa de estudo de 01/10/2016 a 30/09/2017), ao CNPq processo n° 168682/2017-6 e à FAPESP via programa CEPID processo n° 2013-07793 pelo suporte financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

A síntese de novos eletrólitos sólidos e a otimização da sua condutividade iônica é de relevância científica porque desses componentes depende a densidade de corrente e a vida útil das baterias de sódio. Os materiais NASICON (Na super-ionic conductor) são bons candidatos a eletrólitos sólidos devido a sua estrutura cristalina com túneis que favorece a migração de íons. A síntese desses compostos pela rota vitrocerâmica permite sintetizar materiais com baixa porosidade e microestrutura controlada, fatores relevantes na otimização da condutividade iônica. Portanto, nesta tese de doutorado foram sintetizadas vitrocerâmicas NASICON das séries  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (NAGP),  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (NGSP) e  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  (NAScSP). Na série NAGP foi avaliado o efeito de tratamentos isotérmicos de cristalização na microestrutura e nas propriedades estruturais e elétricas das vitrocerâmicas. Observou-se uma extensiva perda de alumínio da fase NASICON com o aumento do tempo de tratamento que não afeta as propriedades elétricas do material. De fato, a condutividade iônica das vitrocerâmicas aumenta devido a uma maior área de contato entre os grãos promovida pela formação de fase vítrea e também pela formação de uma nova fase  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  possivelmente condutora. Na série NGSP investigou-se o efeito da substituição  $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ , na formabilidade de vidro, na microestrutura e nas propriedades estruturais e elétricas das vitrocerâmicas. Conformou-se um aumento da formabilidade de vidro conforme foi adicionado silício e um aprimoramento da condutividade iônica do grão e do contorno grão devido à expansão da célula unitária NASICON e também pelo aumento da concentração de íons  $\text{Na}^+$ . Na série NAScSP foi comprovado que a adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  favorece a formação de vidro e promove a diminuição do tamanho da célula unitária da estrutura NASICON nas vitrocerâmicas. Essas variações estruturais afetaram o transporte iônico no material sendo confirmada uma diminuição da condutividade total com o aumento de  $\text{Al}^{3+}$ .

**Palavras-chave:** Vitrocerâmicas; estrutura NASICON; *bottleneck*; íon sódio; condutividade iônica; espectroscopia de impedância;



## ABSTRACT

### A SISTEMATIC STUDY OF IONIC CONDUCTIVITY ON NASICON GLASS-CERAMICS: ISOTHERMAL TREATMENTS AND NOVEL IONIC SUBSTITUTIONS

The synthesis of solid electrolytes and the optimization of their ionic conductivity are topics of scientific interest since these components are essential for the current density and the half-life of the sodium batteries. The NASICON (Na super-ionic conductor) materials belong to the most promising candidates to solid electrolytes because their 3D structural framework favors the migration of ions. The glass-ceramic route allows the synthesis of NASICON compounds with the advantages of reducing porosity and controlling the microstructure, which are relevant factors in the optimization of ionic conductivity. Thus, in this doctoral thesis NASICON glass-ceramics of the  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (NAGP),  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (NGSP) and  $\text{Na}_{3.4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12}$  (NAScSP) series have been synthesized. Isothermal heat-treatments of crystallization were performed on NAGP precursor glasses to analyze their effect on structural and electrical properties of the crystallized samples. It was noted that the extensive dealumination of the NASICON phase with the increase of the treatment time does not affect the electrical properties of the material due to the formation of a conductive  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  phase and a greater contact area between the grains of the glass-ceramics. In the NGSP NASICON series, it was evaluated the effect of  $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$  substitution on structural and electrical properties of the glass-ceramics. It was confirmed the increment in the ionic conductivity due to the expansion of the unit cell of the NASICON structure and the increase of  $\text{Na}^+$  ions. In the NAScSP series, it was proven that the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  favors the glass-forming ability and affects the ionic transport in the material due to a decrease in the bottleneck of NASICON structure.

**Keywords:** Glass-ceramics; NASICON structure; bottleneck; sodium ion; ionic conductivity; impedance spectroscopy.



## PUBLICAÇÕES

### Revistas Internacionais

Ortiz-Mosquera, J.F.; Nieto-Muñoz, A.M.; Rodrigues, A.C.M. Precursor glass stability, microstructure and ionic conductivity of glass-ceramics from the  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  NASICON series. In: **Journal of Non-Crystalline Solids**, 513 (2019) 36-43. [doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.03.008](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.03.008).

Ortiz-Mosquera, J.F.; Nieto-Muñoz, A.M.; Rodrigues, A.C.M. Isothermal evolution of phase composition, structural parameters, and ionic conductivity in  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  glass-ceramics. In: **Journal of Non-Crystalline Solids**, 533 (2020) 119725. [doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119725](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119725).

Ortiz-Mosquera, J.F.; Nieto-Muñoz, A.M.; Rodrigues, A.C.M. New  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  NASICON Series with Improved Grain and Grain Boundary Conductivities. In: **ACS Applied Materials & Interfaces**, 12 (2020) 13914-13922. [doi.org/10.1021/acami.9b23065](https://doi.org/10.1021/acami.9b23065).

Ortiz-Mosquera, J.F.; Nieto-Muñoz, A.M.; Rodrigues, A.C.M. Influence of  $\text{Al}^{3+}$  on Glass-Forming Ability, Structural and Electrical Properties of the  $\text{Na}_{3.4}\text{Sc}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12}$  Superionic Conductor In: **Journal of Alloys and Compounds**, 850 (2020) 156670. [doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156670](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156670).

### Eventos Nacionais

Ortiz-Mosquera, J.F.; Nieto-Muñoz, A.M.; Rodrigues, A.C.M. Obtenção e condutividade elétrica de vitrocerâmicas do sistema NAGP. In: 22° **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Natal – RN. Novembro 2016 (Menção honrosa de trabalho oral).

## Eventos Internacionais

Ortiz-Mosquera, J.F.; Nieto-Muñoz, A.M.; Rodrigues, A.C.M. Development of sodium Superionic conductor by glass-ceramic route. In: **XXVII International Materials Research Congress**. Cancun - Mexico, Agosto 2018.

Ortiz-Mosquera, J.F.; Nieto-Muñoz, A.M.; Rodrigues. Isothermal evolution of structural parameters and electrical conductivity of NASICON glass-ceramics. In: **22<sup>nd</sup> International Conference on Solid State Ionics**. PyeongChang – Coreia do Sul, Junho 2019.

Ortiz-Mosquera, J.F.; Nieto-Muñoz, A.M.; Rodrigues, A.C.M. Crystallization, lattice parameters evolution, and ionic conductivity of glass-ceramics with NASICON structure. In: **XXVIII International Materials Research Congress**. Cancun - Mexico, Agosto 2019.

Ortiz-Mosquera, J.F.; Nieto-Muñoz, A.M.; Rodrigues, A.C.M. The role of crystallization processes on lattice parameters and ionic conductivity of NASICON type- $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ . In: **Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, Lavras (MG)-Brasil, Outubro 2019.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	7
2.1 Conceitos Básicos .....	7
2.1.1 Condutividade Elétrica .....	7
2.1.2 Baterias de Íon Sódio .....	8
2.1.3 Baterias de Íon Sódio no estado sólido .....	8
2.1.4 Eletrólitos Sólidos.....	9
2.1.5 Estrutura cristalina tipo NASICON (Na super-ionic conductor) .....	11
2.1.6 Vitrocerâmicas .....	13
2.1.7 Sistema NASICON NaGe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NGP) .....	14
2.1.8 Materiais NASICON com silício.....	14
2.1.9 Séries NASICON investigadas no presente trabalho.....	16
2.1.10 Óxido de Silício, Óxido de Fósforo, Óxido de Germânio, Óxido de Alumínio, Óxido de Sódio e Óxido de Escândio na formação de vidro. ....	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
3.1 Fusão dos vidros precursores.....	24
3.2 Análise térmica dos vidros precursores (DSC).....	26
3.3 Tratamentos térmicos de cristalização dos vidros.....	27
3.4 Difração de raios X (DRX).....	27
3.4.1 Refinamento Rietveld .....	28
3.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	29
3.6 Análise Microestrutural (MEV).....	29

3.7	Caracterização Elétrica (EIC) .....	29
3.7.1	Brick Layer Model (BLM) .....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
4.1	Evolução isotérmica da série $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ( $x = 0,8$ e $1,0$ ) .....	39
4.1.1	Análise térmica dos vidros .....	40
4.1.2	Difração de raios X .....	43
4.1.3	Espectroscopia de RMN .....	52
4.1.4	Microestrutura das vitrocerâmicas .....	53
4.1.5	Espectroscopia de impedância .....	55
4.1.6	Resumo do estudo sobre a evolução isotérmica da série $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_2$ ( $x = 0,8$ e $1,0$ ) .....	62
4.2	Substituição aliovalente $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ na série $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ( $0,0 \leq x \leq 0,8$ ) .....	64
4.2.1	Análise térmica dos vidros .....	64
4.2.2	Difração de raios X .....	70
4.2.3	Evolução microestrutural .....	76
4.2.4	Análise da condutividade iônica .....	80
4.2.5	Resumo do estudo da substituição aliovalente $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ na série $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ .....	91
4.3	Substituição isovalente $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$ na série $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ ( $0,0 \leq x \leq 1,7$ ) .....	93
4.3.1	Análise DSC dos vidros .....	93
4.3.2	Difração de raios X .....	95
4.3.3	Análise microestrutural .....	100
4.3.4	Condutividade iônica .....	102
4.3.5	Resumo do estudo da substituição isovalente $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$ na série $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ ( $0,0 \leq x \leq 1,7$ ) .....	109
5	CONCLUSÕES .....	111
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	113
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	115

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3.1-</b> Reagentes empregados nas fusões dos vidros NAGP, NGSP e NAScSP. ....	25
<b>Tabela 3.2-</b> Valores de capacitância medidos por espectroscopia de impedância e sua possível interpretação [82]. ....	33
<b>Tabela 4.1-</b> Composição nominal dos vidros precursores $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ . ....	39
<b>Tabela 4.2-</b> Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_x$ ), de fusão ( $T_m$ ), Temperatura solidus ( $T_s$ ) e parâmetros de estabilidade térmica: Hrubý ( $K_{gl}$ ), temperatura de transição vítrea reduzida ( $T_{gr}$ ) e $T_x - T_g$ dos vidros $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ . ....	42
<b>Tabela 4.3-</b> Porcentagem em peso das fases cristalinas (NASICON, $\text{AlPO}_4$ , $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ e $\text{GeO}_2$ ), fator de ocupação do íon $\text{Al}^{3+}$ nas posições octaédricas do íon $\text{Ge}^{4+}$ e fator de concordância $R_{wp}$ derivado da análise de Rietveld em vitrocerâmicas $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ . ....	47
<b>Tabela 4.4-</b> Parâmetros de rede ( $a = b, c$ ) e volume da célula unitária da estrutura NASICON (determinados a partir de refinamento Rietveld) das vitrocerâmicas $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ e $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ . Os números entre parênteses indicam o erro dado pelo refinamento. ....	49
<b>Tabela 4.5-</b> Condutividades elétricas ( $\sigma_{300^\circ\text{C}}$ ), energias de ativação ( $E_a$ ), e valores do logaritmo do fator pré-exponencial ( $\log \sigma_0$ ) das vitrocerâmicas $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ( $x = 0,8$ e $x = 1,0$ ). Os números entre parênteses denotam as incertezas da regressão linear dos dados. Os valores de condutividade ( $\sigma_{300^\circ\text{C}}$ ) têm um erro menor que 1 %. ....	57
<b>Tabela 4.6-</b> Composição nominal, temperaturas características ( $T_g, T_x, T_m$ ), parâmetro de Hrubý ( $K_{gl}$ ), temperatura de transição vítrea reduzida ( $T_{gr}$ ) e $T_x - T_g$ dos vidros precursores $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ (NGSP). ....	67
<b>Tabela 4.7-</b> Porcentagem em peso das fases cristalinas (NASICON, $\text{SiO}_2$ e $\text{GeO}_2$ ), densidades teóricas das amostras cristalizadas ( $\rho_t$ ), densidades experimentais dos vidros ( $\rho_{\text{vidro}}$ ) e das vitrocerâmicas ( $\rho_{\text{vc}}$ ), densidade relativa das vitrocerâmicas ( $\rho_r$ ) e fator de concordância $R_{wp}$ derivado do refinamento	

Rietveld em vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . Os números entre parênteses indicam o erro dado pelo refinamento e para  $\rho_{\text{vidro}}$  e  $\rho_{\text{vc}}$  indicam o desvio padrão de 5 medidas. .... 73

**Tabela 4.8-** Parâmetros de rede ( $a = b, c$ ) e volume da célula unitária da estrutura NASICON (determinados a partir de refinamento Rietveld) das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . Os números entre parênteses indicam o erro dado pelo refinamento. .... 75

**Tabela 4.9-** Dados obtidos a partir do fitting dos espectros de impedância das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  com  $x = 0,0$  (230 °C) e  $x \geq 0,2$  (150 °C). .... 82

**Tabela 4.10-** Capacitâncias associados ao grão ( $C_g$ ) e ao contorno de grão ( $C_{cg}$ ) e espessuras do contorno de grão ( $d$ ) das vitrocerâmicas NGSP. .... 83

**Tabela 4.11-** Condutividade iônica em 300 °C do grão ( $\sigma_g$ ), condutividade macroscópica ( $\sigma_{\text{ma-cg}}$ ) e específica do contorno de grão ( $\sigma_{\text{es-cg}}$ ), energias de ativação do grão ( $E_{a-g}$ ) e do contorno de grão ( $E_{a-cg}$ ) e logaritmo do termo pré-exponencial da equação de Arrhenius associado ao grão ( $\log \sigma_{0-g}$ ) e ao contorno de grão ( $\log \sigma_{0-cg}$ ) das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . Os números entre parênteses representam as incertezas matemáticas. .... 86

**Tabela 4.12-** Condutividade iônica em 300 °C dos vidros precursores ( $\sigma_{300^\circ\text{C}}$ ), condutividade elétrica total das vitrocerâmicas ( $\sigma_{\text{Total-300}^\circ\text{C}}$ ), energias de ativação para a condução dos vidros ( $E_{a-v}$ ) e energia de ativação da condutividade iônica total ( $E_a$ ) das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . Logaritmo do termo pré-exponencial da equação de Arrhenius associado à condutividade dos vidros ( $\log \sigma_{0-v}$ ) e das vitrocerâmicas ( $\log \sigma_{0-T}$ ). Os números entre parênteses representam as incertezas matemáticas. .... 87

**Tabela 4.13-** Composição nominal (% molar), temperaturas características ( $T_g$  e  $T_x$ ) e parâmetro de estabilidade térmica  $T_x - T_g$  dos vidros precursores  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ . .... 95

**Tabela 4.14-** Parâmetros de rede ( $a = b, c$ ), volume da célula unitária ( $V$ ) da estrutura romboédrica NASICON, fator de concordância  $R_{\text{wp}}$  derivado do refinamento Rietveld, massa molar ( $M$ ) e densidade bulk do cristal ( $\rho_{\text{bc}}$ ) das

vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ . Os números entre parênteses correspondem ao erro da última casa dado pelo software TOPAS..... 99

**Tabela 4.15-** Energia de ativação para a condutividade total ( $E_a$ ), logaritmos do fator pré-exponencial ( $\log \sigma_0$ ) determinados a partir da regressão linear dos gráficos de Arrhenius (Figura 4.31) e condutividades totais em 25 °C ( $\sigma_{\text{Total-25}^\circ\text{C}}$ ) e 200 °C ( $\sigma_{\text{Total-200}^\circ\text{C}}$ ) das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $x = 1,0; 1,2$  e  $1,5$ ). Os números entre parênteses indicam o erro matemático da última casa.

..... 106

**Tabela 4.16-** Distâncias de salto ( $\lambda$ ), frequências de salto ( $\nu_0$ ), concentração de portadores de carga ( $n$ ) e logaritmos do termo pré-exponencial ( $\log \sigma_{0-es}$ ) estimados a partir da Equação 2.3..... 106



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1-</b> (a) Célula unitária da estrutura tipo NASICON do sistema $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (b) Coordenação octaédrica dos sítios intersticiais Na1 e Na2 (c) Representação do “bottleneck” [38]. .....	12
<b>Figura 3.1-</b> Fluxograma do procedimento experimental mostrando as etapas de síntese e caracterização tanto dos vidros precursores, quanto das vitrocerâmicas das séries NAGP, NGSP e NAScSP. ....	23
<b>Figura 3.2-</b> Etapas térmicas de calcinação e fusão para obter os vidros das séries NAGP e NGSP. ....	25
<b>Figura 3.3-</b> Representação de um diagrama de Nyquist ou plano complexo de impedância indicando o sentido em que a frequência aumenta, a frequência de relaxação do material ( $\tau_r$ ) e a resistência elétrica do material (R). Os pontos pretos seriam os dados experimentais, obtidos em frequências diferentes, e a linha contínua de cor verde representa o ajuste dos dados experimentais a partir do circuito R // CPE (CPE = constant phase element), ver texto). ....	31
<b>Figura 3.4-</b> Arranjo microestrutural em 3D de um material policristalino contendo grãos cúbicos de tamanho D, separados por contornos de grão de espessura d, de acordo com o BLM. ....	34
<b>Figura 3.5-</b> Circuito equivalente do BLM (quando $\sigma_g \gg \sigma_{cg}$ ) consistindo das resistências do grão ( $R_g$ ) e do contorno de grão ( $R_{gb}$ ), cada uma delas em paralelo com as capacitâncias $C_g$ e $C_{gb}$ . ....	35
<b>Figura 3.6-</b> Circuito equivalente do BLM (quando $\sigma_g \ll \sigma_{cg}$ ) consistindo de dois circuitos RC ( $R_g C_g$    $R_{cg} C_{cg}$ ) conectados em paralelo. ....	37
<b>Figura 4.1-</b> Imagens dos vidros precursores $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ com $x = 0,8$ e $1,0$ . ....	40
<b>Figura 4.2-</b> Termogramas DSC dos vidros NAGP indicando a Temperatura solidus ( $T_s$ ) e as temperaturas características $T_g$ , $T_x$ , e $T_m$ . A taxa de aquecimento foi de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . ....	41
<b>Figura 4.3-</b> Curvas DSC de amostras em bulk (monolito) e pó do vidro NAGP com $x = 0,8$ . ....	43

- Figura 4.4-** Difratoogramas de raios X dos vidros precursores  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,8$  e  $1,0$ ). ..... 44
- Figura 4.5-** Difratoogramas de raios X de vitrocerâmicas (a)  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e (b)  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  obtidas a partir de tratamentos térmicos de cristalização dos vidros precursores em  $T_x$  (646 °C) durante 0,5 h, 3 h, 6 h, 24 h e em 800 °C durante 3 h. .... 46
- Figura 4.6-** Porcentagens das fases cristalinas (quantificadas a partir de refinamento Rietveld) em função do tempo de tratamento térmico em  $T_x$  (646 °C) e em 800 °C para vitrocerâmicas (a)  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e (b)  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ . Os símbolos vazados em (a) e em (b) representam os valores das amostras cristalizadas em 800 °C (3 h). As linhas são guias para os olhos. .... 48
- Figura 4.7-** Variação dos parâmetros de rede ( $a = b$ ,  $c$ ) e do volume da célula unitária da estrutura NASICON em função do tempo de tratamento térmico em  $T_x$  (646 °C) e em 800 °C para vitrocerâmicas (a)  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e (b)  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ . Os símbolos vazados em (a) e em (b) representam os valores da amostra cristalizada em 800 °C (3 h). As linhas são guias para os olhos. ... 50
- Figura 4.8-** Espectros RMN de vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  cristalizadas em  $T_x$  (0,5 h, 3 h, 6 h, 24 h) e em 800 °C (3 h). . 52
- Figura 4.9-** Micrografias das superfícies fraturadas de vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  cristalizadas em  $T_x$  (646 °C) durante (a) 3 h (b) 6 h (c) 24 h e em (d) 800 °C por 3 h, e de vitrocerâmicas  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  cristalizadas em  $T_x$  (646 °C) durante (e) 3 h (f) 6 h (g) 24 h e em (h) 800 °C por 3 h. As setas de cor azul sinalizam regiões com fase vítrea..... 54
- Figura 4.10-** Diagrama de Nyquist em 100 °C de vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,8$  e  $x = 1,0$ ) obtidas por tratamento térmico dos vidros precursores em  $T_x$  (646 °C) por 24 h..... 55
- Figura 4.11-** Dependência da condutividade iônica com o inverso da temperatura das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  com (a)  $x = 0,8$  e (b)  $x = 1,0$ , cristalizadas em  $T_x$  (0,5 h, 3 h, 6 h, 24 h) e em 800 °C (3 h). As linhas representam a regressão linear dos dados experimentais. As incertezas experimentais são menores que o tamanho dos símbolos em cada ponto..... 57



- Figura 4.12-** Condutividade iônica em 300 °C, ( $\sigma_{300^\circ\text{C}}$ ), energias de ativação para a condução ( $E_a$ ) e volume da célula unitária da estrutura NASICON em função do tempo de tratamento térmico de cristalização em  $T_x$  (646 °C) e em 800 °C (3 h) das vitrocerâmicas (a)  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e (b)  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ . As linhas são guias para os olhos. Os símbolos vazados referem-se à amostra tratada em 800°C, por 3 h. .... 59
- Figura 4.13-** Fotografias de amostras vítreas da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  com  $x = 0,4; 0,6$  e  $0,8$ . .... 64
- Figura 4.14-** Termogramas DCS dos vidros  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  mostrando: (a) Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), (b) Temperatura de cristalização e (c) Temperatura de fusão da fase cristalizada. .... 66
- Figura 4.15-** Temperaturas características ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_m$ ) em função do conteúdo de  $\text{Si}^{4+}$  ( $x$ ) dos vidros precursores  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (NGSP). As linhas pontilhadas servem como guia para os olhos. .... 68
- Figura 4.16** (a) Parâmetro de Hrubý ( $K_{gl}$ ), (b) temperatura de transição vítrea reduzida ( $T_{gr}$ ) e (c) parâmetro  $T_x - T_g$  em função de ( $x$ ) dos vidros NGSP. As linhas nas curvas são guias para os olhos. .... 69
- Figura 4.17-** Termogramas DSC de amostras em bulk e em pó dos vidros  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  com  $x = 0,0$  e  $x = 0,4$  (taxa de aquecimento: 10 K/min). .... 70
- Figura 4.18-** Difractogramas de raios X dos vidros precursores  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . .... 71
- Figura 4.19-** Difractogramas de raios X do vidro precursor com  $x = 0,4$  e das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . As linhas pretas abaixo do difratograma da amostra  $x = 0,0$ , ilustram os picos da fase NASICON  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  com grupo espacial R3 e ISCD 164019. Imagem de uma amostra vítrea e de uma vitrocerâmica com  $x = 0,4$ . .... 72
- Figura 4.20-** Porcentagens das fases cristalinas NASICON,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{GeO}_2$  (quantificadas por refinamento Rietveld) em função do conteúdo de silício ( $x$ ) das ..... 74
- Figura 4.21-** Variação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária da estrutura NASICON em função do conteúdo de silício ( $x$ ) das vitrocerâmicas

$\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . As linhas pontilhadas são guias para os olhos. Os valores das incertezas são menores que o tamanho dos símbolos. .... 75

**Figura 4.22-** Micrografias das superfícies fraturadas de vidros precursores  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  com  $x = 0,6$  e  $1,0$ . .... 77

**Figura 4.23-** Micrografias das superfícies fraturadas das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  e mapeamento EDS das amostras com  $x = 0,6$  e  $x = 0,8$ . Os círculos roxos na micrografia de  $x = 0,8$  representam as partículas ricas em silício enquanto os quadrados de cor laranja correspondem aos sub-grãos nas micrografias das amostras  $x = 0,6$  e  $0,8$ . .... 80

**Figura 4.24-** Evolução do tamanho de grão com a adição de silício e sódio nas vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . A linha pontilhada no gráfico é um guia para os olhos e as incertezas são menores que o tamanho do símbolo. .... 80

**Figura 4.25-** Plano complexo de impedância em  $230\text{ }^\circ\text{C}$  das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $x = 0,0; 0,2$  e  $0,8$ ) e circuito equivalente usado para o ajuste dos dados de impedância. O inset do gráfico é uma ampliação da região de altas frequências representada pelo quadrado vermelho. .... 81

**Figura 4.26-** Gráficos de Arrhenius (a) da condutividade do grão, (b) da condutividade macroscópica e específica do contorno de grão, (c) da condutividade elétrica total das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  e do vidro precursor de composição  $x = 0,2$ . As linhas contínuas representam a regressão linear dos dados experimentais. As incertezas são menores que o tamanho dos símbolos. .... 85

**Figura 4.27-** (a) Condutividade do grão e condutividade específica do contorno de grão, (b) energias de ativação do grão e do contorno de grão, (c) Condutividade iônica total em  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e energia de ativação da condutividade total em função do conteúdo de silício em vitrocerâmicas da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . As linhas pontilhadas servem como guia para os olhos e as incertezas são menores que o tamanho do símbolo. .... 88

**Figura 4.28-** Termogramas DSC dos vidros precursores da série  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $1,0 \leq x \leq 2,0$ ) e da amostra devitrificada ( $x = 0,0$ ) obtidos com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de ar. As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de cristalização ( $T_x$ ) são indicadas na figura. .... 94

- Figura 4.29-** (a) Difractogramas de raios X dos vidros precursores  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $0,0 \leq x \leq 1,7$ ) e das (b) vitrocerâmicas ( $1,0 \leq x \leq 1,7$ ) obtidas com tratamento térmico em  $T_x$  durante 3 h e também por 6 h na composição com  $x = 1,7$ . ..... 98
- Figura 4.30-** Refinamento Rietveld do difratograma de raios X da vitrocerâmica  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  com  $x = 1,0$ . As posições dos picos de Bragg da fase NASICON  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  estão indicadas pelas linhas verticais.  $Y_{\text{obs}}$ : Intensidade experimental,  $Y_{\text{cal}}$ : Intensidade calculada. .... 99
- Figura 4.31-** Micrografias das superfícies fraturadas de vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $1,0 \leq x \leq 1,7$ ) obtidas depois da cristalização dos vidros precursores com tratamentos térmicos em  $T_x$  por 3 h e também em  $T_x$  por 6 h na amostra com  $x = 1,7$ . .... 101
- Figura 4.32-** Planos complexos de impedância em 150 °C da amostra devitirificada ( $x = 0,0$ ) e das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  com  $x = 1,0$  e 1,5 obtidas a partir de tratamento térmico dos vidros precursores em  $T_x$  por 3 h. Foto da vitrocerâmica de composição  $x = 1,5$  com recobrimento de ouro. 103
- Figura 4.33-** Gráficos de Arrhenius da amostra devitirificada ( $x = 0,0$ ) e das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $1,0 \leq x \leq 1,7$ ) obtidas a partir de tratamento térmico dos vidros precursores em  $T_x$  por 3 h e também por 6 h na composição  $x = 1,7$ . As linhas contínuas representam o ajuste linear dos dados experimentais os quais tiveram um coeficiente de correlação maior que 0,999. .... 104
- Figura 4.34-** Condutividade total em 25 °C ( $\sigma_{\text{Total-25}^\circ\text{C}}$ ), energia de ativação para a condutividade total ( $E_a$ ) e volume da célula unitária ( $V$ ) da estrutura NASICON em função da quantidade de  $\text{Al}^{3+}$  ( $x$ ) da amostra devitirificada ( $x = 0,0$ ) e das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $x = 1,0; 1,2$  e 1,5). As linhas pontilhadas são guias para os olhos. Os dados para  $x = 0,0$  foram tomados da referência [17]. Na maioria dos casos a barra do erro é menor que o tamanho dos símbolos. .... 108



## 1 INTRODUÇÃO

O atendimento da crescente demanda energética para dispositivos eletrônicos móveis e estacionários é um dos principais desafios para garantir a sustentabilidade da sociedade atual. Nesse sentido, as baterias de íon lítio são uma alternativa eficaz e bem aceita no mercado de armazenamento de energia. Embora a tecnologia dessas baterias tenha melhorado nos últimos anos, o aumento do custo do lítio, devido à sua alta demanda combinada com a restrição da extração desse elemento em reservas naturais protegidas, gera uma necessidade de procurar novas alternativas em baterias que trabalhem com íons diferentes do lítio, sobretudo em aplicações de armazenamento de energia estacionário, em que baterias de tamanhos reduzidos não são imperativas. Portanto, as baterias de sódio representam uma alternativa atraente na procura de novas fontes de energia, já que o sódio é um elemento de grande abundância na natureza e de fácil extração [1–4]. Mais precisamente, o sódio é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e seu custo é muito mais baixo que o custo do lítio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  U\$135-165/ton vs  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  U\$5000/ton, no ano de 2010 nos Estados Unidos) [3].

Baterias de estado sólido, baseadas no elemento sódio, que trabalham com eletrólitos sólidos em vez de líquidos, são de particular interesse desde o ponto de vista de segurança, e otimização da densidade de energia [5–7]. De fato, na atualidade grandes esforços estão sendo focados no desenvolvimento de novos eletrólitos sólidos que permitam diminuir as temperaturas de operação das baterias e aumentar a densidade de corrente e o tempo de vida útil [4]. Portanto, para melhorar a densidade de corrente das baterias os eletrólitos sólidos devem exibir uma elevada condutividade iônica e no caso de eletrólitos sólidos inorgânicos cristalinos, é importante que possuam estruturas especiais com espaços intersticiais interconectados (canais ou túneis) pelos quais os íons possam mover-se, preferivelmente devem ser canais tridimensionais [8]. Entre o grupo de eletrólitos sólidos inorgânicos aqueles que apresentam estrutura cristalina NASICON (Na super-ionic conductor) com canais tridimensionais (3D) exibem altas condutividades iônicas [9,10]. Uma particularidade dos materiais NASICON é que podem ser sintetizados numa ampla faixa composicional já que

sua estrutura aceita diferentes substituições iônicas [11–13], em uma ampla gama de soluções sólidas. Dessa maneira a partir de substituições aliovalentes pode ser aumentada a concentração de portadores de carga favorecendo aumentos da condutividade iônica [14–16]. Vale a pena mencionar que as séries NASICON condutoras por íon sódio que se destacam por exibir uma alta condutividade iônica são aquelas em que o íon fósforo foi substituído pelo íon silício. Entre elas se encontra a primeira série a ser sintetizada e caracterizada eletricamente  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  [14] (condutividade iônica =  $2.0 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  em  $300^\circ \text{ C}$ ) e também as séries análogas contendo  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Na}_{1+x}\text{Hf}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  [9] ( $1,7 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  em  $250^\circ$ ) e  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_3\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  [17] ( $6,9 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  em  $25^\circ \text{ C}$ ).

O método de síntese mais utilizado para obter materiais NASICON condutores por íons sódio e lítio é a reação por estado sólido e sinterização [14,17–22]. No entanto, nos últimos anos o número de compostos NASICON sintetizados pela rota vitrocerâmica que consiste na cristalização controlada de um vidro precursor, tem aumentado devido às vantagens que tem essa rota em comparação com os métodos convencionais [10,15,23–27]. Temperaturas de cristalização moderadas, diminuição da porosidade e fabricação de amostras em formatos desejados são algumas vantagens da rota vitrocerâmica [28,29]. Além disso, o controle microestrutural a partir de diferentes tratamentos térmicos de cristalização permite otimizar as propriedades elétricas dos materiais [30–32].

Um sistema muito interessante para sintetizar vitrocerâmicas NASICON é o sistema  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (NGP), já que seu vidro precursor ( $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ) contém dois óxidos formadores de rede vítrea na sua composição ( $\text{GeO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Recentemente, tem sido reportada a substituição do íon  $\text{Ge}^{4+}$  pelo íon  $\text{Al}^{3+}$  formando a série  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (NAGP) [29,33,34]. Essa substituição aumentou em duas ordens de magnitude a condutividade total das vitrocerâmicas (de  $10^{-6}$  a  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ , em  $300^\circ \text{ C}$ ) [29,34]. Adicionalmente, outras substituições aliovalentes do íon  $\text{Ge}^{4+}$  por íons  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ , e a substituição isovalente do germânio por estanho, também foram reportadas recentemente, dando lugar a vitrocerâmicas NASICON das séries  $\text{Na}_{1+x}\text{Y}_y\text{Ga}_{x-y}\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  [35] e  $\text{Na}_{1+x}\text{Sn}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  [36].

Conforme mencionado anteriormente, levando em conta a importância que tem a rota vitrocerâmica no controle microestrutural e na obtenção de materiais NASICON com baixa porosidade, os quais são fatores relevantes no desempenho do eletrólito sólido, optou-se por investigar o sistema  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (NGP) devido a seu potencial para obtenção de vitrocerâmicas. Nesse sistema, foi adicionado alumínio na posição do germânio dando lugar à série  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (NAGP). Investigou-se pela primeira vez o efeito de tratamentos térmicos de cristalização prolongados em suas composições mais condutoras, i.e.,  $x = 0.8$  e  $1.0$  [29,34]. Cabe ressaltar, que o efeito desse tipo de tratamentos na composição e nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas de vitrocerâmicas NASICON é muito escasso na literatura. Portanto, com essa investigação é possível correlacionar as variações estruturais e microestruturais para explicar a evolução da condutividade das amostras cristalizadas. Observou-se, como resultado importante e inédito, que as vitrocerâmicas NAGP sofrem uma mudança de composição importante em tempos prolongados, ou elevadas temperaturas, pois a célula unitária da estrutura NASICON perde alumínio.

Por outro lado, embora diferentes substituições do íon  $\text{Ge}^{4+}$  tenham sido realizadas no sistema  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  [32–34], e apesar das melhores condutividades em séries NASICON terem sido atingidas quando o íon fósforo é substituído pelo silício [9,14,17,37], vale a pena destacar que até o momento não foram encontrados trabalhos relacionados com a substituição aliovente  $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$  no sistema  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (NGP), i.e., ainda não foi investigada a série  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (NGSP). Portanto, na segunda parte dessa tese de doutorado, foram sintetizadas vitrocerâmicas da série NGSP para investigar o efeito do íon silício na formabilidade de vidro, na estrutura cristalina, na microestrutura e na condutividade iônica dessa nova série de vitrocerâmicas.

Na parte final dessa tese de doutorado, é discutido o efeito da adição de diferentes porcentagens de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em um dos melhores compostos NASICON condutores por íons sódio reportado até o momento:  $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $x = 0,4$ ;  $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  [17]). As adições de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na mistura inicial foram realizadas inicialmente para permitir a vitrificação da composição precursora original, e subsequente obtenção de vitrocerâmicas. Dessa maneira foi sintetizada pela

primeira vez a série NASICON  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ . Deve ser mencionado que na maioria de séries NASICON reportadas na literatura, foram realizadas diferentes substituições aliovalentes para aumentar a concentração de portadores de carga e melhorar a condutividade do material [9,10,14,15,17,38–40]. No entanto, a substituição isovalente  $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^3$  no composto  $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ , permite fixar a concentração de portadores de carga e assim é possível realizar uma análise original sobre a evolução da condutividade iônica baseada somente em variações estruturais do material.

Levando em conta os três estudos propostos nesta tese de doutorado o objetivo foi otimizar a condutividade de vitrocerâmicas NASICON através da avaliação do efeito de tratamentos isotérmicos de cristalização e do desenvolvimento de novas composições.

Este documento de tese está dividido em 7 capítulos. Na **seção 1**, são apresentados e detalhados os aspectos relevantes que levaram à motivação e justificava desse projeto de doutorado.

Na **seção 2**, são apresentados e discutidos os conceitos fundamentais sobre condutividade elétrica e iônica, baterias de sódio, eletrólitos sólidos, rota vitrocerâmica, estrutura NASICON e óxidos formadores de vidro. Também é apresentada a revisão bibliográfica relativa às três séries NASICON (NAGP, NGSP, NAScSP) investigadas.

Na **seção 3**, são sumarizados e descritos os diferentes materiais e métodos experimentais que permitiram realizar a síntese e a posterior caracterização dos materiais vítreos e vitrocerâmicos.

Na **seção 4**, são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações térmica por calorimetria diferencial de varredura, estrutural por difração de raios X, microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e elétrica por espectroscopia de impedância complexa dos materiais das séries investigadas.

Na **seção 5**, são apresentadas as conclusões e descobertas decorrentes do trabalho científico.



Finalmente, na **seção 6**, são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros e na **seção 7**, são listadas as diferentes referências bibliográficas citadas neste trabalho.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Conceitos Básicos

#### 2.1.1 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é a capacidade que tem um corpo para permitir a passagem de corrente quando se encontra submetido a um campo elétrico, sendo a corrente elétrica a migração de cargas dentro do material. Essas cargas podem ser íons ou elétrons. Os materiais que conduzem corrente devido ao deslocamento de elétrons são conhecidos como condutores eletrônicos, aqueles em que a corrente é devida à migração de íons são chamados de condutores iônicos e os materiais que exibem condução devida à migração tanto de íons quanto de elétrons, são chamados de condutores mistos.

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) de um material está definida conforme [Equação 2.1](#):

$$\sigma = nze\mu \quad (2.1)$$

onde  $n$  é a densidade de portadores de carga por unidade de volume ( $\text{m}^{-3}$ ),  $ze$  a carga dos portadores ( $e = 1,6202189 \times 10^{-19} \text{ C}$ ), e quando for o caso, a valência do íon ( $z$ ), e  $\mu$  é a mobilidade dos portadores de carga ( $\text{m}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [8].

##### 2.1.1.1 Condutividade Iônica

A condutividade iônica é um mecanismo termicamente ativado que ocorre em condutores mistos, em materiais cerâmicos, vitrocerâmicos e em vidros abaixo da sua temperatura de transição vítrea. É expressa conforme [Equação 2.2](#):

$$\sigma = \sigma_o \exp (-E_a / kT) \quad (2.2)$$

sendo  $E_a$  a energia de ativação de condução,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta, e  $\sigma_0$  o fator pré-exponencial que é definido por:

$$\sigma_0 \approx n(Ze)^2 \lambda^2 \nu_0 / kT \quad (2.3)$$

onde  $n$  é a concentração de portadores de carga,  $Ze$  a carga do íon,  $\nu_0$  a frequência de salto e  $\lambda$  a distância de salto [15,41].

### 2.1.2 Baterias de Íon Sódio

Uma bateria é um dispositivo eletroquímico que transforma energia química em energia elétrica e é constituída por eletrodos (ânodo e o cátodo), um eletrólito, separadores e uma cobertura externa ou caixa [42]. As principais diferenças entre as baterias encontram-se nos materiais empregados como eletrodos e eletrólitos.

As baterias de sódio, têm ganhado muito interesse no mercado de armazenamento de energia devido ao baixo custo do sódio, em consequência da sua grande abundância na crosta terrestre [3–5,7,43]. Entre as mais conhecidas estão as de sódio-enxofre e as baterias ZEBRA as quais apresentam uma eficiência energética entre 80 até 90 % e trabalham em temperaturas ao redor de 300 °C [4]. No entanto, cabe ressaltar que nos últimos anos já começaram a se desenvolver outro tipo de baterias de sódio a partir de materiais NASICON, a quais podem operar em temperaturas menores (200 °C) e com uma eficiência maior (> 90 %) [44].

### 2.1.3 Baterias de Íon Sódio no estado sólido

Embora as baterias em estado líquido possuam um bom desempenho eletroquímico, esses dispositivos apresentam muitos problemas de segurança devido a explosões internas que podem acontecer como consequência de reações entre eletrodos e eletrólitos [1,6,7]. De fato, nas baterias de sódio as reações podem ser mais severas do que nas baterias de lítio, já que o íon  $\text{Na}^+$

pode reagir com maior facilidade na presença de umidade e oxigênio [1,7]. Portanto, as baterias de sódio em estado sólido são uma ótima alternativa em dispositivos de armazenamento de energia devido a sua maior segurança, densidade de energia, estabilidade eletroquímica e excelentes propriedades mecânicas [1,7,45,46].

#### 2.1.4 Eletrólitos Sólidos

Os eletrólitos sólidos são materiais que se caracterizam por exibir uma condutividade iônica elevada ( $>10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [8,47]. Na atualidade, seu estudo é de muita relevância pelas importantes aplicações que estes materiais têm nas células a combustível e baterias [4,5,47]. O eletrólito sólido é um componente muito importante na bateria porque determina sua densidade de energia. Outra característica importante do eletrólito sólido é que deve apresentar condutividade eletrônica desprezível para evitar curto-circuito interno na bateria [47,48].

Entre as condições que um eletrólito sólido deve satisfazer para apresentar elevada condutividade iônica incluem-se [8]:

- ✓ Ter uma alta concentração de portadores de carga;
- ✓ Os sítios vazios e ocupados dentro da estrutura do material devem ter valores de energia potencial semelhantes e baixa energia de ativação para o salto. Não é muito útil ter sítios vazios se não é possível aceder a eles;
- ✓ A estrutura dos materiais deve ser rígida e com espaços intersticiais interconectados ou canais pelos quais os íons possam mover-se, preferivelmente em três dimensões.

Finalmente podem ser citadas as seguintes vantagens dos eletrólitos sólidos em relação aos líquidos [25,48–50]:

- ✓ Os eletrólitos sólidos permitem a migração de um único tipo de íon, enquanto em eletrólitos líquidos podem migrar outro tipo de espécies como impurezas;

- ✓ Os eletrólitos líquidos podem gerar uma degradação progressiva da bateria devido a reações irreversíveis com os eletrodos. Esse processo de degradação dos eletrodos geralmente é exotérmico e pode gerar gases que podem aumentar a pressão interna e promover uma explosão da bateria. Isso não acontece com os eletrólitos sólidos.
- ✓ Em dispositivos eletroquímicos os eletrólitos sólidos têm um maior tempo de vida;
- ✓ Sendo mais densos que os líquidos, eletrólitos sólidos proporcionam dispositivos com uma maior densidade de energia quando comparados com os eletrólitos líquidos;
- ✓ Existe uma menor possibilidade de perdas por vazamento em eletrólitos sólidos.

#### 2.1.4.1 Eletrólitos Sólidos Condutores por Íon Sódio

Entre os eletrólitos sólidos condutores por íons sódio a  $\beta$ -Alumina é historicamente o primeiro material usado em baterias de sódio-enxofre e ZEBRA devido à sua elevada condutividade em altas temperaturas. A condutividade do íon sódio de um policristal de  $\beta$ -Alumina a 300 °C varia entre  $2,2 \times 10^{-1}$  e  $3,5 \times 10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup> [4].

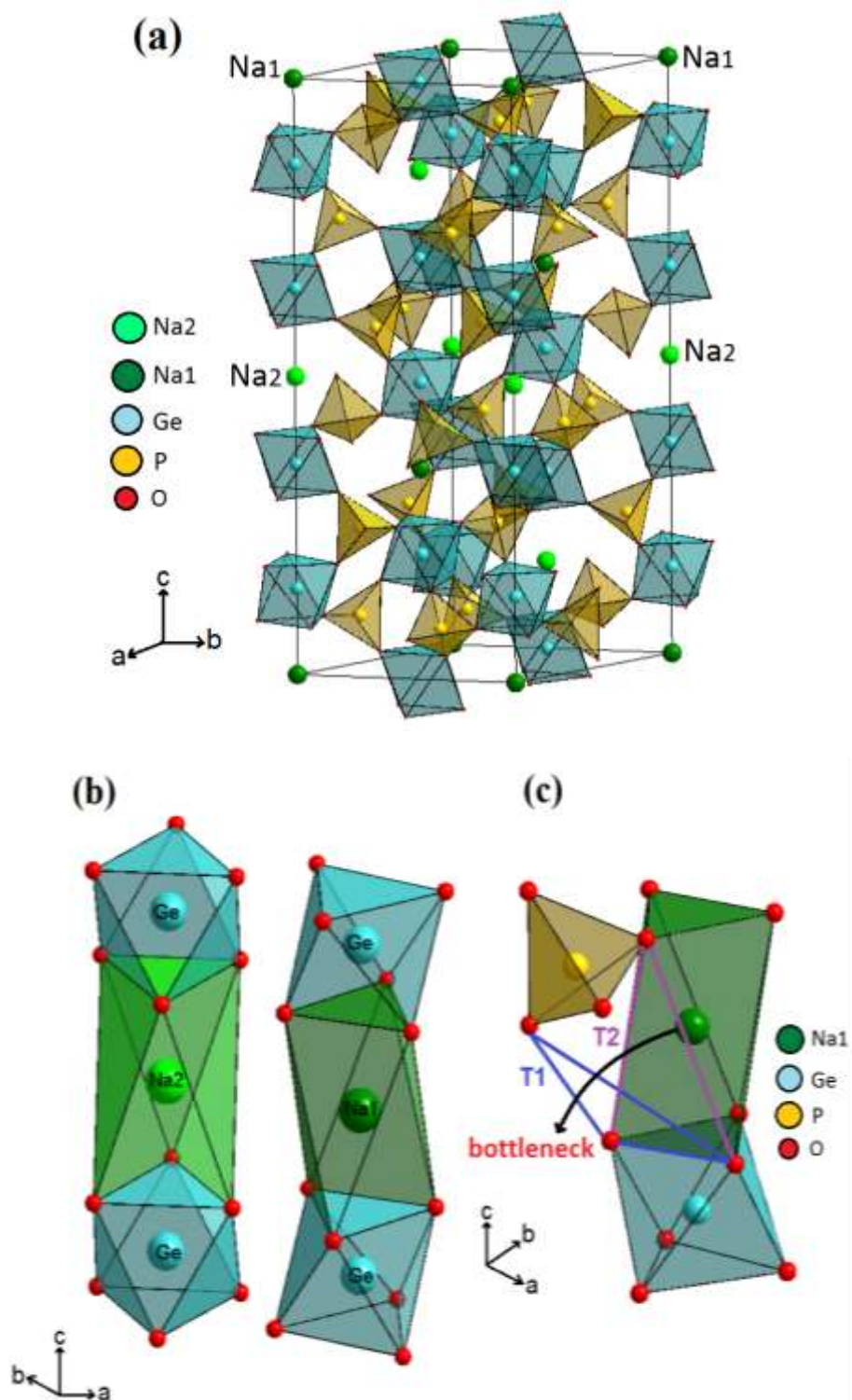
Outros materiais que também podem ser aplicados como eletrólitos sólidos em baterias de íon sódio são os compostos NASICON (Na super-ionic conductor [4,11,12,40,47,51]. Por exemplo, materiais de composição Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> já têm sido implementados como eletrólitos em baterias de sódio devido a que exibem uma alta condutividade em 200 °C ( $1.5 \times 10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>) [7,44]. Materiais de composição similar (Na<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) em que tem sido adicionado TiO<sub>2</sub>, também foram patenteados como possíveis eletrólitos sólidos para baterias de sódio-enxofre devido à sua alta condutividade iônica ( $4,9 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>) na temperatura ambiente, e condutividade similar à da  $\beta$ -Alumina em temperaturas acima de 200 °C [4].

### 2.1.5 Estrutura cristalina tipo NASICON (Na super-ionic conductor)

A estrutura cristalina NASICON é encontrada em materiais que têm a fórmula geral  $AM(PO_4)_3$ , onde A é um cátion monovalente ( $Na^+$ ,  $Li^+$  e  $K^+$ ), M pode ser um íon pentavalente, tetravalente ou trivalente ( $M = Nb^{5+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ) e  $P^{5+}$  às vezes pode ser substituído por  $Si^{4+}$  [11,15,34]. Uma característica importante da estrutura NASICON é que aceita diversas substituições isovalentes ou aliovalentes do íon M [15,30,36]. Dependendo da composição do material a estrutura cristalina pode ser romboédrica, monoclínica, ou triclínica [11,12].

A estrutura NASICON nos sistemas  $NaGe_2(PO_4)_3$  e  $Na_3Sc_2(PO_4)_3$  é romboédrica e consiste de um arranjo tridimensional formado por tetraedros  $PO_4$ , que compartilham os seus vértices com octaedros  $MO_6$  ( $M = Ge, Sc$ ) dando origem a uma estrutura relativamente aberta com caminhos ou canais de condução para os íons sódio (Figura 2.1a). Dentro dos canais de condução existem dois sítios intersticiais para os íons sódio ( $Na_1$  e  $Na_2$ ) que estão coordenados por seis oxigênios dentro de um antiprisma trigonal (Figura 2.1b).

Vale a pena mencionar que os íons sódio para se deslocar dentro dos canais da estrutura NASICON de um sítio  $Na_1$  para um  $Na_2$ , devem passar através de um espaço muito especial chamado de “*bottleneck*” que é o espaço entre dois triângulos T1 e T2 formados por íons oxigênio os quais têm em comum uma aresta de um octaedro  $MO_6$  e por sua vez estão separados por um tetraedro  $PO_4$  (Figura 2.1c). Vale a pena mencionar que os íons sódio não influenciam o tamanho do *bottleneck* já que este depende do tamanho dos tetraedros  $PO_4$  e dos octaedros  $MO_6$ .



**Figura 2.1-** (a) Célula unitária da estrutura tipo NASICON do sistema  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (b) Coordenação octaédrica dos sítios intersticiais Na1 e Na2 (c) Representação do “*bottleneck*” [38].



### 2.1.6 Vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas são materiais inorgânicos não metálicos obtidos a partir da cristalização de vidros precursores por diferentes métodos de processamento, como por exemplo, tratamentos térmicos ou sinterização com cristalização concorrente. Possuem pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e outra fase vítrea residual. A porcentagem de fase cristalina pode variar entre partes por milhão (ppm) até quase 100 % [52]. Suas propriedades dependem das características das fases presentes e da microestrutura obtida após a cristalização do vidro [53]. Desde a descoberta das vitrocerâmicas, (no ano 1950 por Stookey), esses materiais têm sido amplamente utilizados em aplicações biomédicas, na construção civil e em processos industriais. Além disso, pertencem ao grupo de materiais que podem ser aplicados como eletrólitos sólidos em baterias [10,35,54,55].

Quando a composição do vidro precursor da vitrocerâmica apresenta uma alta habilidade de formar vidro, podem ser sintetizadas amostras em tamanhos e formatos desejados. Além-disso, diferentemente de alguns materiais obtidos via reação de estado sólido, as vitrocerâmicas são materiais que apresentam baixa porosidade quando a densidade do vidro é similar à densidade da amostra cristalizada, e sua microestrutura pode ser controlada a partir de diferentes tratamentos térmicos de cristalização [16,30,34]. Dessa maneira, suas propriedades podem ser otimizadas..

#### 2.1.6.1 Vitrocerâmicas NASICON

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. Além-disso, os vidros não possuem contornos de grão os quais são um impedimento para a migração de portadores de carga no material [56]. No entanto, as vitrocerâmicas que cristalizam na estrutura NASICON (Na super-ionic conductor) são uma grande

exceção, pois a condutividade iônica da amostra cristalina é maior do que a exibida pelo vidro precursor [15,29,30,34,38]. Esse comportamento é devido à presença de canais tridimensionais nessa estrutura, os quais favorecem a migração de íons e portanto, a condução iônica do material.

O pioneiro em obter esse tipo de vitrocerâmicas foi Jie Fu, quem reportou a síntese de vitrocerâmicas NASICON condutoras por íon lítio das séries  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}$ ) [16,28]. Na série com titânio foi observado que a amostra cristalizada exibiu uma condutividade iônica total de duas ordens de grandeza maior que aquela atingida pelo vidro precursor. Além disso, a condutividade iônica observada nas duas séries foi maior que aquela exibida por amostras da mesma composição obtidas pela rota de sinterização.

### 2.1.7 Sistema NASICON $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (NGP)

O sistema  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (NGP), foi um dos primeiros compostos da família NASICON ( $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$ ) a ser sintetizado e caracterizado estruturalmente a partir de difração de raios X (no ano 1968) por Hagman e Kierkegaard [57]. Muitos anos depois (1991), Winand e colaboradores [58] obtiveram via reação de estado sólido e sinterização, cerâmicas do sistema NGP. A partir da caracterização elétrica por espectroscopia de impedância, evidenciou-se uma condutividade iônica de  $1,1 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  em  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  com uma energia de ativação de 1,01 eV. Posteriormente, em 1996, Aono e Sugimoto [20], sintetizaram materiais da mesma composição e pela mesma rota de síntese. Foi reportada uma condutividade iônica total uma ordem de grandeza maior ( $2,6 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ) do que a reportada por Winand.

### 2.1.8 Materiais NASICON com silício

Em 1976 Goodenough et al. [14], obtiveram via sinterização materiais de composição  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) que correspondem à primeira série NASICON caracterizada eletricamente, segundo os relatos da literatura. Para um valor de  $x = 2$ , foi reportada a maior condutividade iônica com um valor de

$6,7 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  na temperatura ambiente, e uma energia de ativação de 0,29 eV. Já em 300 °C, a condutividade iônica é de  $2 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ . Os autores observaram que conforme foi adicionado silício (até atingir o valor de  $x = 2$ ), foi favorecido o aumento da condutividade iônica devido à adição simultânea de íons  $\text{Na}^+$ , i.e., devido ao aumento na densidade de portadores de carga. A alta condutividade iônica também é atribuída a um gargalo (*bottleneck*) largo dentro estrutura NASICON, consequência do tamanho do íon  $\text{Zr}^{4+}$  (0,72 Å) [59], e também da adição de  $\text{Si}^{4+}$  (0,26 Å) nas posições do íon  $\text{P}^{5+}$  (0,17 Å), já que o íon silício tem um raio iônico maior que o do fósforo. O aumento no *bottleneck* favoreceu a migração dos portadores de carga no material. Vale mencionar também que para cada íon  $\text{P}^{5+}$  substituído por um íon  $\text{Si}^{4+}$ , há o acréscimo de um íon  $\text{Na}^+$  extra, para compensação de carga, o que também contribui para o aumento da condutividade iônica. Adicionalmente, embora a condutividade iônica observada na composição para  $x = 2,0$  seja bastante alta, alguns problemas como a volatilização dos óxidos de sódio e de fósforo na síntese dos materiais, devido ao alto ponto de fusão do  $\text{ZrO}_2$ , dificultam a obtenção desses compostos [60].

Anos depois (1984), Vogel et al., obtiveram materiais da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Hf}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $1,4 \leq x \leq 2,8$ ) [9]. Os autores fizeram a substituição do íon fósforo pelo íon silício com o intuito de aumentar o número de portadores de carga. Foi reportado nesse trabalho que a inclusão de silício favoreceu o aumento da condutividade iônica. A maior condutividade iônica a 250°C foi evidenciada em  $x = 2,2$  com um valor de  $1,7 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  e uma energia de ativação de 0,19 eV. Esse valor de condutividade iônica é maior que aquele reportado por Goodenough et al. [14] na série  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ .

Já no ano 2016, Guin et al., sintetizaram cerâmicas do sistema  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  adicionando silício e reportando pela primeira vez a série  $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,8$ ) [17]. Foi evidenciada a maior condutividade iônica quando  $x = 0,4$ , com valores a 25 °C e 300 °C de  $6,9 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  e  $3,8 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ , respectivamente. A energia de ativação para a condução foi de 0,33 eV aproximadamente. Os autores reportaram um favorecimento da condutividade iônica conforme foi adicionado silício devido ao aumento na

concentração de portadores de carga promovida pelo caráter trivalente do íon  $\text{Sc}^{3+}$ , que permite adicionar mais íon sódio na fórmula  $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  para garantir a electroneutralidade de carga. Guin et al., também mencionaram que devido à similitude entre os raios iônicos do íon  $\text{Sc}^{3+}$  (0,745 Å) e do íon  $\text{Zr}^{4+}$  (0,72 Å) [59], a estrutura cristalina do material mantém um *bottleneck* amplo e adequado para o deslocamento dos íons  $\text{Na}^+$  no material. Finalmente, também foi reportada que a substituição  $\text{P}^{5+}/\text{Si}^{4+}$  também promoveu o aumento do *bottleneck* favorecendo a condutividade iônica.

### 2.1.9 Séries NASICON investigadas no presente trabalho

Nesta seção é apresentada a revisão bibliográfica sobre as séries NASICON:  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (NAGP),  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (NGSP) e  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  (NAScSP), investigadas nesta tese de doutorado.

#### 2.1.9.1 Série $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (NAGP)

A série NASICON  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (NAGP), é formada a partir da substituição de alumínio por germânio no sistema  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  NGP. Em relação à síntese de materiais dessa série, os únicos relatos que existem na literatura, são os estudos realizados por Maldonado Manso et al., [61] Zhang et al., [29] Zhu et al., [62] Bradtmüller et al. [33] e Ortiz-Mosquera et al. [34]. Maldonado Manso e colaboradores (2005), sintetizaram cerâmicas de composição  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,4$ ) a partir de sinterização. A condutividade iônica reportada foi de  $6,98 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $300^\circ\text{C}$  e uma energia de ativação de 0.63 eV. O aumento da condutividade iônica quando comparada com aquela exibida por amostras de composição  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (NGP), reportada anos atrás por Aono e Sugimoto [20], é atribuída à diminuição da energia de ativação para a condução e ao aumento na concentração de portadores de carga (íons  $\text{Na}^+$ ) na fórmula  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , promovida pela substituição aliovalente  $\text{Ge}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ .

Zhang e colaboradores em um trabalho mais recente (2009), reportaram pela primeira vez a síntese de materiais da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$  ( $0,3 \leq x \leq 1,0$ ), obtidos pela rota vitrocerâmica [29]. Os autores não conseguiram obter vidro para valores de  $x \leq 0,2$ , e reportaram um aumento da condutividade iônica conforme foi adicionado  $\text{Al}^{3+}$ . A maior condutividade iônica foi evidenciada na composição para  $x = 0,8$ , com um valor de  $3,8 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e uma energia de ativação de  $0,54 \text{ eV}$ . Esse valor de condutividade é quase uma ordem de grandeza maior que aquele reportado por Maldonado Manso [61].

No ano 2016, Zhu et al. [62], descreveram a síntese de vitrocerâmicas de composição  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,5$ ), cristalizadas a partir de tratamentos térmicos a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  variando o tempo de cristalização. A maior condutividade foi evidenciada na amostra cristalizada durante 12 h, com um valor de  $9,27 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  e uma energia de ativação de  $0,53 \text{ eV}$ .

Já no ano 2018, Bradtmüller et al. [33], sintetizaram vitrocerâmicas da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0,0 \leq x \leq 1,0$ ) e realizaram um estudo estrutural a partir de ressonância magnética nuclear (NMR), sobre a transição estrutural de vidro a cristal em materiais dessa série. Um ano depois, Ortiz-Mosquera et al. [34], reportaram um estudo sobre a evolução estrutural, microestrutural e da condutividade iônica tanto dos vidros, quanto das vitrocerâmicas em função de  $x$  na mesma série  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0,0 \leq x \leq 1,0$ ). Foi reportado que com a adição de  $\text{Al}^{3+}$  aumentou o tamanho de grão das vitrocerâmicas e melhorou a condutividade iônica dos vidros e das vitrocerâmicas. A maior condutividade evidenciou-se na amostra com  $x = 0,8$  cristalizada a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , com um valor de  $4,3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  em  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e uma energia de ativação de  $0,647 \text{ eV}$ . Já em relação às amostras cristalizadas na temperatura de cristalização do vidro precursor ( $T_x$ , durante 3 horas), foram notadas as maiores condutividades nas composições  $x = 0,8$  e  $x = 1,0$ , com valores de  $2,3 \times 10^{-4}$  e  $1,9 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ , respectivamente. Essas condutividades são uma ordem de grandeza maiores que aquelas exibidas pelos respectivos vidros precursores.

Levando em conta os trabalhos publicados em relação a vitrocerâmicas da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (NAGP), vale a pena ressaltar que não existem estudos relacionados com a investigação da influência de tratamentos térmicos de

cristalização de longa duração na obtenção de vitrocerâmicas dessa série NASICON. Portanto, nesta tese de doutorado foi investigado o efeito desse tipo de tratamentos na composição, estrutura e microestrutura das vitrocerâmicas e sua influência na condutividade iônica. Esse estudo é importante para definir as melhores condições de temperatura e tempo de tratamento (de cristalização), a fim de obter vitrocerâmicas com condutividade iônica otimizada. Dessa maneira, como mencionado na introdução (seção 1), foram escolhidas as composições mais condutoras dessa série ( $x = 0,8$  e  $x = 1,0$ , [29,34]) para sintetizar vidros precursores e posteriormente cristalizá-los a partir de tratamentos térmicos realizados na sua temperatura de cristalização variando o tempo e também aumentando a temperatura.

#### **2.1.9.2 Série $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ (NGSP)**

Embora a alta condutividade iônica de materiais NASICON tenha sido descoberta pela substituição de fósforo por silício na primeira série NASICON  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  reportada na literatura [14], e outros trabalhos em séries de diferente composição confirmem esse comportamento [9,17], é de salientar que até momento não foram encontrados artigos nem trabalhos relacionados com a síntese e o estudo da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (NGSP). Por essa razão, nesta tese de doutorado foram sintetizadas vitrocerâmicas dessa série inédita a fim avaliar o efeito da substituição  $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$  na estrutura, microestrutura e condutividade iônica das amostras.

#### **2.1.9.3 Série $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ (NAScSP)**

Dos materiais NASICON condutores por íon sódio destaca-se o composto  $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  sintetizado pela rota de sinterização já que exibe uma das maiores condutividades reportadas em condutores de íon  $\text{Na}^+$  [17]. Cabe ressaltar que não existem investigações sobre a obtenção desse material pela rota vitrocerâmica considerando que essa rota permite obter materiais NASICON com baixa porosidade e condutividade iônica otimizada devido ao controle da

microestrutura. Portanto, no presente projeto de doutorado foi realizada pela primeira vez a substituição isovalente  $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$  no composto  $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  para favorecer sua vitrificação já que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode auxiliar na formação de vidro [15]. Dessa maneira, foi sintetizada pela primeira vez a série NASICON  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  para avaliar o efeito da substituição isovalente  $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$  sobre a formabilidade de vidro, estrutura cristalina, microestrutura e propriedades elétricas das vitrocerâmicas. Cabe destacar também que substituição isovalente do íon escândio pelo íon alumínio permite fixar a concentração de portadores de carga ( $\text{Na}^+$ ) e assim pode se fazer uma análise da evolução da condutividade iônica baseada somente em variações estruturais do material.

#### **2.1.10 Óxido de Silício, Óxido de Fósforo, Óxido de Germânio, Óxido de Alumínio, Óxido de Sódio e Óxido de Escândio na formação de vidro.**

Para entender o efeito dos óxidos utilizados na síntese dos diferentes vidros investigados no presente trabalho, em seguida são citadas algumas características importantes desses componentes.

**Óxido de Silício ( $\text{SiO}_2$ ):** É um óxido dos mais amplamente utilizados para formar vidro [63]. Os vidros sintetizados a partir de sílica contêm redes formadas por tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  que podem compartilhar todos seus vértices [64]. O aumento do teor de sílica em um sistema vítreo aumenta a resistência mecânica, a estabilidade química e a resistência ao choque térmico. No entanto, uma desvantagem dos vidros formados com uma alta porcentagem de  $\text{SiO}_2$  é seu alto ponto de fusão. Uma alternativa para diminuir a temperatura de fusão é usar óxidos modificadores de rede vítrea como óxidos alcalinos [65].

**Óxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ):** É também, junto com a sílica, um dos mais importantes formadores de vidro. Os vidros de fosfato têm como unidade estrutural tetraedros  $[\text{PO}_4]^{3-}$ , porém esses tetraedros podem compartilhar somente três dos seus vértices porque a valência 5 do fósforo promove a existência de uma dupla ligação com um dos oxigênios que o rodeiam [64,65]. Por essa razão, cada tetraedro possui um oxigênio não ponteante. Estudos em



vidros de fosfato (em sistemas binários) revelam que podem ser obtidos sistemas estáveis, quando são introduzidas consideráveis quantidades (superiores a 50% mol) de óxidos alcalinos apesar do seu caráter modificador. Isso acontece porque os tetraedros de fósforo introduzem uma assimetria na rede, originada pela dupla ligação. Essa é uma vantagem que tem os vidros fosfatos quando comparados com os vidros silicatos os quais cristalizam facilmente na presença de altas porcentagens de óxidos alcalinos [64,65].

**Óxido de Germânio ( $\text{GeO}_2$ ):** Favorece a formação de redes vítreas porque o germânio forma tetraedros  $[\text{GeO}_4]^{4-}$  que podem compartilhar todos os seus vértices permitindo a geração de redes tridimensionais [64,65]. Entre os estudos reportados sobre a estrutura vítrea de sistemas contendo germânio, se encontra aquele realizado por Hoppe e colaboradores [66]. Os autores demonstraram por difração de nêutrons que o germânio no sistema vítreo  $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  (NGP) pode apresentar coordenação octaédrica. Por outro lado, Henderson e Fleet sintetizaram vidros de composição  $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$  com diferentes porcentagens de óxido de sódio [67]. Os autores sugeriram uma estrutura vítrea conformada por anéis de tetraedros  $[\text{GeO}_4]^{4-}$ , os quais sofrem uma distorção conforme aumenta a quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$ , e confirmaram a ausência de octaedros de germânio.

**Óxido de Alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):** Esse composto é um óxido intermediário na formação de vidro, já que pode entrar em uma rede vítrea como formador ou como modificador de vidro dependendo da sua coordenação e concentração [64]. Por exemplo, em vidros de sílica o íon alumínio é modificador de rede quando tem coordenação octaédrica e é formador de vidro para coordenações tetraédricas. Em sistemas binários de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  a presença do íon alumínio melhora a formabilidade de vidro pois permite obter estruturas vítreas estáveis semelhantes a aquelas de vidros contendo sílica [65]. Finalmente, cabe ressaltar que a adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em um vidro melhora a resistência mecânica e a resistência ao choque térmico [64].

**Óxido de Sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ):** Esse óxido é um modificador de redes vítreas porque gera ruptura de ligações. Por exemplo, em vidros de sílica o oxigênio do  $\text{Na}_2\text{O}$ , gera um excesso de oxigênios e por cada molécula de óxido modificador que entra na rede vítrea, é gerada a quebra de uma ligação Si-O-Si para a



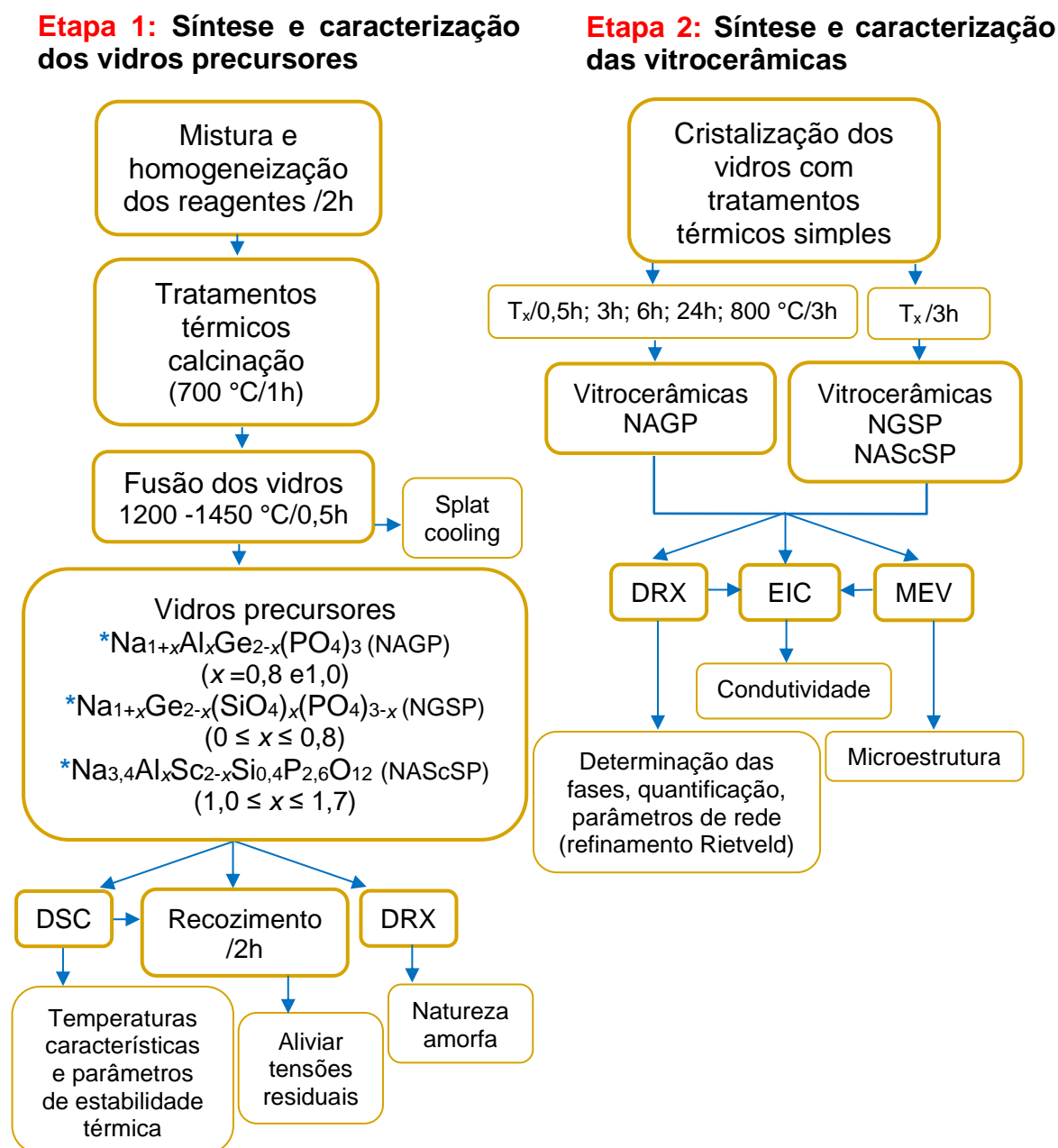
incorporação desse oxigênio adicional [64]. Dessa forma, dois silícios vizinhos não continuam unidos ao mesmo oxigênio gerando-se a aparição de dois oxigênios não-ponteantes que são pontos de interrupção ou descontinuidade da rede vítrea. Nesse caso, os íons  $\text{Na}^+$  ficam posicionados nos interstícios da rede vítrea contrabalançando a carga negativa do oxigênio não-ponteante e se unindo a ele por ligação iônica [64,65].

**Óxido de Escândio ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ):** É um óxido que atua como modificador de redes vítreas [68]. Por exemplo, Makishima et al. [69] a partir de um estudo em vidros de aluminossilicatos em que foram adicionadas óxidos de terras raras ( $\text{Sc}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2, \text{Pr}_6\text{O}_{11}, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Tb}_4\text{O}_7, \text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3$ ), reportaram que não foi possível a obtenção de vidro quando foi adicionado  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Por outro lado, em outros sistemas vítreos de diferente composição ( $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$  [70] e  $\text{Li}_2\text{O-Sc}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  [71]), foi possível obter vidro, no entanto, as quantidades desse óxido na composição do vidro foi baixa (< 20%). Finalmente, é sabido que adição de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  em sistemas vítreos permite otimizar as propriedades óticas. Por exemplo, em vidros de  $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$ , favorece a emissão de íons  $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Nd}^{+3}$  no material [70,72].



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para se atingir os objetivos do presente trabalho de pesquisa, foram realizadas as seguintes atividades experimentais, apresentadas no seguinte fluxograma:



**Figura 3.1-** Fluxograma do procedimento experimental mostrando as etapas de síntese e caracterização tanto dos vidros precursores, quanto das vitrocerâmicas das séries NAGP, NGSP e NAScSP.

A primeira etapa experimental deste trabalho foi chamada de síntese e caracterização dos vidros precursores. Consistiu em misturar os reagentes de partida, em realizar os tratamentos térmicos de calcinação das matérias primas e em fundir essas matérias primas para a obtenção dos vidros precursores das séries  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,8$  e  $x = 1,0$ ),  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) e  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $1,0 \leq x \leq 1,7$ ). Após a síntese dos vidros também foram realizados os tratamentos térmicos de recozimento (aliviar tensões residuais) e a caracterização térmica das amostras vítreas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Subsequentemente, foi conferida a natureza amorfa das amostras a partir de difração de raios X (DRX).

Na segunda etapa nomeada de síntese e caracterização das vitrocerâmicas, foram cristalizados os vidros precursores a partir de tratamentos térmicos simples. Foi realizada a caracterização estrutural das vitrocerâmicas por difração de raios X e foram refinados os difratogramas de raios X pelo método de Rietveld. Posteriormente, foi avaliada a microestrutura das amostras cristalizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foi realizada a caracterização elétrica a partir de espectroscopia de impedância complexa (EIC).

Todas essas etapas mencionadas serão detalhadas a seguir.

### 3.1 Fusão dos vidros precursores

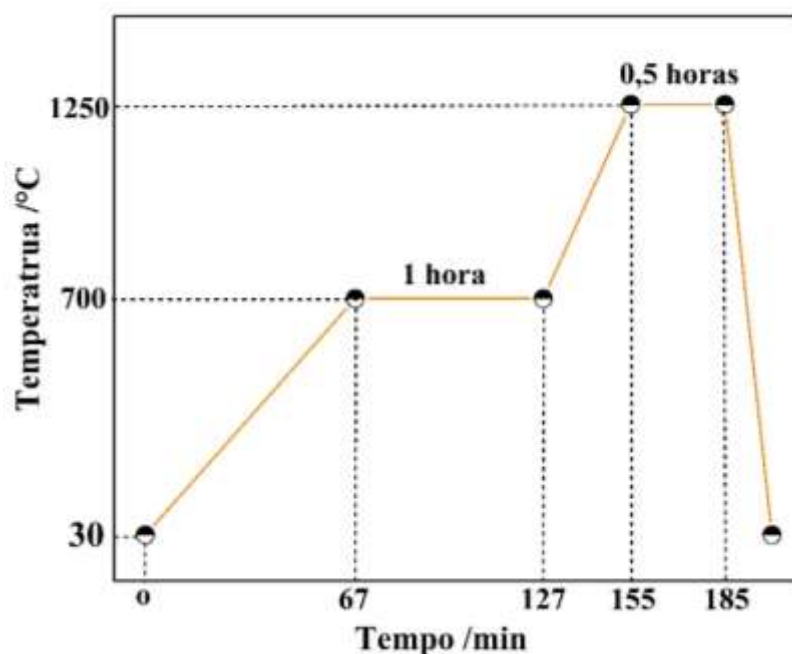
Os reagentes de partida utilizados na fusão dos vidros precursores das séries NAGP, NGSP e NAScSP, são apresentados na [Tabela 3.1](#). Inicialmente as matérias primas foram pesadas e misturadas durante 2 horas usando bolinhas de alumina em um moinho de jarro giratório para sua homogeneização. Posteriormente, as misturas foram aquecidas até 700 °C (com uma taxa de 10 °C/min) durante uma hora, para permitir a liberação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$  decorrente da decomposição dos reagentes de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e fosfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

Após os tratamentos de calcinação, as matérias primas foram fundidas usando cadinho de platina no forno elétrico DELTECH INC 80216. A fusão dos reagentes das séries NAGP e NGSP, foi realizada em temperaturas ao redor de

1250 °C durante 30 minutos com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Já para a série NAScSP, a fusão foi realizada em 1450 °C e 1550 °C com um patamar de 30 minutos. A [Figura 3.2](#) ilustra as etapas térmicas de calcinação e de fusão utilizadas na síntese dos vidros das séries NAGP e NGSP.

**Tabela 3.1-** Reagentes empregados nas fusões dos vidros NAGP, NGSP e NAScSP.

Reagentes	Marcas	Pureza (%)
Óxido de Germânio ( $\text{GeO}_2$ )	Aldrich	99,9
Óxido de Alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	Aldrich	99,9
Óxido de Silício ( $\text{SiO}_2$ )	Zetasil 2	99,0
Óxido de Escândio ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )	ABCR	99,9
Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	Vetec	99,5
Fosfato de Amônio Dibásico ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )	Aldrich	98,0



**Figura 3.2-** Etapas térmicas de calcinação e fusão para obter os vidros das séries NAGP e NGSP.

Os vidros precursores de todas as séries, foram sintetizados a partir da técnica de resfriamento rápido conhecida como “Splat Cooling”, que consiste em verter o líquido fundido numa placa metálica e prensá-lo rapidamente com outra placa metálica para aumentar a velocidade de resfriamento. Dessa maneira foram obtidas amostras vítreas com espessuras entre 1 e 2 mm. Posteriormente, todos os vidros foram recozidos para aliviar as tensões térmicas residuais geradas durante o resfriamento. Para isso, foram aquecidos numa temperatura menor do que a temperatura de transição vítrea ( $T_g - 40$  °C) durante 2 horas e logo depois foram resfriados lentamente até a temperatura ambiente.

### 3.2 Análise térmica dos vidros precursores (DSC)

A caracterização térmica dos vidros precursores foi realizada com Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry-DSC) no equipamento DSC 404 NETZCH. Essa técnica permitiu determinar as temperaturas características dos vidros precursores: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_x$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) da fase cristalizada. As medidas foram realizadas na atmosfera de ar e usando cadinho de platina. A medida foi realizada na faixa de temperatura de 30 °C até 1250 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A partir das temperaturas características foram determinados os parâmetros de Hrubý ( $K_{gl}$ , [Equação 3.1 \[73\]](#)), a temperatura de transição vítrea reduzida ( $T_{rg}$ , [Equação 3.2 \[74\]](#)) e o parâmetro  $T_x - T_g$ , para analisar o comportamento térmico dos vidros frente à cristalização

$$K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (3.1)$$

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_m} \quad (3.2)$$

Nas equações 3.1 e 3.2 as temperaturas devem estar em unidades de Kelvin.

O parâmetro de Hrubý é considerado uma medida da habilidade de formação de vidro [\[73\]](#), e a temperatura de transição vítrea reduzida ( $T_{rg}$ ) é um

parâmetro empírico que indica a tendência de um vidro a nuclear homoganeamente no volume. Quando  $T_{rg} < 0,6$ , os vidros apresentam tendência a nuclear homoganeamente no volume [31,34,74].

Por outro lado, o parâmetro  $T_x - T_g$ , indica a estabilidade térmica de um vidro frente à cristalização durante o aquecimento [15,34]. Além-disso, tem sido demonstrado que existe uma relação entre  $T_x - T_g$  e a taxa crítica de resfriamento para diferentes vidros [75]. Nesse sentido, quanto maior é  $T_x - T_g$ , menor é a velocidade crítica de resfriamento do líquido fundido, i.e., maior é a formabilidade de vidro, “glass forming ability” (GFA).

### 3.3 Tratamentos térmicos de cristalização dos vidros

As vitrocerâmicas da série NAGP foram sintetizadas a partir de tratamentos térmicos de cristalização dos vidros precursores na temperatura cristalização ( $T_x$ ), com tempos de 0,5 h, 3 h, 6 h e 24 h. Também foram obtidas amostras com tratamentos em 800 °C durante 3 h. Por outro lado, as vitrocerâmicas das séries NGPS e NAScP, foram obtidas por tratamento térmico do vidro precursor em  $T_x$  durante 3 h.

Os tratamentos térmicos foram realizados num forno elétrico tubular com estabilidade de  $\pm 1^\circ\text{C}$  e com temperatura controlada por termopar calibrado. Esses tratamentos permitiram crescer os núcleos chamados de atérmicos, ou seja, aqueles formados durante o resfriamento do líquido fundido na síntese do vidro.

### 3.4 Difração de raios X (DRX)

A fim de conferir a natureza amorfa dos vidros precursores das séries NAGP, NGSP e NAScSP, e para identificar as fases cristalinas formadas após a cristalização dos vidros, foi empregada a técnica de difração de raios X. As medidas foram realizadas em amostras em pó (com tamanho de partícula de ~ 63  $\mu\text{m}$ ) usando o equipamento XRD Rigaku Ultima IV, trabalhando na temperatura ambiente e com radiação  $\text{CuK}\alpha$  gerada em 20 mA e 40 kV. A coleta

dos difratogramas foi realizada na faixa entre  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  com passo angular de 0,02 e tempos de contagem de 0,60 e 0,25 segundos por passo. Os difratogramas foram indexados usando o software Crystallographica Search-Match [76]

### 3.4.1 Refinamento Rietveld

O método de Rietveld é um procedimento que permite refinar a estrutura cristalina de um material visando reduzir a diferença entre um padrão de difração de pó observado (difratograma experimental) e um padrão calculado (difratograma simulado) [77]. No refinamento é minimizada pelo método de mínimos quadrados a função  $S$ , que corresponde ao resíduo do resultado da comparação entre o difratograma experimental e o difratograma simulado:

$$S = \sum_i w_i (y_{i[obs]} - y_{i[cal]})^2 \quad (3.3)$$

onde  $w_i = 1/y_{i[obs]}$ ;  $y_{i[obs]}$  é a intensidade observada experimentalmente e  $y_{i[cal]}$  é a intensidade calculada no  $i$ -ésimo passo angular da medida.

Para se refinar um difratograma é necessário ter um modelo estrutural que contenha informações como tipo de célula unitária, grupo espacial e posições atômicas. Essas informações podem ser obtidas a partir dos arquivos CIF (Crystallographic Information File) que são promulgados pela União Internacional de Cristalografia (International Union of Crystallography-IUCr). O método de Rietveld faz um ajuste do padrão de difração refinando os parâmetros estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas deslocamentos atômicos, ocupação atômica), os instrumentais (fendas, fator de polarização, radiação de fundo, comprimento de onda) e os relacionados com características físicas da amostra analisada (tamanho de cristalito e microdeformação) [77].

O software utilizado para refinar os difratogramas das vitrocerâmicas sintetizadas nesse trabalho foi o TOPAS-Academic (Version 6) [78]. Já para



procurar e acessar aos arquivos CIF foi usada a base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [79].

### 3.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  NAGP foram analisadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear usando um espectrômetro BRUKER DSX-400 a fim de complementar a caracterização estrutural por difração de raios X. Os espectros  $^{31}\text{P}$  foram obtidos aplicando um campo magnético de 9,4 T a uma frequência de 98,12 MHz com pulsos  $\pi/2$  de 4,0  $\mu\text{s}$  de comprimento e atrasos de reciclagem de 1200 a 1400 s. Os espectros foram deconvoluídos por gaussianas. Os experimentos de RMN foram realizados em colaboração com o Prof. H. Eckert, do Instituto de Física de São Carlos USP (IFSC-USP)

### 3.6 Análise Microestrutural (MEV)

A microestrutura das vitrocerâmicas das séries NAGP, NGSP e NAScSP foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio Phillips XL30 FEG. As amostras foram previamente fraturadas e metalizadas com ouro (Sputtering, QUORUM Q150R ES), aplicando uma corrente de 20 mA com um tempo de deposição de 15 segundos. Nas vitrocerâmicas NGSP também foi necessário realizar espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) a fim de obter mapeamentos das amostras.

### 3.7 Caracterização Elétrica (EIC)

A caracterização elétrica dos vidros precursores e das vitrocerâmicas, foi realizada a partir de espectroscopia de impedância complexa (EIC), no equipamento NOVOCONTROL, Alpha-A High-Performance Frequency Analyzer. Foi aplicada uma voltagem de 300 mV com uma variação de frequência entre 1 MHz até 100 mHz. As medidas foram realizadas entre 50 °C

e 300 °C usando um porta amostra dentro de um forno acoplado ao analisador de impedância (NOVOTHERM furnace) que permite regulagem da temperatura com precisão de  $\pm 0,1$  °C. Previamente às medidas de impedância, as amostras foram limpas no ultrassom durante 5 minutos usando álcool isopropílico. Posteriormente, as duas superfícies das amostras foram inicialmente lixadas (lixa de granulação 500) para regularizar as superfícies e obter espessuras próximas de 2 mm. O processo de lixamento facilita também uma ótima adesão do ouro nas superfícies das amostras. Posteriormente ambas as superfícies das amostras foram metalizadas com ouro como eletrodos de contato por Sputtering (QUORUM Q150R ES).

A Espectroscopia de Impedância complexa é uma técnica muito interessante que permite estudar sistemas e processos eletroquímicos e tem a vantagem de ser não destrutiva quando comparada com outras técnicas. O princípio da espectroscopia de impedância consiste em aplicar uma voltagem  $V(\omega, t)$ , dependente do tempo ( $t$ ) e da frequência ( $\omega$ ) angular variável (Equação 3.4) que gera uma corrente alternada  $I(\omega, t)$  com diferença de fase  $\varphi$ , em relação à voltagem aplicada conforme Equação 3.5 [49,80]:

$$V(\omega, t) = V_o \text{Sen}(\omega t) \quad (3.4)$$

$$I(\omega, t) = V_o \text{Sen}(\omega t + \varphi) \quad (3.5)$$

A impedância ( $Z$ ) fisicamente é a oposição de um material à passagem de corrente elétrica alternada e de acordo com a lei de ohm pode ser determinada conforme:

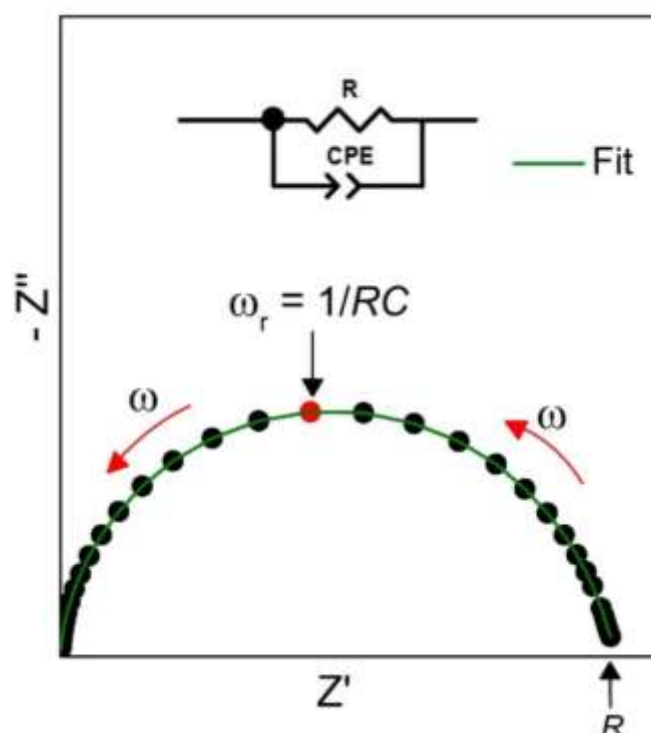
$$Z(\omega) = \frac{V_o \text{Sen}(\omega t)}{I_o \text{Sen}(\omega t + \theta)} \quad (3.6)$$

aplicando a transformada de Fourier [80]:

$$Z(\omega) = \frac{V_o e^{i\omega t}}{I_o e^{i(\omega t + \theta)}} = |Z| e^{-i\varphi} = Z' - iZ'' \quad (3.7)$$

Portanto, a impedância é um número complexo onde  $Z'$  é a parte real, e  $Z''$  a parte imaginária.

Os resultados de espectroscopia de impedância podem ser apresentados em diversos formalismos (impedância, admitância, módulo elétrico, constante dielétrica). No caso de condutores iônicos e quando se deseja obter a resistência do material, o formalismo mais empregado é a impedância e os dados são apresentados no plano complexo da impedância, chamado de diagrama de Nyquist. Nesses gráficos, o eixo “y” ou ordenada representa a parte imaginária da impedância (reatância capacitiva), enquanto o eixo “x” representa sua parte real. Na [Figura 3.3](#) é apresentado um diagrama de Nyquist onde cada ponto é obtido em determinada frequência. A seta indica o sentido em que a frequência ( $\omega = 2\pi f$ ), aumenta. São também indicadas a resistência da amostra ( $R$ ) e a frequência de relaxação característica do material ( $\omega_r = 1/RC$ , em que  $C$  é capacitância associada com a resposta elétrica total da amostra).



**Figura 3.3-** Representação de um diagrama de Nyquist ou plano complexo de impedância indicando o sentido em que a frequência aumenta, a frequência de relaxação do material ( $\omega_r$ ) e a resistência elétrica do material ( $R$ ). Os pontos

pretos seriam os dados experimentais, obtidos em frequências diferentes, e a linha contínua de cor verde representa o ajuste dos dados experimentais a partir do circuito  $R // CPE$  ( $CPE = \text{constant phase element}$ ), ver texto).

Os espectros de impedância podem ser simulados a partir de circuitos elétricos compostos por capacitâncias e resistores que descrevem o comportamento elétrico do material. No entanto, como a capacitância do material não é ideal, são utilizados elementos de fase constante ( $CPE$ ) os quais tem uma impedância associada de acordo com [80]:

$$Z_{CPE} = [Y(i\omega)^n]^{-1} \quad (3.8)$$

em que  $\omega$  é a frequência angular e  $Y$  e  $n$  são valores gerados pelo ajuste dos dados experimentais. Os valores de capacitância ( $C$ ) associados com a resposta elétrica do material podem ser calculados a partir de  $Y$  e  $n$  conforme Equação 3.9 [80]:

$$C = (R^{\frac{1-n}{n}})(Y^{\frac{1}{n}}) \quad (3.9)$$

onde  $R$  é a resistência elétrica do material e o termo  $n$  que varia entre 1 e 0 indica o grau de desvio da capacitância real em relação à ideal. Quando  $n \rightarrow 1$ , o elemento de fase constante representa um processo capacitivo ideal e portanto  $Y \rightarrow C$ . Por outro lado, quando  $n < 1$ , existe um desvio do comportamento ideal, ou seja, processos de difusão reduzem a capacitância. Na Figura 3.3 é mostrado o circuito clássico que permite simular o espectro de impedância também apresentado na Figura 3.3. Esse circuito consiste de uma resistência ( $R$ ) em paralelo com um elemento de fase constante ( $CPE$ ). O software usado para construir o circuito e fazer o ajuste de dados experimentais é o Zview Impedance Analysis [81].

Para determinar a condutividade elétrica de um material a partir dos diagramas de Nyquist pode se aplicar a Equação 3.10:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{A} \quad (3.10)$$

em que  $R$  é a resistência da amostra,  $L$  sua espessura e  $A$  a área da amostra em contato com o eletrodo. O quociente  $L/A$  é chamado de fator geométrico da amostra.

O emprego de frequência variável na espectroscopia de impedância permite, muitas vezes, separar as diferentes contribuições da resistência, e, conseqüentemente da condutividade, em um material policristalino, como contribuições do grão, do contorno de grão e fenômenos devido ao eletrodo, pois estes acontecem em frequências características, dependendo do produto  $RC$  (conforme indicado na [Figura 3.3](#),  $\omega RC = 1$ ). Nesses casos, são visualizados dois semicírculos nos diagramas de Nyquist, cada um deles associado à resposta elétrica do grão (altas frequências) e do contorno de grão (baixas frequências). Além-disso, podem ser atribuídos valores de capacitância a diferentes fenômenos que possam estar presentes em um material, conforme indica a [Tabela 3.2](#). Vale a pena mencionar que no caso de vidros homogêneos, em que não há grãos e contornos de grão, o plano complexo da impedância é representado por apenas um semicírculo.

**Tabela 3.2-** Valores de capacitância medidos por espectroscopia de impedância e sua possível interpretação [82].

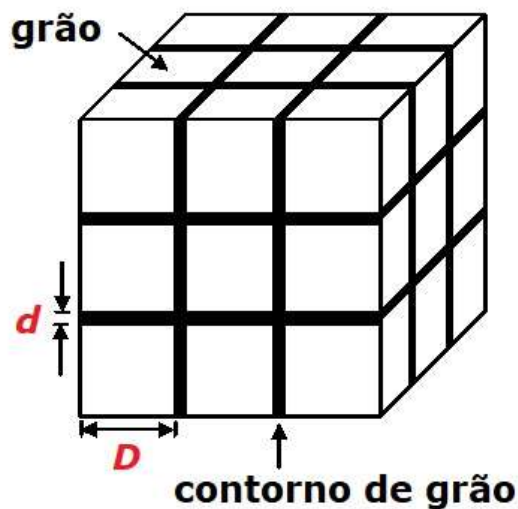
Capacitância (F)	Fenômeno responsável
$10^{-12}$	Grão
$10^{-11}$	Fase secundária
$10^{-11} - 10^{-8}$	Contorno de grão
$10^{-10} - 10^{-9}$	Amostra ferroelétrica
$10^{-9} - 10^{-7}$	Camada superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface amostra-eletrodo
$10^{-4}$	Reações eletroquímicas

### 3.7.1 Brick Layer Model (BLM)

O Brick Layer Model é um modelo proposto por Bekkmans e Heine para descrever as propriedades elétricas de materiais policristalinos [80]. A partir de um circuito simples e de fácil interpretação é simulada a resposta elétrica associada ao grão e ao contorno de grão. Dessa maneira pode se conhecer a resposta elétrica dessas duas contribuições separadamente [80,83]. No modelo é assumido o seguinte:

- ✓ A microestrutura do material é composta de grãos cúbicos (tamanho  $D$ ) que se encontram separados por contornos de grão com espessura  $d$  ( $d \ll D$ ).
- ✓ O fluxo de corrente é unidimensional portanto a condução pode ser através dos grãos ou dos contornos de grão.

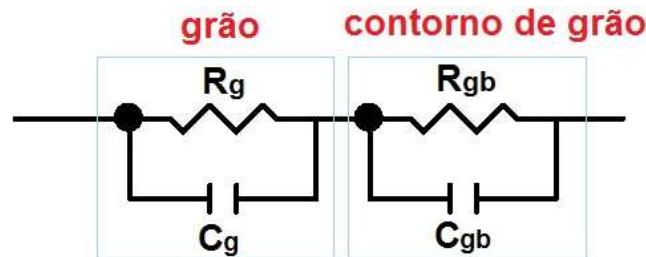
Na Figura 3.4 é ilustrada a possível microestrutura do material contendo grãos cúbicos de tamanho  $D$ , separados por contornos de grão de espessura  $d$ .



**Figura 3.4-** Arranjo microestrutural em 3D de um material policristalino contendo grãos cúbicos de tamanho  $D$ , separados por contornos de grão de espessura  $d$ , de acordo com o BLM.

**Condutividade pelos grãos 1 ( $\sigma_g \gg \sigma_{cg}$ ):** Nesse caso o diagrama de Nyquist apresenta dois semicírculos. A condutividade através dos contornos de

grão é desprezível, portanto, a condutividade do grão será dominante. No circuito equivalente utilizado para simular esse comportamento (ilustrado na [Figura 3.5](#))  $R_g$  e  $R_{gb}$  representam as resistências do grão e do contorno de grão, enquanto  $C_g$  e  $C_{gb}$  são as capacitâncias associadas ao grão e ao contorno de grão respectivamente.



**Figura 3.5-** Circuito equivalente do BLM (quando  $\sigma_g \gg \sigma_{cg}$ ) consistindo das resistências do grão ( $R_g$ ) e do contorno de grão ( $R_{gb}$ ), cada uma delas em paralelo com as capacitâncias  $C_g$  e  $C_{gb}$ .

A condutividade do grão ( $\sigma_g$ ), a condutividade macroscópica do contorno de grão ( $\sigma_{ma-cg}$ ), e a condutividade total ( $\sigma_{Total}$ ) é calculada conforme:

$$\sigma_i = \frac{l}{R_i A} \quad (3.11)$$

onde  $i = g, ma-cg, Total$ . Na [Equação 3.11](#),  $l$  é a espessura da amostra,  $A$  sua área e  $R_g$ ,  $R_{cg}$  e  $R_{Total}$  são as resistências do grão, do contorno de grão e a total. O valor de  $R_{Total}$  é calculado a partir da soma de  $R_g$  e  $R_{cg}$ .

Considerando-se que a fração volumétrica dos contornos de grão é muito menor do que a fração volumétrica dos grãos, o BLM permite calcular a condutividade real do contorno de grão chamada de condutividade específica de contorno de grão ( $\sigma_{es-cg}$ ). Dessa maneira a condutividade macroscópica do contorno de grão é corrigida pela adição da espessura do contorno de grão ( $d$ ) e do tamanho meio de grão ( $D$ ) na [Equação 3.11](#) conforme [Equação 3.12](#) [80,84,85]:

$$\sigma_{es-cg} = \left(\frac{l}{R_{gb}A}\right)\left(\frac{d}{D}\right) \quad (3.12)$$

A partir da combinação das [Equações 3.11](#) e [3.12](#) é possível estabelecer uma relação entre as condutividades macroscópica e específica do contorno de grão de acordo com:

$$\sigma_{ma-cg} = (\sigma_{es-cg})\left(\frac{D}{d}\right) \quad (3.13)$$

Por outro lado, é sabido pela definição de capacitância que:

$$C_g = \varepsilon_g \frac{A_g}{D}; \quad C_{cg} = \varepsilon_{cg} \frac{A_{cg}}{d} \quad (3.14)$$

onde  $A_g$  e  $\varepsilon_g$  são a área e a constante dielétrica do grão, enquanto  $A_{gb}$  e  $\varepsilon_{gb}$  representam a área do contorno de grão e a constante dielétrica nessa região. Considerando para um material com tamanho de grão moderado que a área do do grão e do contorno de grão é aproximadamente igual à área da amostra ( $A$ ), ou seja,  $A_g \sim A_{gb} \sim A$  [\[86\]](#), e também que a constante dielétrica na região intragranular (dentro do grão) e na região intergranular (contorno de grão) é igual ( $\varepsilon_g = \varepsilon_{cg}$ ) [\[80,85,87\]](#):

$$\frac{d}{D} = \frac{C_g}{C_{cg}} \quad (3.15)$$

Portanto de acordo com as [Equações 3.12](#) e [3.15](#):

$$\sigma_{es-cg} = \left(\frac{l}{R_{gb}A}\right)\left(\frac{C_g}{C_{cg}}\right) \quad (3.16)$$

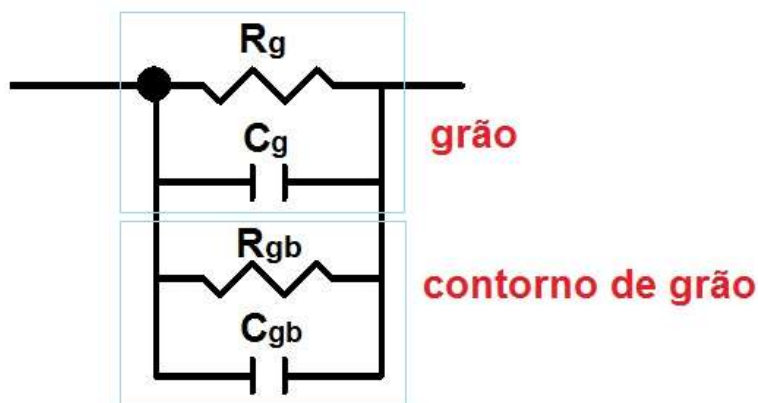
Nesse sentido, a condutividade específica de contorno de grão pode ser estimada a partir das capacitâncias associadas ao grão e ao contorno de grão conforme [Equação 3.16](#), ou a partir da espessura do contorno de grão e do tamanho médio de grão conforme [Equação 3.12](#).



De acordo com o BLM é possível calcular também a fração volumétrica de contornos de grão ( $x_{cg}$ ) a partir da [Equação 3.17](#) [80]:

$$x_{cg} = 3 \frac{d}{D} = 3 \frac{C_g}{C_{cg}} \quad (3.17)$$

**Condutividade pelos contornos de grão ( $\sigma_g \ll \sigma_{cg}$ ):** Nesse caso, não é possível visualizar dois semicírculos no digrama de Nyquist o que dificulta analisar separadamente as contribuições elétricas do grão e do contorno de grão. A condução elétrica será predominante através dos contornos de grão. O circuito equivalente (ilustrado na [Figura 3.6](#)), consiste de uma resistência ( $R_{cg}$ ) e de uma capacitância ( $C_g$ ) associadas ao grão, conectadas em paralelo. Esse circuito  $R_g C_g$  por sua vez está conectado a outro circuito  $R_{cg} C_{cg}$  que representa a resposta elétrica do contorno de grão.



**Figura 3.6-** Circuito equivalente do BLM (quando  $\sigma_g \ll \sigma_{cg}$ ) consistindo de dois circuitos RC ( $R_g C_g$  ||  $R_{cg} C_{cg}$ ) conectados em paralelo.

A condutividade total da amostra é expressa conforme [80]:

$$\sigma_{Total} = \sigma_g + \frac{2}{3} x_{cg} \sigma_{cg} \quad (3.18)$$



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Evolução isotérmica da série $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ( $x = 0,8$ e $1,0$ )

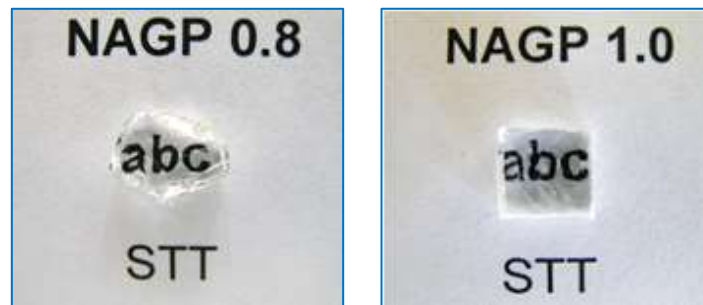
A influencia da substituição de  $\text{Al}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$  na série  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  já havia sido investigada previamente [34]. Escolheu-se, portanto, as composições mais condutoras desta série (i.e.,  $x = 0,8$  e  $x = 1,0$ ) para analisar o efeito de tratamentos isotérmicos de cristalização de longa duração na composição, estrutura, microestrutura e condutividade iônica das vitrocerâmicas resultantes. Este estudo se justifica pois há muito poucos dados na literatura sobre o efeito de tratamentos térmicos prolongados nas propriedades de vitrocerâmicas com estrutura NASICON.

Na [Tabela 4.1](#) são apresentadas as composições nominais dos vidros NAGP para este estudo. O vidro das duas composições ( $x = 0,8$  e  $1,0$ ) possui alta porcentagem de óxido formador, superior a 62 %, e portanto, sua síntese não traz dificuldades.

**Tabela 4.1-** Composição nominal dos vidros precursores  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .

Vidro	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{GeO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
x	(% molar)			
0,8	22,5	10,0	30,0	37,5
1,0	25,0	12,5	25,0	37,5

As amostras vítreas resultantes foram transparentes, incolores e com espessuras ao redor de 2,5 mm ([Figura 4.1](#)).

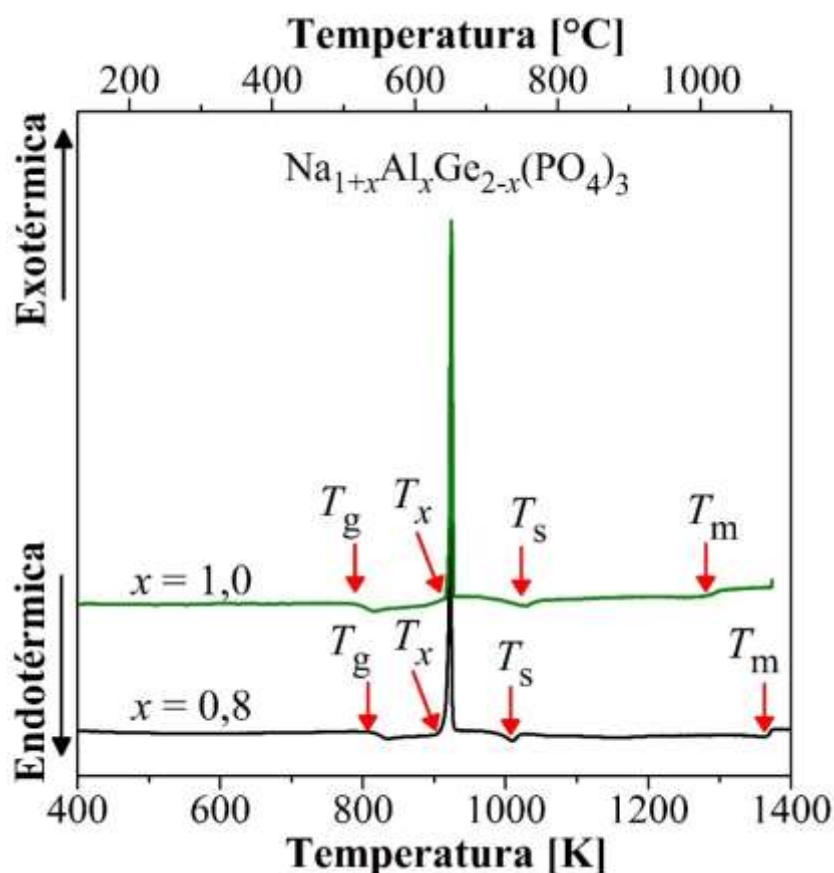


**Figura 4.1-** Imagens dos vidros precursores  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  com  $x = 0,8$  e  $1,0$ .

#### 4.1.1 Análise térmica dos vidros

Nos termogramas DSC dos vidros precursores NAGP apresentados na [Figura 4.2](#) são observados 4 eventos térmicos os quais correspondem às temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ , evento endotérmico), de cristalização ( $T_x$ , início do pico exotérmico), de fusão da fase cristalina ( $T_m$ , início do pico endotérmico) e à temperatura *solidus* ( $T_s$ ) do diagrama de fases, i.e., ao início da fusão quando aparece o primeiro líquido oriundo da fase cristalina. A  $T_s$  é aproximadamente  $740\text{ }^\circ\text{C}$  e  $750\text{ }^\circ\text{C}$  nas amostras  $x = 0,8$  e  $1,0$ , respectivamente.

Nas curvas DSC é evidenciado um pico de cristalização intenso e fino em ambas as composições o qual indica uma alta tendência à fácil cristalização dos vidros. Esse comportamento tem sido evidenciado também em vidros NASICON de composição análoga contendo lítio (LAGP) [\[31\]](#) e também em vidros da série  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) [\[30\]](#).



**Figura 4.2-** Termogramas DSC dos vidros NAGP indicando a Temperatura *solidus* ( $T_s$ ) e as temperaturas características  $T_g$ ,  $T_x$ , e  $T_m$ . A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min.

As temperaturas características dos vidros precursores  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  junto com os parâmetros de estabilidade térmica (calculados usando [Equações 3.1 e 3.2](#)) são apresentados na [Tabela 4.2](#). Cabe ressaltar que um aumento de  $x$  na fórmula NASICON indica um aumento simultâneo na concentração de  $\text{Al}^{3+}$  e de  $\text{Na}^+$ . Levando em conta esse comportamento, a diminuição de  $T_g$  pode ser atribuída ao aumento na concentração de oxigênios não ponteantes na estrutura vítrea, promovida pela adição de cátions  $\text{Na}^+$  conforme aumenta  $x$ . Em relação a  $T_x$  (determinada no início do pico de cristalização do DSC) é observado um comportamento constante dentro do erro experimental. Por outro lado, o aumento do parâmetro  $T_x - T_g$  indica um aumento da estabilidade térmica do vidro frente à cristalização com a adição de alumínio. Na [Tabela 4.2](#) é observada também a diminuição da temperatura de fusão da fase cristalina conforme é

adicionado  $x$ , indicando que a adição de sódio gera um enfraquecimento das ligações químicas na solução sólida.

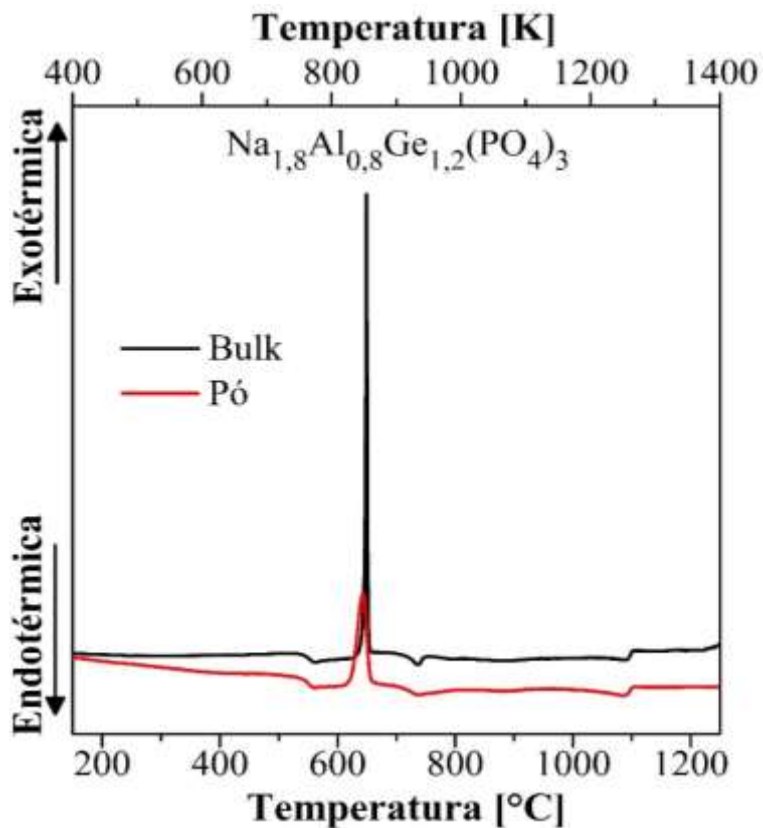
**Tabela 4.2-** Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_x$ ), de fusão ( $T_m$ ), Temperatura *solidus* ( $T_s$ ) e parâmetros de estabilidade térmica: Hrubý ( $K_{gl}$ ), temperatura de transição vítrea reduzida ( $T_{gr}$ ) e  $T_x - T_g$  dos vidros  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .

$x$	$T_g$	$T_x$	$T_m$	$T_x - T_g$	$K_{gl}$	$T_{gr}$
	[ $\pm 2$ K]	[ $\pm 2$ K]	[ $\pm 2$ K]	[K]		
0,8	813	919	1366	106	0,24	0,59
1,0	794	919	1336	125	0,30	0,59

Com relação ao parâmetro de Hrubý é evidenciado um aumento com a adição de alumínio, sugerindo que a formação de vidro é favorecida pelo aumento gradual de alumínio. Além disso, os valores de  $K_{gl}$  dos vidros NAGP são comparáveis com aqueles reportados por Cruz et al. [31] em vidros LAGP.

Vale a pena ressaltar que para controlar a microestrutura de vitrocerâmicas é importante que os vidros precursores apresentem nucleação homogênea no volume. Conforme mencionado na seção 3.2, a temperatura de transição vítrea reduzida  $T_{gr} = T_g / T_m$  (temperaturas em Kelvin) é um parâmetro que indica a tendência de um vidro a nuclear homogênea no volume quando  $T_{gr} < 0,6$  [31,74]. Nesse sentido a Tabela 4.2 revela que  $T_{gr} < 0,6$  nos vidros NAGP, sugerindo que essas composições vítreas podem potencialmente nuclear no volume. Para confirmar esse indício foi realizada análise DSC em amostras em pó e bulk (monolito). A partir dos termogramas DSC dessas amostras (Figura 4.3) é notado que os picos de cristalização de ambas as amostras aparecem na mesma temperatura. Esse resultado é um segundo indicativo de nucleação homogênea no volume na amostra com  $x = 0,8$ . De fato, se a cristalização superficial fosse predominante, seria esperado que devido a um aumento da área superficial na amostra em pó, o pico de cristalização no DSC seria mais fino e estaria deslocado para temperaturas menores quando comparado com o DSC da amostra em bulk. Esse comportamento, i.e., a coincidência do pico de

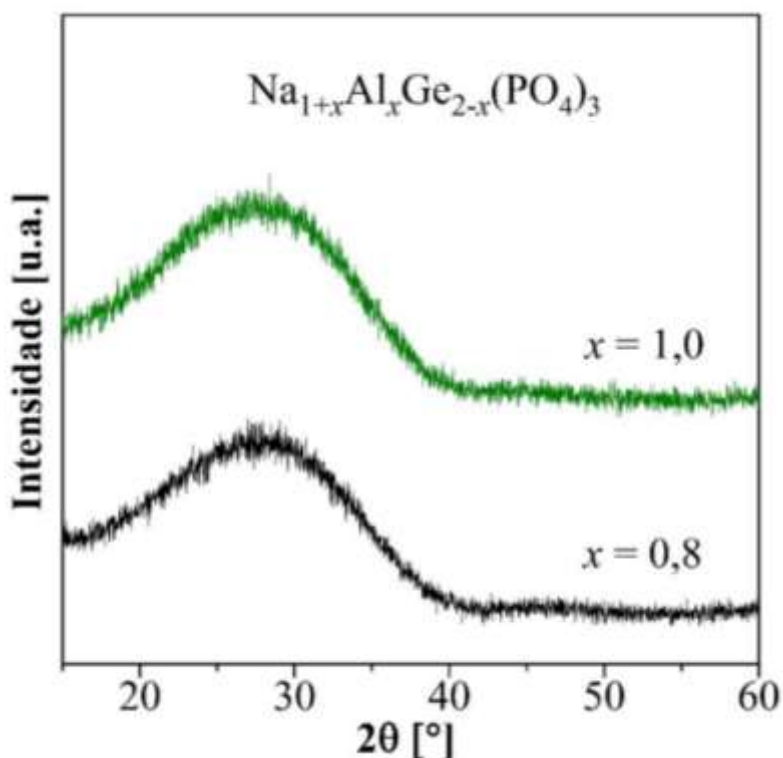
cristalização das amostras em pó e bulk foi também evidenciado na amostra com  $x = 1,0$ .



**Figura 4.3-** Curvas DSC de amostras em bulk (monolito) e pó do vidro NAGP com  $x = 0,8$ .

#### 4.1.2 Difração de raios X

A partir dos difratogramas de raios X dos vidros precursores NAGP apresentados na [Figura 4.4](#), é confirmada sua natureza não cristalina devido à ausência de picos associados à formação de fase cristalina. Além disso, é evidenciada a presença de um halo amorfo na faixa entre  $15^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$  característico de vidros fosfato tipo NASICON [15,30].



**Figura 4.4-** Difractogramas de raios X dos vidros precursores  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,8$  e  $1,0$ ).

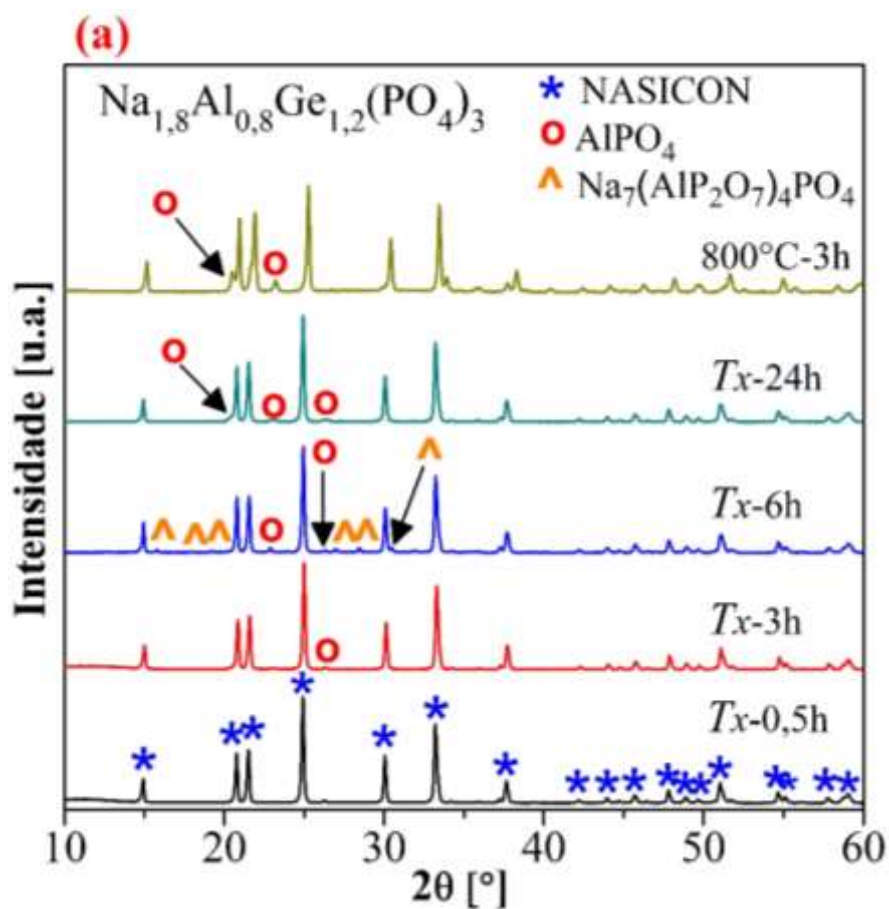
Na [Figura 4.5](#) são apresentados os difratogramas de raios X das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,8$ ) e  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 1,0$ ) obtidas após tratamentos térmicos de cristalização dos vidros precursores em  $T_x$  durante 0,5 h, 3 h, 6 h, 24 h e em 800 °C por 3 h. Nas amostras com  $x = 0,8$  ([Figura 4.5a](#)), é observada a formação da fase tipo NASICON (grupo espacial  $R\bar{3}$ , ICSD 164019) como fase majoritária, no entanto, também é evidenciada a formação da fase secundária  $\text{AlPO}_4$  (ICSD: 280307), exceto na amostra tratada em  $T_x$  por 0,5 h. Além disso, na amostra  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  cristalizada em  $T_x$  durante 6 h são evidenciados alguns picos associados à fase  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  (ICSD: 261924) os quais estão ausentes nas outras amostras. Nesse sentido, é possível sugerir que a fase  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  é metastável já que somente aparece nessas condições particulares de tratamento térmico.

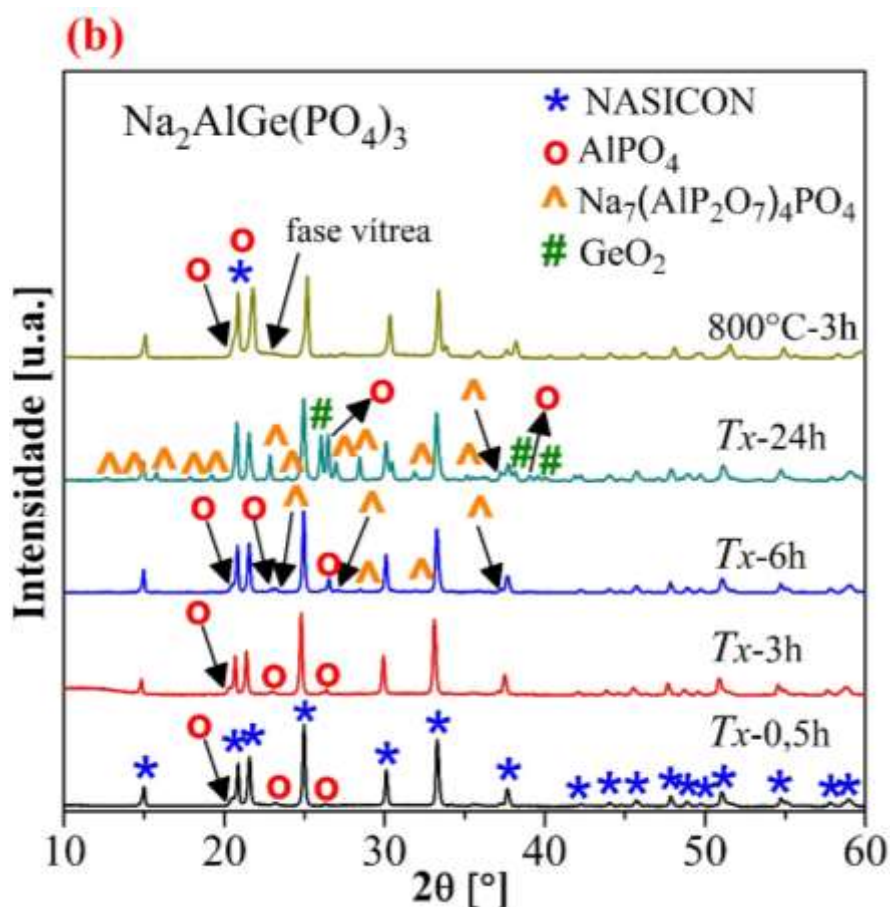
No caso das vitrocerâmicas com  $x = 1,0$  ([Figura 4.5b](#)), é evidenciada a fase NASICON como fase majoritária, porém, é confirmada também a formação de  $\text{AlPO}_4$  em todas as amostras que é de tipo triclinico (ICSD: 280307) e hexagonal



(ICSD: 9641). Além disso, é observada a presença da fase  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  nas amostras cristalizadas em  $T_x$  durante 6 h e 24 h. Adicionalmente, na amostra obtida em  $T_x$  durante 24 h foram detectados alguns picos da fase  $\text{GeO}_2$  (ICSD: 59624).

Por outro lado, no difratograma de raios X da amostra  $x = 1,0$  tratada termicamente em  $800^\circ\text{C}$  (Figura 4.5b) é evidenciada a presença de um pequeno halo amorfo ao redor de  $2\theta = 22^\circ$  que indica a presença de fase vítrea.





**Figura 4.5-** Difratomogramas de raios X de vitrocerâmicas (a)  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e (b)  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  obtidas a partir de tratamentos térmicos de cristalização dos vidros precursores em  $T_x$  (646 °C) durante 0,5 h, 3 h, 6 h, 24 h e em 800 °C durante 3 h.

Na [Tabela 4.3](#) e na [Figura 4.6](#) são ilustradas as porcentagens das fases cristalinas, obtidas por refinamento Rietveld, formadas nas vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ . É notado um aumento na quantidade de fases secundárias não-NASICON, sugerindo que a fase NASICON se decompõe conforme aumenta o tempo de tratamento em  $T_x$ . No entanto, a decomposição é mais evidente na amostra com maior teor de alumínio ( $x = 1,0$ ). Por exemplo, na amostra com  $x = 0,8$ , 96 % do material continua sendo NASICON após 24 horas de tratamento em  $T_x$ , enquanto na amostra com  $x = 1,0$  tratada por 24 h, apenas 59 % do material é formado pela fase NASICON. Já em relação às amostras cristalizadas em 800 °C, em ambas as composições é observado

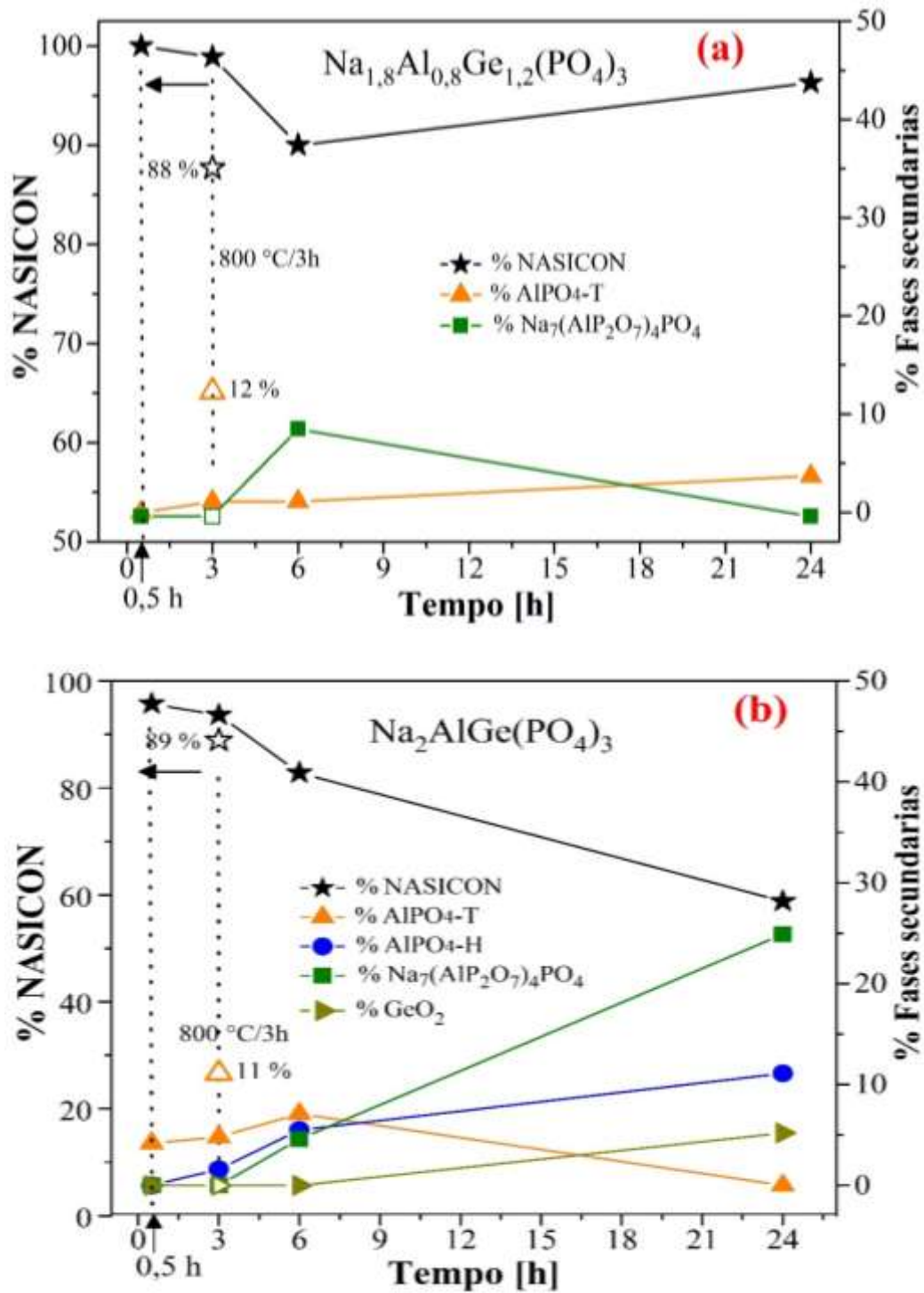
também uma decomposição da fase NASICON que, no entanto, permanece como majoritária.

**Tabela 4.3-** Porcentagem em peso das fases cristalinas (NASICON,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  e  $\text{GeO}_2$ ), fator de ocupação das posições octaédricas do íon  $\text{Ge}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  e fator de concordância  $R_{\text{wp}}$  derivado da análise de Rietveld em vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .

Trat. Térmico	NASI <sup>a</sup>	AlPO <sub>4</sub> T	AlPO <sub>4</sub> H	Na <sub>7</sub> <sup>b</sup>	GeO <sub>2</sub>	F.O. <sup>c</sup>	R <sub>wp</sub> <sup>d</sup>
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	Ge <sup>4+</sup> /Al <sup>3+</sup>	[%]
<b>Na<sub>1,8</sub>Al<sub>0,8</sub>Ge<sub>1,2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>							
T <sub>x</sub> /0.5 h	100,0(0)	0	0	0	0	1,18(1)/0,82(1)	8,826
T <sub>x</sub> /3h	98,9(1)	1,1(1)	0	0	0	1,20(1)/0,80(1)	7,597
T <sub>x</sub> /6h	90,0(2)	1,1(2)	0	8,9(1)	0	1,21(1)/0,79(1)	10,922
T <sub>x</sub> /24h	96,3(2)	3,7(2)	0	0	0	1,21(1)/0,79(1)	10,511
800°C /3h	87,7(3)	12,3(3)	0	0	0	1,71(1)/0,29(1)	11,056
<b>Na<sub>2</sub>AlGe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>							
T <sub>x</sub> /0,5 h	95,7(2)	4,2(2)	0	0	0	1,10(2)/0,90(2)	9,462
T <sub>x</sub> /3h	93,6(1)	4,8(1)	1,6(1)	0	0	1,11(3)/0,89(3)	10,794
T <sub>x</sub> /6h	82,8(5)	7,1(2)	5,5(4)	4,6(3)	0	1,27(1)/0,73(1)	9,862
T <sub>x</sub> /24h	58,8(4)	0	11,1(3)	24,9(3)	5,2(1)	1,30(2)/0,70(2)	9,379
800°C /3h	88,9(5)	11,1(5)	0	0	0	1,72(2)/0,28(2)	9,878

<sup>a</sup> NASI = NASICON; <sup>b</sup> Na<sub>7</sub> = Na<sub>7</sub>(AlP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>; <sup>c</sup> F.O. = Fator de ocupação das posições octaédricas dos íons Ge<sup>4+</sup> e Al<sup>3+</sup>.

<sup>d</sup>  $R_{\text{wp}} = \sum [w(y_o - y_c)^2 / \sum w y_o^2]^{1/2}$   $y_o$  = Intensidade do padrão de difração de raios X observado,  $y_c$  = Intensidade do padrão de difração de raios X calculado,  $w = 1/y_o$ .



**Figura 4.6-** Porcentagens das fases cristalinas (quantificadas a partir de refinamento Rietveld) em função do tempo de tratamento térmico em  $T_x$  (646 °C) e em 800 °C para vitrocerâmicas (a)  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e (b)  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ . Os símbolos vazados em (a) e em (b) representam os valores das amostras cristalizadas em 800 °C (3 h). As linhas são guias para os olhos.

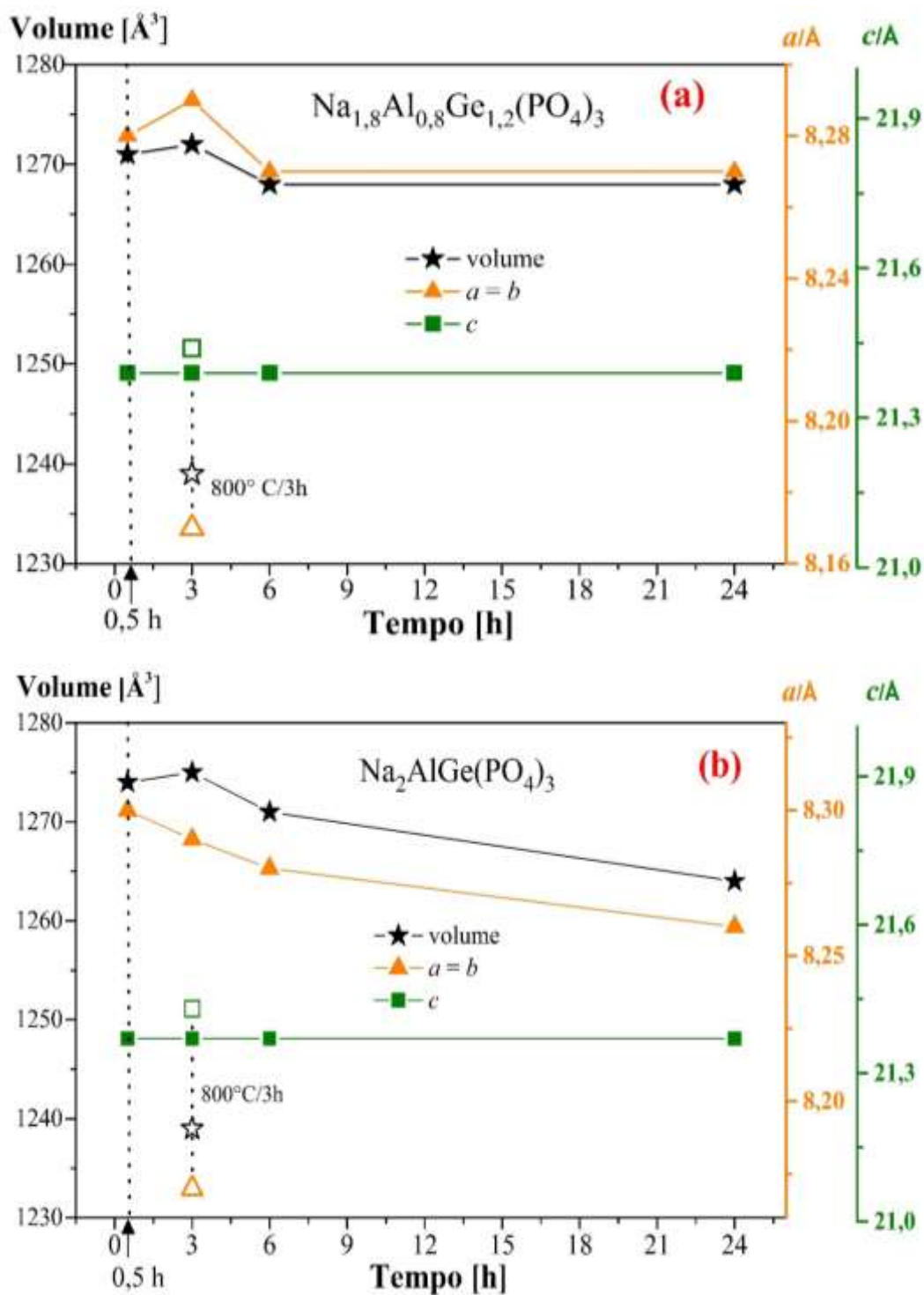
Por outro lado, a [Tabela 4.4](#) e a [Figura 4.7](#) ilustram uma diminuição sucessiva do volume da célula unitária NASICON com o aumento do tempo de tratamento térmico em  $T_x$  em ambas as composições. A diminuição do volume pode estar relacionada diretamente com a diminuição do parâmetro de rede “ $a$ ”. Vale a pena mencionar que essa mudança é muito mais significativa na amostra  $x = 1.0$ . Em relação às amostras cristalizadas em 800 °C, em ambas as composições é evidenciado um volume de célula unitária significativamente reduzido quando comparado com o volume das amostras tratadas termicamente em  $T_x$ .

**Tabela 4.4-** Parâmetros de rede ( $a = b$ ,  $c$ ) e volume da célula unitária da estrutura NASICON (determinados a partir de refinamento Rietveld) das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ . Os números entre parênteses indicam o erro dado pelo refinamento.

Trat. Térmico.	$a$	$c$	$V$
	[Å]	[Å]	[Å <sup>3</sup> ]
<b><math>\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3</math></b>			
$T_x/0,5$ h	8,2820(2)	21,3903(5)	1270,64(6)
$T_x/3$ h	8,2860(2)	21,3882(5)	1271,73(6)
$T_x/6$ h	8,2733(2)	21,3929(6)	1268,12(7)
$T_x/24$ h	8,2752(3)	21,3879(6)	1268,42(7)
800°C /3h	8,1700(2)	21,4426(8)	1239,52(9)
<b><math>\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3</math></b>			
$T_x/0,5$ h	8,2965(2)	21,3758(7)	1274,23(8)
$T_x/3$ h	8,2948(3)	21,3844(8)	1275,30(9)
$T_x/6$ h	8,2850(2)	21,3727(8)	1270,50(9)
$T_x/24$ h	8,2622(3)	21,3769(9)	1263,70(9)
800°C /3h	8,1710(3)	21,4290(9)	1239,05(9)

A diminuição do volume da célula unitária NASICON evidenciado nas vitrocerâmicas NAGP ( $x = 0,8$  e  $1,0$ ) com o aumento do tempo de tratamento térmico em  $T_x$  e com o aumento da temperatura de tratamento, pode ser atribuído

a uma diminuição do conteúdo de  $\text{Al}^{3+}$  e de  $\text{Na}^+$  que entram a participar na formação das fases secundárias  $\text{AlPO}_4$  e  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ .



**Figura 4.7-** Variação dos parâmetros de rede ( $a = b$ ,  $c$ ) e do volume da célula unitária da estrutura NASICON em função do tempo de tratamento térmico em

$T_x$  (646 °C) e em 800 °C para vitrocerâmicas (a)  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e (b)  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ . Os símbolos vazados em (a) e em (b) representam os valores da amostra cristalizada em 800 °C (3 h). As linhas são guias para os olhos.

O resultado do refinamento de raios X das amostras  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  cristalizadas em  $T_x$  durante 0,5 h e 3 h (ver [Tabela 4.3](#)) confirmou um fator de ocupação do íon  $\text{Al}^{3+}$  na posição do íon  $\text{Ge}^{4+}$  de 0,8. Vale a pena mencionar que o volume da célula unitária dessas vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ , está em bom acordo com o valor reportado por Bradtmüller et al. [33] para uma vitrocerâmica da mesma composição ( $x = 0,8$ ) cristalizada em  $T_x$  por 3 h. Em relação às amostras cristalizadas em  $T_x$  durante 6 h e 24 h, observou-se a partir do fator de ocupação do  $\text{Al}^{3+}$  que essas amostras são composicional e estruturalmente equivalentes a uma amostra com  $x = 0,79$ . Nesse sentido, pode-se sugerir que a composição da fase NASICON em vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  não sofreu alterações significativas no valor de  $x$  independentemente do tempo de tratamento em  $T_x$ . De fato, a variação no volume da célula unitária nessas amostras é pouca.

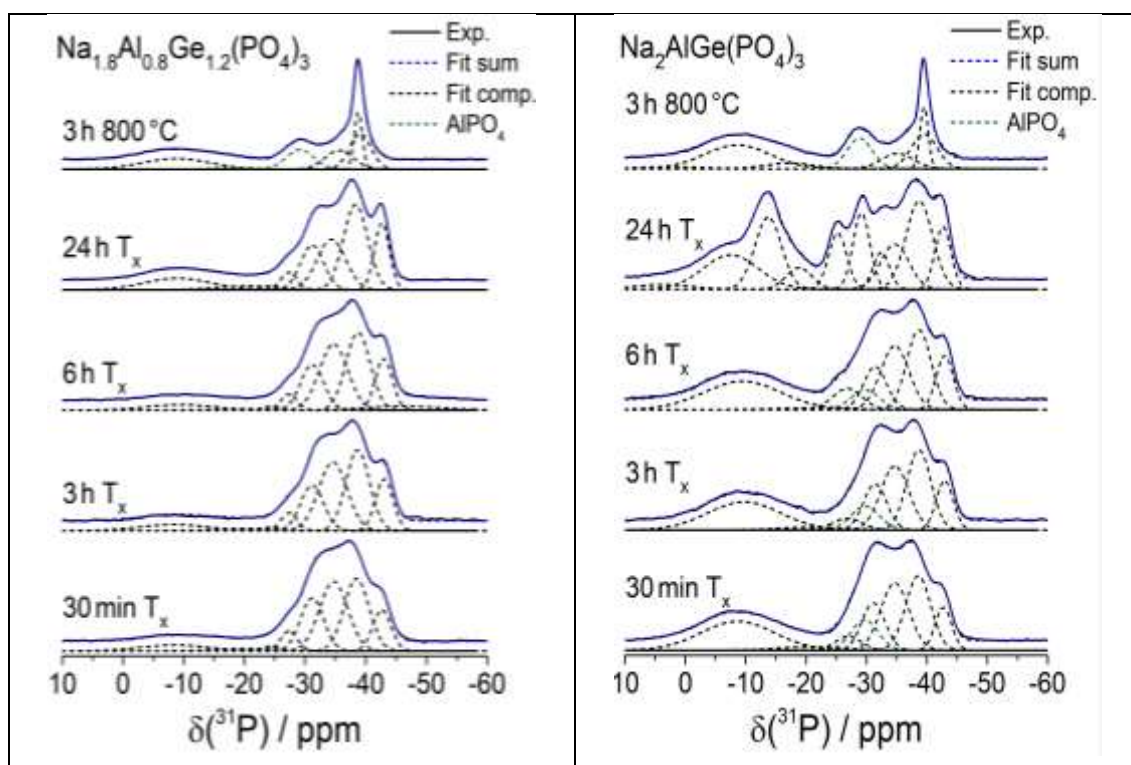
Por outro lado, o fator de ocupação  $\text{Ge}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  em vitrocerâmicas  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  ([Tabela 4.3](#)) indica que as amostras cristalizadas em  $T_x$  por 0,5 h e 3 h correspondem a uma amostra de composição com  $x = 0,9$ , enquanto as amostras tratadas durante 6 h e 24 h correspondem a uma amostra com  $x = 0,7$ .

Em relação às vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  tratadas termicamente em 800 °C, o fator de ocupação determinado por Rietveld sugere que essas amostras correspondem a amostras com  $x = 0,3$ . Esse resultado indica uma extensiva perda de alumínio da fase NASICON. A diminuição do teor de  $\text{Al}^{3+}$  nas amostras tratadas em 800 °C, levanta uma questão sobre o destino final de certa parte de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ge}^{4+}$ , pois as fases  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  e  $\text{GeO}_2$ , não são evidenciadas nessas amostras. Isso permite sugerir então que possivelmente certa quantidade desses elementos pode estar segregada numa fase vítrea residual. Essa hipótese é confirmada pelo aparecimento de um pequeno halo amorfo ao redor de  $2\Theta = 22^\circ$  no difratograma de raios X da amostra  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  tratada em 800 °C por 3h (ver [Figura 4.5b](#)).



### 4.1.3 Espectroscopia de RMN

Na [Figura 4.8](#) são ilustrados os espectros RMN (com sua respectiva deconvolução entre 10 a -60 ppm) das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  cristalizadas em  $T_x$  (0,5 h, 3 h, 6 h, 24 h) e em 800 °C (3 h). Na região entre 5 ppm a -25 ppm é observada uma banda que aumenta de tamanho com o aumento do tempo tratamento térmico (em  $T_x$ ) em ambas as composições. Esse banda é ainda maior nas amostras cristalizadas em 800 °C por 3 h. A formação dessa banda sugere a presença de fase vítrea. Nesse sentido, é notado um aumento da fase vítrea com o aumento do tempo de tratamento (em  $T_x$ ) e de temperatura (800 °C). Embora a presença de fase vítrea seja mais evidente nas amostras com  $x = 1.0$  ( $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ ), cabe destacar que nos resultados de difração de raios X foi evidenciada a presença de fase vítrea apenas na amostra obtida com tratamento térmico em 800 °C (ver [Figura 4.5b](#)).



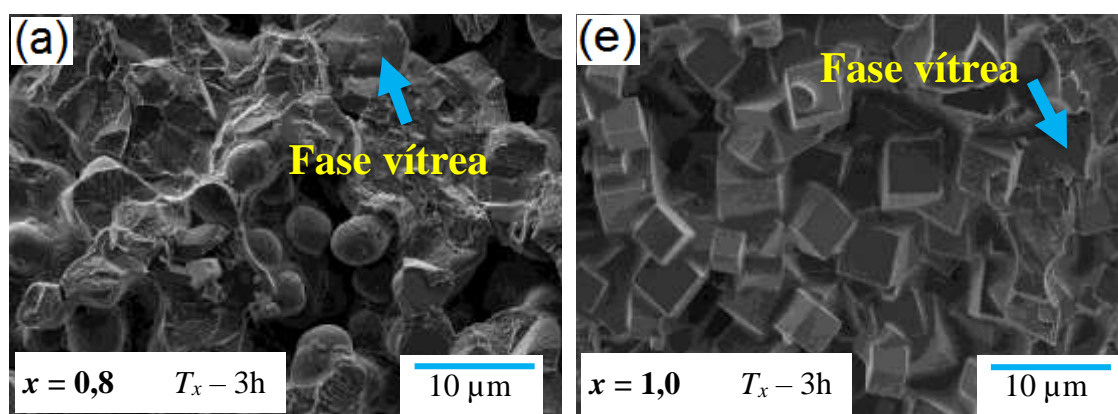
**Figura 4.8-** Espectros RMN de vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  cristalizadas em  $T_x$  (0,5 h, 3 h, 6 h, 24 h) e em 800 °C (3 h).

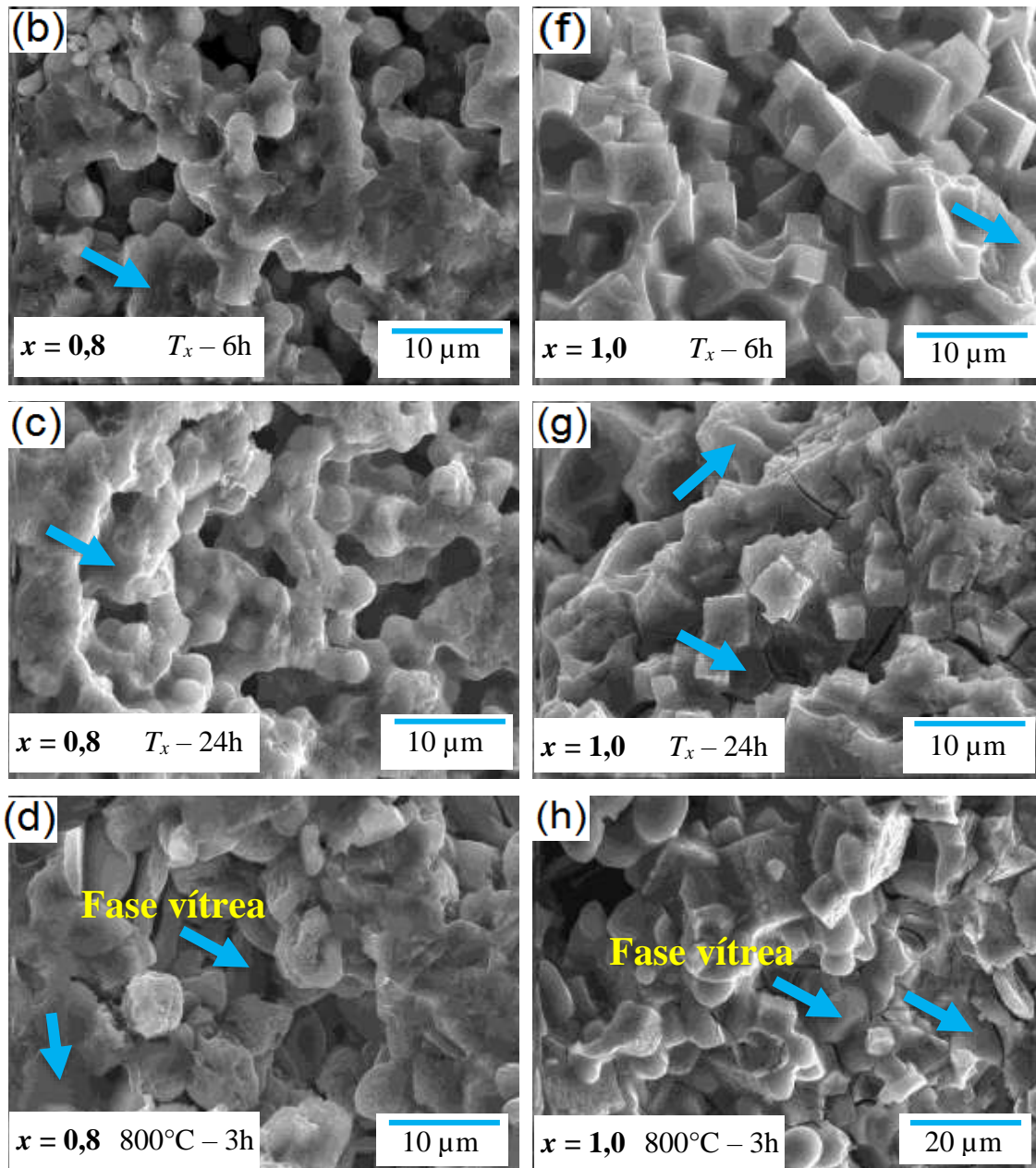


#### 4.1.4 Microestrutura das vitrocerâmicas

A partir das micrografias das superfícies fraturadas das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,8$  e  $x = 1,0$ ) apresentadas na [Figura 4.9](#), é confirmada a cristalização dos vidros precursores. Em ambas as composições, observa-se o arredondamento dos grãos com o aumento do tempo de tratamento térmico (em  $T_x$ ) e de temperatura, sendo este comportamento ainda mais evidente nas amostras tratadas em  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . A formação de fase líquida seria a causa da deformação dos grãos. De acordo com o termograma da [Figura 4.2](#), a aparição de líquido em amostras tratadas em  $800\text{ }^\circ\text{C}$  é um resultado esperado já que essa temperatura é maior que a temperatura *solidus*  $T_s$  ( $\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ ). Nas vitrocerâmicas obtidas em  $T_x$ , pode-se sugerir que este efeito é promovido pelo aumento do tempo de tratamento já que a temperatura  $T_x$  é menor do que  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Adicionalmente, pode se levantar a hipótese que o arredondamento dos grãos poderia estar favorecendo o contato entre eles.

Nas micrografias das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,8$  e  $x = 1,0$ ) são observadas regiões lisas (indicadas com setas azuis) que podem ser um indício da presença de fase vítrea. Esse comportamento está em bom acordo com os resultados de ressonância magnética nuclear (seção 4.1.3). Finalmente, nas amostras com  $x = 1,0$  tratadas em  $T_x$  durante 24 h e em  $800\text{ }^\circ\text{C}$  são observados microtrincas que se formaram durante a cristalização do vidro devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz vítrea e do cristal.

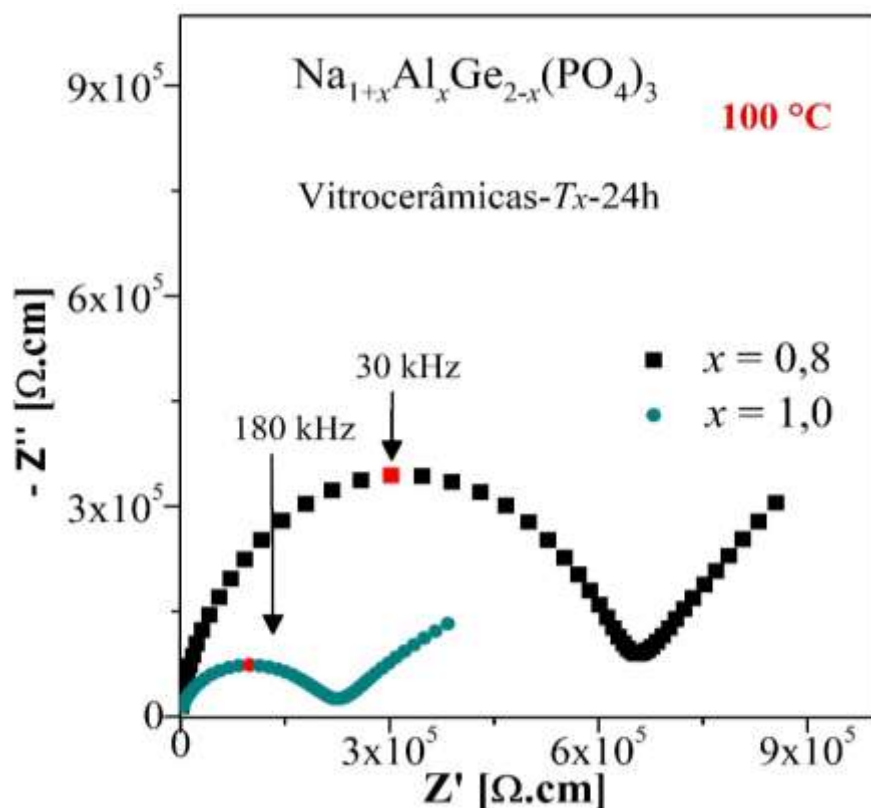




**Figura 4.9-** Micrografias das superfícies fraturadas de vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  cristalizadas em  $T_x$  ( $646^\circ\text{C}$ ) durante (a) 3 h (b) 6 h (c) 24 h e em (d)  $800^\circ\text{C}$  por 3 h, e de vitrocerâmicas  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)$  cristalizadas em  $T_x$  ( $646^\circ\text{C}$ ) durante (e) 3 h (f) 6 h (g) 24 h e em (h)  $800^\circ\text{C}$  por 3 h. As setas de cor azul sinalizam regiões com fase vítrea.

#### 4.1.5 Espectroscopia de impedância

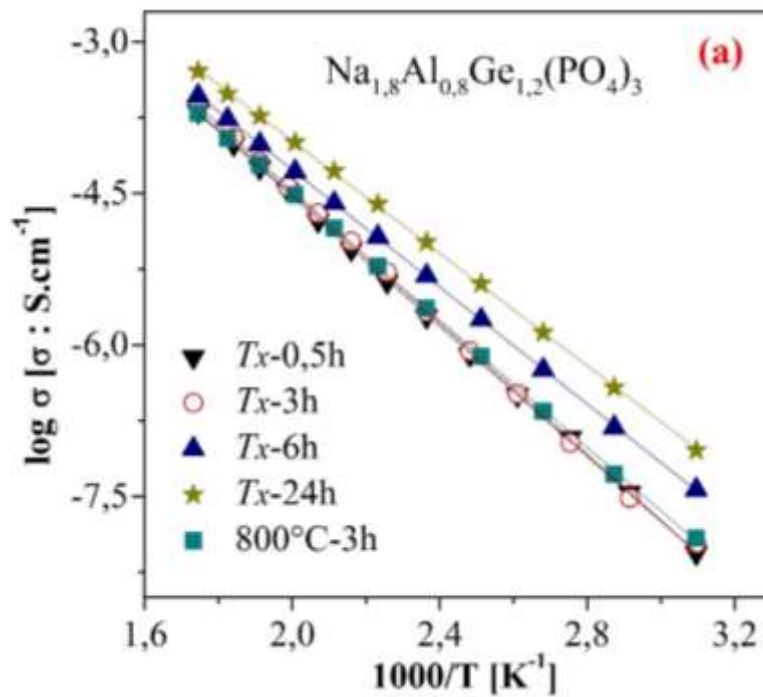
Na [Figura 4.10](#) são apresentados os diagrama de Nyquist obtidos a 100 °C das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,8$  e  $x = 1,0$ ) cristalizadas em  $T_x$  por 24 h. Resultados similares foram evidenciados nas outras amostras de cada composição. A linha reta observada na região de baixas frequências é decorrente do bloqueio dos íons  $\text{Na}^+$  na interface eletrodo/amostra e confirma que o transporte de cargas é de origem iônico. Nos diagramas de Nyquist é observado somente um semicírculo, portanto, não foi possível separar as respostas individuais do grão e do contorno de grão.

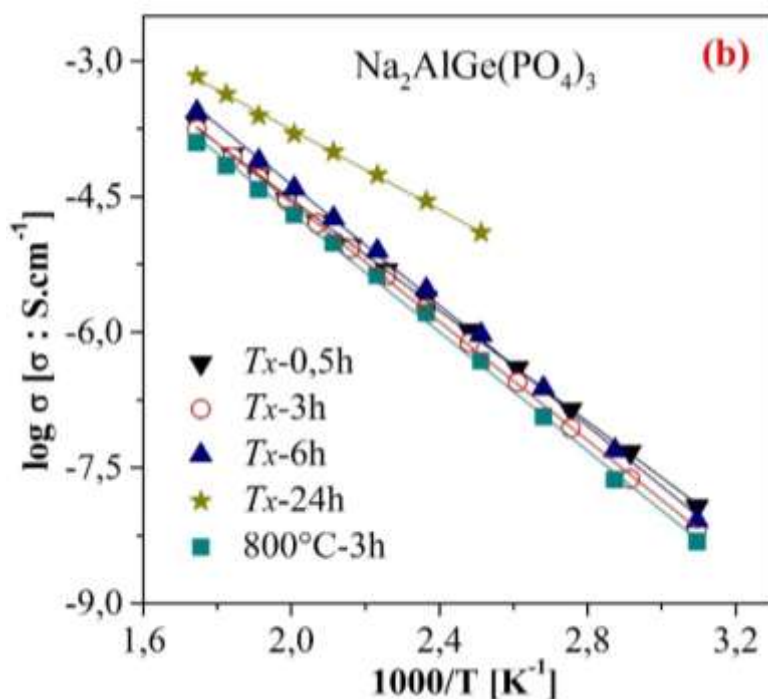


**Figura 4.10-** Diagrama de Nyquist em 100 °C de vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,8$  e  $x = 1,0$ ) obtidas por tratamento térmico dos vidros precursores em  $T_x$  (646 °C) por 24 h.

As condutividades iônicas das vitrocerâmicas NAGP foram calculadas usando a [Equação 3.10](#), sendo  $R$  a resistência obtida pelo ajuste dos dados

experimentais utilizando-se o software Z-View. Variando-se a temperatura, é possível obter a condutividade iônica a várias temperaturas. A regressão linear dos dados apresentados no gráfico de Arrhenius ( $\log \sigma$  versus  $10^3/T$ ) permite o cálculo da energia de ativação de condução. A [Figura 4.11](#) ilustra os gráficos de Arrhenius e a [Tabela 4.5](#) resume os resultados obtidos a partir da regressão linear como também as condutividades iônicas em 300 °C ( $\sigma_{300^\circ\text{C}}$ ). Todos esses resultados junto com a evolução do volume da célula unitária são ilustrados na [Figura 4.12](#), em função das condições de tratamento térmico de cristalização das vitrocerâmicas NAGP.



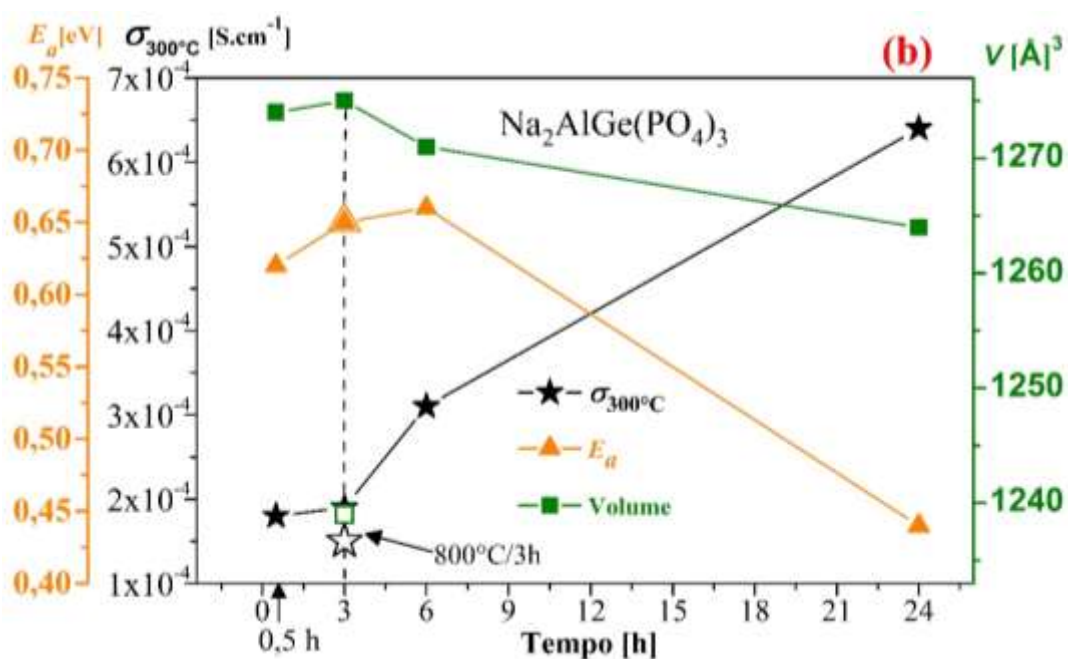
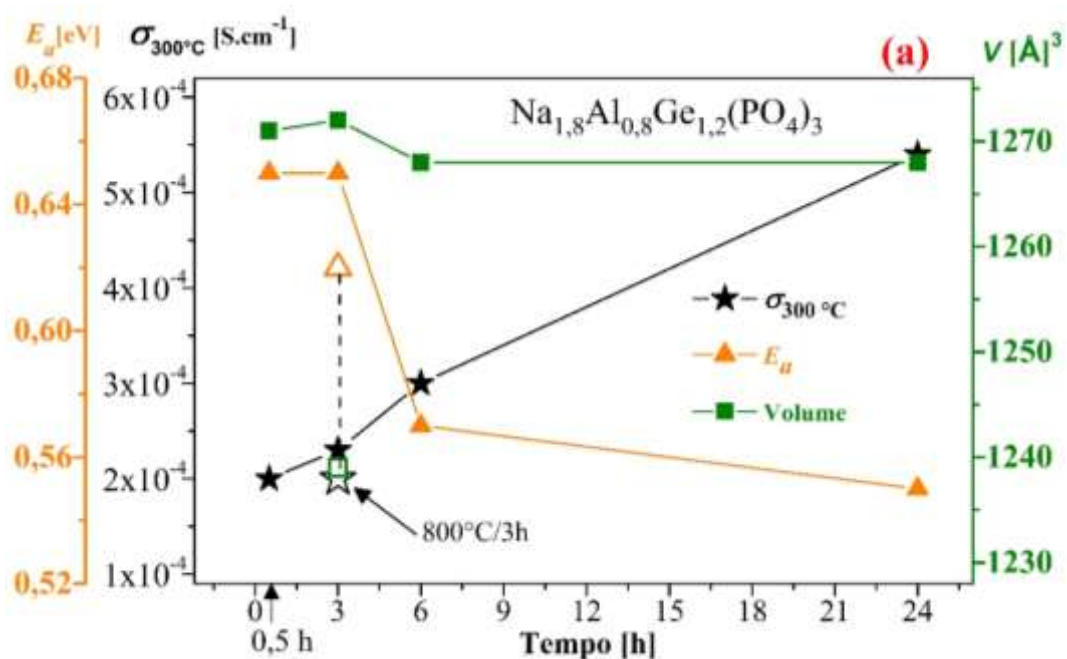


**Figura 4.11-** Dependência da condutividade iônica com o inverso da temperatura das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  com (a)  $x = 0,8$  e (b)  $x = 1,0$ , cristalizadas em  $T_x$  (0,5 h, 3 h, 6 h, 24 h) e em  $800^\circ\text{C}$  (3 h). As linhas representam a regressão linear dos dados experimentais. As incertezas experimentais são menores que o tamanho dos símbolos em cada ponto.

**Tabela 4.5-** Condutividades elétricas ( $\sigma_{300^\circ\text{C}}$ ), energias de ativação ( $E_a$ ), e valores do logaritmo do fator pré-exponencial ( $\log \sigma_0$ ) das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,8$  e  $x = 1,0$ ). Os números entre parênteses denotam as incertezas da regressão linear dos dados. Os valores de condutividade ( $\sigma_{300^\circ\text{C}}$ ) têm um erro menor que 1 %.

Tratamento térmico	$E_a$	$\log \sigma_0$	$\sigma_{300^\circ\text{C}}$
	[eV]	$[\sigma_0: \text{S.cm}^{-1}]$	$[10^{-4} \text{S.cm}^{-1}]$
	<b><math>\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3</math></b>		
$T_x/30\text{min}$	0,650(4)	2,03(4)	2,0
$T_x/3\text{h}$	0,647(5)	2,06(6)	2,3
$T_x/6\text{h}$	0,574(1)	1,53(2)	3,0
$T_x/24\text{h}$	0,551(2)	1,58(3)	5,4
$800^\circ\text{C}/3\text{h}$	0,623(3)	1,79(3)	2,0

<b>Na<sub>2</sub>AlGe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>			
$T_x/30\text{min}$	0,615(13)	1,68(4)	1,8
$T_x/3\text{h}$	0,652(4)	2,01(1)	1,9
$T_x/6\text{h}$	0,661(7)	2,31(8)	3,1
$T_x/24\text{h}$	0,437(7)	0,65(7)	6,4
800 °C/3h	0,653(8)	1,90(1)	1,5





**Figura 4.12-** Condutividade iônica em 300 °C, ( $\sigma_{300^\circ\text{C}}$ ), energias de ativação para a condução ( $E_a$ ) e volume da célula unitária da estrutura NASICON em função do tempo de tratamento térmico de cristalização em  $T_x$  (646 °C) e em 800 °C (3 h) das vitrocerâmicas (a)  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e (b)  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ . As linhas são guias para os olhos. Os símbolos vazados referem-se à amostra tratada em 800°C, por 3 h.

A partir dos resultados ilustrados da [Figura 4.12a](#), pode-se observar que o aumento do tempo de tratamento térmico em  $T_x$  favoreceu a diminuição da energia de ativação de vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ . Consequentemente é evidenciado um aumento da condutividade iônica de até 2,7 vezes, quando comparadas as condutividades das amostras tratadas por 0,5 h e 24 h.

Por outro lado, vale a pena lembrar que de acordo com os valores de fator de ocupação  $\text{Ge}^{+4}/\text{Al}^{+3}$  listados na [Tabela 4.3](#), a composição química das amostras  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  cristalizadas em  $T_x$  é similar ( $x = 0.79$  e  $0.8$ ), portanto, seriam esperados valores de condutividade iônica total similares nessas amostras. No entanto, a [Figura 4.12a](#) ilustra um aumento da condutividade. Nesse sentido, é possível sugerir que a hipótese de um melhor contato entre os grãos com o aumento do tempo de tratamento (proposta na seção 4.1.4) seria responsável por esse inesperado comportamento.

Em relação às vitrocerâmicas de composição  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  obtidas com tratamento térmico em  $T_x$  é evidenciado um aumento da condutividade iônica de até 3,5 vezes quando comparadas as amostras tratadas por 0,5 h e 24 h (ver [Figura 4.12b](#) e [Tabela 4.5](#)). Esse resultado é esperado devido à diminuição da energia de ativação. Analisando a evolução da energia de ativação com o aumento do tempo de tratamento em vitrocerâmicas com  $x = 1,0$  ([Figura 4.12b](#)), é evidenciado um aumento de  $E_a$  quando comparadas as amostras obtidas com tratamento entre 0.5 h e 6 h. De acordo com os estudos reportados por Zhang et al. [29], e por Ortiz-Mosquera et al. [34], é esperada uma diminuição da energia de ativação com o aumento de  $x$  em vitrocerâmicas NAGP. Nesse sentido o aumento da energia de ativação evidenciado na amostra tratada termicamente durante 6 h é atribuído à deficiência de  $\text{Al}^{3+}$  já que essa amostra tem um valor

de  $x = 0,7$  segundo os resultados do fator de ocupação (ver [Tabela 4.3](#)), enquanto a amostra tratada durante 0.5 h tem um valor de  $x = 0,9$ .

A [Figura 4.12b](#) revela uma condutividade iônica em amostras  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  cristalizadas em  $T_x$  durante 6 h e 24 h (com  $x = 0,7$  de acordo com o fator de ocupação  $\text{Ge}^{+4}/\text{Al}^{+3}$ ) maior que aquela das amostras cristalizadas por 0,5 h e 3 h as quais correspondem a amostras com  $x = 0,9$  de acordo com a análise de Rietveld. Um fato que chama a atenção é a presença da fase  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  nas amostras  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  tratadas termicamente por 6 h e 24 h. Cabe destacar que não existem estudos sobre a condutividade iônica dessa fase. No entanto, em um trabalho estreitamente relacionado Rochère et al. [88] sintetizaram e mediram a condutividade elétrica de materiais de composição  $\text{Na}_7(\text{MP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Cr}$ ), reportando condutividades (em 300 °C) de  $5,9 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  no composto com cromo e  $4,4 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  na composição com ferro. Se hipoteticamente a condutividade iônica da fase  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  for maior que aquela das fases com  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , sua presença nas amostras tratadas por 6 h e 24 h poderia estar contribuindo ao aumento da condutividade iônica.

Referente às amostras  $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  cristalizadas em 800 °C, cujo conteúdo de alumínio estimado pelo Refinamento Rietveld, indica que correspondem a amostras com  $x = 0,3$  (ver [Tabela 4.3](#)), cabe destacar que exibem uma condutividade elétrica comparável com aquela das amostras cristalizadas em  $T_x$  por 3 h (ver [Figura 4.12](#)). De acordo com os resultados publicados por Ortiz-Mosquera et al. [34], e por Zhang et al. [29], sobre a série  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , seria esperado que amostras com  $x = 0,3$  exibam uma energia de ativação de 0,68 eV e uma condutividade iônica em 300 °C da ordem de  $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . No entanto, os valores evidenciados nas vitrocerâmicas obtidas com tratamento em 800 °C ([Figura 4.12](#) e na [Tabela 4.5](#)) são maiores que aqueles reportados na literatura. Nesse sentido, sugere-se que a hipótese do arredondamento dos grãos promovido pela aparição de uma possível fase líquida durante o tratamento térmico (mencionado nas seções 4.1.1 e 4.1.4) estaria favorecendo o contato entre os grãos e conseqüentemente favorecendo também a condutividade iônica. Adicionalmente, pode-se sugerir que a fase



vítrea residual evidenciada por difração de raios X na amostra com  $x = 1,0$  e por ressonância magnética nas amostras com  $x = 0,8$  e  $1,0$ , poderia estar favorecendo também à condutividade devido à segregação de íons  $\text{Na}^+$  na fase vítrea residual os quais não foram incorporados à estrutura cristalina NASICON.

Por outro lado, na [Tabela 4.5](#) pode se observar que os valores do logaritmo do fator pré-exponencial ( $\log \sigma_0$ ) de todas as vitrocerâmicas NAGP estão em bom acordo com valores típicos reportados para eletrólitos sólidos ( $1 \leq \log \sigma_0 \leq 3$ ) [[10,15,30,31](#)]. No entanto, uma exceção é observada na amostra  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  cristalizada em  $T_x$  por 24 h. Como é sabido o fator pré-exponencial depende de muitos fatores entre os quais se encontra a homogeneidade da amostra. Nesse sentido, como essa amostra é a que maior porcentagem de fases secundárias contem ([Tabela 4.3](#)), pode ser sugerido que esse caráter multifásico é o responsável pelo baixo valor no  $\log \sigma_0$ .

Cabe destacar que os maiores valores de condutividade atingidos por vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,8$  e  $x = 1,0$ ) sintetizadas neste trabalho, são maiores que os valores reportados para vitrocerâmicas da mesma composição [[29,34](#)]. De fato, a condutividade da amostra  $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$  cristalizada durante 24 h é 3 vezes maior do que o valor reportado na literatura.

Finalmente, deve ser mencionado que os tratamentos térmicos de cristalização em  $T_x$  durante 24 h foram os mais efetivos para otimizar a condutividade iônica de vitrocerâmicas NAGP apesar da perda de  $\text{Al}^{3+}$  da fase NASICON na amostra com  $x = 1,0$ . Portanto, os resultados do presente estudo indicam apesar de perda de  $\text{Al}^{3+}$  da fase NASICON outros fatores que fatores como um aumento da área de contato entre os grãos e a presença de possíveis fases secundárias condutoras de íons  $\text{Na}^+$  também desempenham um papel importante na condutividade de vitrocerâmicas NASICON condutoras por íon sódio.

#### 4.1.6 Resumo do estudo sobre a evolução isotérmica da série $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ( $x = 0,8$ e $1,0$ )

Foi possível obter vidros precursores da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,8$  e  $1,0$ ) já que a composição nominal contém uma alta porcentagem de óxidos formadores de vidro ( $> 60\%$ ). A partir do parâmetro de Hrubý ( $K_{\text{gl}}$ ) e do parâmetro  $T_x - T_g$  foi confirmado que o aumento de  $\text{Al}^{3+}$  melhora a formabilidade de vidro e aumenta a estabilidade térmica do vidro frente à cristalização. Além disso, os valores de  $T_{\text{gr}} < 0,6$  evidenciados nos vidros NAGP são um indício de nucleação homogênea no volume.

A caracterização estrutural das vitrocerâmicas NAGP cristalizadas em  $T_x$  e em  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , permitiu evidenciar uma decomposição da fase NASICON levando à formação de fases secundárias ( $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  e  $\text{GeO}_2$ ) conforme aumenta o tempo e a temperatura de tratamento térmico. Essa decomposição foi mais evidente em amostras com  $x = 1,0$ . Também foi evidenciada uma diminuição do volume da célula unitária NASICON com o aumento do tempo de tratamento (em  $T_x$ ) e com o aumento da temperatura. Esse resultado foi atribuído à perda de alumínio da fase NASICON, ou seja, uma parte de  $\text{Al}^{3+}$  entra na formação das fases secundárias. Adicionalmente, os resultados do refinamento rietveld sobre o fator de ocupação de vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  revelaram uma diminuição do valor de  $x$  com o aumento do tempo de tratamento e também da temperatura.

A partir da caracterização microestrutural das vitrocerâmicas foi confirmada a cristalização dos vidros precursores já que foi evidenciada a formação de grãos. Foi observado um arredondamento dos grãos com o aumento do tempo de tratamento em  $T_x$  e também da temperatura ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ), atribuído a uma possível formação de fase líquida durante o tratamento térmico. Esse arredondamento dos grãos poderia estar favorecendo o contato entre os grãos. Nas micrografias também foi evidenciada a presença de fase vítrea confirmando os resultados de ressonância magnética que mostraram um aumento da fase vítrea conforme aumenta o tempo e a temperatura de tratamento em ambas as composições.

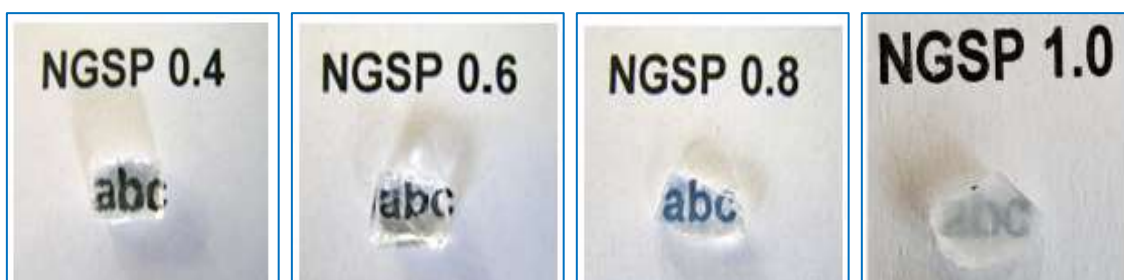
Os resultados da caracterização elétrica confirmaram o favorecimento da condutividade iônica com o aumento do tempo de tratamento em  $T_x$ , em ambas as composições. Nas amostras com  $x = 0,8$  o aumento da condutividade foi favorecido por um melhor contato entre os grãos promovido pelo arredondamento dos mesmos. Já nas amostras com  $x = 1,0$  à presença da fase  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  nas amostras tratadas por 6 h e 24 h poderia estar favorecendo à condutividade iônica. Em  $x = 0,8$  foi evidenciado um aumento da condutividade de até 2,7 vezes, enquanto em  $x = 1,0$  o aumento foi de até 3,5 vezes. As amostras cristalizadas em 800 °C exibiram uma condutividade iônica similar àquela das amostras cristalizadas em  $T_x$  por 3 h (em ambas as composições) apesar da sua excessiva perda de  $\text{Al}^{3+}$  ( $x = 0,3$ ). Esse comportamento poderia ser atribuído ao arredondamento dos grãos que favorece o contato dos grãos. Além disso, a presença de fase vítrea rica em íons  $\text{Na}^+$  que não se incorporaram à fase NASICON também poderia estar favorecendo a condutividade iônica.

## 4.2 Substituição aliovalente $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ na série $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ( $0,0 \leq x \leq 0,8$ )

Nesta seção são apresentados os resultados sobre a substituição inédita do íon fósforo pelo íon silício ( $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ ) no sistema  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (NGP) dando lugar à formação da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . É analisado o efeito dessa substituição na formação de vidros precursores, na estrutura cristalina, microestrutura e condutividade iônica das vitrocerâmicas.

### 4.2.1 Análise térmica dos vidros

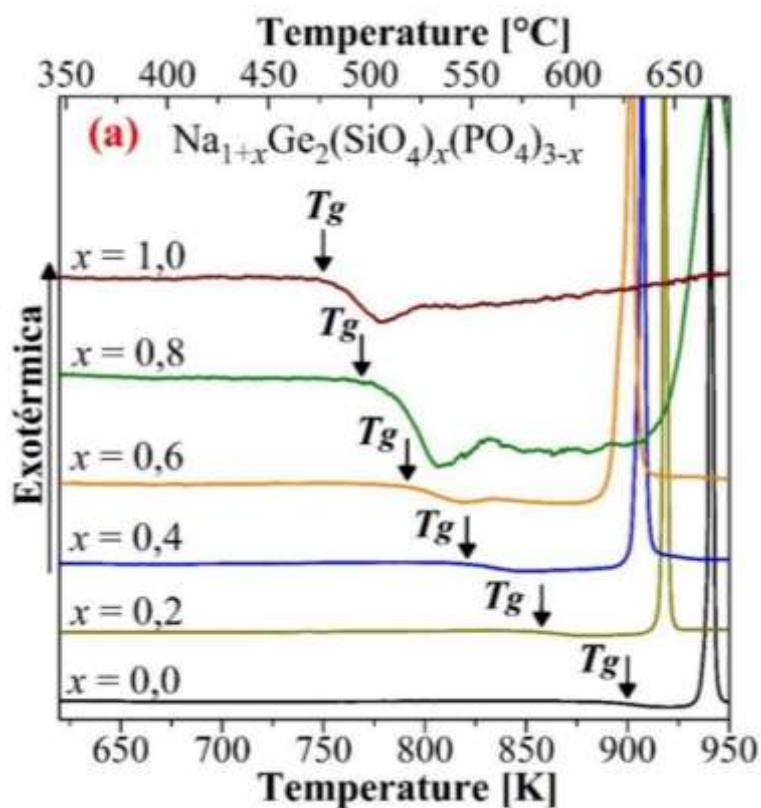
Foi possível a síntese dos vidros precursores da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (NGSP) cuja composição nominal é listada na [Tabela 4.6](#). Conforme ilustrado na [Figura 4.13](#), as amostras vítreas com  $x = 0,4$ ;  $0,6$  e  $0,8$  foram obtidas visualmente transparentes. Um comportamento similar foi observado nas amostras com  $x = 0,0$  e  $0,2$  (não mostradas na [Figura 4.13](#)). Referente à amostra com  $x = 1,0$  ela apresentou uma aparência levemente opaca. Levando em conta que vidros contendo  $\text{SiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  podem apresentar tendência à separação de fase líquido-líquido na síntese do vidro [10,89] e que vidros com separação de fase são visualmente opacos, pode-se sugerir que o vidro com  $x = 1,0$  tem tendência à separação de fase líquido-líquido.

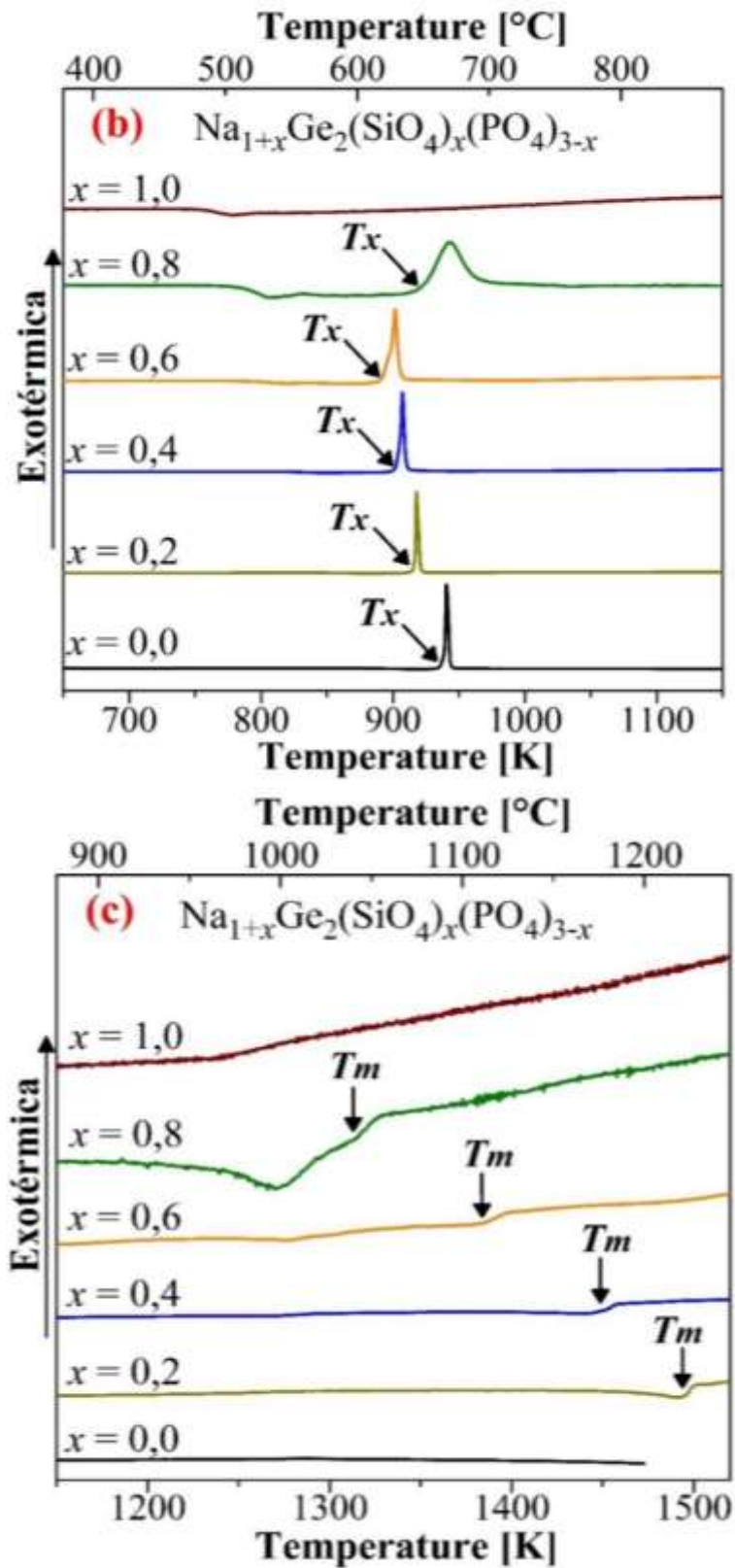


**Figura 4.13-** Fotografias de amostras vítreas da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  com  $x = 0,4$ ;  $0,6$  e  $0,8$ .

A partir da caracterização térmica dos vidros precursores NGSP foram identificados 3 eventos térmicos de acordo com os termogramas apresentados

na Figura 4.14. O primeiro é uma inflexão da linha de base na direção endotérmica (Figura 4.14a) e corresponde à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), enquanto o segundo evento é um pico exotérmico que indica a cristalização dos vidros (Figura 4.14b). A temperatura de cristalização ( $T_x$ ) é determinada no início desse pico. Os picos de cristalização das composições até  $x = 0,6$  foram finos indicando fácil cristalização do vidro. No entanto, no vidro com  $x = 0,8$  o pico é mais largo, enquanto na amostra  $x = 1,0$  ele desaparece. Esse comportamento indica uma alta estabilidade desses vidros frente à cristalização. Devido à ausência de pico de cristalização em  $x = 1,0$ , não foi possível sintetizar vitrocerâmicas nessa composição. De fato, numa tentativa de cristalizar essa amostra a partir de um tratamento térmico em  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , a amostra não cristalizou, derreteu e ficou colada no cadinho de alumina utilizado no tratamento. O terceiro evento térmico observado nos termogramas é endotérmico (Figura 4.14c) e está associado à fusão da fase cristalizada do material ( $T_m$ ).





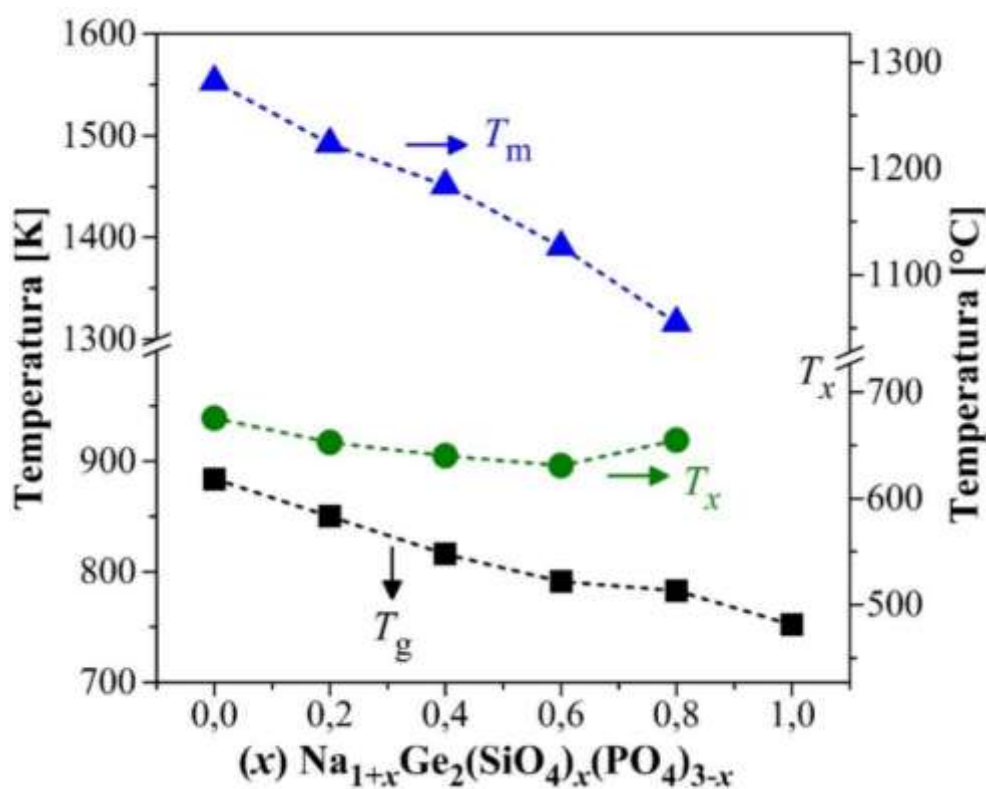
**Figura 4.14-** Termogramas DCS dos vidros  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  mostrando: (a) Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), (b) Temperatura de cristalização e (c) Temperatura de fusão da fase cristalizada.

Na [Tabela 4.6](#) são listadas as temperaturas características dos vidros  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  junto com os parâmetros de Hrubý ( $K_{gl}$ ),  $T_x - T_g$  e a temperatura de transição vítrea reduzida ( $T_{gr}$ ) determinados a partir das [Equações 3.1](#) e [3.2](#). Esses valores são ilustrados nas [Figura 4.15](#) e [Figura 4.16](#) em função da porcentagem de  $\text{Si}^{4+}$ .

**Tabela 4.6-** Composição nominal, temperaturas características ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_m$ ), parâmetro de Hrubý ( $K_{gl}$ ), temperatura de transição vítrea reduzida ( $T_{gr}$ ) e  $T_x - T_g$  dos vidros precursores  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (NGSP).

$x$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{GeO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$T_g$	$T_x$	$T_m$	$T_x - T_g$	$K_{gl}$	$T_{gr}$
	[% molar]				[ $\pm 2$ K]	[ $\pm 2$ K]	[ $\pm 2$ K]	[K]		
0,0	13,0	50,0	0,0	38,0	884	939	1553	55	0,09	0,57
0,2	14,0	48,0	5,0	33,0	850	917	1492	67	0,12	0,57
0,4	16,0	45,0	9,0	30,0	816	905	1451	89	0,16	0,56
0,6	17,0	43,0	13,0	26,0	791	896	1391	105	0,21	0,57
0,8	19,0	42,0	17,0	23,0	783	919	1316	136	0,34	0,59
1,0*	20,0	40,0	20,0	20,0	752	--*	--*	--	--	--

\* Para  $x = 1,0$  não foram observadas  $T_x$  e  $T_m$ .

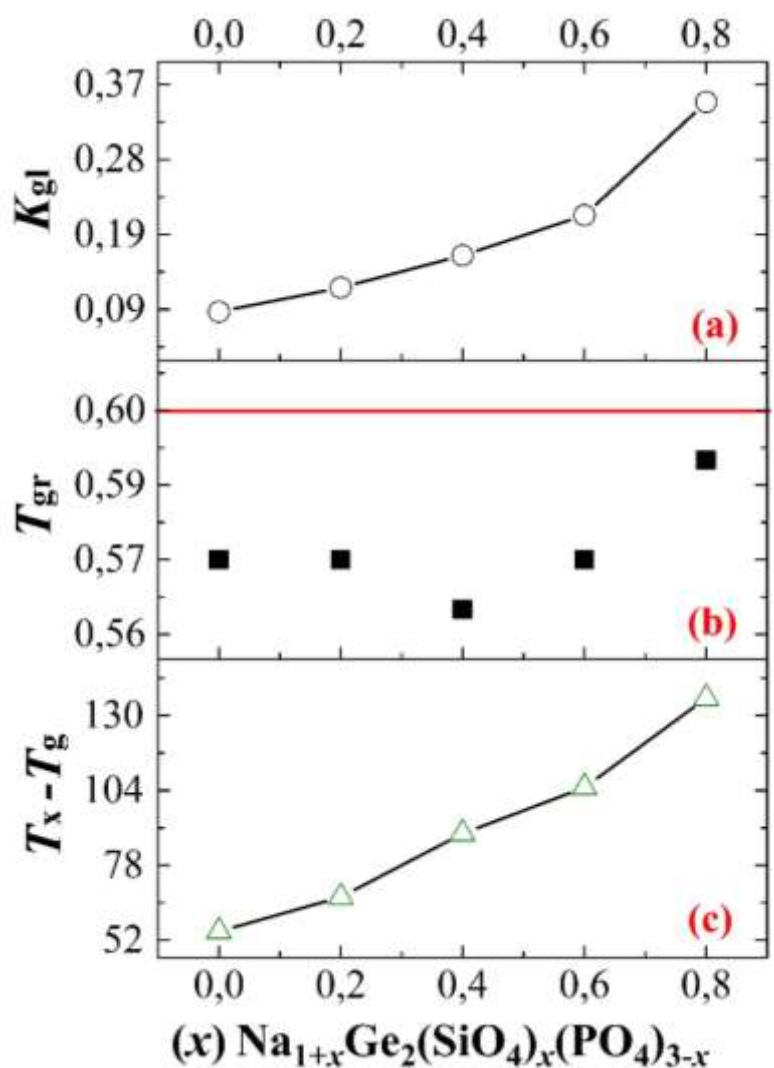


**Figura 4.15-** Temperaturas características ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_m$ ) em função do conteúdo de  $\text{Si}^{4+}$  ( $x$ ) dos vidros precursores  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (NGSP). As linhas pontilhadas servem como guia para os olhos.

Na [Figura 4.15](#) é observada uma diminuição de  $T_g$  e  $T_m$  com a adição simultânea de íons  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Na}^+$  na série  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ , enquanto  $T_x$  não apresenta variações significativas. Similar comportamento em  $T_g$  já tem sido evidenciado em vidros NASICON contendo silício [10] e a diminuição na temperatura de transição vítrea foi atribuída à despolimerização da cadeia de fosfato e ao conseqüente aumento no número de oxigênios não ponteantes promovido pela adição  $\text{Na}_2\text{O}$  que é um óxido modificador de redes vítreas. A diminuição de  $T_m$ , sugere um enfraquecimento das ligações químicas no cristal formado. Por outro lado, o leve aumento de  $T_x$  em  $x = 0,8$  indica que o efeito do  $\text{SiO}_2$  é mais significativo sobre a rede vítrea para maiores porcentagens de silício, i.e., a energia térmica necessária para cristalizar o vidro deve ser aumentada. De fato, esse comportamento está em bom acordo com a ausência de  $T_x$  em  $x = 1,0$ .



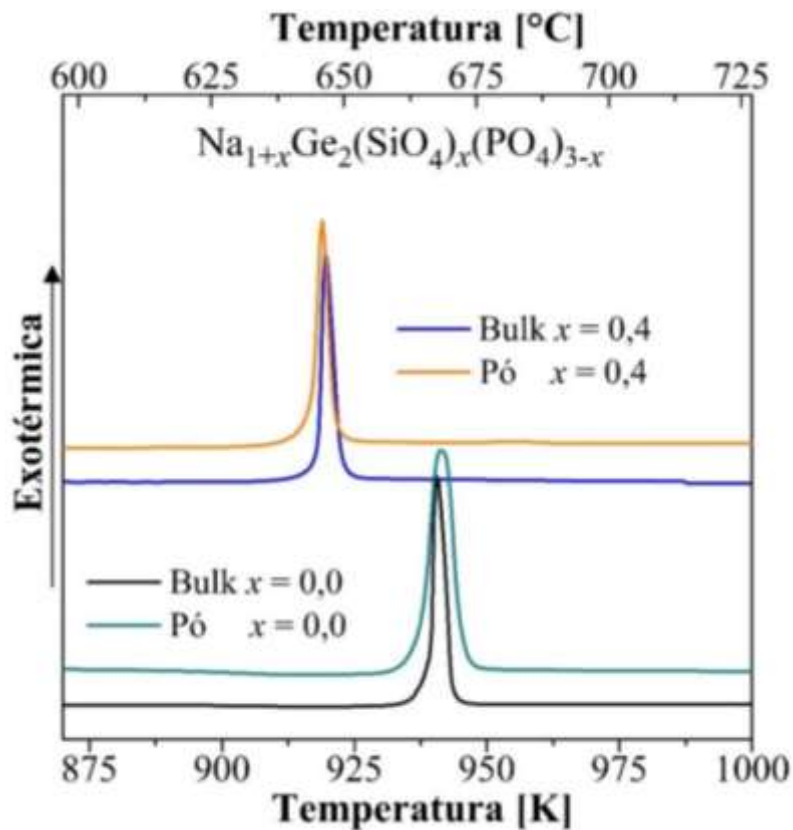
A partir da [Figura 4.16a](#) é observado um aumento de  $K_{gl}$  com a adição de silício e sódio na série NGSP. Como dito anteriormente (seção 3.2), o parâmetro de Hrubý pode ser utilizado para estimar a habilidade de formação de vidro. Nesse sentido, pode-se sugerir que a adição de  $\text{Si}^{4+}$  melhorou a formabilidade de vidro já que óxido de silício é um bom formador de redes vítreas [\[63,64\]](#).



**Figura 4.16** (a) Parâmetro de Hrubý ( $K_{gl}$ ), (b) temperatura de transição vítrea reduzida ( $T_{gr}$ ) e (c) parâmetro  $T_x - T_g$  em função de ( $x$ ) dos vidros NGSP. As linhas nas curvas são guias para os olhos.

Por outro lado, o aumento de  $T_x - T_g$  com a substituição  $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$  ([Figura 4.16c](#)) indica um aumento da estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização. Finalmente, a partir dos valores de  $T_{gr}$  pode-se sugerir que os

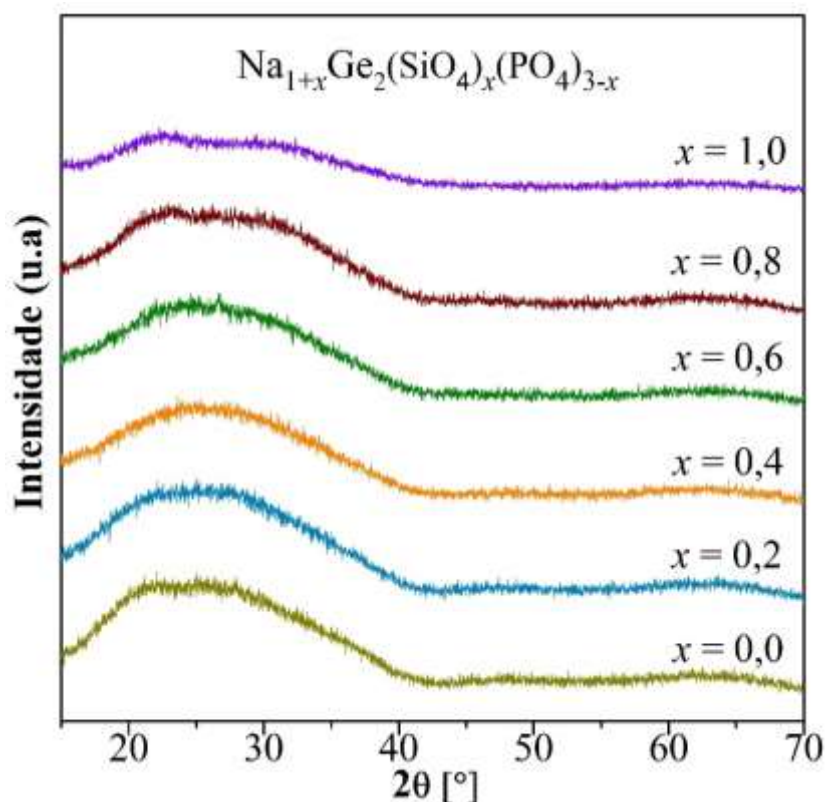
vidros NGSP tendem a nuclear no volume já que  $T_{gr} < 0,6$  (ver [Figura 4.16b](#)). De fato, o aparecimento do pico de cristalização em termogramas de amostras em bulk e em pó dos vidros com  $x = 0,0$  e  $0,4$  (ver [Figura 4.17](#)) confirma esse indício. Um comportamento similar foi observado nos vidros NGSP das outras composições.



**Figura 4.17-** Termogramas DSC de amostras em bulk e em pó dos vidros  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  com  $x = 0,0$  e  $x = 0,4$  (taxa de aquecimento: 10 K/min).

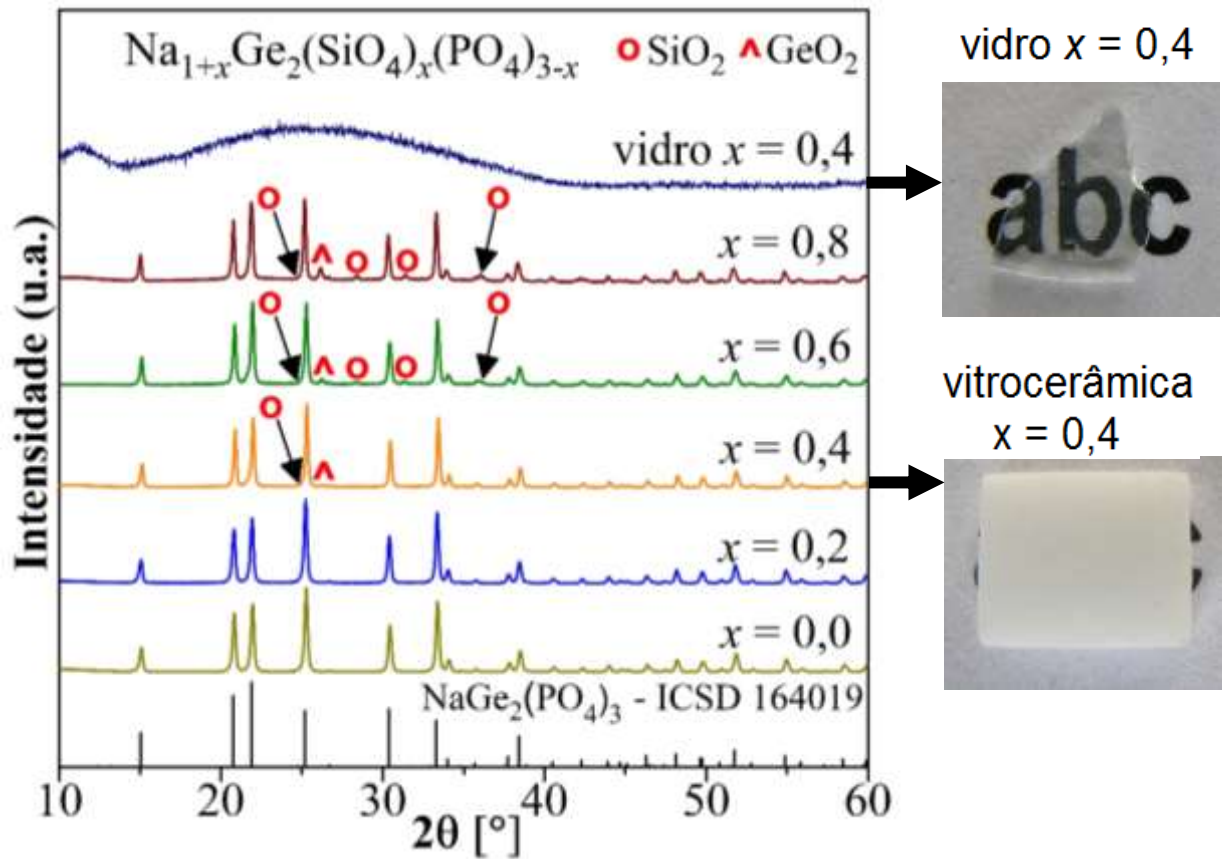
#### 4.2.2 Difração de raios X

A partir dos difratograma de raios X ([Figura 4.18](#)) dos vidros precursores NGSP, é confirmada sua natureza amorfa devido à ausência de picos associadas à formação de fase cristalina.



**Figura 4.18-** Difratogramas de raios X dos vidros precursores  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ .

Os vidros precursores NGSP foram tratados termicamente durante 3 horas nas suas respectivas temperaturas de cristalização ( $T_x$ ) para obter as vitrocerâmicas. Conforme mencionado anteriormente (na análise DSC) não foi possível cristalizar o vidro com  $x = 1,0$ . Posteriormente as amostras cristalizadas foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios X. Os difratogramas das vitrocerâmicas ([Figura 4.19](#)) confirmam a formação da fase NASICON  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  com grupo espacial  $R\bar{3}$  e ISCD 164019, como fase majoritária em todas as amostras investigadas. Na [Figura 4.19](#) pode-se observar que a amostra vítrea com  $x = 0,4$  mudou sua aparência de transparente a opaca após o tratamento térmico de cristalização. Um comportamento similar foi observado nas amostras das outras composições.



**Figura 4.19-** Difratomogramas de raios X do vidro precursor com  $x = 0,4$  e das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . As linhas pretas abaixo do difratograma da amostra  $x = 0,0$ , ilustram os picos da fase NASICON  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  com grupo espacial  $R\bar{3}$  e ICSD 164019. Imagem de uma amostra vítrea e de uma vitrocerâmica com  $x = 0,4$ .

Os difratogramas de raios X foram refinados com o software TOPAS-Academic (Version 6) [78] para determinar os parâmetros de rede da estrutura NASICON, as densidades teóricas ( $\rho_t$ ) e também para quantificar as fases cristalinas identificadas nas vitrocerâmicas. Na Tabela 4.7 são apresentadas as porcentagens das fases cristalinas, as densidades teóricas das amostras cristalizadas ( $\rho_t$ ), a densidade relativa das vitrocerâmicas ( $\rho_r$ ) e as densidades experimentais dos vidros ( $\rho_{\text{vidro}}$ ) e das vitrocerâmicas ( $\rho_{\text{vc}}$ ) determinadas pelo princípio de Arquimedes.

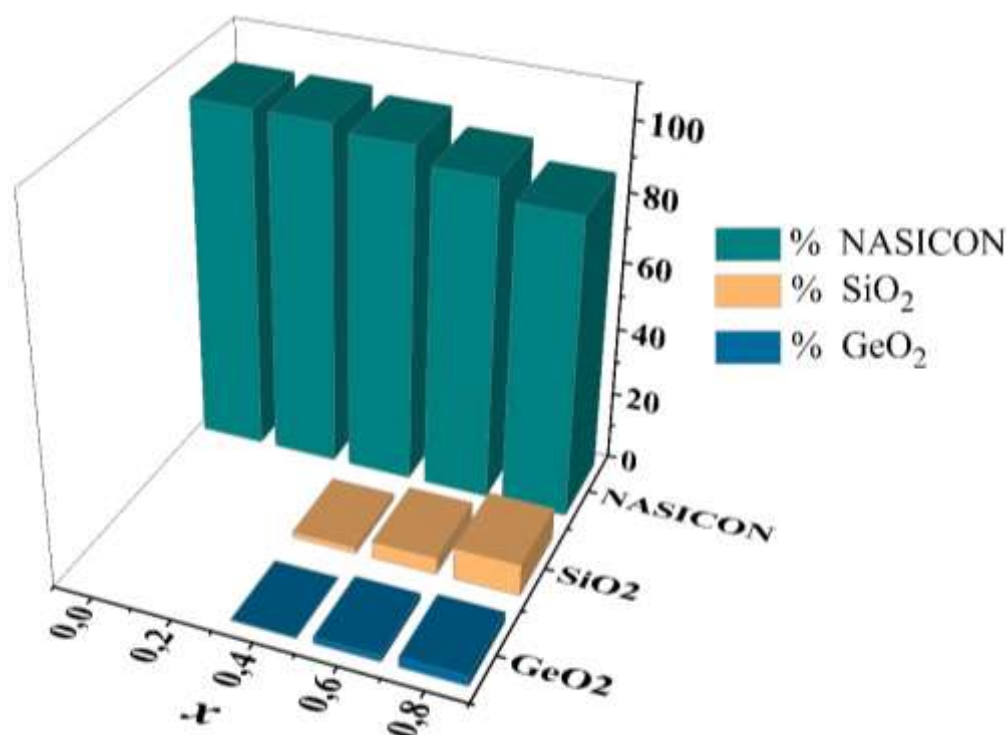
**Tabela 4.7-** Porcentagem em peso das fases cristalinas (NASICON, SiO<sub>2</sub> e GeO<sub>2</sub>), densidades teóricas das amostras cristalizadas ( $\rho_t$ ), densidades experimentais dos vidros ( $\rho_{\text{vidro}}$ ) e das vitrocerâmicas ( $\rho_{\text{vc}}$ ), densidade relativa das vitrocerâmicas ( $\rho_r$ ) e fator de concordância  $R_{\text{wp}}$  derivado do refinamento Rietveld em vitrocerâmicas Na<sub>1+x</sub>Ge<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>. Os números entre parênteses indicam o erro dado pelo refinamento e para  $\rho_{\text{vidro}}$  e  $\rho_{\text{vc}}$  indicam o desvio padrão de 5 medidas.

X	NASI <sup>a</sup>	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	$\rho_{\text{vidro}}$	$\rho_t$	$\rho_{\text{vc}}$	$\rho_r$ <sup>b</sup>	$R_{\text{wp}}$
	[%]	[%]	[%]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]	[%]
0,0	100,0	0	0	3,397(1)	3,691(1)	3,594(1)	97,4	6,6
0,2	100,0	0	0	3,375(3)	3,659(2)	3,583(4)	97,9	7,0
0,4	98,0	1,8	0,2	3,248(2)	--	--	--	8,2
0,6	93,0	5,0	1,9	3,127(8)	--	--	--	8,6
0,8	87,6	9,4	3,0	3,087(4)	--	--	--	8,4

<sup>a</sup> NASI = NASICON; <sup>b</sup>  $\rho_r = (\rho_{\text{vc}} / \rho_t)(100)$ .

É observado como esperado que os valores de densidade dos vidros precursores são menores que aqueles das correspondentes vitrocerâmicas. De fato, devido à estrutura aberta da rede vítrea sua cristalização leva a materiais mais densos. A partir da [Tabela 4.7](#) é notado que as vitrocerâmicas com  $x = 0,0$  e  $0,2$  apresentam altos valores de densidade experimental correspondentes a 97,4 % e 97,9 % da densidade teórica, respectivamente. Esse resultado, indica que a rota vitrocerâmica é um método favorável para a obtenção de materiais NGSP com microestruturas densas. Altos valores de densidade é uma característica desejável em eletrólitos sólidos policristalinos já que favorece a condutividade iônica e permite por sua vez um melhor desempenho do material quando aplicado em uma bateria [90–92]. Por outro lado, devido à presença de fases secundárias nas amostras com  $x \geq 0,4$  ([Figura 4.19](#)) não foi medida sua densidade.

A [Figura 4.20](#) ilustra a porcentagem das fases cristalinas evidenciadas nas vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  em função da quantidade de  $\text{Si}^{4+}$ . É observado que nas amostras com  $x = 0,0$  e  $0,2$  foi obtido 100 % da fase NASICON desejada, enquanto nas amostras com  $x \geq 0,4$  os resultados de raios X revelam a presença das fases  $\text{SiO}_2$  e  $\text{GeO}_2$  em baixas quantidades. De acordo com Nieto-Muñoz et al. [10], a presença de fases secundárias em vitrocerâmicas indica a não estequiometria dos vidros precursores. É importante mencionar que a porcentagem de fase NASICON é maior que 87 % em toda a faixa composicional investigada.

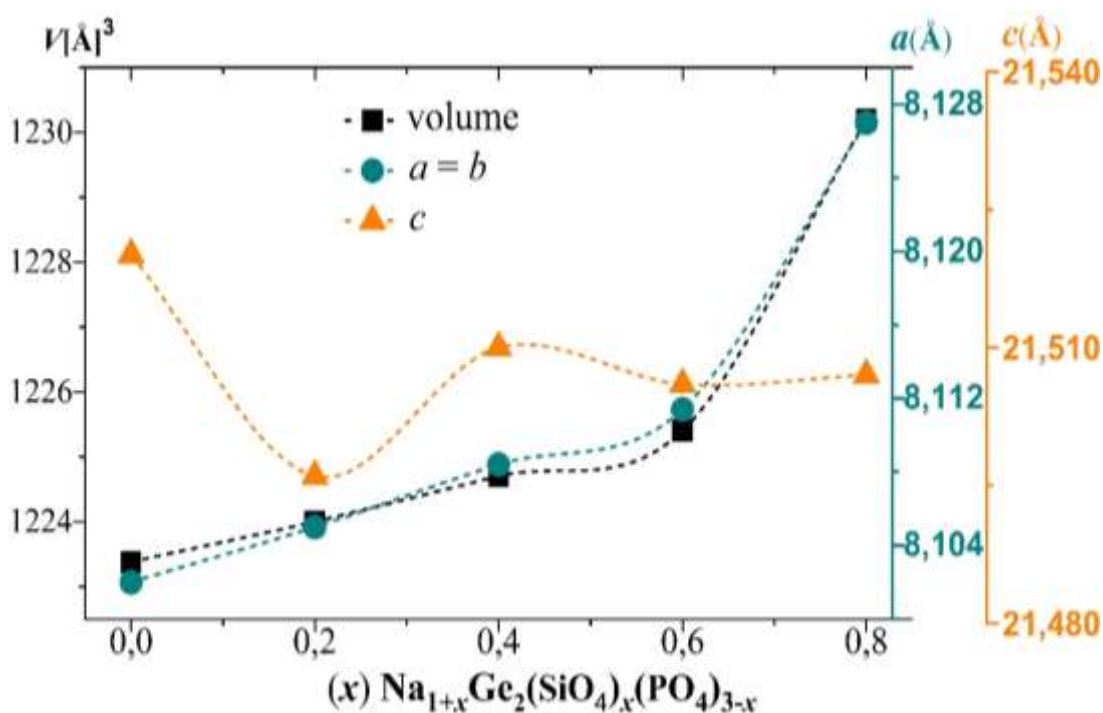


**Figura 4.20-** Porcentagens das fases cristalinas NASICON, SiO<sub>2</sub> e GeO<sub>2</sub> (quantificadas por refinamento Rietveld) em função do conteúdo de silício (x) das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ .

Os parâmetros de rede ( $a = b, c$ ) e o volume da célula unitária da estrutura NASICON das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  são listados na [Tabela 4.8](#) e ilustrados na [Figura 4.21](#) em função da quantidade de silício.

**Tabela 4.8-** Parâmetros de rede ( $a = b$ ,  $c$ ) e volume da célula unitária da estrutura NASICON (determinados a partir de refinamento Rietveld) das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . Os números entre parênteses indicam o erro dado pelo refinamento.

$x$	$a$	$c$	$V$
	[Å]	[Å]	[Å <sup>3</sup> ]
0,0	8,1020(2)	21,5201(5)	1223,38(6)
0,2	8,1050(1)	21,4960(4)	1224,00(5)
0,4	8,1084(6)	21,5100(2)	1224,70(2)
0,6	8,1114(6)	21,5060(2)	1225,40(2)
0,8	8,1270(1)	21,5070(1)	1230,20(1)



**Figura 4.21-** Variação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária da estrutura NASICON em função do conteúdo de silício ( $x$ ) das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . As linhas pontilhadas são guias para os olhos. Os valores das incertezas são menores que o tamanho dos símbolos.



A expansão da célula unitária da estrutura NASICON é diretamente atribuída ao aumento do parâmetro de rede “ $a$ ”. Além disso, o aumento do volume é uma consequência da introdução de íons de maior tamanho já que os íons  $\text{Si}^{4+}$  (0,26 Å) são maiores que os íons  $\text{P}^{5+}$  (0,17 Å) [9,10,59,93]. Vale a pena mencionar que em amostras com  $x \geq 0,4$ , seria esperada uma diminuição do volume da célula unitária devido à formação da fase  $\text{SiO}_2$ , no entanto, o volume continua aumentando com a adição de  $x$ . Esse comportamento sugere que alguma parte dos íons  $\text{Si}^{4+}$  continuam ainda sendo incorporados na fase  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  substituindo aos íons  $\text{P}^{5+}$ . Por outro lado, devido à relação direta que existe entre o *bottleneck* (entre os dois sítios, M1 e M2, por onde passam os íons  $\text{Na}^+$  ver Figura 2.1), e o volume da célula unitária [11,94], pode ser sugerido que a inclusão de silício no sistema NGSP também aumenta o tamanho do *bottleneck* pelo qual migram os íons  $\text{Na}^+$  no material. Um comportamento similar também foi reportado em vitrocerâmicas NASICON da série  $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  (para  $x \leq 0,8$ ) [10].

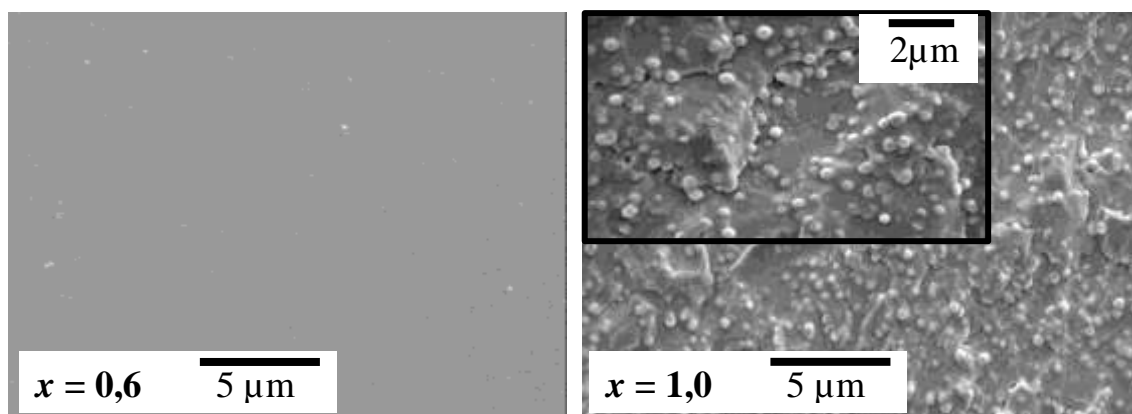
Levando em consideração o limite de solução sólida na série  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  poderia ser argumentado que este foi atingido em  $x = 0,2$  devido à formação de fases secundárias em amostras com  $x \geq 0,4$ . No entanto, a expansão da célula unitária com a adição de  $\text{Si}^{4+}$  também permite sugerir que o limite de solução sólida não foi atingido na faixa composicional investigada ( $0,0 \leq x \leq 0,8$ ).

### 4.2.3 Evolução microestrutural

Na Figura 4.22 são mostradas as micrografias dos vidros precursores NGSP de composição  $x = 0,6$  e  $1,0$ . Enquanto na amostra vítrea de composição  $x = 0,6$  é observada uma típica superfície lisa alusiva à micrografia de um vidro, na amostra com  $x = 1,0$  é evidenciada a formação de partículas esféricas. Nieto-Munoz et al. [10], também observaram partículas similares em vidros de composição análoga contendo titânio no lugar do germânio. Os autores confirmaram que essas partículas apareceram durante a síntese do vidro precursor como resultado de uma separação de fase liquido-liquido na matriz



vítrea. Nesse sentido, pode se sugerir que o vidro com  $x = 1,0$  apresenta separação de fase. De fato, sua aparência opaca mencionada na seção 4.2.1 também é outro indício de separação de fase.

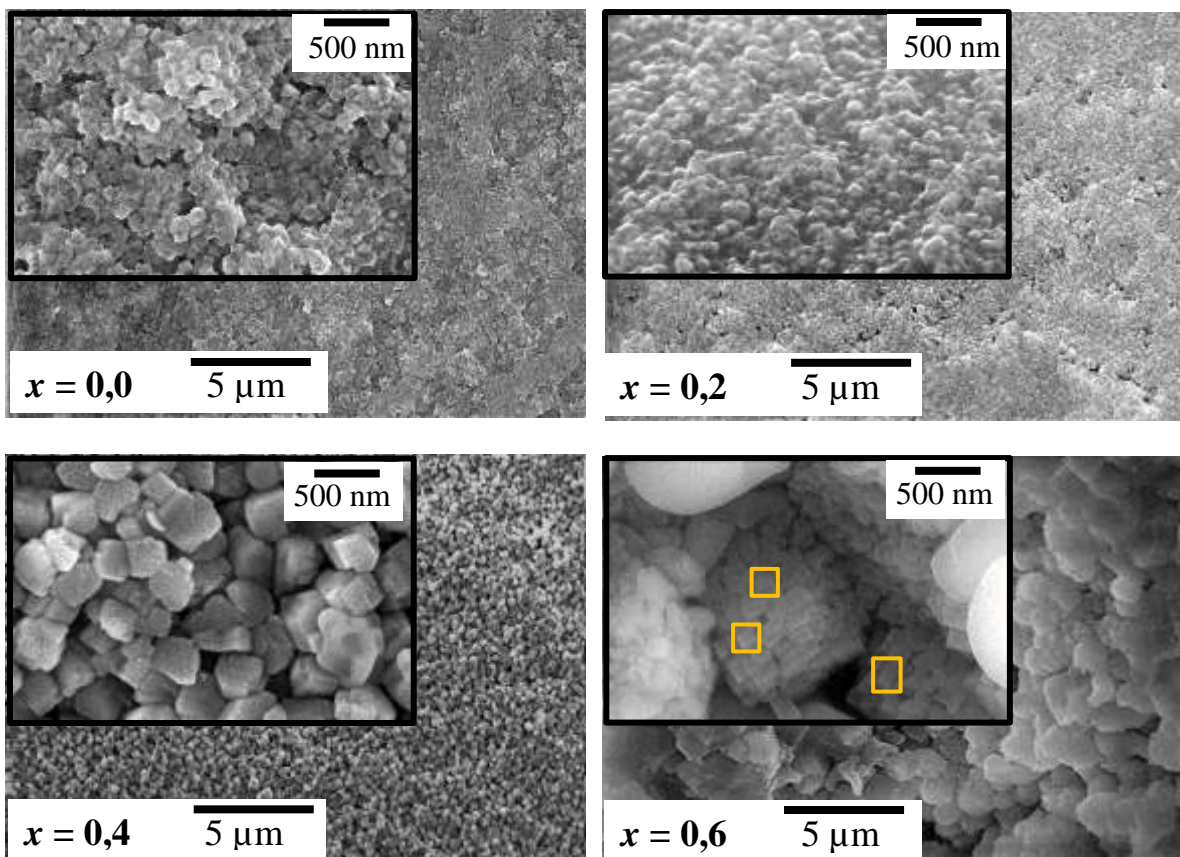


**Figura 4.22-** Micrografias das superfícies fraturadas de vidros precursores  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  com  $x = 0,6$  e  $1,0$ .

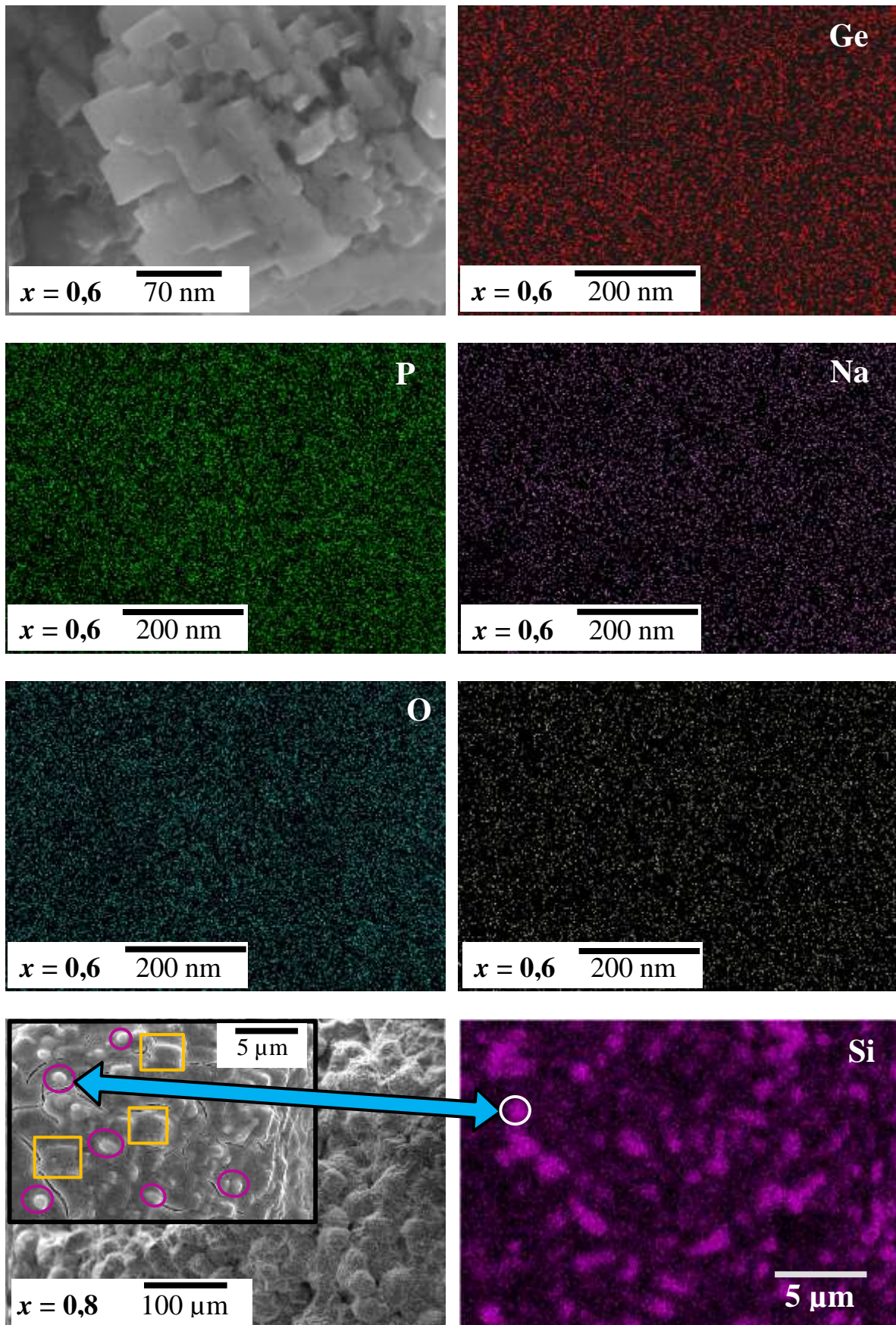
Na [Figura 4.23](#) são apresentadas as micrografias das superfícies fraturadas das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) cristalizadas a partir de tratamento térmico em  $T_x$  por 3 h. Observa-se um aumento do tamanho médio de grão com a adição de silício ( $x$ ). Pode ser observado que a cristalização dos vidros precursores levou à obtenção de vitrocerâmicas com microestruturas densas. Nas amostras com  $x = 0,0$  e  $0,2$  o tamanho médio de grãos esféricos é de aproximadamente 75 nm e 77 nm, respectivamente. Considerando as amostras com maior conteúdo de silício o tamanho de grão aumenta até a escala micrométrica atingindo tamanhos de 0,2 μm e 1,2 μm nas amostras com  $x = 0,4$  e  $0,6$ . Além disso, o aumento do tamanho de grão é mais evidente ainda na amostra com maior quantidade de silício já que os grãos são 15 vezes maiores em tamanho (~22 μm) que aqueles da amostra com  $x = 0,6$  e 290 vezes maiores que os grãos da amostra com  $x = 0,0$ . Esse notável aumento do tamanho de grão é ilustrado na [Figura 4.24](#).

Por outro lado, nas amostras com  $x \geq 0,6$  são evidenciados sub-grãos dentro dos grãos (quadrados de cor laranja nas micrografias de  $x = 0,6$  e  $0,8$ ). O mapeamento EDS da amostra com  $x = 0,6$  revelou uma distribuição homogênea

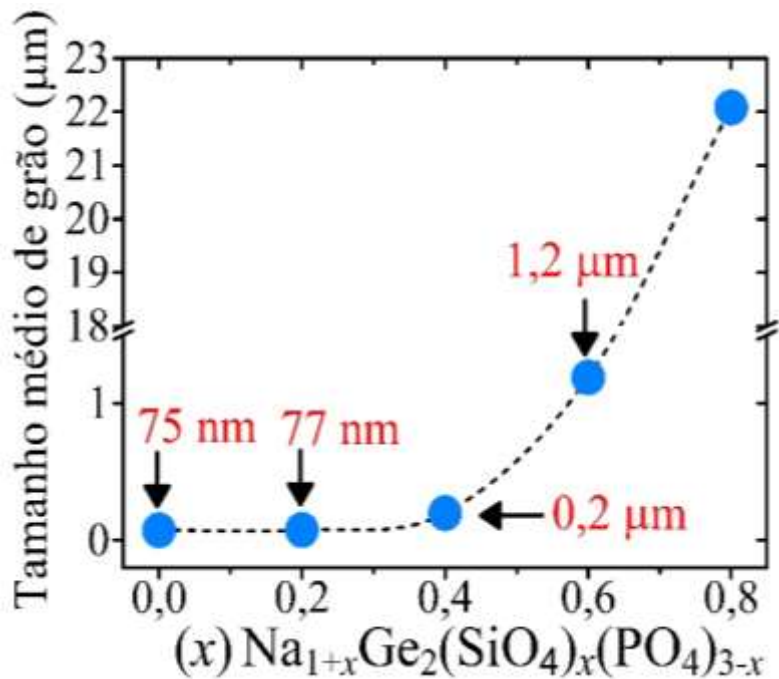
dos elementos Na, Ge, O, P e Si em toda a área da micrografia de 70 nm a qual inclui os sub-grãos. Portanto, pode-se sugerir que os sub-grãos correspondem à fase NASICON. Na micrografia da amostra  $x = 0,8$  com aumento de  $5 \mu\text{m}$  que mostra a região de um grão, são observadas partículas esféricas (círculos roxos). O mapeamento EDS dessa região revelou que essas partículas são ricas em silício. Levando em conta a tendência à separação de fase líquido-líquido confirmada no vidro de composição  $x = 1,0$ , poderia se sugerir que as partículas esféricas observadas no mapeamento da vitrocerâmica com  $x = 0,8$  correspondem a sílica vítrea e podem ser decorrentes de uma possível separação de fase na síntese do vidro precursor dessa composição. Adicionalmente, a micrografia dessa amostra deixa em evidência a presença de microtrincas. A formação de microtrincas é comum em vitrocerâmicas já que durante o processo de cristalização são geradas tensões de tração entre o cristal e matriz vítrea devido à diferença entre seus coeficientes de expansão térmica [95]. Esse comportamento será discutido nos resultados da caracterização elétrica.







**Figura 4.23-** Micrografias das superfícies fraturadas das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  e mapeamento EDS das amostras com  $x = 0,6$  e  $x = 0,8$ . Os círculos roxos na micrografia de  $x = 0,8$  representam as partículas ricas em silício enquanto os quadrados de cor laranja correspondem aos sub-grãos nas micrografias das amostras  $x = 0,6$  e  $0,8$ .

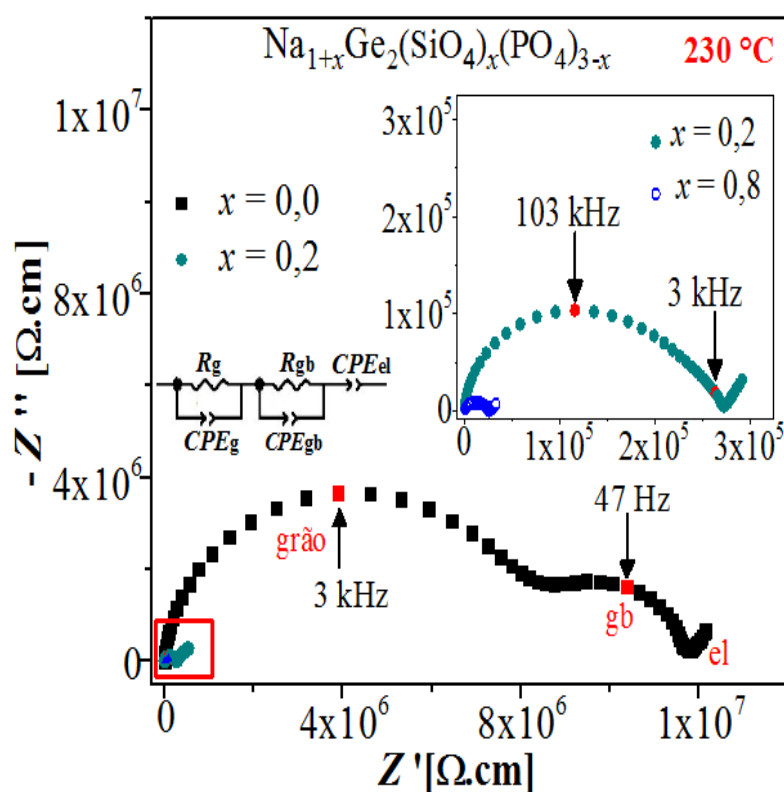


**Figura 4.24-** Evolução do tamanho de grão com a adição de silício e sódio nas vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . A linha pontilhada no gráfico é um guia para os olhos e as incertezas são menores que o tamanho do símbolo.

#### 4.2.4 Análise da condutividade iônica

Na [Figura 4.25](#) são apresentados os planos complexos de impedância das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  com  $x = 0,0$ ;  $0,2$  e  $0,8$ . A partir do *inset* que ilustra a ampliação da região de altas frequências é possível observar que a resistividade da vitrocerâmica com  $x = 0,8$  é muito menor que a resistividade das amostras com  $x = 0,2$  e  $x = 0,0$ . Adicionalmente no diagrama de Nyquist da amostra com  $x = 0,0$  é notada a presença de dois semicírculos bem definidos em altas e baixas frequências os quais estão associados com a resposta elétrica do

grão e do contorno de grão, respectivamente. A presença dessas duas contribuições é menos evidente nas amostras contendo silício ( $x \geq 0,2$ ). De fato, no inset da [Figura 4.25](#) a resposta associada ao contorno de grão na amostra  $x = 0,2$  é evidenciada por uma leve distorção do semicírculo na região de baixas frequências ( $\sim 3$  kHz), indicando uma sobreposição das contribuições elétricas do grão e do contorno de grão. Um comportamento similar foi observada nas vitrocerâmicas com  $0.4 \leq x \leq 0.8$ . A linha inclinada notada na região de baixas frequências dos planos complexo de impedância resulta do bloqueio dos íons no eletrodo confirmando assim que a natureza da condutividade elétrica das amostras NGSP é iônica.



**Figura 4.25-** Plano complexo de impedância em 230 °C das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $x = 0,0; 0,2$  e  $0,8$ ) e circuito equivalente usado para o ajuste dos dados de impedância. O inset do gráfico é uma ampliação da região de altas frequências representada pelo quadrado vermelho.

O circuito utilizado para o ajuste dos dados de impedância (ver [Figura 4.25](#)) consiste de duas resistências ( $R_g$  e  $R_{cg}$ , para o grão e contorno de grão,

respectivamente) cada uma delas em paralelo com um elemento de fase constante ( $CPE_g$  do grão e  $CPE_{cg}$  do contorno de grão), i.e.,  $R_g \parallel CPE_g$  e  $R_{cg} \parallel CPE_{cg}$ . Os elementos de fase constante foram usados para simular a capacitância não ideal das contribuições do grão e do contorno de grão e as combinações  $R_i - CPE_i$  ( $i = g, cg$ ) foram escolhidas para representar a resposta elétrica do grão e do contorno de grão, respectivamente.

Na [Tabela 4.9](#) são listadas as resistências do grão ( $R_g$ ) e do contorno de grão ( $R_{cg}$ ) e os parâmetros de ajuste  $Y_i$  e  $n_i$  ( $i = g, cg$ ). Como a faixa de temperaturas analisadas variou para cada amostra (como será notado nos gráficos de Arrhenius) na [Tabela 4.9](#) são apresentados dados de impedância em 150 °C para as amostras contendo silício e em 230 °C para a vitrocerâmica com  $x = 0,0$ .

**Tabela 4.9-** Dados obtidos a partir do ajuste dos espectros de impedância das vitrocerâmicas  $Na_{1+x}Ge_2(SiO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  com  $x = 0,0$  (230 °C) e  $x \geq 0,2$  (150 °C).

$x$	$R_g$	$Y_g$	$n_g$	$R_{gb}$	$Y_{gb}$	$n_{gb}$
	[ $\Omega$ ]	[ $\Omega^{-1} \cdot s^n$ ]		[ $\Omega$ ]	[ $\Omega^{-1} \cdot s^n$ ]	
0,0 <sup>a</sup>	$7,5 \times 10^6$	$7,4 \times 10^{-12}$	0,98	$4,2 \times 10^6$	$9,0 \times 10^{-10}$	0,88
0,2	$2,4 \times 10^6$	$5,7 \times 10^{-12}$	0,99	$1,7 \times 10^6$	$5,7 \times 10^{-10}$	0,76
0,4	$3,3 \times 10^5$	$9,8 \times 10^{-12}$	0,96	$4,5 \times 10^5$	$8,4 \times 10^{-9}$	0,78
0,6	$2,4 \times 10^5$	$1,3 \times 10^{-11}$	0,94	$1,0 \times 10^5$	$2,3 \times 10^{-9}$	0,79
0,8	$1,1 \times 10^5$	$1,2 \times 10^{-11}$	0,98	$2,7 \times 10^5$	$1,2 \times 10^{-10}$	0,87

<sup>a</sup> Em  $x = 0,0$  não foi possível analisar separadamente as contribuições do grão e do contorno de grão em temperaturas menores a 230 °C.

A partir dos valores da [Tabela 4.9](#) foram calculadas as capacitâncias associadas ao grão ( $C_g$ ) e ao contorno de grão ( $C_{cg}$ ) e a espessura do contorno de grão ( $d$ ) de acordo com as [Equações 3.9](#) e [3.15](#) (seção 3.7), respectivamente. Esses valores são apresentados na [Tabela 4.10](#). Em relação aos valores de  $C_g$  e  $C_{cg}$  vale a pena mencionar que estão em bom acordo com a faixa de valores proposta por Irvine et al. [82] (ver [Tabela 3.2](#), seção 3.7), para fenômenos associados ao grão e ao contorno de grão.

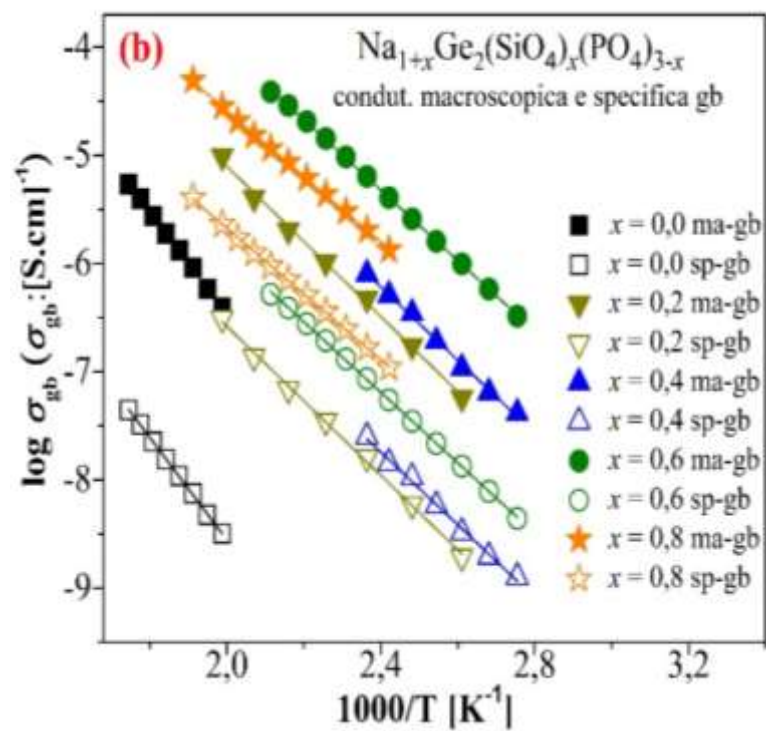
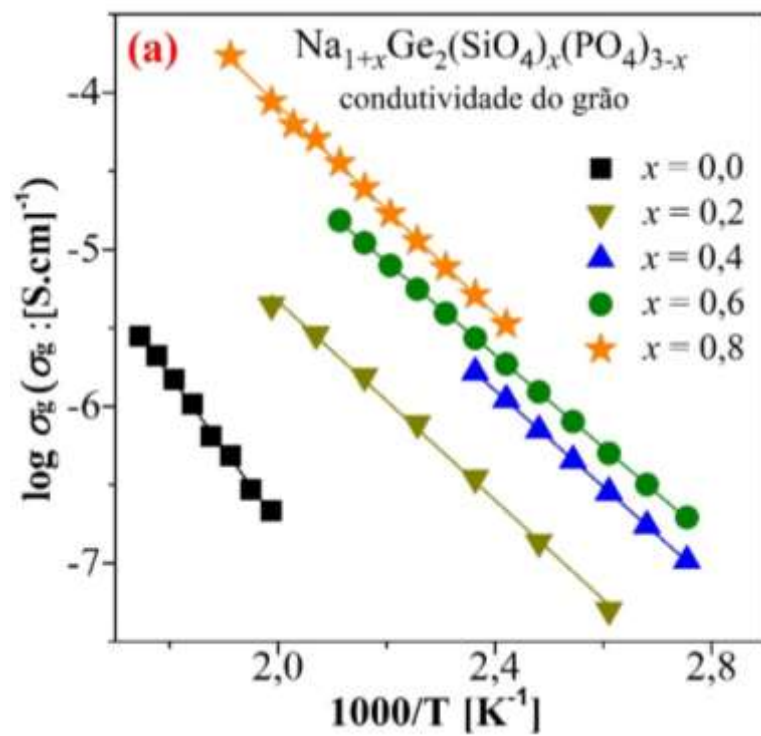


**Tabela 4.10-** Capacitâncias associados ao grão ( $C_g$ ) e ao contorno de grão ( $C_g$ ) e espessuras do contorno de grão ( $d$ ) das vitrocerâmicas NGSP.

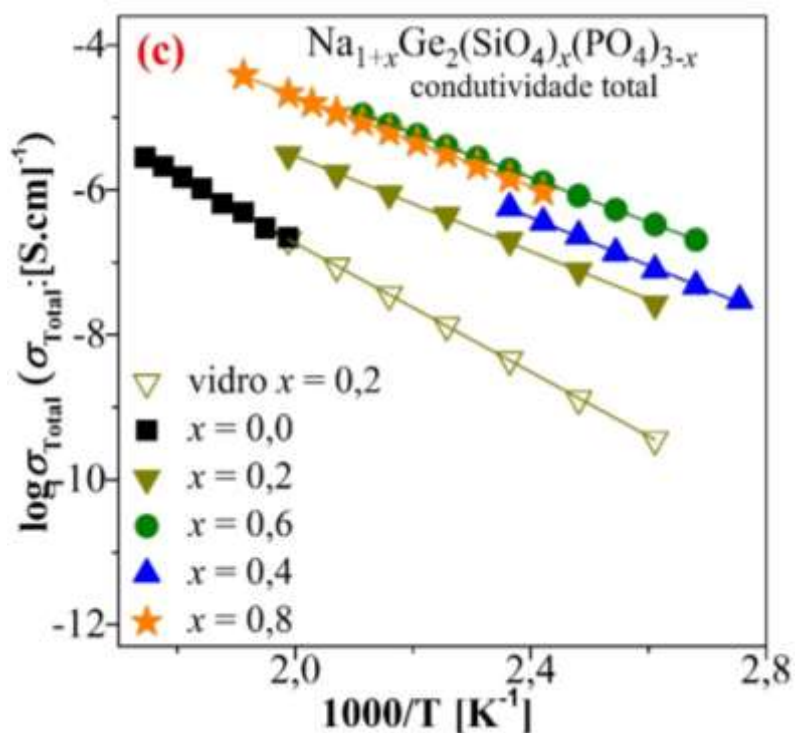
$x$	$C_g$	$C_{gb}$	$d$
	[F]	[F]	[nm]
0,0*	$6,1 \times 10^{-12}$	$4,2 \times 10^{-10}$	1,09
0,2	$5,1 \times 10^{-12}$	$6,4 \times 10^{-11}$	7,03
0,4	$5,8 \times 10^{-12}$	$4,4 \times 10^{-11}$	25,90
0,6	$5,8 \times 10^{-12}$	$2,5 \times 10^{-10}$	33,82
0,8	$9,1 \times 10^{-12}$	$2,6 \times 10^{-11}$	504,01

As condutividades do grão ( $\sigma_g$ ), condutividade macroscópica do contorno de grão ( $\sigma_{ma-cg}$ ), condutividade dos vidros precursores ( $\sigma_{300^\circ C}$ ) e a condutividade total em 300 °C ( $\sigma_{Total-300^\circ C}$ ) das vitrocerâmicas NGSP, foram determinadas de acordo com a [Equação 3.11](#). A condutividade específica do contorno de grão ( $\sigma_{es-cg}$ ) foi calculada usando a [Equação 3.16](#) de acordo com o Brick Layer Model (seção 3.7.1).

Para entender a variação da condutividade das vitrocerâmicas  $Na_{1+x}Ge_2(SiO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  com a temperatura foram calculadas a energia de ativação ( $E_a$ ) para a condução e o fator pré-exponencial ( $\sigma_0$ ) a partir da equação de Arrhenius ([Equação 2.2](#)). A [Figura 4.26](#) ilustra os gráficos de Arrhenius da condutividade do grão, da condutividade macroscópica e específica do contorno de grão e da condutividade total das vitrocerâmicas NGSP junto com a condutividade do vidro precursor com  $x = 0,2$ .







**Figura 4.26-** Gráficos de Arrhenius (a) da condutividade do grão, (b) da condutividade macroscópica e específica do contorno de grão, (c) da condutividade elétrica total das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  e do vidro precursor de composição  $x = 0,2$ . As linhas contínuas representam a regressão linear dos dados experimentais. As incertezas são menores que o tamanho dos símbolos.

Na [Tabela 4.11](#) são listados os valores do logaritmo do fator pré-exponencial do grão e contorno de grão ( $\log \sigma_{0-i}$  com  $i = g, cg$ ), as energias de ativação do grão ( $E_{a-g}$ ) e do contorno de grão ( $E_{a-cg}$ ), a condutividade do grão ( $\sigma_g$ ), e a condutividade macroscópica ( $\sigma_{ma-cg}$ ) e específica ( $\sigma_{es-cg}$ ) de contorno de grão em  $300^\circ\text{C}$ .

**Tabela 4.11-** Condutividade iônica em 300 °C do grão ( $\sigma_g$ ), condutividade macroscópica ( $\sigma_{ma-cg}$ ) e específica do contorno de grão ( $\sigma_{es-cg}$ ), energias de ativação do grão ( $E_{a-g}$ ) e do contorno de grão ( $E_{a-cg}$ ) e logaritmo do termo pré-exponencial da equação de Arrhenius associado ao grão ( $\log \sigma_{0-g}$ ) e ao contorno de grão ( $\log \sigma_{0-cg}$ ) das vitrocerâmicas  $Na_{1+x}Ge_2(SiO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ . Os números entre parênteses representam as incertezas matemáticas na última casa.

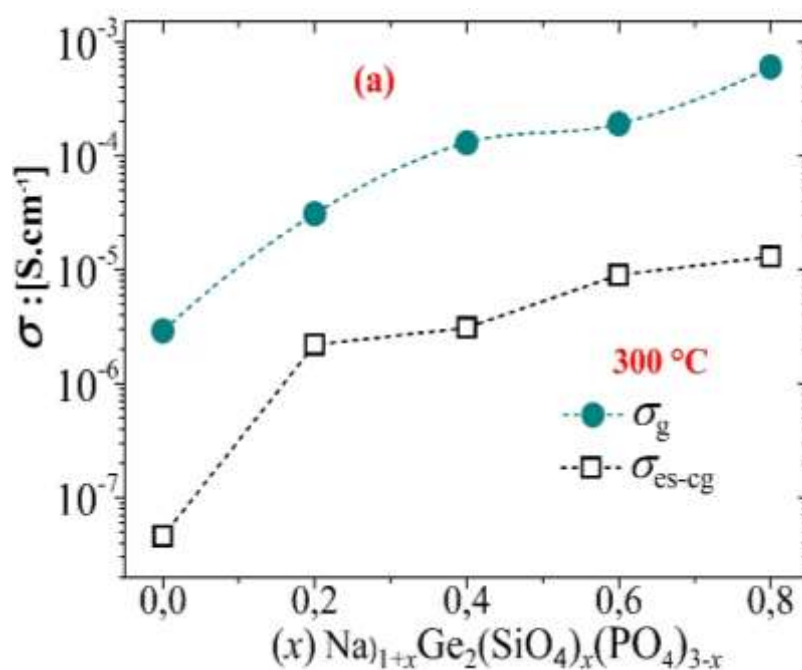
x	Grão			Contorno de grão			
	$E_{a-g}$	$\log \sigma_{0-g}$	$\sigma_g$	$E_{a-cg}$	$\log \sigma_{0-cg}$	$\sigma_{ma-cg}$	$\sigma_{es-cg}$
	[eV]	[ $\sigma_0$ : S.cm <sup>-1</sup> ]	[S.cm <sup>-1</sup> ]	[eV]	[ $\sigma_0$ : S.cm <sup>-1</sup> ]	[S.cm <sup>-1</sup> ]	[S.cm <sup>-1</sup> ]
0,0	0,934(9)	2,68(9)	$2,9 \times 10^{-6}$	0,937(7)	2,98(6)	$5,6 \times 10^{-6}$	$7,9 \times 10^{-8}$
0,2	0,628(9)	1,01(8)	$3,1 \times 10^{-5}$	0,688(9)	1,84(9)	$6,2 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-6}$
0,4	0,612(2)	1,51(3)	$1,3 \times 10^{-4}$	0,670(9)	1,89(9)	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-6}$
0,6	0,586(2)	1,42(1)	$1,9 \times 10^{-4}$	0,646(3)	2,50(3)	$6,6 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-6}$
0,8	0,659(6)	2,57(6)	$6,0 \times 10^{-4}$	0,602(4)	1,49(4)	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-5}$

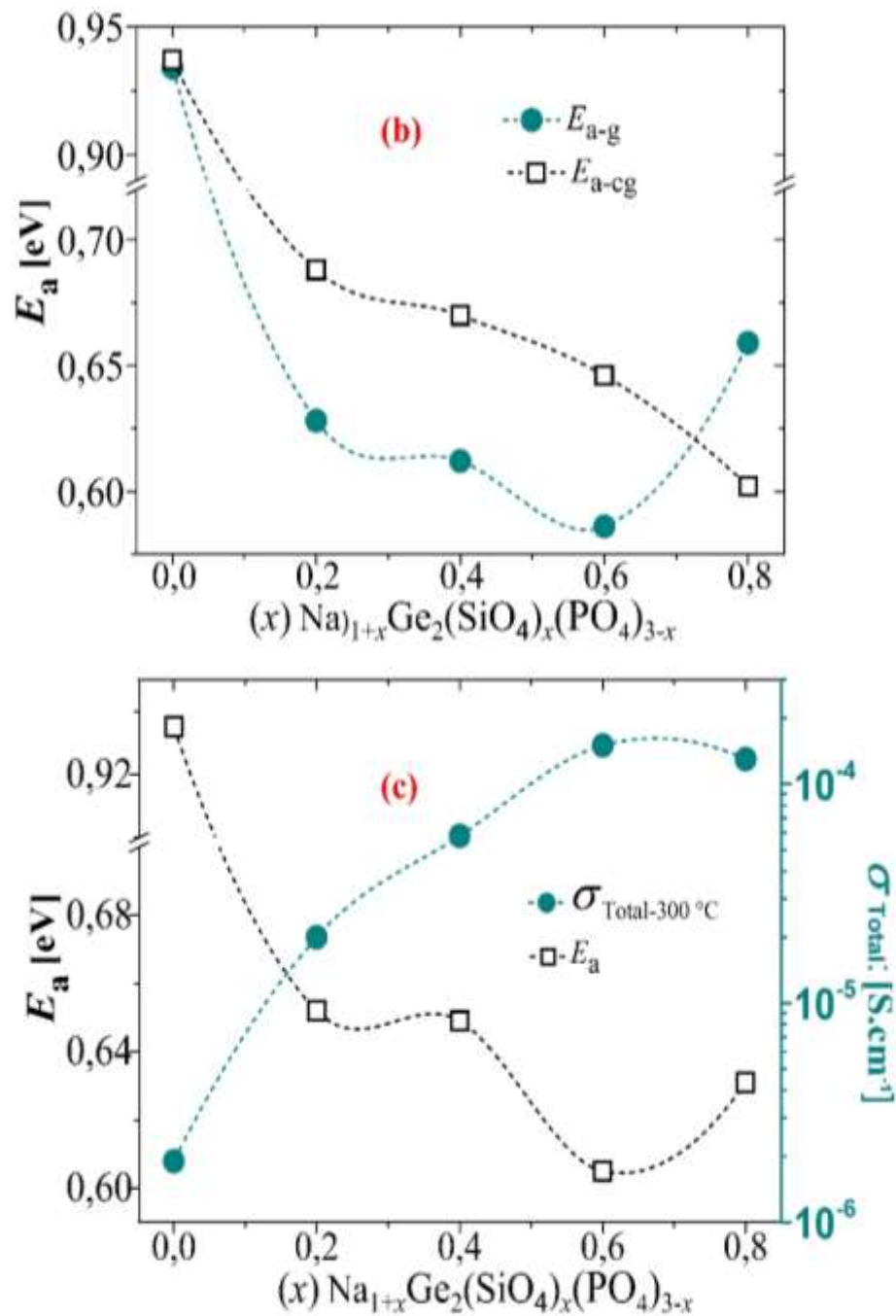
Na [Tabela 4.12](#) são apresentados os valores de energia de ativação para a condução dos vidros ( $E_{a-v}$ ), a energia de ativação da condutividade total das vitrocerâmicas ( $E_a$ ), os logaritmo de  $\sigma_0$  dos vidros ( $\log \sigma_{0-v}$ ) e vitrocerâmicas ( $\log \sigma_{0-T}$ ) e as condutividades iônicas dos vidros ( $\sigma_{300^\circ C}$ ) e a total das vitrocerâmicas ( $\sigma_{Total-300^\circ C}$ ). Os valores apresentados nas [Tabela 4.11](#) e [Tabela 4.12](#) foram obtidos a partir da regressão linear dos dados experimentais da [Figura 4.26](#) e esses valores são ilustrados em função da quantidade de silício (x) na [Figura 4.27](#).

A partir dos dados da [Tabela 4.12](#) é confirmado que a energia de ativação para a condução iônica é menor nas vitrocerâmicas com silício do que nos vidros precursores. Esse resultado é explicado pela formação da fase NASICON após os tratamentos térmicos de cristalização a qual garante materiais com estruturas tridimensionais através dos quais podem migrar os íons com facilidade. Portanto, a condutividade iônica das vitrocerâmicas é uma ordem de grandeza maior que a condutividade do respectivo vidro precursor. Esse comportamento já tem sido reportado em vitrocerâmicas NASICON condutoras por íon sódio de outras séries [\[15,34\]](#).

**Tabela 4.12-** Condutividade iônica em 300 °C dos vidros precursores ( $\sigma_{300^\circ\text{C}}$ ), condutividade elétrica total das vitrocerâmicas ( $\sigma_{\text{Total-300}^\circ\text{C}}$ ), energias de ativação para a condução dos vidros ( $E_{a-v}$ ) e energia de ativação da condutividade iônica total ( $E_a$ ) das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . Logaritmo do termo pré-exponencial da equação de Arrhenius associado à condutividade dos vidros ( $\log \sigma_{0-v}$ ) e das vitrocerâmicas ( $\log \sigma_{0-T}$ ). Os números entre parênteses representam as incertezas matemáticas.

Vidros				Vitrocerâmicas		
$x$	$E_{a-v}$ [eV]	$\log \sigma_{0-v}$ [ $\sigma_0$ : S.cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma_{300^\circ\text{C}}$ [S.cm <sup>-1</sup> ]	$E_a$ [eV]	$\log \sigma_{0-T}$ [ $\sigma_0$ : S.cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma_{\text{Total-300}^\circ\text{C}}$ [S.cm <sup>-1</sup> ]
0,0	0,841(3)	1,93(4)	$9,9 \times 10^{-7}$	0,935(9)	2,51(9)	$1,9 \times 10^{-6}$
0,2	0,868(3)	2,00(1)	$2,3 \times 10^{-6}$	0,652(9)	1,04(9)	$2,0 \times 10^{-5}$
0,4	0,804(4)	1,52(5)	$2,8 \times 10^{-6}$	0,649(8)	1,47(8)	$5,8 \times 10^{-5}$
0,6	0,733(6)	1,41(7)	$9,1 \times 10^{-6}$	0,605(1)	1,49(5)	$1,5 \times 10^{-4}$
0,8	0,683(1)	1,58(1)	$3,8 \times 10^{-5}$	0,631(3)	1,65(4)	$1,3 \times 10^{-4}$





**Figura 4.27-** (a) Condutividade do grão e condutividade específica do contorno de grão, (b) energias de ativação do grão e do contorno de grão, (c) Condutividade iônica total em 300 °C e energia de ativação da condutividade total em função do conteúdo de silício em vitrocerâmicas da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . As linhas pontilhadas servem como guia para os olhos e as incertezas são menores que o tamanho do símbolo.

Na [Figura 4.27a](#), é notado que as condutividades do grão ( $\sigma_g$ ) e as condutividades específicas do contorno de grão ( $\sigma_{es-cg}$ ) são otimizadas com a adição de silício na série  $Na_{1+x}Ge_2(SiO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ . O aumento de  $\sigma_g$  e  $\sigma_{es-cg}$  é principalmente atribuído à diminuição da energia de ativação em cada uma dessas regiões em comparação à amostra sem silício ( $x = 0,0$ ) (ver [Figura 4.27b](#)). Alguns autores como Losilla et al. [\[94\]](#), Kumar et al. [\[96\]](#), e Taylor et al. [\[97\]](#), mostraram que a energia de ativação para a condução está relacionada com o tamanho do *bottleneck* em compostos NASICON. Nos seus trabalhos é mencionado que existe um tamanho ótimo de *bottleneck* para cada série NASICON no qual é atingido o menor valor de energia de ativação e conseqüentemente os portadores de carga irão migrar com uma maior mobilidade no material. Portanto, a diminuição da energia de ativação observada na [Figura 4.27b](#) estaria relacionada com a expansão da célula unitária, ou seja, com o aumento do *bottleneck* 3D da estrutura NASICON conforme discutido na seção 4.2.2. Isso significa que o aumento do tamanho de *bottleneck* gerado pela substituição  $Si^{4+}/P^{5+}$  favorece a migração dos íons na região intragranular e intergranular. Vale a pena mencionar que apesar do contínuo aumento do volume da célula unitária na série  $Na_{1+x}Ge_2(SiO_4)_x(PO_4)_{3-x}$  (ver [Figura 4.21](#)) é notado um aumento da energia de ativação do grão na amostra com  $x = 0,8$  (ver [Figura 4.27b](#)). Uma possível explicação para esse aumento é que o tamanho do *bottleneck* nessa amostra é muito grande. De fato, Taylor et al., mencionaram no seu trabalho que um *bottleneck* com tamanho muito pequeno ou muito grande é responsável por altos valores de energia de ativação [\[97\]](#). Nesse sentido, pode-se confirmar de acordo com a [Figura 4.27b](#) que o tamanho ótimo de *bottleneck* para a difusão dos íons  $Na^+$  no material é formado na amostra de composição com  $x = 0,6$ , já que o menor valor de energia de ativação para a condução do grão (0,586 eV) é observado nessa amostra. Adicionalmente, a partir do mapeamento EDS realizado na amostra com  $x = 0,8$  (ver [Figura 4.23](#)) pode ser sugerido que as partículas ricas em silício poderiam atrapalhar a migração dos íons sódio no grão e conseqüentemente também promover um aumento da energia de ativação nessa amostra.

Por outro lado, a [Figura 4.27b](#) também ilustra a diminuição da energia de ativação do contorno de grão com o aumento de  $x$ . Assumindo hipoteticamente que as fases cristalinas secundárias  $\text{SiO}_2$  e  $\text{GeO}_2$  estão segregados no contorno de grão como usualmente ocorre em materiais policristalinos [\[98–100\]](#), a diminuição de  $E_{a\text{-cg}}$  em amostras com  $x \geq 0,4$  sugere que essas fases secundárias não afetam a condutividade iônica na região intergranular. Isso significa que poderiam estar localizadas em pontos triplos entre os grãos e não ao redor do grão. Adicionalmente, em relação ao comportamento elétrico do contorno de grão também pode ser avaliado o efeito da microestrutura sobre a condutividade macroscópica do contorno de grão,  $\sigma_{\text{ma-cg}}$  (ver [Tabela 4.11](#)). Portanto, a partir da [Equação 3.13](#) (seção 3.7) pode-se inferir que microestruturas contendo grãos maiores ( $> D$ ) favorecem a condutividade na interface grão-grão já que o termo  $D$  é diretamente proporcional a  $\sigma_{\text{ma-cg}}$  [\[101\]](#). De fato, na [Tabela 4.11](#) e no gráfico da [Figura 4.24](#) é observado que a condutividade macroscópica do contorno de grão aumenta simultaneamente com a substituição  $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$  e com aumento do tamanho médio de grão. No entanto, deve ser mencionado que na amostra com  $x = 0,8$  é evidenciada uma diminuição da condutividade macroscópica do contorno de grão em relação à amostra  $x = 0,6$  (ver [Tabela 4.11](#)). Essa diminuição de  $\sigma_{\text{ma-cg}}$  é possivelmente consequência da presença de microtrincas (ver micrografia de  $x = 0,8$  na [Figura 4.23](#)) já que é sabido que estas afetam a área de contato entre os grãos [\[102\]](#). Esse fenômeno é também refletido no menor valor de  $\log \sigma_{0\text{-cg}}$  evidenciado nessa amostra em comparação com as outras vitrocerâmicas NGSP ([Tabela 4.11](#)). Além disso, pode ser sugerido que o aumento significativo da espessura do contorno de grão ( $d$ ) na amostra com  $x = 0,8$  ([Tabela 4.10](#)) pode ser também responsável pela diminuição de  $\sigma_{\text{ma-cg}}$  de acordo com a [Equação 3.13](#).

Por outro lado, é também observado (ver [Tabela 4.11](#) e [Figura 4.27b](#)) que a energia de ativação no grão é menor que no contorno de grão em todas as composições da série NGSP exceto na amostra  $x = 0,8$ . Portanto, a condutividade do grão é maior que a condutividade específica do contorno de grão como esperado ([Figura 4.27a](#)). Além disso, excluindo a amostra com  $x = 0,0$  pode ser notada uma tendência de aumento do valor de  $\log \sigma_{0\text{-g}}$  na [Tabela](#)

4.11. De acordo com a [Equação 2.3](#) esse resultado é esperado já que um aumento da densidade de portadores de carga (íons  $\text{Na}^+$ ) é promovido pela substituição  $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ .

Finalmente, a partir da [Figura 4.27c](#) é notado que a adição de silício na amostra  $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,0$ ) promoveu uma diminuição da energia de ativação de 0,935 eV ( $x = 0,0$ ) a 0,605 eV ( $x = 0,6$ ) e conseqüentemente foi confirmado um aumento de duas ordens de grandeza na condutividade iônica total.

#### 4.2.5 Resumo do estudo da substituição aliovalente $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ na série $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$

A análise térmica dos vidros NGSP permitiu confirmar que o parâmetro de Hrubý aumenta com a adição de silício o que indica que a adição de silício melhorou a formabilidade de vidro nessa série. Além disso, foi confirmado que os vidros apresentam tendência a nuclear homoganeamente no volume já que  $T_{gr} \leq 0,6$ , e também o pico de cristalização de amostras em *bulk* e em pó para cada composição inicia na mesma temperatura nos termogramas DSC.

A partir da difração de raios X em combinação com a análise de Rietveld foi evidenciado a formação de 100 % da fase NASICON nas amostras com  $x \leq 0,2$  e uma porcentagem maior do que 87 % nas amostras com  $x \geq 0,4$ . Além disso, foi notada uma expansão da célula unitária da estrutura NASICON sugerindo um aumento no tamanho do *bottleneck* como consequência da adição de íons  $\text{Si}^{4+}$  os quais são maiores em tamanho que os íons  $\text{P}^{5+}$ .

A partir da análise da microestrutura das vitrocerâmicas NGSP foi confirmada a obtenção de amostras densas e foi notado um aumento no tamanho de grão com a substituição  $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ . Adicionalmente, nas micrografias das amostras com maior teor de silício foi observada a formação de sub-grãos dentro dos grãos ( $x = 0,6$  e  $0,8$ ) e a presença de partículas esféricas na amostra com  $x = 0,8$ . O mapeamento EDS dessas amostras permitiu confirmar que os sub-grãos correspondem à fase NASICON e que as partículas esféricas são decorrentes da separação de fase líquido-líquido (*liquid-liquid phase separation*) no vidro precursor.

A caracterização elétrica dos vidros precursores e das vitrocerâmicas NGSP mostrou que as amostras cristalizadas exibem uma condutividade iônica uma ordem de grandeza maior que aquela atingida pelos vidros. Foi confirmado um aumento da condutividade iônica, a temperatura de 300 °C, do grão ( $\sigma_g$ , de  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  S.  $\text{cm}^{-1}$ ) e do contorno de grão nas vitrocerâmicas NGSP devido ao aumento no número de portadores de carga ( $\text{Na}^+$ ) promovido pela substituição  $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ . A diminuição da energia de ativação em consequência do aumento do *bottleneck* na estrutura cristalina NASICON também favoreceu o aumento da condutividade iônica.

Foi confirmado a otimização da condutividade macroscópica de contorno de grão ( $\sigma_{\text{ma-cg}}$ ) devido ao aumento do tamanho médio de grão gerado pela adição de silício e de íons  $\text{Na}^+$ . Além disso, a correção da condutividade do contorno de grão usando o Brick Layer Model permitiu confirmar um melhoramento da condutividade específica do contorno de grão ( $\sigma_{\text{es-cg}}$ ) de 3 ordens de grandeza de magnitude ( $10^{-8}$  a  $10^{-5}$  S.  $\text{cm}^{-1}$ ).

A condutividade iônica do grão foi maior que a condutividade específica do contorno de grão em toda a faixa composicional da série NGSP já que a energia de ativação no grão é menor que a energia de ativação na região intergranular. Finalmente, o menor valor de energia de ativação no grão e no contorno de grão foi notado na amostra com  $x = 0,6$ . Essa amostra também atingiu a maior condutividade iônica da série NGSP ( $1,5 \times 10^{-4}$  S.  $\text{cm}^{-1}$ ).



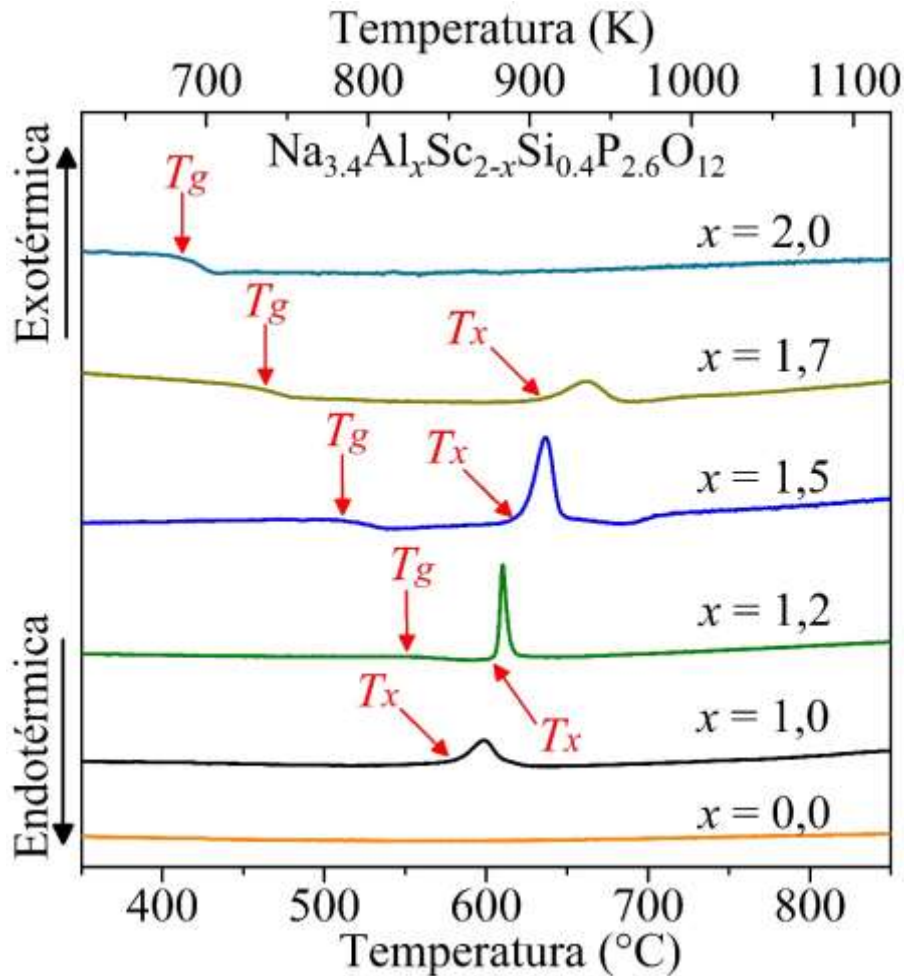
### 4.3 Substituição isovalente $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$ na série $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ ( $0,0 \leq x \leq 1,7$ )

Conforme mencionado anteriormente (seção 2.1.9.3), nesta tese de doutorado foi realizada a substituição isovalente  $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$  no composto  $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  que é um dos melhores condutores de íons  $\text{Na}^+$  reportado na literatura, a fim de favorecer sua vitrificação. Com essa substituição é reportada pela primeira vez a série  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  (NAScSP). Foi analisado o efeito da substituição  $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$  na estrutura, microestrutura e condutividade iônica das amostras cristalizadas. A seguir são apresentados os resultados dessa investigação.

#### 4.3.1 Análise DSC dos vidros

Os vidros precursores da série  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $0,0 < x \leq 1,7$ ) cuja composição nominal é listada na [Tabela 4.13](#), são transparentes visualmente a exceção da amostra com  $x = 0,0$  que exibiu uma cor branca. Essa cor branca é consequência da cristalização do líquido fundido durante seu resfriamento na síntese do material. O processo de cristalização espontâneo e não controlado evidenciado na amostra sem alumínio é chamado de devitrificação e é consequência da alta porcentagem de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (ver [Tabela 4.13](#)) que não é um óxido formador de vidro.

Na [Figura 4.28](#) são apresentados os termogramas DSC dos vidros precursores da série  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  (NAScSP). Nos termogramas é observado um evento endotérmico associado com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), exceto nas amostras com  $x = 0,0$  e  $x = 1,0$ . A ausência de  $T_g$  e do pico de cristalização (evento exotérmico) na amostra sem alumínio é esperado já que essa amostra não pôde ser vitrificada conforme mencionado anteriormente. Em relação à amostra  $x = 1,0$  a ausência de  $T_g$  pode ser atribuída a uma devitrificação parcial do vidro precursor. Essa hipótese é confirmada pela baixa intensidade do pico de cristalização no DSC e também pelos resultados de difração de raios X que serão apresentados na seção 4.3.2.



**Figura 4.28-** Termogramas DSC dos vidros precursores da série  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $1,0 \leq x \leq 2,0$ ) e da amostra devitrificada ( $x = 0,0$ ) obtidos com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de ar. As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de cristalização ( $T_x$ ) são indicadas na figura.

Na [Figura 4.28](#) é notada a ausência do pico de cristalização ( $T_x$ ) na amostra com  $x = 2,0$  o qual sugere uma alta estabilidade do vidro frente à cristalização durante o aquecimento. Um comportamento similar já foi observado num vidro da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $x = 1,0$ , [Figura 4.14c](#)). Foi realizado um tratamento térmico em  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  tentando cristalizar o vidro com  $x = 2,0$  da série NASScP, no entanto, a amostra não cristalizou e derreteu no cadinho de alumina usado no tratamento. Portanto, não foi possível obter e analisar vitrocerâmicas dessa composição.

A habilidade de formação de vidro pode ser avaliada pelo parâmetro de estabilidade térmica  $T_x - T_g$ . Na [Tabela 4.13](#) são listados os valores  $T_x - T_g$  dos vidros da série  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ . O aumento desse parâmetro com a adição de  $\text{Al}^{3+}$  permite confirmar que a habilidade de formação de vidro e a estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização melhorou com a incorporação de alumínio [15,34,75].

**Tabela 4.13-** Composição nominal (% molar), temperaturas características ( $T_g$  e  $T_x$ ) e parâmetro de estabilidade térmica  $T_x - T_g$  dos vidros precursores  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ .

$x$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$T_g$ [K]	$T_x$ [K]	$T_x - T_g$ [K]
	[% molar]					[± 2 K]	[± 2 K]	
0,0	38,6	0,0	22,7	9,1	29,5	--	--	--
1,0	38,6	11,4	11,4	9,1	29,5	-- <sup>a</sup>	850	--
1,2	38,6	13,6	9,1	9,1	29,5	827	880	53
1,5	38,6	17,0	5,7	9,1	29,5	780	895	115
1,7	38,6	19,3	3,4	9,1	29,5	723	905	182
2,0	38,6	22,7	0,0	9,1	29,5	684	-- <sup>a</sup>	--

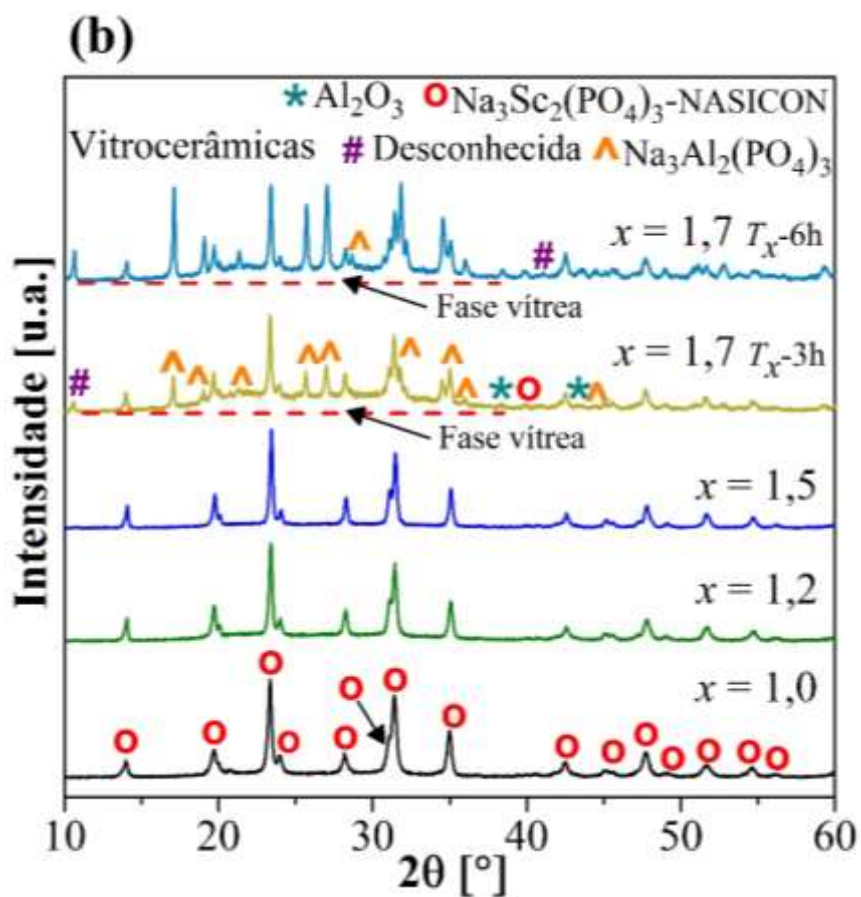
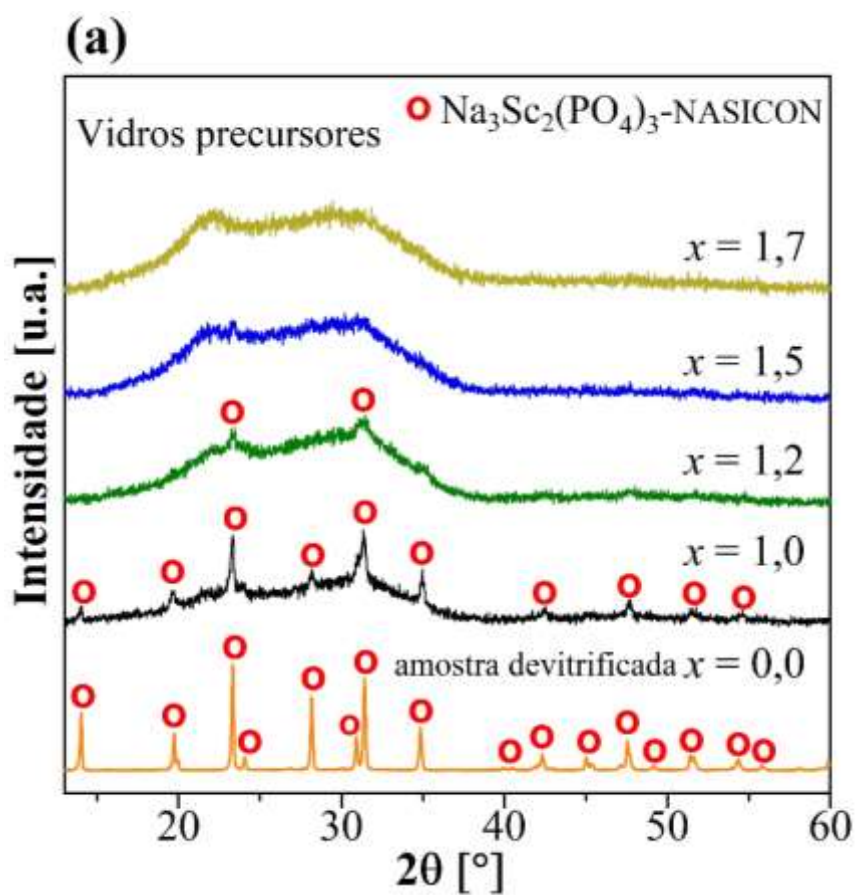
<sup>a</sup> As temperaturas não foram observadas nos termogramas.

#### 4.3.2 Difração de raios X

A [Figura 4.29](#) apresenta os difratogramas de raios X das amostras vítreas e das vitrocerâmicas da série  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $0,0 \leq x \leq 1,7$ ) que foram obtidas com tratamento térmico do vidro precursor em  $T_x$  por 3 h e também por 6 h na composição com  $x = 1,7$ . Na [Figura 4.29a](#) é notado que a amostra devitrificada (sem alumínio,  $x = 0,0$ ) exibe picos bastante intensos associados à formação da fase  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)$  NASICON (ICSD 239919). Vale a pena lembrar que nessa composição o líquido fundido cristalizou durante o resfriamento conforme mencionado na seção 4.3.1. Cabe ressaltar que vidros devitrificados não são considerados vitrocerâmicas (i.e., vidros cristalizados controladamente) e eles podem exibir propriedades indesejadas devido à natureza não uniforme

da sua microestrutura [52]. Na Figura 4.29a é observada também a presença de alguns picos de difração associados à formação da fase  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)$  NASICON nos vidros precursores com  $x = 1,0$  e  $1,2$ . No entanto, a intensidade dos picos de cristalização associados à formação de fase cristalina diminui consideravelmente conforme a quantidade de alumínio aumenta. De fato, os picos de difração desaparecem em amostras com alto conteúdo de  $\text{Al}^{3+}$  ( $x \geq 1,5$ ). Portanto, esse resultado demonstra que a adição de óxido de alumínio diminui a tendência à devitrificação i.e., ajuda a melhorar a formação de vidro dos compostos  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ .

Posterior aos tratamentos térmicos de cristalização é confirmada a presença da fase  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)$  NASICON em todas as vitrocerâmicas (Figura 4.29b). No entanto, a fase  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)$  é observada como fase única nas vitrocerâmicas com  $1,0 \leq x \leq 1,5$  portanto, sugerindo que somente os vidros com  $x \leq 1,5$  são estequiométricos, ou seja, o respectivo cristal tem a mesma composição química do vidro precursor [10]. Adicionalmente, as fases secundárias  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  (JCPDS No. 31-1265) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ICSD No. 064713) são evidenciadas nas vitrocerâmicas com o maior conteúdo de alumínio ( $x = 1,7$ , Figura 4.29b), permitindo inferir que o limite de solução sólida na série  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $1,0 \leq x \leq 1,7$ ) foi atingido na composição com  $x = 1,5$ . Nos difratogramas de raios X das vitrocerâmicas com  $x = 1,7$  é observado também que as amostras têm tendência a cristalizar preferencialmente na fase  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  devido à alta porcentagem de alumínio. Além disso, foram evidenciados nas amostras com  $x = 1,7$  alguns picos de uma fase desconhecida que não foi possível de indexar.

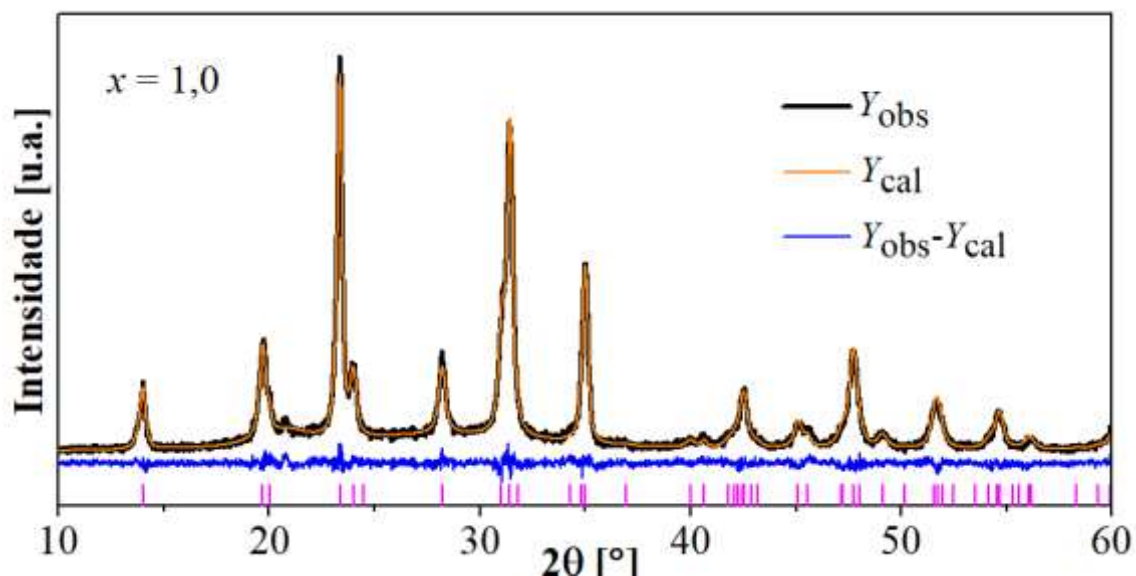


**Figura 4.29-** (a) Difractogramas de raios X dos vidros precursores  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $0,0 \leq x \leq 1,7$ ) e das (b) vitrocerâmicas ( $1,0 \leq x \leq 1,7$ ) obtidas com tratamento térmico em  $T_x$  durante 3 h e também por 6 h na composição com  $x = 1,7$ .

Por outro lado, a presença de um halo amorfo na faixa entre  $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ , característico de vidros fosfatos NASICON [10,15,34] é também evidenciado nas vitrocerâmicas com  $x = 1,7$  (Figura 4.29b). Esse resultado revela a presença de fase vítrea residual depois de tratar as amostras vítreas em  $T_x$  (905 K) por 3 h e 6 h. Portanto, não foi possível cristalizar totalmente o vidro com  $x = 1,7$  nessas condições de tratamento. Por essa razão, amostras dessa composição não foram analisadas por refinamento Rietveld. Cabe destacar que no vidro com  $x = 1,7$  foi evidenciado a partir da caracterização térmica por DSC (seção 4.3.1), o maior valor no parâmetro de estabilidade térmica  $T_x - T_g$  e uma baixa intensidade do pico de cristalização.

Na Tabela 4.14 são sumarizados os dados obtidos a partir do refinamento Rietveld dos difratogramas da amostra devitrificada e das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $1,0 \leq x \leq 1,5$ ), descrevendo a fase cristalizada NASICON. A Figura 4.30 ilustra como um exemplo a boa concordância entre o padrão de difração de raios X calculado pelo software TOPAS e o padrão experimental na amostra com  $x = 1,0$ . Um comportamento similar foi notado nas outras composições investigadas. A partir da Tabela 4.14 pode se observar a diminuição do volume da célula unitária conforme é adicionado  $\text{Al}^{3+}$ . A contração da célula unitária romboédrica é causada pela diminuição do parâmetro de rede “ $a$ ”. De fato, a incorporação de íons alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ : 0,535Å) de raio iônico menor nas posições octaédricas dos íons escândio ( $\text{Sc}^{3+}$ : 0,745Å) [59] é responsável pela contração da célula unitária. Conforme reportado em vários estudos em diferentes séries NASICON, a contração da célula unitária sugere uma redução do tamanho do *bottleneck* da estrutura NASICON devido à relação direta que existe entre esses dois parâmetros [11,38,94].





**Figura 4.30-** Refinamento Rietveld do difratograma de raios X da vitrocerâmica  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  com  $x = 1,0$ . As posições dos picos de Bragg da fase NASICON  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  estão indicadas pelas linhas verticais.  $Y_{\text{obs}}$ : Intensidade experimental,  $Y_{\text{cal}}$ : Intensidade calculada.

**Tabela 4.14-** Parâmetros de rede ( $a = b$ ,  $c$ ), volume da célula unitária ( $V$ ) da estrutura romboédrica NASICON, fator de concordância  $R_{\text{wp}}$  derivado do refinamento Rietveld, massa molar ( $M$ ) e densidade calculada do cristal ( $\rho_{\text{bc}}$ ) das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ . Os números entre parênteses correspondem ao erro da última casa dado pelo software TOPAS.

Amostra	$M$	$a$	$c$	$V$	$\rho_{\text{bc}}$	$R_{\text{wp}}^a$
$x$	[g/mol]	[Å]	[Å]	[Å <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	%
0,0	451,829	8,9400(3)	22,274(5)	1541,7(1)	2,920	10,53
1,0	433,855	8,880(1)	22,257(3)	1520,1(4)	2,845	8,57
1,2	430,260	8,869(9)	22,282(3)	1518,1(3)	2,825	8,04
1,5	424,868	8,865(1)	22,287(2)	1516,9(3)	2,792	8,86

<sup>a</sup>  $R_{\text{wp}} = \sum [w(y_o - y_c)^2 / \sum w y_o^2]^{1/2}$   $y_o$  = Intensidade do padrão de difração de raios X observado,  $y_c$  = Intensidade do padrão de difração de raios X calculado,  $w = 1/y_o$ .

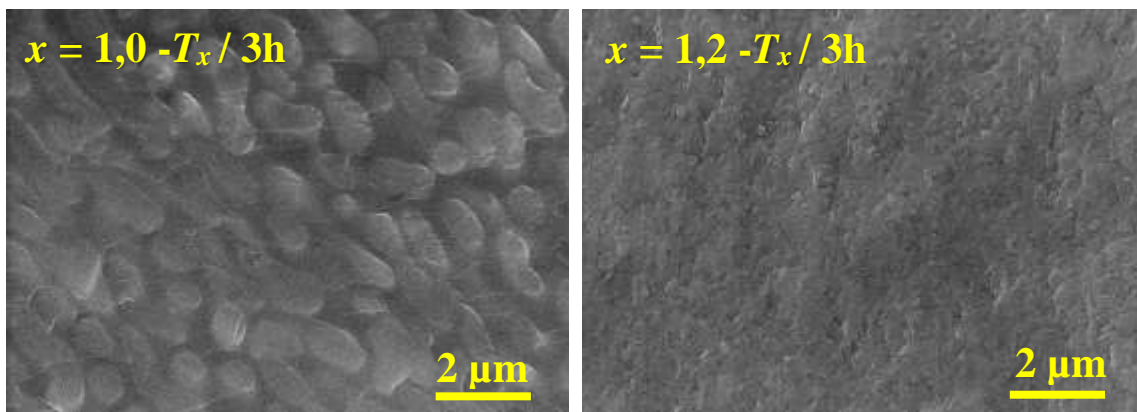
Os valores de densidade do cristal ( $\rho_{\text{bc}}$ ) listados na [Tabela 4.14](#) referentes às vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  foram calculados a partir da massa

molar ( $M$ ), do número de fórmulas unitárias por célula unitária NASICON ( $Z$ , o qual é 6 de acordo com o ICSD 239919), do volume de uma célula unitária ( $V$ ) calculado por refinamento Rietveld e do número de Avogadro de acordo com a seguinte expressão:

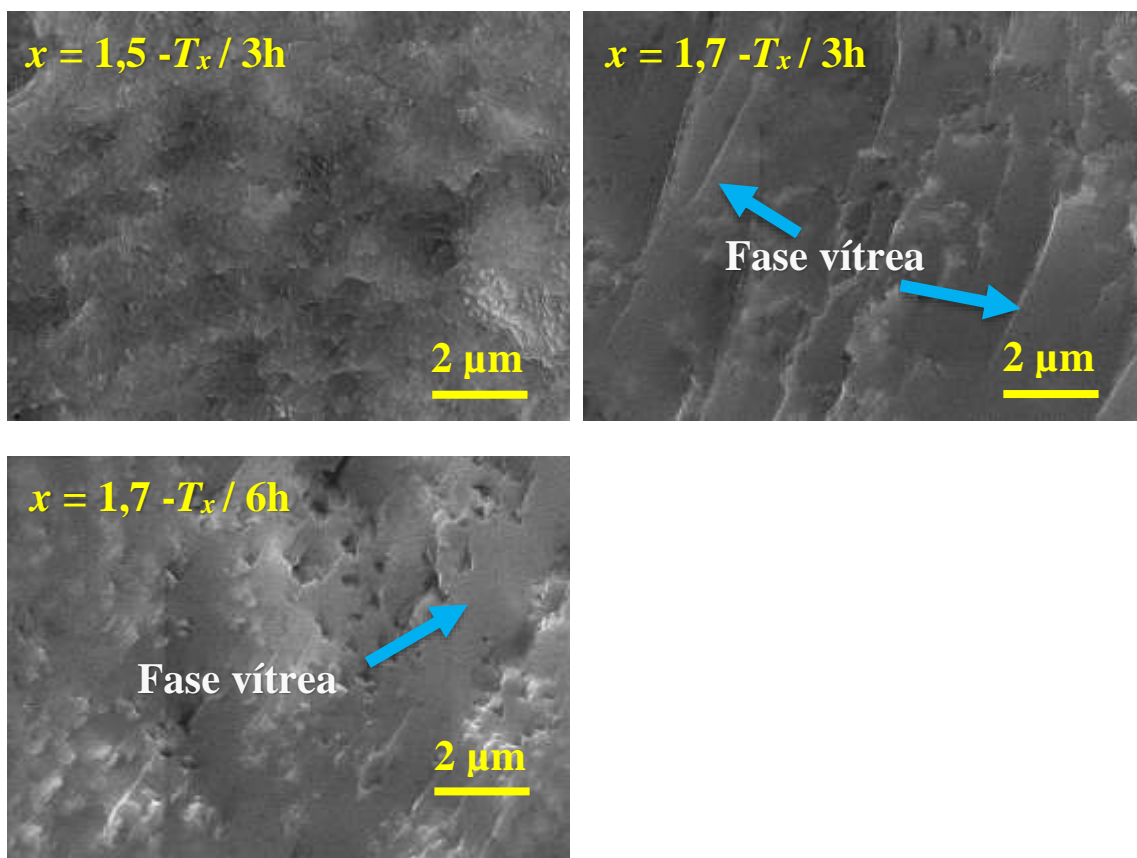
$$\rho_{bc} = M \cdot Z / V \cdot N_A \quad (4.1)$$

### 4.3.3 Análise microestrutural

Na [Figura 4.31](#) podem-se observar as micrografias das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $1,0 \leq x \leq 1,7$ ) obtidas com tratamento térmico em  $T_x$  durante 3 h e também da amostra com  $x = 1,7$  obtida com tratamento térmico em  $T_x$  por 6 h. Todas as amostras exibem microestruturas densas confirmando que a rota vitrocerâmicas permitiu obter materiais NASICON da série  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  com baixa porosidade. Esse resultado (amostras densas) é esperado quando as densidades do vidro e da fase cristalizada são similares já que são reduzidas as tensões de contração responsáveis pela formação de porosidade durante o processo de transformação vidro-cristal [\[103\]](#).







**Figura 4.31-** Micrografias das superfícies fraturadas de vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $1,0 \leq x \leq 1,7$ ) obtidas depois da cristalização dos vidros precursores com tratamentos térmicos em  $T_x$  por 3 h e também em  $T_x$  por 6 h na amostra com  $x = 1,7$ .

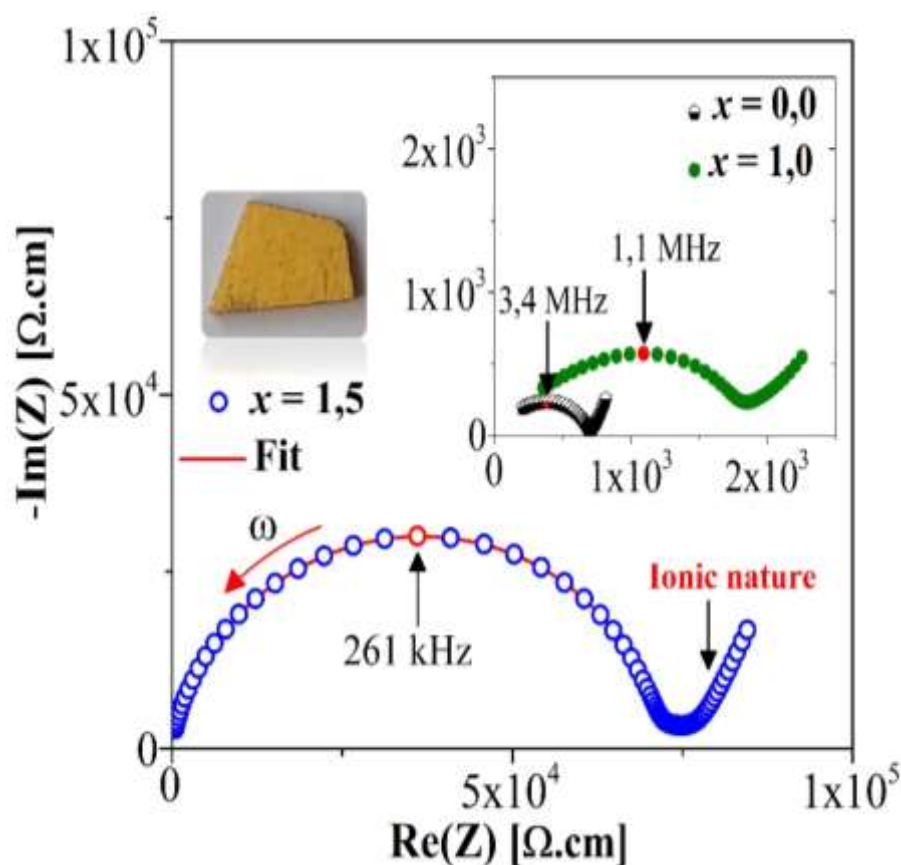
Por outro lado, nota-se uma diminuição do tamanho de grão com o aumento da quantidade de alumínio, portanto, o maior tamanho de grão foi exibido pela vitrocerâmica com  $x = 1,0$ . Esse comportamento pode ser atribuído à presença de cristais NASICON nessa amostra previamente ao tratamento térmico de cristalização (conforme discutido na seção 4.3.2), i.e., os possíveis grãos formados devido à devitrificação no vidro precursor cresceram ainda mais com o tratamento térmico realizado em  $T_x$  por 3 h. Além disso, devido à alta estabilidade frente à cristalização evidenciada em amostras com maior conteúdo de  $\text{Al}^{3+}$  (seção 4.3.1), foram formados grãos de menor tamanho devido às possíveis baixas cinéticas de cristalização.

Em relação às vitrocerâmicas com  $x = 1,7$ , a presença de superfícies lisas (aparência típica de fase vítrea) nas micrografias das amostras revela claramente que os tratamentos térmicos realizados em  $T_x$  durante 3 h e 6 h não permitiram a cristalização total do vidro. Esse resultado está em bom acordo com os resultados de difração de raios X analisados na seção 4.3.2.

#### 4.3.4 Condutividade iônica

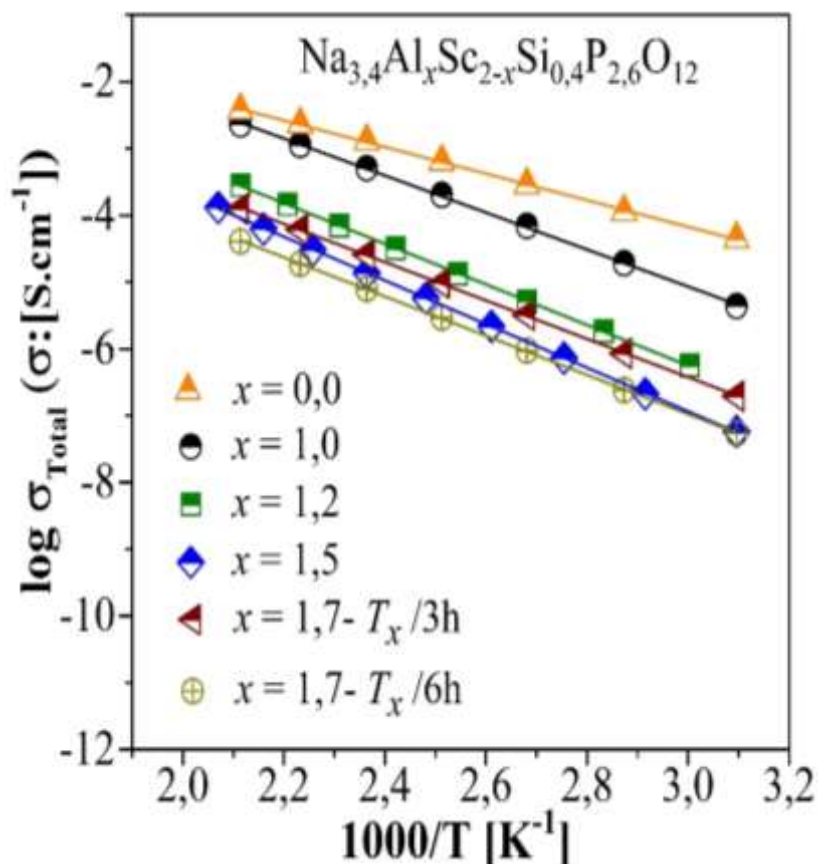
A [Figura 4.32](#) ilustra os planos complexos de impedância ou diagramas de Nyquist em 150 °C da amostra devitirificada ( $x = 0,0$ ) e das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  com  $x = 1,0$  e  $1,5$  obtidas a partir de tratamento térmico do vidro precursor em  $T_x$  por 3 h. É observada a formação de um semicírculo em todos os espectros de impedância que representa a soma das respostas elétricas do grão e do contorno de grão, i.e., a resposta elétrica total da amostra. O caráter iônico da condutividade elétrica das vitrocerâmicas é confirmado pela reta inclinada que aparece na região de baixas frequências ([Figura 4.32](#)). Como sabido, esse comportamento resulta do bloqueio dos íons  $\text{Na}^+$  na interface amostra-eletrodo.

Por outro lado, como os dados de impedância foram corrigidos (multiplicados) pelo parâmetro geométrico de cada amostra ( $l/A$ , sendo  $l$  a espessura e  $A$  a área da superfície em contato com o eléctrodo de ouro), a intersecção dos semicírculos com o eixo  $x$  na região de baixas frequências indica a resistividade total ( $\rho_{\text{Total}}$ ) das amostras. Nesse sentido, na [Figura 4.32](#), é evidenciado um aumento da resistividade elétrica conforme aumenta a quantidade de  $\text{Al}^{3+}$  de  $x = 0,0$  a  $1,5$ .



**Figura 4.32-** Planos complexos de impedância em 150 °C da amostra devitrificada ( $x = 0,0$ ) e das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  com  $x = 1,0$  e 1,5 obtidas a partir de tratamento térmico dos vidros precursores em  $T_x$  por 3 h. Foto da vitrocerâmica de composição  $x = 1,5$  com recobrimento de ouro.

A condutividade total ( $\sigma_{\text{Total}}$ ) das vitrocerâmicas foi calculada a partir do inverso da resistividade total ( $\sigma_{\text{Total}} = 1/\rho_{\text{Total}}$ ) na faixa de temperaturas de 50 °C a 200 °C. A [Figura 4.33](#) ilustra a evolução da condutividade total em função da temperatura (gráficos de Arrhenius). A regressão linear dos dados experimentais da [Figura 4.33](#) foi realizada assumindo um comportamento tipo Arrhenius de acordo com a [Equação 2.2](#).



**Figura 4.33-** Gráficos de Arrhenius da amostra devitirificada ( $x = 0,0$ ) e das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $1,0 \leq x \leq 1,7$ ) obtidas a partir de tratamento térmico dos vidros precursores em  $T_x$  por 3 h e também por 6 h na composição  $x = 1,7$ . As linhas contínuas representam o ajuste linear dos dados experimentais os quais tiveram um coeficiente de correlação maior que 0,999.

Por outro lado, de acordo com a [Equação 2.3](#) (ver seção 2.1.1.1), é possível fazer uma estimativa do valor do termo pré-exponencial ( $\sigma_0$ ) da equação de Arrhenius conhecendo a concentração de portadores de carga ( $n$ ), a frequência ( $\nu_0$ ) e a distância de salto ( $\lambda$ ). Portanto, foi realizada a determinação da concentração de portadores de carga e da frequência de salto usando as [Equações 4.2 e 4.3](#) [41,104,105], respectivamente. Na [Equação 4.3](#) foi assumido que  $\lambda \sim (1/n)^{1/3}$  [106] para calcular o parâmetro da frequência de salto ( $\nu_0$ ).

$$n = (n_{\text{Na}^+}) (\rho_{bc} N_A / M) \quad (4.2)$$

$$v_0 = (1/\lambda)(\sqrt{2E_a/M_{Na^+}}) \quad (4.3)$$

sendo  $n_{Na^+}$ , o número de íons sódio por mol do composto, que neste caso é constante e igual a 3,4,  $\rho_{bc}$  a densidade bulk do cristal (calculada a partir da [Equação 4.1](#), ver [Tabela 4.14](#)),  $N_A$  o número de Avogadro,  $M$  a massa molar do composto,  $M_{Na^+}$  a massa do íon sódio e  $E_a$  a energia de ativação para a condução.

Para o cálculo de  $\sigma_0$  a partir da [Equação 2.3](#), foi tomada como temperatura de referência 100 °C, considerando que as variações de  $\sigma_0$  são muito pequenas na faixa de temperaturas utilizadas para as medidas de impedância (50 a 300 °C).

A [Tabela 4.15](#) sumariza os valores do logaritmo do fator pré-exponencial ( $\log \sigma_0$ ), as energias de ativação para condução total ( $E_a$ ) e as condutividades totais (em 25 °C e em 200 °C) da amostra devitrificada ( $x = 0,0$ ) e das vitrocerâmicas  $Na_{3,4}Al_xSc_{2-x}Si_{0,4}P_{2,6}O_{12}$  ( $1,0 \leq x \leq 1,7$ ) obtidas a partir de tratamento térmico dos vidros precursores em  $T_x$  por 3 h e também por 6 h na composição  $x = 1,7$ . Esses valores foram obtidos a partir da regressão linear dos gráficos de Arrhenius da [Figura 4.33](#).

Na [Tabela 4.16](#) são apresentados os valores do logaritmo do termo pré-exponencial ( $\log \sigma_{0-es}$ ) estimado a partir da [Equação 2.3](#), a distância de salto ( $\lambda$ ), a frequência de salto ( $v_0$ ) calculada usando a [Equação 4.3](#) e também a concentração de portadores de carga ( $n$ ) determinada a partir da [Equação 4.2](#).

É notado um bom acordo entre os valores do logaritmo do fator pré-exponencial ( $\log \sigma_0$ , ver [Tabela 4.15](#)) obtidos a partir da regressão linear das retas de Arrhenius com os valores estimados a partir da [Equação 2.3](#) ( $\log \sigma_{0-es}$ , ver [Tabela 4.16](#)), os quais são próximos a 2 como previsto para condutores iônicos [34,106]. Adicionalmente, pode-se observar nas [Tabela 4.15](#) e [Tabela 4.16](#) que  $\sigma_0$  e  $\sigma_{0-es}$  não apresentam variações significativas com o aumento de  $x$ . Esse resultado é esperado já que a substituição isovalente  $Al^{3+}/Sc^{3+}$  realizada na série  $Na_{3,4}Al_xSc_{2-x}Si_{0,4}P_{2,6}O_{12}$  não promove a adição de íons  $Na^+$  extras e a concentração de portadores de carga por fórmula unitária permanece constante. Portanto, como  $\sigma_0$  não varia significativamente, as mudanças na condutividade

iônica total das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  são atribuídas a variações na energia de ativação de acordo com a [Equação 2.2](#) (Arrhenius).

**Tabela 4.15-** Energia de ativação para a condutividade total ( $E_a$ ), logaritmos do fator pré-exponencial ( $\log \sigma_0$ ) determinados a partir da regressão linear dos gráficos de Arrhenius ([Figura 4.33](#)) e condutividade total em 25 °C ( $\sigma_{\text{Total-25}^\circ\text{C}}$ ) e 200 °C ( $\sigma_{\text{Total-200}^\circ\text{C}}$ ) da amostra devitirificada ( $x = 0,0$ ) e das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $1,0 \leq x \leq 1,7$ ) obtidas a partir de tratamento térmico dos vidros precursores em  $T_x$  por 3 h e também por 6 h na composição  $x = 1,7$ . Os números entre parênteses indicam o erro matemático da última casa.

Amostra	$E_a$	$\log \sigma_0$	$\sigma_{\text{Total-25}^\circ\text{C}}$	$\sigma_{\text{Total-200}^\circ\text{C}}$
$x$	[eV]	$\sigma_0$ : [S.cm <sup>-1</sup> ]	[S.cm <sup>-1</sup> ]	[S.cm <sup>-1</sup> ]
0,0 <sup>a</sup>	0,393(8)	1,78(2)	$1,3 \times 10^{-5}$ <sup>a</sup>	$3,9 \times 10^{-3}$
1,0	0,523(8)	2,88(9)	$1,1 \times 10^{-6}$ <sup>a</sup>	$2,0 \times 10^{-3}$
1,2	0,582(7)	2,58(8)	$5,4 \times 10^{-8}$ <sup>a</sup>	$2,4 \times 10^{-4}$
1,5	0,644(2)	2,81(2)	$8,1 \times 10^{-9}$ <sup>a</sup>	$8,8 \times 10^{-5}$ <sup>a</sup>
1,7/3h	0,569(4)	2,18(5)	$3,6 \times 10^{-8}$ <sup>a</sup>	$1,3 \times 10^{-4}$
1,7/6h	0,583(5)	1,97(7)	$1,2 \times 10^{-8}$ <sup>a</sup>	$5,5 \times 10^{-5}$

<sup>a</sup> Valores extrapolados usando a [Equação 2.2](#) (Arrhenius).

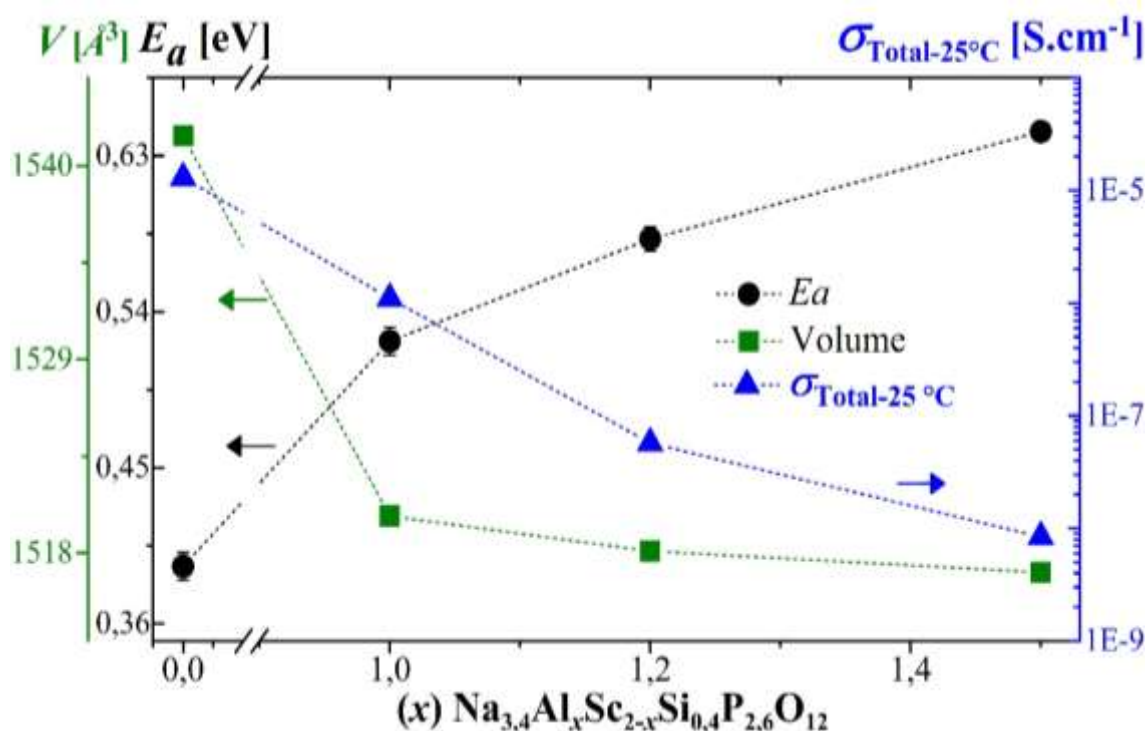
**Tabela 4.16-** Distância de salto ( $\lambda$ ), frequência de salto ( $\nu_0$ ), concentração de portadores de carga ( $n$ ) e logaritmo do termo pré-exponencial ( $\log \sigma_{0\text{-es}}$ ) estimados a partir da [Equação 2.3](#).

Amostra	$\lambda$	$\nu_0$	$n$	$\log \sigma_{0\text{-es}}$
$x$	[10 <sup>-8</sup> cm]	[10 <sup>12</sup> /s]	[10 <sup>22</sup> Na <sup>+</sup> /cm <sup>3</sup> ]	$\sigma_{0\text{-es}}$ : [S.cm <sup>-1</sup> ]
0,0	4,22	4,30	1,33	2,70
1,0	4,21	4,98	1,34	2,77
1,2	4,21	5,25	1,34	2,79
1,5	4,21	5,52	1,34	2,81

Embora tenha sido evidenciada a partir de difração de raios X a presença da fase secundária  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  e também de fase vítrea residual nas vitrocerâmicas com  $x = 1,7$  (ver [Figura 4.29b](#)), essas amostras exibem uma condutividade iônica levemente maior que aquela da vitrocerâmica com  $x = 1,5$  (ver Tabela 4.15). Levando em conta que a fase  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  apresenta baixa condutividade iônica [107], o leve aumento da condutividade iônica evidenciado na composição  $x = 1,7$  poderia ser atribuído a uma fase vítrea condutora. Este fenômeno, i.e., o aumento da condutividade iônica devido a uma fase vítrea condutora também foi evidenciado em vitrocerâmicas da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (NAGP) (seção 4.1.5). Em relação à amostra devitrificada, deve ser mencionado que esta exibe um valor de energia de ativação levemente maior que aquele reportado por Guin et al., [17] para uma cerâmica da mesma composição (0,337 eV). Este resultado é explicado pela cristalização não controlada da amostra devitrificada que afeta sua microestrutura e também as propriedades elétricas do material.

A [Figura 4.34](#) ilustra a variação da condutividade iônica total a 25 °C, da energia de ativação e do volume da célula unitária da estrutura NASICON em função do conteúdo de alumínio ( $x$ ). Nota-se que a energia de ativação aumenta conforme o volume da célula unitária diminui desde  $x = 0,0$  a 1,5. Esse resultado pode ser entendido já que a contração da célula unitária diminui o tamanho do *bottleneck* através do qual os íons  $\text{Na}^+$  migram no material [11,94]. Em outras palavras, os íons portadores de carga migram com maior dificuldade através de um *bottleneck* estreito nas amostras com maior conteúdo de alumínio e isso é refletido em maiores valores de energia de ativação e menores condutividades iônicas [97,108] exibidas por essas amostras. O aumento de  $E_a$  promoveu uma diminuição na condutividade iônica total de até 4 ordens de magnitude quando comparada à amostra  $x = 0,0$ . Em 200 °C a diminuição da condutividade foi de 3 ordens de grandeza. Esse resultado revela que para amostras com um número constante de íons  $\text{Na}^+$  por fórmula unitária, substituições isovalentes do íon posicionado em posições octaédricas ( $\text{ScO}_6$ ) da estrutura NASICON, por um íon de menor raio iônico, reduz a condutividade iônica devido principalmente à diminuição do tamanho do *bottleneck*.





**Figura 4.34-** Condutividade total em 25 °C ( $\sigma_{\text{Total-25}^\circ\text{C}}$ ), energia de ativação para a condutividade total ( $E_a$ ) e volume da célula unitária ( $V$ ) da estrutura NASICON em função da quantidade de  $\text{Al}^{3+}$  ( $x$ ) da amostra devitirificada ( $x = 0,0$ ) e das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  ( $x = 1,0; 1,2$  e  $1,5$ ). As linhas pontilhadas são guias para os olhos. Os dados para  $x = 0,0$  foram tomados da referência [17]. Na maioria dos casos a barra do erro é menor que o tamanho dos símbolos.

Finalmente, ressalta-se que já tem sido reportado na literatura em séries NASICON [61,109,110] aumentos na condutividade iônica devido a aumentos no tamanho do *bottleneck*. No entanto, na grande maioria dos casos, o aumento do *bottleneck* é acompanhado de um aumento no número de portadores de carga. Por exemplo nas séries  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  [110]  $\text{Na}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{M}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}$ ) [61] não foi possível separar o efeito de variações no tamanho do *bottleneck*, do efeito devido ao aumento na densidade de portadores de carga para explicar as variações na condutividade iônica. Portanto, o presente resultado relativo à substituição aliovalente  $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$  na série  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ , tem a originalidade de promover mudanças no tamanho da célula unitária, e portanto, do *bottleneck*, sem provocar aumento no número de



portadores de carga (íons Na<sup>+</sup>). Assim, as variações da condutividade iônica foram atribuídas exclusivamente ao tamanho do *bottleneck*.

#### 4.3.5 Resumo do estudo da substituição isovalente Al<sup>3+</sup>/Sc<sup>3+</sup> na série Na<sub>3,4</sub>Al<sub>x</sub>Sc<sub>2-x</sub>Si<sub>0,4</sub>P<sub>2,6</sub>O<sub>12</sub> (0,0 ≤ x ≤ 1,7)

A caracterização térmica dos vidros precursores da série Na<sub>3,4</sub>Al<sub>x</sub>Sc<sub>2-x</sub>Si<sub>0,4</sub>P<sub>2,6</sub>O<sub>12</sub> revelou um aumento do parâmetro térmico  $T_x - T_g$  com o aumento de x confirmando que a adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favoreceu a formação de vidro. Esse aumento de  $T_x - T_g$  também indica um aumento da estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização durante o aquecimento.

A análise de difração de raios X mostrou que os vidros precursores da série Na<sub>3,4</sub>Al<sub>x</sub>Sc<sub>2-x</sub>Si<sub>0,4</sub>P<sub>2,6</sub>O<sub>12</sub> com maiores conteúdo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são de natureza não cristalina. A caracterização estrutural da amostra devitrificada e das vitrocerâmicas confirmou a presença da fase NASICON Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> em todas as amostras (0,0 ≤ x ≤ 1,7). No entanto, foram identificados picos associados às fases secundárias Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de uma fase desconhecida nas amostras com x = 1,7. Esse resultado indicou que o limite de solução sólida para a série Na<sub>3,4</sub>Al<sub>x</sub>Sc<sub>2-x</sub>Si<sub>0,4</sub>P<sub>2,6</sub>O<sub>12</sub> foi atingido em x = 1,5. Adicionalmente, nos difratogramas das amostras com x = 1,7, foi evidenciada a presença de um halo amorfo sugerindo a presença de fase vítrea residual. A partir da análise de Rietveld foi observada uma contração da célula unitária com o aumento de alumínio (x) sugerindo uma diminuição no tamanho do *bottleneck* da estrutura NASICON.

A caracterização microestrutural das vitrocerâmicas permitiu confirmar a cristalização total dos vidros precursores, exceto nas vitrocerâmicas de composição com x = 1,7. As micrografias dessas amostras mostraram a presença de fase vítrea residual confirmando o resultado da análise de difração de raios X. Foi evidenciada uma diminuição do tamanho de grão com o aumento de x. Esse resultado foi atribuído à alta estabilidade térmica dos vidros com maiores quantidades de alumínio o qual diminui a cinética de cristalização e por tanto dificulta a formação de grãos com tamanho maior.

A caracterização elétrica das vitrocerâmicas  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  permitiu confirmar que as variações da condutividade iônica são devidas a mudanças na energia de ativação, já que o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius é quase constante. Nesse sentido foi notado um aumento da energia de ativação para a condução conforme foi adicionado  $\text{Al}^{3+}$ . Esse aumento da  $E_a$  foi atribuído exclusivamente ao estreitamento do *bottleneck*. Portanto, foi evidenciada uma diminuição da condutividade iônica total com a substituição  $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$ .

## 5 CONCLUSÕES

### Tratamentos Isotérmicos na série $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ( $x = 0,8$ e $1,0$ )

Tratamentos isotérmicos de longa duração e/ou em altas temperaturas promovem a saída de  $\text{Al}^{3+}$  da fase NASICON e a formação de fases secundárias em vitrocerâmicas NAGP. Conseqüentemente a composição das amostras varia, i.e., diminui o valor de  $x$ . Não obstante, essas variações não afetam a condutividade iônica do material devido à formação de uma fase possivelmente condutora  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ , a um maior contato entre os grãos e à presença de fase vítrea residual rica em íons  $\text{Na}^+$ .

### Substituição aliovalente $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$ na série $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ( $0,0 \leq x \leq 0,8$ )

A Substituição  $\text{Si}^{4+}/\text{P}^{5+}$  e o aumento simultâneo de íons sódio na série  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ , promoveu um aumento na condutividade total ( $\sigma_{\text{Total-300}^\circ\text{C}}$ ) de 2 ordens, ( $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  S.  $\text{cm}^{-1}$ ) evidenciado para a amostra com  $x = 0,6$ . Esse aprimoramento da condutividade é devido ao aumento do número de portadores de carga e à diminuição da energia de ativação do grão e do contorno de grão, que por sua vez são consequência do aumento de tamanho de *bottleneck* da estrutura NASICON.

### Substituição isovalente $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$ na série $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ ( $1,0 \leq x \leq 1,7$ )

A adição de alumínio ao composto  $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  favorece sua vitrificação. No entanto, a substituição  $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$  na série  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$  diminui a condutividade total devido ao aumento da energia de ativação, como consequência da diminuição do tamanho de *bottleneck* da estrutura NASICON.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sintetizar materiais que contenham a fase  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ , a fim de verificar a condutividade iônica total dessa fase.

Sintetizar vitrocerâmicas da série  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  da composição mais condutora ( $x = 0,6$ ), através de tratamentos de cristalização isotérmicos e prolongados, para verificar se é possível aumentar ainda mais a condutividade iônica, como aconteceu com materiais da série NAGP.

Determinar a partir de refinamento Rietveld o tamanho do *bottleneck* nas vitrocerâmicas das séries  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  e  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ .

Realizar tratamentos térmicos de cristalização duplos (nucleação e crescimento de cristais) da amostra com  $x = 1,7$  da série  $\text{Na}_{3,4}\text{Al}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ , tentando atingir sua cristalização total.

Adicionar um óxido intermediário ao composto  $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$ , cujo raio iônico seja similar ou maior do que o raio iônico do  $\text{Sc}^{3+}$  ( $\text{Sc}^{3+}$ : 0,745Å) a fim de favorecer a formação de vidro sem afetar as propriedades elétricas do material. Alguns candidatos poderiam ser:  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  ( $\text{Tl}^{3+}$ : 0,75Å),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{Cr}^{3+}$ : 0,615 Å),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{Bi}^{3+}$ : 1,03 Å).



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G.G. Eshetu, G.A. Elia, M. Armand, M. Forsyth, S. Komaba, T. Rojo, S. Passerini, Electrolytes and Interphases in Sodium-Based Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 2000093. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000093>.
- [2] J.W. Choi, D. Aurbach, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 1–16. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>.
- [3] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson, Sodium-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 947–958. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200691>.
- [4] K.B. Hueso, M. Armand, T. Rojo, High temperature sodium batteries: Status, challenges and future trends, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 734–749. <https://doi.org/10.1039/c3ee24086j>.
- [5] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar, The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 3432–3448. <https://doi.org/10.1002/anie.201410376>.
- [6] Y. Noguchi, E. Kobayashi, L.S. Plashnitsa, S. Okada, J.I. Yamaki, Fabrication and performances of all solid-state symmetric sodium battery based on NASICON-related compounds, *Electrochim. Acta.* 101 (2013) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.038>.
- [7] F. Lalère, J.B. Leriche, M. Courty, S. Boulineau, V. Viallet, C. Masquelier, V. Seznec, An all-solid state NASICON sodium battery operating at 200°C, *J. Power Sources.* 247 (2014) 975–980. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.051>.
- [8] A.R. West, *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley, United Kingdom, 2014. <https://doi.org/10.1107/s0108768185002476>.
- [9] E.M. Vogel, R.J. Cava, E. Rietman, Na<sup>+</sup> Ion Conductivity and Crystallographic Cell Characterization in the Hf-NASICON System Na<sub>1+x</sub>Hf<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub>, *Solid State Ionics.* 14 (1984) 1–6. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(84\)90002-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(84)90002-X).

- [10] A.M. Nieto-Muñoz, J.F. Ortiz-Mosquera, A.C.M. Rodrigues, Novel sodium superionic conductor of the  $\text{Na}_{1+y}\text{Ti}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  series for application as solid electrolyte, *Electrochim. Acta.* 319 (2019) 922–932. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.07.032>.
- [11] M. Guin, F. Tietz, Survey of the transport properties of sodium superionic conductor materials for use in sodium batteries, *J. Power Sources.* 273 (2015) 1056–1064. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.137>.
- [12] N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu, B. Vijaya Kumar, V. Radha, M. Vithal, A wide-ranging review on Nasicon type materials, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 2821–2837. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5302-5>.
- [13] F.J. Berry, N. Costantini, L.E. Smart, Synthesis and characterization of  $\text{Cr}^{3+}$ -containing NASICON-related phases, *Solid State Ionics.* 177 (2006) 2889–2896. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.08.019>.
- [14] J.B. Goodenough, H.Y.-P. Hong, J.A. Kafalas, Fast  $\text{Na}^+$ -ion transport in skeleton structures, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 203–220. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5).
- [15] A.M. Nieto-Muñoz, J.F. Ortiz-Mosquera, A.C.M. Rodrigues, The role of  $\text{Al}^{3+}$  on the microstructural and electrical properties of  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  NASICON glass-ceramics, *J. Alloys Compd.* 820 (2020) 153148. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153148>.
- [16] J. Fu, Fast  $\text{Li}^+$  ion conducting glass-ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics.* 104 (1997) 191–194. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(97\)00434-7](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(97)00434-7).
- [17] M. Guin, F. Tietz, O. Guillon, New promising NASICON material as solid electrolyte for sodium-ion batteries: Correlation between composition, crystal structure and ionic conductivity of  $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ , *Solid State Ionics.* 293 (2016) 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.06.005>.
- [18] T. Zinkevich, A. Fiedler, M. Guin, F. Tietz, O. Guillon, H. Ehrenberg, S. Indris,  $\text{Na}^+$  ion mobility in  $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $0.1 < x < 0.8$ ) observed by  $^{23}\text{Na}$  NMR spectroscopy, *Solid State Ionics.* 348 (2020) 115277. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115277>.



- [19] J.M. Winand, A. Rulmont, P. Tarte, Ionic conductivity of the  $\text{Na}_{1+x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  systems (M = Al, Ga, Cr, Fe, Sc, In, Y, Yb), *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 4008–4013. <https://doi.org/10.1007/BF00582473>.
- [20] H. Aono, E. Sugimoto, Ionic Conductivity and Sinterability of NASICON-Type Ceramics: The Systems  $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_{3+y}\text{Na}_2\text{O}$  (M = Ge, Ti, Hf, and Zr), *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2786–2788. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb09052.x>.
- [21] H. Park, K. Jung, M. Nezafati, C.S. Kim, B. Kang, Sodium Ion Diffusion in Nasicon ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) Solid Electrolytes: Effects of Excess Sodium, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2016). <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09992>.
- [22] T. Pareek, S. Dwivedi, B. Singh, D. Kumar, P. Kumar, S. Kumar,  $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$ : NASICON-type solid electrolyte with excellent room temperature  $\text{Li}^+$  conductivity, *J. Alloys Compd.* 777 (2019) 602–611. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.384>.
- [23] S.V. Pershina, B.D. Antonov, A.S. Farlenkov, E.G. Vovkotrub, Glass-ceramics in  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  system: The effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on microstructure, structure and electrical properties, *J. Alloys Compd.* 835 (2020) 155281. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155281>.
- [24] S.H. Santagneli, H.V.A. Baldacim, S.J.L. Ribeiro, S. Kundu, A.C.M. Rodrigues, C. Doerenkamp, H. Eckert, Preparation, Structural Characterization, and Electrical Conductivity of Highly Ion-Conducting Glasses and Glass Ceramics in the System  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Sn}_y\text{Ge}_{2-(x+y)}(\text{PO}_4)_3$ , *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 14556–14567. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04839>.
- [25] V.A. Vizgalov, T. Nestler, L.A. Trusov, I.A. Bobrikov, O.I. Ivankov, M. V. Avdeev, M. Motylenko, E. Brendler, A. Vyalikh, D.C. Meyer, D.M. Itkis, Enhancing lithium-ion conductivity in NASICON glass-ceramics by adding yttria, *CrystEngComm.* 20 (2018) 1375–1382. <https://doi.org/10.1039/c7ce01910f>.
- [26] G.S. Sundar, G. Suman, K.N. Kumar, D.P. Dutta, R.B. Rao, Investigation on the applicability of high Na-ion conducting  $\text{Na}_{3+x}[\text{Zr}_x\text{Sc}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]$  glass-

- ceramic electrolyte for use in safer Na-ion batteries, *J. Phys. Chem. Solids*. 126 (2019) 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.11.016>.
- [27] T. Okura, K. Kawada, N. Yoshida, H. Monma, K. Yamashita, Synthesis and Na<sup>+</sup> conduction properties of Nasicon-type glass–ceramics in the system Na<sub>2</sub>O–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub> (R = rare earth) and effect of Y substitution, *Solid State Ionics*. 262 (2014) 604–608. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.043>.
- [28] J. Fu, Superionic conductivity of glass-ceramics in the system Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Solid State Ionics*. 96 (1997) 195–200. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(97\)00018-0](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(97)00018-0).
- [29] Q. Zhang, Z. Wen, Y. Liu, S. Song, X. Wu, Na<sup>+</sup> ion conductors of glass–ceramics in the system Na<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ge<sub>2-x</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (0.3 ≤ x ≤ 1.0), *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 494–499. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.106>.
- [30] J.L. Narváez-Semanate, A.C.M. Rodrigues, Microstructure and ionic conductivity of Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> NASICON glass-ceramics, *Solid State Ionics*. 181 (2010) 1197–1204. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.010>.
- [31] A.M. Cruz, E.B. Ferreira, A.C.M. Rodrigues, Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO<sub>4</sub> glass-ceramic, *J. Non. Cryst. Solids*. 355 (2009) 2295–2301. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.07.012>.
- [32] A.M. Nieto-Muñoz, J.F. Ortiz-Mosquera, A.C.M. Rodrigues, The Impact of Heat-Treatment Protocol on the Grain Size and Ionic Conductivity of NASICON Glass-Ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2020) 5634-5645. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.026>.
- [33] H. Bradtmüller, A.M. Nieto-Muñoz, J.F. Ortiz-Mosquera, A.C.M. Rodrigues, H. Eckert, Glass-to-crystal transition in the NASICON glass-ceramic system Na<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>M<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M=Ge, Ti), *J. Non. Cryst. Solids*. 489 (2018) 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.057>.
- [34] J.F. Ortiz-Mosquera, A.M. Nieto-Muñoz, A.C.M. Rodrigues, Precursor glass stability, microstructure and ionic conductivity of glass-ceramics from the Na<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ge<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> NASICON series, *J. Non. Cryst. Solids*. 513 (2019) 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.03.008>.

- [35] C. Li, S. Jiang, J.-W. Lv, T. Zheng, Ionic conductivities of Na-Ge-P glass ceramics as solid electrolyte, *J. Alloys Compd.* 633 (2015) 246–249. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.183>.
- [36] S. Gandi, S.R. Chinta, P.K. Ojha, M.S. Surendra Babu, B.R. Ravuri, High Na-ion conducting  $\text{Na}_{1+x}[\text{Sn}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]$  glass-ceramic electrolytes: Structural and electrochemical impedance studies, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 167–177. <https://doi.org/10.1111/jace.15103>.
- [37] Q. Ma, M. Guin, S. Naqash, C.-L. Tsai, F. Tietz, O. Guillon, Scandium-Substituted  $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$  Prepared by a Solution-Assisted Solid-State Reaction Method as Sodium-Ion Conductors, *Chem. Mater.* 28 (2016) 4821–4828. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02059>.
- [38] J.F. Ortiz-Mosquera, A.M. Nieto-Muñoz, A.C.M. Rodrigues, New  $\text{Na}_{1+x}\text{Ge}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  NASICON Series with Improved Grain and Grain Boundary Conductivities, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 13914–13922. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23065>.
- [39] C. Jiang, H. Li, C. Wang, Recent progress in solid-state electrolytes for alkali-ion batteries, *Sci. Bull.* 62 (2017) 1473–1490. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.10.011>.
- [40] Z. Jian, Y.-S. Hu, X. Ji, W. Chen, NASICON-Structured Materials for Energy Storage, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1601925. <https://doi.org/10.1002/adma.201601925>.
- [41] M.J. Rice, W.L. Roth, Ionic transport in super ionic conductors: a theoretical model, *J. Solid State Chem.* 4 (1972) 294–310. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(72\)90121-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(72)90121-1).
- [42] A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório, Recycling of batteries: a review of current processes and technologies, *J. Power Sources.* 130 (2004) 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.026>.
- [43] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5884–5901. <https://doi.org/10.1039/c2ee02781j>.
- [44] F. Liang, X. Qiu, Q. Zhang, Y. Kang, A. Koo, K. Hayashi, K. Chen, D. Xue,

- K.N. Hui, H. Yadegari, X. Sun, A liquid anode for rechargeable sodium-air batteries with low voltage gap and high safety, *Nano Energy*. 49 (2018) 574–579. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.074>.
- [45] C. Zhao, L. Liu, X. Qi, Y. Lu, F. Wu, J. Zhao, Y. Yu, Y.-S. Hu, L. Chen, Solid-State Sodium Batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703012. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703012>.
- [46] Y. Wang, S. Song, C. Xu, N. Hu, J. Molenda, L. Lu, Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery—A short review, *Nano Mater. Sci.* 1 (2019) 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.007>.
- [47] Z. Zhang, Y. Shao, B. Lotsch, Y.-S. Hu, H. Li, J. Janek, L.F. Nazar, C.-W. Nan, J. Maier, M. Armand, L. Chen, New horizons for inorganic solid state ion conductors, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 1945–1976. <https://doi.org/10.1039/C8EE01053F>.
- [48] A. Manthiram, *LITHIUM BATTERIES Science and Technology*, Capítulo 1, Springer, New York, 2009.
- [49] E.M. Pérez, *Preparación y Estudio de Conductores de Litio con Estructura Tipo NASICON Y*, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2010.
- [50] P.P. Kumar, S. Yashonath, Ionic conduction in the solid state, *J. Chem. Sci.* 118 (2006) 135–154. <https://doi.org/10.1007/BF02708775>.
- [51] H. Eckert, A. Candida, M. Rodrigues, Ion-conducting glass-ceramics for energy-storage applications, 42 (2017) 206–212. <https://doi.org/10.1557/mrs.2017.30>.
- [52] J. Deubener, M. Allix, M.J. Davis, A. Duran, T. Höche, T. Honma, T. Komatsu, S. Krüger, I. Mitra, R. Müller, S. Nakane, M.J. Pascual, J.W.P. Schmelzer, E.D. Zanotto, S. Zhou, Updated definition of glass-ceramics, *J. Non. Cryst. Solids.* 501 (2018) 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033>.
- [53] W. Höland, G.H. Beall, *Glass-Ceramic Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012. <https://doi.org/10.1002/9781118265987>.
- [54] E.D. Zanotto, A bright future for glass-ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 89 (2010) 19–27.

- [55] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries, *Nat. Commun.* 3 (2012) 856. <https://doi.org/10.1038/ncomms1843>.
- [56] P. Pernice, A. Aronne, A. Marotta, Electrical conductivity change with crystallization in lithium metasilicate glass, *Solid State Ionics.* 37 (1989) 79–81. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90291-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90291-9).
- [57] L.O. Hagman, P. Kierkegaard, The Crystal Structure of  $\text{NaMe}_2(\text{PO}_4)_3$ ; Me = Ge, Ti, Zr, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 1822–1832. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.22-1822>.
- [58] J.-M. Winand, A. Rulmont, P. Tarte, Nouvelles solutions solides  $\text{L}(\text{M}^{\text{IV}})_{2-x}(\text{N}^{\text{IV}})_x(\text{PO}_4)_3$  (L = Li, Na M, N = Ge, Sn, Ti, Zr, Hf) synthèse et étude par diffraction x et conductivité ionique, *J. Solid State Chem.* 93 (1991) 341–349. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90308-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90308-5).
- [59] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Section A.* A32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [60] P.G. Bruce, ed., *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, 1995. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524790>.
- [61] P. Maldonado-Manso, M.A.G. Aranda, S. Bruque, J. Sanz, E.R. Losilla, Nominal vs. actual stoichiometries in Al-doped NASICONs: A study of the  $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  (M = Ge, Sn, Ti, Hf, Zr) family, *Solid State Ionics.* 176 (2005) 1613–1625. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.04.009>.
- [62] Y.S. Zhu, L.L. Li, C.Y. Li, L. Zhou, Y.P. Wu,  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$  (x = 0.5) glass–ceramic as a solid ionic conductor for sodium ion, *Solid State Ionics.* 289 (2016) 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.02.021>.
- [63] N. Boubata, A. Roula, I. Moussaoui, Thermodynamic and relative approach to compute glass-forming ability of oxides, *Bull. Mater. Sci.* 36 (2013) 457–460. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0494-8>.
- [64] J.M. Fernandez Navarro, *El Vidrio*, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid, 2003.
- [65] V. Werner, *Glass Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, 1994.

- [66] U. Hoppe, N.P. Wyckoff, R.K. Brow, M. von Zimmermann, A.C. Hannon, Structure of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  glasses by X-ray and neutron diffraction, *J. Non. Cryst. Solids.* 390 (2014) 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.013>.
- [67] G.S. Henderson, M.E. Fleet, The structure of glasses along the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  join, *J. Non. Cryst. Solids.* 134 (1991) 259–269. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90384-I](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90384-I).
- [68] NIIR Board of Consultants & Engineers, *The complete book of Glass and Ceramics Technology*, Asia Pacific Business Press Inc., Delhi, India, 2017.
- [69] A. Makishima, M. Kobayashi, T. Shimohira, T. Nagata, Formation of Aluminosilicate Glasses Containing Rare-Earth Oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) C-210-C–211. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb09954.x>.
- [70] K.S. Rao, V.R. Kumar, Y. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Piasecki, G.N. Raju, V.R. Kumar, N. Veeraiah, Influence of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and  $\text{HfO}_2$  dopants on green emission of  $\text{Er}^{3+}$  ions in  $\text{PbO}-\text{Sb}_2\text{O}_3$  glasses, *J. Lumin.* 192 (2017) 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.014>.
- [71] I. d’Anciães Almeida Silva, A.M. Nieto-Muñoz, A.C.M. Rodrigues, H. Eckert, Structure and lithium-ion mobility in  $\text{Li}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (M = Ga, Sc, Y) NASICON glass-ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* (2020) jace.16998. <https://doi.org/10.1111/jace.16998>.
- [72] K.S. Rao, V.R. Kumar, Y. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Piasecki, Y. Gandhi, V.R. Kumar, N. Veeraiah, Luminescence emission features of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in  $\text{PbO}-\text{Sb}_2\text{O}_3$  glasses mixed with  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ , *Opt. Mater. (Amst).* 69 (2017) 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.025>.
- [73] A. Hrubý, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA, *Czechoslov. J. Phys. B.* 22 (1972) 1187–1193. <https://doi.org/10.1007/BF01690134>.
- [74] E.D. Zanotto, Isothermal and adiabatic nucleation in glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 89 (1987) 361–370. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80278-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80278-8).

- [75] M.L.F. Nascimento, L.A. Souza, E.B. Ferreira, E.D. Zanotto, Can glass stability parameters infer glass forming ability?, *J. Non. Cryst. Solids*. 351 (2005) 3296–3308. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.013>.
- [76] Oxford Cryosystems, *Crystallographica Search-Match*, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 379–380. <https://doi.org/10.1107/s0021889899004124>.
- [77] R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, New York, Usa, 1993.
- [78] A.A. Coelho, J. Evans, I. Evans, A. Kern, S. Parsons, The TOPAS symbolic computation system, *Powder Diffr.* 26 (2011) S22–S25. <https://doi.org/10.1154/1.3661087>.
- [79] A. Belskly, M. Hellendbrandt, V.L. Karen, P. Luksch, New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): Accessibility in support of materials research and design, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* B58 (2002) 364–369. <https://doi.org/10.1107/S0108768102006948>.
- [80] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley, 2005.
- [81] D. Johnson, *ZView Program, version 2.9b*; Scribner Associates, Inc., Southern Pines, North Carolina, 1990-2005., (n.d.).
- [82] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Electroceramics : Characterization by Impedance Spectroscopy*, *Adv. Mater.* 2 (1990) 132–138. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>.
- [83] N.J. Kidner, N.H. Perry, T.O. Mason, E.J. Garboczi, The Brick Layer Model Revisited: Introducing the Nano-Grain Composite Model, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1733–1746. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02445.x>.
- [84] S. Naqash, D. Sebold, F. Tietz, O. Guillon, Microstructure-conductivity relationship of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$  ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 1057–1070. <https://doi.org/10.1111/jace.15988>.
- [85] H. Chung, B. Kang, Increase in grain boundary ionic conductivity of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  by adding excess lithium, *Solid State Ionics*. 263 (2014) 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.05.016>.

- [86] J. Tao, A. Dong, J. Wang, The Influence of Microstructure and Grain Boundary on the Electrical Properties of Scandia Stabilized Zirconia, *Mater. Trans.* 54 (2013) 825–832. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012385>.
- [87] S.M. Haile, G. Staneff, K.H. Ryu, Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1149–1160. <https://doi.org/10.1023/A:1004877708871>.
- [88] M. de la Rochère, A. Kahn, F. D'Yvoire, E. Bretey, Crystal structure and cation transport properties of the ortho - diphosphates  $\text{Na}_7(\text{MP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  (M = Al, Cr, Fe), *Mater. Res. Bull.* 20 (1985) 27–34. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(85\)90023-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(85)90023-6).
- [89] J.M. Oliveira, R.N. Correia, M.H. V. Fernandes, Formation of Convolved Silica Precipitates during Amorphous Phase Separation in the  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{SiO}_2$ -MgO System, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2004) 1296–1298. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01374.x>.
- [90] T. Famprikis, P. Canepa, J.A. Dawson, M.S. Islam, C. Masquelier, Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries, *Nat. Mater.* 18 (2019) 1278–1291. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0431-3>.
- [91] Y. Kim, H. Jo, J.L. Allen, H. Choe, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, The Effect of Relative Density on the Mechanical Properties of Hot-Pressed Cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1367–1374. <https://doi.org/10.1111/jace.14084>.
- [92] Y. Liu, J. Liu, Q. Sun, D. Wang, K.R. Adair, J. Liang, C. Zhang, L. Zhang, S. Lu, H. Huang, X. Song, X. Sun, Insight into the Microstructure and Ionic Conductivity of Cold Sintered NASICON Solid Electrolyte for Solid-State Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 27890–27896. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08132>.
- [93] J. Fu, Fast  $\text{Li}^+$  Ion Conduction in  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  Glass-Ceramics, 80 (1997) 1901–1903. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03070.x>.
- [94] E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, S. Bruque, M.A. París, J. Sanz, A.R. West, Understanding Na Mobility in NASICON Materials: A Rietveld,  $^{23}\text{Na}$  and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR, and Impedance Study, *Chem. Mater.* 10 (1998) 665–673.



- <https://doi.org/10.1021/cm970648j>.
- [95] A. Sakamoto, Y. Himei, Y. Hashibe,  $\beta$ -Spodumene Glass-Ceramic with Anomalous Low Thermal Expansion, *Adv. Mater. Res.* 39–40 (2008) 381–386. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.39-40.381>.
- [96] P. Padma Kumar, S. Yashonath, Ion mobility and levitation Effect: Anomalous diffusion in Nasicon-type structure, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 3443–3448. <https://doi.org/10.1021/jp013699j>.
- [97] B.E. Taylor, A.D. English, T. Berzins, New Solid Ionic Conductors, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 171–181. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(77\)90161-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(77)90161-1).
- [98] M. Samiee, B. Radhakrishnan, Z. Rice, Z. Deng, Y.S. Meng, S.P. Ong, J. Luo, Divalent-doped  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  sodium superionic conductor: Improving the ionic conductivity via simultaneously optimizing the phase and chemistry of the primary and secondary phases, *J. Power Sources.* 347 (2017) 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.042>.
- [99] M.J. Verker, B.J. Middelhuis, A.J. Burggraaf, Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity  $\text{ZrO}_2\text{-}Y_2\text{O}_3$  ceramics, *Solid State Ionics.* 6 (1982) 159–170. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90083-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90083-2).
- [100] M.J. Verkerk, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3113–3122. <https://doi.org/10.1007/BF01203473>.
- [101] T. Van Dijk, A.J. Burggraaf, Grain Boundary Effects on Ionic Conductivity in Ceramic  $\text{Gd}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-(x/2)}$  Solid Solutions, *Phys. Status Solidi.* 63 (1981) 229–240. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210630131>.
- [102] C.R. Mariappan, C. Yada, F. Rosciano, B. Roling, Correlation between micro-structural properties and ionic conductivity of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  ceramics, *J. Power Sources.* 196 (2011) 6456–6464. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.065>.
- [103] A. Watanabe, M. Mitsudou, S. Kihara, Y. Abe, Preparation of Void-Free Calcium Phosphate Glass-Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1499–1500. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb07687.x>.
- [104] T. Krauskopf, C. Pompe, M.A. Kraft, W.G. Zeier, Influence of Lattice

- Dynamics on Na<sup>+</sup> Transport in the Solid Electrolyte Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>-xSex, *Chem. Mater.* 29 (2017) 8859–8869. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03474>.
- [105] M.A. Kraft, S.P. Culver, M. Calderon, F. Böcher, T. Krauskopf, A. Senyshyn, C. Dietrich, A. Zevalkink, J. Janek, W.G. Zeier, Influence of Lattice Polarizability on the Ionic Conductivity in the Lithium Superionic Argyrodites Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Cl, Br, I), *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 10909–10918. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06327>.
- [106] M.L.F. Nascimento, A.C. Martins Rodrigues, J.L. Souquet, Microscopic and thermodynamic interpretations of experimental data on ionic conductivity in lithium silicate glasses, *Phys. Chem. Glas. - Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.* 51 (2010) 69–77.
- [107] L. Moreno-Real, P. Maldonado-Manso, L. Leon-Reina, E.R. Losilla, F.E. Mouahid, M. Zahir, J. Sanz, Glasses and crystalline A<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (A = Na, Li): an impedance and <sup>31</sup>P, <sup>27</sup>Al, <sup>23</sup>Na and <sup>7</sup>Li MAS-NMR study, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3681–3687. <https://doi.org/10.1039/b206855a>.
- [108] A. Martínez-Juárez, C. Pecharrómán, J.E. Iglesias, J.M. Rojo, Relationship between Activation Energy and Bottleneck Size for Li<sup>+</sup> Ion Conduction in NASICON Materials of Composition LiMM'(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; M, M' = Ge, Ti, Sn, Hf, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 372–375. <https://doi.org/10.1021/jp973296c>.
- [109] F.E. Mouahid, M. Zahir, P. Maldonado-Manso, S. Bruque, E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, A. Rivera, C. Leon, J. Santamaria, Na-Li exchange of Na<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0.6 ≤ x ≤ 0.9) NASICON series: A Rietveld and impedance study, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 3258–3263. <https://doi.org/10.1039/b102918p>.
- [110] F.E. Mouahid, M. Bettach, M. Zahir, P. Maldonado-Manso, E.R. Bruque, S. Losilla, M.A.G. Aranda, Crystal chemistry and ion conductivity of the Na<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.9) NASICON series, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2748–2753. <https://doi.org/10.1039/b004837m>.