

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

DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICAS COM ESTRUTURA NASICON
CONDUTORAS POR ÍON SÓDIO DA FAMÍLIA $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$

Jairo Felipe Ortiz Mosquera

São Carlos, SP
2015

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

DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICAS COM ESTRUTURA NASICON
CONDUTORAS POR ÍON SÓDIO DA FAMÍLIA $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$

Jairo Felipe Ortiz Mosquera

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

Orientadora: Dra. Ana Candida Martins Rodrigues

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos-SP

2015

DEDICÁTORIA

Às pessoas mais importantes da minha vida: minha companheira de vida, Marcela, minha mãe Elizabeth, minha irmãzinha Catalina e meu pai Jairo.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro Físico pela Universidad del Cauca, Popayán - Colômbia (2012).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Jairo Felipe Ortiz Mosquera, realizada em 30/11/2015:

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues
UFSCar

Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues
UFSCar

Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira
EESC/USP

AGRADECIMENTOS

Ao Deus do céu, por ter me dado a vida e as forças suficientes para crescer como pessoa e como profissional.

À minha companheira de vida e sempre parceira de pesquisa, Adriana. Suas contribuições profissionais foram ótimas no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa. Agradeço também sua paciência e compreensão nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais Elizabeth e Jairo, e à minha irmã Catalina, pelo seu apoio incondicional.

À profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues, pela confiança depositada em mim, pelas longas discussões de resultados, pelo tempo dispensado na leitura e correção deste documento.

Ao pessoal do LaMaV, Edgar, Oscar, Murilo, Leonardo, Caio, Mariana, Clever, Renato, Gisele, Daniel e Lauire, pela amizade e convívio.

Ao técnico do LaMaV, José Rodrigues da Silva, pela sua importante assistência no laboratório.

Aos membros da banca professores, Dr. José de Anchieta Rodrigues e Dr. Eduardo Bellini Ferreira, pelo tempo dispensado na leitura deste documento e pelas suas ótimas contribuições.

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

À CAPES/PROEX pela bolsa de estudo 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

O futuro das baterias de sódio é promissor devido ao baixo custo e à abundância do sódio na natureza. Nesse sentido, o desenvolvimento de baterias de sódio tem motivado o interesse na procura de materiais que possam otimizar e melhorar o funcionamento desses dispositivos. Dentre os componentes de pilhas e baterias, o eletrólito desempenha um papel fundamental porque dele depende a densidade de corrente e a vida útil das baterias. Nesse contexto, os materiais NASICON (“*Na Super Ionic Conductor*”) são bons candidatos a eletrólitos sólidos devido a sua estrutura cristalina com túneis que favorece a condutividade iônica. O emprego da rota vitrocerâmica para esses compostos possui várias vantagens como facilidade de obtenção em formas e tamanhos desejados, baixa porosidade e um adequado controle de microestrutura. Levando em conta os fatores mencionados, o presente trabalho de pesquisa teve a finalidade de sintetizar e caracterizar vitrocerâmicas dos sistemas $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (NAGP) e $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NGSP), a fim de serem aplicadas como eletrólitos sólidos em baterias de íon sódio. Os resultados mostraram que a formação dos vidros precursores nos sistemas NAGP e NGSP foi favorecida pela adição de alumínio e silício respectivamente, e foi evidenciado que todos os vidros NAGP apresentaram tendência à nucleação homogênea. Observou-se que todas as vitrocerâmicas tratadas termicamente na temperatura de cristalização dos vidros precursores (T_x), apresentaram a fase NASICON e os resultados da sua caracterização elétrica revelaram que o aumento de alumínio e de silício favoreceu a condutividade iônica devido ao incremento no número de portadores de carga. Finalmente, as composições mais condutoras de cada sistema (quando alumínio $x = 0,8$ e silício $y = 0,8$) foram tratadas termicamente em 800 e 900°C, a fim de otimizar a condutividade iônica.

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

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF SODIUM-ION CONDUCTING GLASS-CERAMICS WITH NASICON-TYPE STRUCTURE BASED ON THE $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ FAMILY

Sodium batteries have a promising future owing to the low cost and abundance of sodium in nature. This growing interest has led to the quest for materials to optimize and improve the operation of these devices. Among the components of batteries, electrolyte plays a fundamental role in terms of current density and battery life. In this context, materials with NASICON structures are promising candidates for solid electrolytes because their crystalline structure with open channels promotes high ionic conductivity. Synthesizing NASICON materials by the glass-ceramic route offers several advantages such as easy manufacturing into desired shapes or sizes, low porosity and good microstructural control. Considering the abovementioned factors, the objective of this work was to synthesize and characterize glass-ceramics of the $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ systems for application as solid electrolytes in sodium-ion batteries. The results indicated that the addition of aluminum and silicon improved the glass-forming ability of NAGP and NGSP precursor glasses. Moreover, a thermal analysis revealed the tendency for NAGP precursor glasses to nucleate homogeneously. All the glass-ceramics heat-treated at the crystallization temperature of the precursor glasses (T_x), presented a NASICON structure. The electrical characterization of the glass-ceramics indicated that increasing the aluminum and silicon content enhanced the material's ionic conductivity because it led to an increase in charge carrier density. To analyze the effect of heat treatment on the microstructure and ionic conductivity, the most conductive compositions of each system ($x = 0.8$ and $y = 0.8$) were also crystallized in heat treatments at 800 and 900°C to improve the ionic conductivity.

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

PUBLICAÇÕES

- Ortiz-Mosquera, J.F., Nieto-Muñoz, A.M., Rodrigues, A.C.M; Efeito do alumínio na condutividade iônica de vitrocerâmicas NASICON condutoras por íon sódio. Em: 59 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros - SE, Brasil (Trabalho completo).
- Ortiz-Mosquera, J.F., Nieto-Muñoz, A.M., Rodrigues, A.C.M; Influencia da substituição de fósforo por silício na condutividade iônica de vitrocerâmicas NASICON. Em: 59 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros - SE, Brasil (Trabalho completo).
- Ortiz-Mosquera, J.F., Nieto-Muñoz, A.M., Rodrigues, A.C.M; Sodium Ion conductivity of glass-ceramics with NASICON structure. Em: I Workshop em Ciências dos Materiais, 2015, São Carlos - SP, Brasil (Resumo).
- Ortiz-Mosquera, J.F., Nieto-Muñoz, A.M., Rodrigues, A.C.M; Condutividade elétrica de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Em: 2º Encontro de Ciência e Engenharia de Materiais de São Carlos (Sancas), 2014, São Carlos - SP, Brasil (Resumo).
- Patente: Materiais condutores por íon sódio, rota de preparação e bateria de íon sódio; Ortiz-Mosquera, J.F., Nieto-Muñoz, A.M., Rodrigues, A.C.M.

INDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
INDICE DE ASSUNTOS	xi
INDICE DE TABELAS	xiii
INDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	5
2.1 Sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; (NAGP)	5
2.2 Sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$; (NGSP).....	7
2.3 Condução Iônica	7
2.4 Eletrólitos sólidos	9
2.5 Eletrólitos Sólidos condutores por íon Sódio.....	10
2.6 Baterias de íon sódio	11
2.7 Estrutura NASICON	11
2.8 Vitrocerâmicas	13
2.9 Características dos óxidos usados na obtenção dos sistemas NAGP e NGSP.....	14
2.9.1 Estrutura vítrea do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{GeO}_2$ (NGP)	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 Fusão dos vidros precursores	20
3.2 Tratamentos térmicos para obtenção das vitrocerâmicas	22
3.3 Caracterização dos vidros precursores e das vitrocerâmicas	22
3.3.1 Análise Térmica dos vidros	22
3.3.2 Difração de raios X (DRX)	24
3.3.3 Espectroscopia de Impedância (EIC).....	24
3.3.4 Caracterização microestrutural	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 Sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (NAGP)	27

4.1.1 Fusão dos vidros $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; ($0 \leq x \leq 1,2$)	27
4.1.2 Análise térmica dos vidros NAGP	30
4.1.3 Difração de raios X	36
4.1.4 Medidas de densidade dos vidros e das vitrocerâmicas NAGP	41
4.1.5 Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância	45
4.1.6 Vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$	53
4.2 Sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$	62
4.2.1 Fusão dos vidros do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$	62
4.2.2 Análise térmica dos vidros NGSP	63
4.2.3 Difração de raios X	64
4.2.4 Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância	67
4.2.5 Vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{0,8}\text{Ge}_2\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$	72
4.3 Análise conjunta dos sistemas NAGP e NGSP	80
5 CONCLUSÕES	83
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

INDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Dados comparativos entre as baterias de sódio-enxofre (NaS) e as baterias ZEBRA.....	11
Tabela 3.1 Reagentes utilizados nas fusões dos diferentes vidros.	20
Tabela 3.2 Valores de capacitância medidos por Espectroscopia de Impedância e sua possível interpretação [].	26
Tabela 4.1 Composições dos vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; ($0 \leq x \leq 1,2$).	27
Tabela 4.2 Temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_x) e de fusão de vidros do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; ($0 \leq x \leq 1,0$).....	31
Tabela 4.3 Parâmetros de estabilidade térmica dos vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, do vidro de GeO_2 e do vidro de composição $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ [55,61].	34
Tabela 4.4 Distâncias interplanares associadas aos planos com índices de Miller (110) e (113) dos difratogramas das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	41
Tabela 4.5 Densidade experimental e densidade estimada pelo software SciGlass para vidros precursores dos sistemas NGP e NAGP, ρ_m é a densidade média seguida do desvio padrão.	42
Tabela 4.6 Densidade de vitrocerâmicas dos sistemas NGP e NAGP, ρ_m é a densidade média seguida do desvio padrão.	43
Tabela 4.7 Valores de massa molar para vidros do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	44
Tabela 4.8 Condutividade elétrica a 300°C, energia de ativação de condução, e logaritmo do termo pré-exponencial dos vidros precursores $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Os erros indicados são erros matemáticos fornecidos pela regressão linear.....	47
Tabela 4.9 Condutividade elétrica a 300°C, energia de ativação de condução, e logaritmo do termo pré-exponencial das vitrocerâmicas $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. O erro indicado é o erro matemático fornecido pela regressão linear dos dados.	51

Tabela 4.10 Medidas de densidade e densidade média (ρ_m) com o seu desvio padrão para vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ cristalizadas a partir de tratamentos térmicos em Tx (646°C), 800 e 900°C.....	55
Tabela 4.11 Condutividades elétricas a 300°C, energia de ativação de condução, e logaritmo do termo pré-exponencial de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ obtidas em Tx (646°C), 800 e 900°C. Os erros indicados são erros matemáticos obtidos a partir da regressão linear....	58
Tabela 4.12 Composição dos vidros precursores de vitrocerâmicas do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0,4 \leq y \leq 0,8$).....	62
Tabela 4.13 Temperaturas de transição vítrea e de cristalização de vidros do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq y \leq 0,8$).	63
Tabela 4.14 Condutividades elétricas a 300°C, energias de ativação de condução e logaritmo do termo pré-exponencial dos vidros precursores $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$	68
Tabela 4.15 Condutividades elétricas em 300°C, energias de ativação de condução e logaritmo do termo pré-exponencial de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$. O erro indicado é o fornecido pela regressão linear.	70
Tabela 4.16 Condutividades elétricas a 300°C, energias de ativação de condução, e logaritmo do termo pré-exponencial de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$ obtidas a partir de tratamentos térmicos em 628, 800 e 900°C.	75
Tabela 4.17 Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade a 300°C, das vitrocerâmicas NAGP e NGSP. O erro indicado é o erro matemático calculado a partir da regressão linear.	81

INDICE DE FIGURAS

<p>Figura 2.1 (a) Representação de dois octaedros MO_6 e (b) Representação do “esqueleto” da estrutura NASICON. Ambas as figuras mostram os sítios M1 e M2, onde se localizam os portadores de carga Na^+, assim como o caminho de condução entre eles.</p>	13
<p>Figura 2.2 Esquema da rede vítrea do sistema $xNa_2O-0,5P_2O_5-(0,5-x)GeO_2$; ($0,0 \leq x \leq 0,5$) [50].</p>	17
<p>Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental mostrando as etapas de síntese e caracterização tanto dos vidros precursores, quanto das vitrocerâmicas e a etapa de tratamentos térmicos nas vitrocerâmicas mais condutoras.....</p>	19
<p>Figura 3.2 Tratamentos térmicos de calcinação. As taxas de aquecimento e resfriamento empregadas foram de $10^\circ C/min$.....</p>	21
<p>Figura 3.3 Tratamento térmico utilizado para fundir os vidros. A taxa de aquecimento empregada foi de $10^\circ C/min$.</p>	22
<p>Figura 3.4 Representação de um diagrama de Nyquist ou plano complexo da impedância, para um eletrólito ideal, indicando algumas características do sistema</p>	25
<p>Figura 4.1 Fotografias de amostras de vidros do sistema $Na_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$, a) $x=0,0$; b) $x=0,4$; c) $x=0,6$; d) $x=0,8$; e) $x=1,0$; f) $x=1,2$. Vidros sem tratamento térmico (STT).</p>	29
<p>Figura 4.2 (a) Termogramas de vidros precursores do sistema $Na_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$; ($0 \leq x \leq 1,0$); (b) Temperaturas de transição vítrea, T_g; (c) Temperaturas de cristalização, T_x; (d) Temperaturas de fusão, T_m.....</p>	30
<p>Figura 4.3 (a) T_g (b) T_x e (c) T_m vs quantidade de alumínio (x), para vidros $Na_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$</p>	32
<p>Figura 4.4 Temperaturas de transição vítrea e de cristalização do sistema $Na_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$; ($0,4 \leq x \leq 1,0$) tanto para este trabalho, quanto para o reportado por Zhang [5].....</p>	33

Figura 4.5 (a) Parâmetros de Hrubý (Kgl); (b) Parâmetros de Kauzmann em função da quantidade de alumínio (x) de vidros do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; As linhas que unem os pontos em cada curva são um guia para os olhos.	35
Figura 4.6 Termogramas de amostras em bulk e em pó de vidros de composições (a) $\text{Na}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ge}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$; (b) $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$	36
Figura 4.7 Difrátogramas de raios X dos vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1,2$).	37
Figura 4.8 Difrátograma de raios X da base de dados do software Search-Match correspondente à fase NASICON $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS 33-1245) e da vitrocerâmica de composição $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x=0$) obtida neste trabalho.....	38
Figura 4.9 Difrátogramas de raios x de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1,0$).	39
Figura 4.10 Ampliação da Figura 4.9, para observar melhor o deslocamento para a esquerda dos picos correspondentes à fase Nasicon.	40
Figura 4.11 Densidades dos vidros e das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1,0$) em função da porcentagem de alumínio.....	44
Figura 4.12 Diagramas de Nyquist dos vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1,0$) obtidos na temperatura de 170°C. O inset mostra a região de baixas frequências da amostra de composição para $x=0$. .	46
Figura 4.13 Gráficos Arrhenius para os vidros do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1,0$).	46
Figura 4.14 Diagramas de Nyquist obtidos em 170°C para vitrocerâmicas de composição (a) $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ e $\text{Na}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ge}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$; (b) $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($x=0,4; 0,6; 0,8; 1,0$).	49
Figura 4.15 Gráficos de Arrhenius das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	50
Figura 4.16 (a) Variação da energia de ativação e da condutividade elétrica em função da porcentagem de alumínio (b) Variação do logaritmo do fator pré-exponencial e da condutividade elétrica em função da porcentagem de alumínio em vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1,0$).....	52

Figura 4.17 Difractogramas de raios X das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ obtidas a partir de tratamentos térmicos na temperatura do pico de cristalização do vidro precursor, Tx, (646°C), 800 e 900°C.	54
Figura 4.18 Micrografias de vitrocerâmicas $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ cristalizadas em: (a) 646°C, (b) 800°C, (d) 900°.	56
Figura 4.19 Gráficos de Arrhenius de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ obtidas a partir de tratamentos térmicos em Tx (646°C), 800 e 900°C.	57
Figura 4.20 Fotografias de amostras de vidros do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ (y= 0,4, 0,6 e 0,8).	62
Figura 4.21 Termogramas dos vidros precursores de vitrocerâmicas do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. O inset mostra a temperatura de transição vítrea de cada vidro.	63
Figura 4.22 Difractogramas de raios X dos vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$	65
Figura 4.23 Difractogramas de raios X de vitrocerâmicas da série composição $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$	66
Figura 4.24 Ampliação da Figura 4.23, para evidenciar o deslocamento para a esquerda dos picos de difração na amostra de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_2\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$	66
Figura 4.25 Condutividade elétrica em gráfico de Arrhenius dos vidros do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. O vidro para y=0 corresponde ao vidro NGP, já apresentado na secção (4.1.5.1).	67
Figura 4.26 Diagramas de Nyquist obtidos na temperatura de 110°C de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$	69
Figura 4.27 Condutividade elétrica em gráfico de Arrhenius das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$	70
Figura 4.28 Variação da condutividade elétrica e do logaritmo do fator pré-exponencial em função da porcentagem de silício em vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$	72

Figura 4.29 Difractogramas de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$ cristalizadas a partir de tratamentos térmicos em T_x (628), 800 e 900°C.	73
Figura 4.30 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$ obtidas a partir de tratamentos térmicos em T_x (628), 800 e 900°C.	74
Figura 4.31 Micrografias de vitrocerâmicas $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$ obtidas a partir de tratamentos térmicos em: (a) 628°C, (b) 900°C.	76
Figura 4.32 (a) Espectro da matriz da vitrocerâmica de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$ cristalizada em 900°C (b) Espectro de uma bolinha da amostra cristalizada em 900°C.....	77
Figura 4.33 Logaritmo da condutividade total em função do inverso da temperatura das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$; (x,y=0,4;0,6 e 0,8)	80

1 INTRODUÇÃO

Na atualidade o incessante desejo de encontrar novos dispositivos que possam armazenar energia e substituir as fontes de energia esgotáveis como as fósseis, tem impulsionado o desenvolvimento de baterias que operam em diferentes temperaturas. Dentre as baterias que são muito usadas em dispositivos eletrônicos tais como celulares e notebooks encontram-se as de íons de lítio. Embora a tecnologia destas baterias tenha melhorado nos últimos anos, o aumento do custo do lítio, devido à sua alta demanda combinada com a restrição da extração deste elemento em reservas naturais protegidas, gera uma necessidade de procurar baterias que não trabalhem com o elemento lítio, sobretudo em aplicações de armazenamento de energia estacionário, onde não são de muita relevância baterias com tamanhos pequenos. Neste contexto, as baterias de sódio representam uma alternativa atraente na procura de novas fontes de energia porque o sódio é um elemento de baixo custo devido à sua abundância na natureza e facilidade de extração. Por exemplo, o sódio aparece em concentrações bastante altas de 28400 mgKg^{-1} na crosta terrestre e 11000 mgL^{-1} na água do mar, enquanto as quantidades de lítio são de 20 mgKg^{-1} na crosta terrestre e $0,18 \text{ mgL}^{-1}$ na água do mar [1]. Além disso, a tonelada de sódio usada para fabricar carbonato de sódio estava ao redor de \$135-165 no ano 2010 nos Estados Unidos, custo baixo em comparação ao do lítio que era de \$5000 a tonelada [2].

Entre as baterias de sódio mais conhecidas estão as baterias de sódio-enxofre e as baterias ZEBRA. Essas baterias trabalham numa faixa de temperaturas de 300 até 350°C e de 270 até 350°C , respectivamente e têm como eletrólito à β -alumina. Para melhorar o seu desempenho em relação à geração de corrente e temperaturas de operação, é necessário fazer melhoras no eletrólito sólido [3].

Os eletrólitos sólidos são materiais que devem exibir uma elevada condutividade iônica e para se garantir isso 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 [4]. Entre alguns dos materiais que podem ser candidatos a eletrólitos sólidos estão os compostos com estrutura cristalina NASICON.

O termo NASICON acrônimo de Na (sódio) Super Ionic Conductor, é usado para materiais que têm a fórmula geral: $AM_2(PO_4)_3$, em que A é um cátion monovalente, M é tetravalente e P pode ser substituído por Si [5]. A estrutura cristalina destes materiais é constituída por tetraedros PO_4 , compartilhando vértices com octaedros de MO_6 , dando origem a uma estrutura tridimensional, relativamente aberta e com caminhos de condução para os íons A [5,6,7,8]. Estes compostos podem chegar a exibir condutividades iônicas comparáveis à da β -Alumina, mas com a vantagem que possuem caminhos de condução tridimensionais, enquanto a β -Alumina possui caminhos bidimensionais. Um exemplo da elevada condutividade iônica que podem exibir estes materiais pode ser observado no composto NASICON que foi estudado por Hong e Goodenough em 1976 [9]. Esse material de composição $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$), exibe uma condutividade de 1×10^{-4} ($\Omega \cdot cm^{-1}$) na temperatura ambiente e condutividades em $300^\circ C$ (2×10^{-1} ($\Omega \cdot cm^{-1}$)) similares à condutividade da β -Alumina ($2,2 \times 10^{-1}$ até $3,5 \times 10^{-1}$ ($\Omega \cdot cm^{-1}$)) [3,4,9].

Outra característica atrativa da família de materiais NASICON além da sua estrutura é o fato de que podem ser obtidos numa ampla faixa de composições [3]. Entre a família dos compostos com estrutura NASICON condutores por íon sódio que têm sido estudados encontram-se: $Na_{1+x}M_{2-x}N_xP_3O_{12}$ (em que $M=Ti, Ge, Hf$ e $N=Al, In, Cr$) [5,10,11,12] e $Na_{3+x}Zr_{2-x}M_xSi_2PO_{12}$ (em que $M=Mg, Yb, Nb$) [13,14,15]. Estes sistemas apresentam uma boa condutividade iônica do íon sódio numa faixa de temperaturas entre 150 a $300^\circ C$, porém a porosidade, o contorno de grão, e problemas na sinterização afetam o seu uso como eletrólitos sólidos [5]. Uma boa alternativa para melhorar esses problemas é vitrificar composições precursoras e obter materiais cristalinos via a rota de vitrocerâmica, i.e, por cristalização controlada de um vidro precursor, já que as vitrocerâmicas

apresentam uma menor quantidade de poros, podem ser obtidas em formatos desejados e pode fazer-se um melhor controle de sua microestrutura [5,16,17,18,19].

Levando em conta a necessidade de procurar materiais que possam proporcionar novas alternativas na procura de eletrólitos sólidos em baterias de sódio, no presente trabalho foram obtidas vitrocerâmicas dos sistemas $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1,0$) e $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ ($0,4 \leq y \leq 0,8$), para verificar a influência das substituições de Germânio por Alumínio e de Fósforo por Silício na sua condutividade elétrica. O estudo feito permitiu conhecer as composições mais condutoras de cada sistema, para posteriormente estudar a influência da variação da temperatura de cristalização das vitrocerâmicas na condutividade elétrica e assim estabelecer uma correlação com as variações na microestrutura.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; (NAGP)

O sistema $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (NGP) pertence à família dos materiais NASICON e foi um dos primeiros compostos desta família a ser sintetizado e caracterizado estruturalmente a partir de difração de raios X em 1968 por Hagman e Kierkegaard [20].

Posteriormente em 1996, Aono e Sugimoto, obtiveram por reação de estado sólido e sinterização, cerâmicas do sistema $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$, as quais foram caracterizadas eletricamente a partir de espectroscopia de impedância, encontrando-se uma condutividade de $2,56 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ em 300°C com uma energia de ativação de 0,81 eV [21].

Anos depois (2005) Maldonado Manso e colaboradores [22] propuseram a substituição do íon germânio Ge^{4+} por alumínio Al^{3+} em cerâmicas sinterizadas do sistema NGP. Apesar de que os íons alumínio e germânio têm valências diferentes, essa substituição sugere a formação de uma solução sólida porque a diferença entre os raios iônicos dos íons ($\text{Ge}^{4+}=0,530 \text{ \AA}$ e $\text{Al}^{3+}=0,535 \text{ \AA}$) é menor que 15%, sendo esta uma das condições propostas por Hume-Rottery para se obter soluções sólidas [23].

Ressalta-se que a substituição realizada por Maldonado Manso, gera uma deficiência de carga positiva no sistema NGP. Essa deficiência é compensada pela inclusão de mais um íon Na^+ na estrutura do material para garantir-se a eletroneutralidade. Esse aumento na quantidade de íons Na^+ promove um incremento no número de portadores de carga, levando a um aumento na condutividade elétrica devido à estrutura com canais que apresentam os compostos NASICON. A condutividade iônica em 300°C da composição obtida por Maldonado Manso ($\text{Na}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ge}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$) é de $6,98 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ com uma energia de ativação de 0,63 eV. Vale a pena mencionar que a inclusão de alumínio no sistema $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ aumentou uma ordem de grandeza a condutividade iônica reportada por Aono [21].

Conforme reportado na literatura, é possível a obtenção de materiais NASICON via rota de sinterização. No entanto, os autores mencionam problemas neste processo de obtenção. Por exemplo, Aono teve que fazer adições de Na_2O ao sistema $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ para diminuir as temperaturas de sinterização e melhorar a densificação das amostras [21].

Visando aperfeiçoar a obtenção de materiais NASICON derivados do sistema NGP, Zhang e colaboradores, em um trabalho mais recente (2009), propuseram a síntese de materiais de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0,3 \leq x \leq 1,0$) [5], via a rota vitrocerâmica, inicialmente proposta por Fu em materiais de composição $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [24]. Zhang no seu trabalho concluiu que o aumento da porcentagem de alumínio nas vitrocerâmicas, favoreceu o incremento da condutividade reportando uma condutividade máxima na amostra de composição para $x=0,8$, de $3,8 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ em 300C com uma energia de ativação 0,54 eV. Essa condutividade encontrada por Zhang é uma ordem de grandeza maior que a condutividade da cerâmica sinterizada por Maldonado Manso.

Ressalta-se que a literatura reporta apenas dois trabalhos em materiais de composição $\text{Na}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ge}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$, e apenas um só em materiais de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0,3 \leq x \leq 1,0$) (NAGP) obtidos pela rota vitrocerâmica. É por essa razão que o estudo de materiais do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ obtidos a partir da cristalização controlada de vidros é de relevante importância pois precisa-se explicar muitos fenômenos que ainda não tem sido explicados. Nesse contexto, no presente trabalho pretende-se compreender as condições de obtenção de vidros precursores do sistema NAGP, analisar a tendência das condutividades iônicas dos vidros precursores e explicar a influência de variações de densidade e variações microestruturais na condutividade iônica.

2.2 Sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$; (NGSP)

Embora a alta condutividade iônica de materiais NASICON tenha sido descoberta pela substituição de fósforo por silício no primeiro composto $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ NASICON caracterizado eletricamente por Goodenough em 1976 [9], e outros trabalhos como o do Fu em vitrocerâmicas condutoras por lítio, de composição $2[\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}]\text{-AlPO}_4$ o confirmem [25], até o momento não foram encontrados artigos na literatura relacionados com a síntese e o estudo do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$.

Por essa razão, a obtenção e caracterização estrutural e elétrica de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($y=0,4;0,6;0,8$), abordados no presente estudo, faz deste um trabalho pioneiro na análise da influência do íon silício na condutividade iônica do sistema $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (NGP). Além disso, o estudo do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NGSP), contribui para o entendimento, como um todo, das propriedades elétricas da família de materiais NASICON condutores por íon sódio, pois permite analisar variações na condutividade elétrica, levando-se em conta possíveis mudanças na estrutura e microestrutura dos materiais.

2.3 Condução Iônica

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

A condutividade elétrica (σ) 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 (m^{-3}), ze a carga dos portadores expressa como múltiplo da carga do elétron ($e=1,6202189 \times 10^{-19}$ C) e da valência do íon (z), e μ é a mobilidade dos portadores de carga ($\text{m}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [26].

A partir da resistência de um material pode ser calculada a condutividade usando a [Equação 2.2](#):

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{A} \quad (2.2)$$

em que R é a resistência da amostra, L a espessura da amostra e A é a área da seção transversal [27]. O quociente L/A é chamado de fator geométrico da amostra.

A condutividade em materiais semicondutores, em materiais cerâmicos e em vidros abaixo da sua temperatura de transição vítrea, é um mecanismo termicamente ativado que pode ser expresso pela equação de Arrhenius, conforme [Equação 2.3](#):

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / k_B T) \quad (2.3)$$

onde E_a é a energia de ativação de condução, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, e σ_0 o fator pré-exponencial que é definido por:

$$\sigma_0 = n \frac{F^2 \lambda^2 \nu_0}{6RT} \exp\left(\frac{\frac{\Delta S_f}{2} + \Delta S_m}{R}\right) \quad (2.4)$$

em que F é a constante de Faraday, T a temperatura absoluta, R a constante dos gases, λ a distância de salto, ν_0 a frequência vibracional, n a concentração total de portadores de carga e S_f e S_m , as entropias de formação e migração de portadores de carga. Em vidros o termo da entropia da [Equação 2.4](#), não é

levado em conta porque as mudanças de entropia devido à formação e migração de portadores de carga, não são relevantes [28,29].

2.4 Eletrólitos sólidos

Os eletrólitos sólidos são um grupo de materiais que se caracterizam por exibir uma alta condutividade iônica com uma condutividade eletrônica desprezível [4]. Na atualidade seu estudo é de muita relevância pelas importantes aplicações que estes materiais têm nas células a combustível, sensores de gás e baterias [3,30,31,32,33].

Os valores de condutividade iônica exibidos por eletrólitos sólidos aplicados em baterias na atualidade, encontram-se entre 10^{-5} até 10^{-1} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ [34]. A temperatura de operação depende do tipo de íon que esteja envolvido no mecanismo de condução. Por exemplo, eletrólitos sólidos condutores por íon lítio podem trabalhar na temperatura ambiente, enquanto os condutores por íon sódio trabalham em temperaturas desde 200°C até 300°C.

Entre algumas condições que um eletrólito sólido deve satisfazer para apresentar elevada condutividade iônica incluem-se [4]:

- a) Ter uma alta concentração de portadores de carga;
- b) Os sítios vazios e ocupados dentro da estrutura do material devem ter valores de energia potencial semelhantes com baixa energia de ativação para o salto. Não é muito útil ter sítios vazios se não é possível aceder a eles;
- c) 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 entre as vantagens que tem os eletrólitos sólidos em relação aos líquidos podem ser citadas:

- ✓ Os eletrólitos sólidos permitem a migração de um único tipo de íon, enquanto em eletrólitos líquidos podem migrar outro tipo de espécies como ânions, moléculas ou impurezas [34];
- ✓ Em dispositivos eletroquímicos os eletrólitos sólidos têm um maior tempo de vida;
- ✓ Sendo mais densos que os líquidos, eletrólitos sólidos proporcionam dispositivos com uma alta densidade de energia quando comparados com os eletrólitos líquidos;
- ✓ Existe uma menor possibilidade de perdas por vazamento em eletrólitos sólidos [35].

2.5 Eletrólitos Sólidos condutores por íon Sódio

Entre os eletrólitos sólidos condutores por íons sódio a β -Alumina é historicamente o primeiro material usado em baterias de sódio-enxofre devido à sua elevada condutividade em altas temperaturas. A condutividade do íon sódio de um policristal de β -Alumina a 300°C está numa faixa de $2,2 \times 10^{-1}$ até $3,5 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ em 300°C [3]. Outros materiais que também podem ser usados como eletrólitos sólidos são os compostos NASICON [3,34,36]. Por exemplo, compostos como o $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ com adição de TiO_2 têm sido patenteados como possíveis eletrólitos sólidos para baterias de sódio-enxofre devido à sua alta condutividade iônica ($4,9 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) na temperatura ambiente, e condutividade similar à da β -Alumina em temperaturas acima de 200°C [3].

Cabe ressaltar que tanto na β -Alumina quanto nos materiais NASICON, o elevado valor de condutividade iônica é devido às suas estruturas cristalinas que têm caminhos de condução bidimensionais e tridimensionais respectivamente [4,37].

2.6 Baterias de íon sódio

Uma bateria é um dispositivo eletroquímico que transforma energia química em energia elétrica e é constituída por eletrodos (o ânodo e o cátodo), um eletrólito, separadores e uma cobertura externa ou caixa [38].

Entre as baterias existentes na atualidade, as baterias de sódio, têm ganhado muito interesse no mercado de armazenamento de energia devido ao baixo custo do sódio. Entre as mais conhecidas estão as de sódio-enxofre e as baterias ZEBRA. Para efeito de comparação, a [Tabela 2.1](#) indica as características mais importantes dessas baterias [3].

[Tabela 2.1](#) Dados comparativos entre as baterias de sódio-enxofre (NaS) e as baterias ZEBRA

Caraterísticas	NaS	ZEBRA
Anodo-eletrólito-cátodo	Na, β -alumina, S	Na, β -alumina, MCl_2 (Fe, Ni)
Temperaturas operação	300-350°C	270-350°C
Potencial	1,78V – 2,08V	2,48V
Eficiência	80-90%	80-90%
Aplicações	Estacionárias	Estacionárias e bateria elétrica de carros.

2.7 Estrutura NASICON

A estrutura NASICON é encontrada em materiais que têm a formula geral $AM_2(PO_4)_3$, onde A é um cátion monovalente, M é tetravalente e P pode ser substituído por Si [5]. Dependendo da composição do material a estrutura pode ter simetria romboédrica, monoclinica, ou triclínica [34,39].

O esqueleto da estrutura é formado por tetraedros PO_4 , que compartilham vértices com octaedros MO_6 , dando origem a uma estrutura tridimensional e relativamente aberta com caminhos ou canais de condução para os íons A [6,7,8]. Destes caminhos existem dois sítios intersticiais M1 e

M2, onde estão posicionados os íons A. Os sítios M1 estão coordenados por 6 oxigênios e estão localizados entre dois octaedros MO_6 , enquanto os sítios M2, estão coordenados por 8 oxigênios e estão posicionados entre duas colunas de unidades MO_6 [40].

Em relação à ocupação dos sítios intersticiais, a literatura reporta que no composto NASICON de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$, existe uma ocupação completa dos sítios M1 para $x=0$, e conforme é adicionado silício no sistema começam a ser ocupados os sítios M2 [8].

Na Figura 2.1 (b), pode-se observar o esqueleto da estrutura NASICON onde os octaedros MO_6 estão na cor azul, enquanto os tetraedros PO_4 são representados por uma cor cinza. Com o objetivo de visualizar o tamanho dos canais de condução e a coordenação octaédrica de um sitio M1, na Figura 2.1 (a), são representados dois octaedros vizinhos MO_6 , onde a bolinha verde representa um sitio M1, enquanto as bolinhas amarelas representam os sítios intersticiais M2. Vale a pena mencionar que as linhas que unem os sítios M1 e M2 representam os caminhos de condução dos íons A.

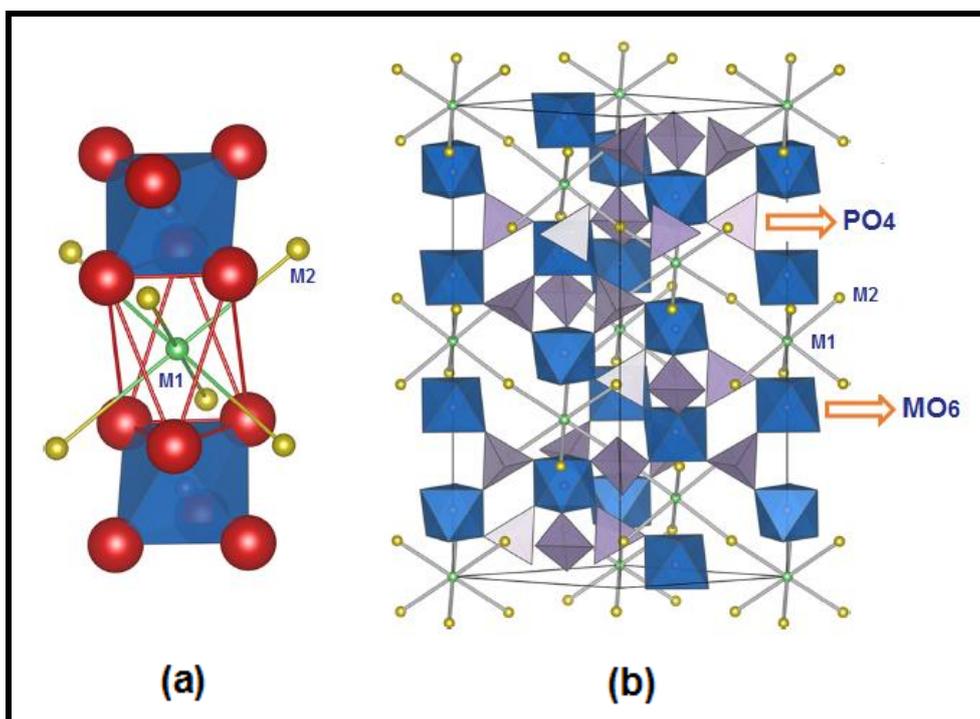


Figura 2.1 (a) Representação de dois octaedros MO_6 e (b) Representação do “esqueleto” da estrutura NASICON. Ambas as figuras mostram os sítios M1 e M2, onde se localizam os portadores de carga Na^+ , assim como o caminho de condução entre eles.

2.8 Vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas são materiais policristalinos obtidos a partir da nucleação controlada e subsequente cristalização de vidros precursores os quais são submetidos a tratamentos térmicos [41,42]. A sua estrutura é caracterizada por ter cristais de grão fino orientados ao azar, com uma mínima quantidade de vidro residual, e sem porosidade (ou muito pouca). Em relação às suas propriedades, essas são determinadas pelas características das fases presentes e pela microestrutura obtida a partir da nucleação [41]. Desde a descoberta das vitrocerâmicas, (no ano 1950 por Stookey), estes 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 usados como eletrólitos sólidos em baterias [42,43,44].

Dentre as vantagens que apresentam as vitrocerâmicas em relação aos materiais policristalinos obtidos via sinterização, está a sua fácil obtenção em tamanhos e formatos desejados, a redução da porosidade, a diminuição do efeito do contorno de grão nas propriedades elétricas e um controle efetivo da microestrutura [5,19,44].

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. Outros autores indicam também que o vidro não possui contornos de grão os quais são um impedimento para a migração de portadores de carga [45]. No entanto, existe uma exceção importante em um grupo de vitrocerâmicas especiais que cristalizam na estrutura NASICON a qual favorece os mecanismos de

condução iônica. O pioneiro em obter esse tipo de vitrocerâmicas foi Fu, quem reportou em vitrocerâmicas do sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, uma condutividade duas ordens de grandeza maior do que a condutividade dos vidros precursores e uma condutividade elétrica superior à mesma composição obtida pela rota clássica de sinterização [24].

2.9 Características dos óxidos usados na obtenção dos sistemas NAGP e NGSP

Para entender qual pode ser a ação na formação de vidro dos óxidos usados nas diferentes fusões deste trabalho, são citadas algumas características importantes destes reagentes.

Oxido de Silício: É o mais comum dos óxidos formadores de vidro. Os vidros gerados a partir de sílica contêm redes formadas por tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ que podem compartilhar seus vértices [46]. O aumento do teor de sílica em um sistema vítreo aumenta a resistência mecânica, a estabilidade química e a resistência ao choque térmico de um vidro. No entanto, uma desvantagem dos vidros formados com elevado teor de sílica é o seu alto ponto de fusão. Uma alternativa para obter vidros de sílica e diminuir a sua temperatura de fusão é usar óxidos modificadores de rede vítrea como óxidos alcalinos [46,47].

Oxido de Sódio: Este composto é um modificador de redes vítreas porque gera ruptura de ligações. Por exemplo, em vidros de sílica o oxigênio contido no Na_2O representa um excesso e para cada molécula de óxido modificador que entra na rede do vidro de sílica, é gerada a quebra de uma ligação Si-O-Si para incorporar-se o oxigênio adicional. Dessa forma, os dois silícios vizinhos não continuam unidos ao mesmo oxigênio promovendo a aparição de dois oxigênios ponteantes que são pontos de interrupção ou descontinuidade de uma rede vítrea. Nesse caso, os íons sódio ficam posicionados nos interstícios da rede contrabalançando a carga negativa do oxigênio não ponteante e unindo-se a ele por ligação iônica [46,47].

Oxido de fósforo: É também, junto com a sílica, um dos mais importantes formadores de vidro. Os vidros de fosfato têm como unidade estrutural tetraedros $[\text{PO}_4]^{3-}$, mas a diferença das suas redes vítreas quando comparadas com redes de vidros de sílica, é que os tetraedros de fósforo, podem compartilhar só três dos seus vértices porque a valência 5 do fósforo promove a existência de uma dupla ligação com um dos oxigênios que o rodeiam [46,47]. Por essa razão, cada tetraedro aporta 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 [46,47]. Essa é uma vantagem que tem os vidros fosfatos quando comparados com os vidros silicatos que cristalizam na presença de altas porcentagens de óxidos alcalinos.

Oxido de Germânio: Favorece a formação de redes vítreas porque o germânio tem preferência a formar tetraedros $[\text{GeO}_4]^{4-}$ que podem compartilhar todos os seus vértices permitindo a geração de redes tridimensionais [46,47]. No entanto, a literatura reporta alguns trabalhos como aquele de Hopen U. e colaboradores [48], que demonstram que o germânio pode apresentar coordenação octaédrica quando ele está acompanhado de óxidos alcalinos modificadores de rede. Outro modelo proposto por Henderson e Fleet [49], a partir do estudo de vidros de composição $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$, sugere a existência de anéis formados por tetraedros $[\text{GeO}_4]^{4-}$, que sofrem uma distorção quando é aumentada a porcentagem de óxido de sódio, gerando-se um alongamento dos enlaces Ge-O. Apesar da presença de um óxido alcalino no sistema binário, os autores confirmam a ausência de octaedros de germânio.

Oxido de Alumínio: Este composto é um óxido intermediário na formação de vidro, ou seja, pode entrar em uma rede vítrea como formador de vidro ou como modificador dependendo da sua coordenação [46]. 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.

Nesse caso, a coordenação tetraédrica garante a formação de vidro porque ao precisar-se um maior número de oxigênios (do que o fornecido pela inclusão de Al_2O_3) para formar os tetraedros $[\text{AlO}_4]$, é exigido que oxigênios não ponteantes fiquem ligados ao íon alumínio melhorando a estabilidade da rede vítrea [46]. Em sistemas binários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ a presença do íon alumínio permite obter estruturas estáveis semelhantes às dos vidros de SiO_2 [47]. Finalmente cabe ressaltar que a presença de alumínio em um vidro melhora tanto a sua resistência mecânica quanto a sua resistência ao choque térmico [46].

2.9.1 Estrutura vítrea do sistema $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ (NGP)

Como no presente trabalho foram obtidos vidros do sistema NGP, vale a pena citar o estudo realizado por Sahar e colaboradores [50], onde foram sintetizados vidros de diferentes composições $x\text{Na}_2\text{O-0,5P}_2\text{O}_5\text{-(0,5-x)GeO}_2$; ($0,0 \leq x \leq 0,5$). Os autores, usando técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia infravermelha (IR) e espectroscopia Raman, propuseram uma rede vítrea composta por tetraedros de fosfato (Q2 e Q3) e anéis tetraédricos de germânio. Nessa estrutura, os tetraedros de germânio estão conectados aleatoriamente às unidades de fosfato (Q2 e Q3), enquanto o caráter modificador do sódio atua sobre os tetraedros Q2. Dessa maneira somente os tetraedros Q3 podem gerar ramificações na rede. Na Figura 2.2, pode-se observar o esquema proposto por Sahar e colaboradores para o sistema ternário estudado por eles.

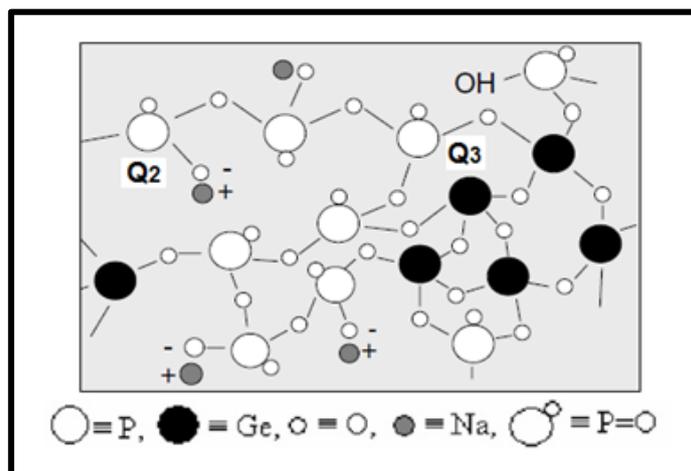


Figura 2.2 Esquema da rede vítrea do sistema $x\text{Na}_2\text{O}-0,5\text{P}_2\text{O}_5-(0,5-x)\text{GeO}_2$; $(0,0 \leq x \leq 0,5)$ [50].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

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

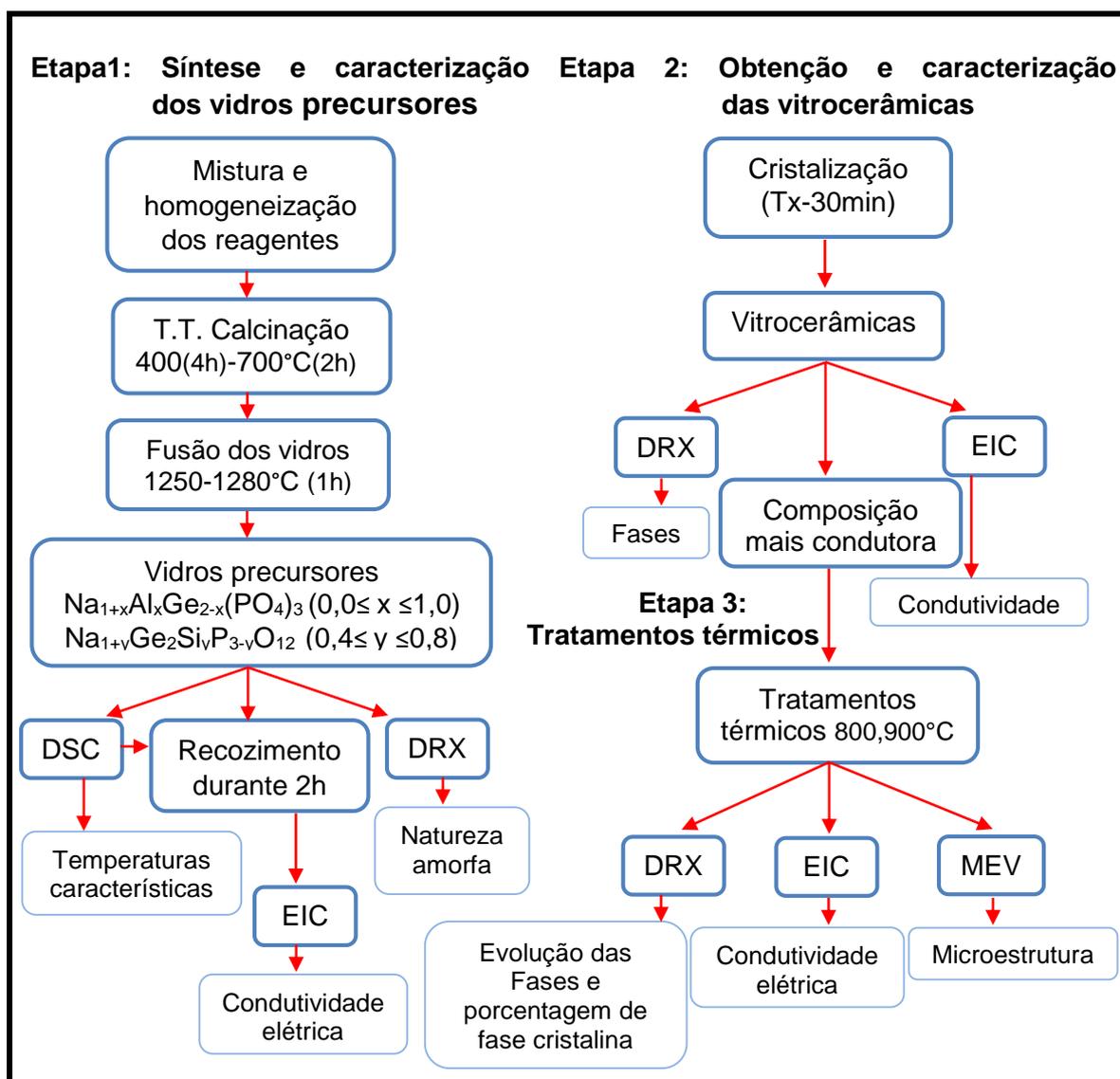


Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental mostrando as etapas de síntese e caracterização tanto dos vidros precursores, quanto das vitrocerâmicas e a etapa de tratamentos térmicos nas vitrocerâmicas mais condutoras.

A primeira etapa experimental deste projeto é chamada de síntese e caracterização dos vidros precursores e contém a mistura dos reagentes de partida, tratamentos térmicos de calcinação, a fusão e caracterização térmica dos vidros, o tratamento térmico de recozimento, a determinação do estado amorfo dos vidros a partir de difração de raios X e a caracterização elétrica dos vidros por meio da espectroscopia de impedância. A segunda etapa corresponde à obtenção e caracterização das vitrocerâmicas e inclui as caracterizações estruturais com difração de raios X e as elétricas com espectroscopia de impedância complexa. A terceira etapa chamada de tratamentos térmicos consistiu em obter vitrocerâmicas das composições mais condutoras dos sistemas NAGP e NGSP, a partir de tratamentos térmicos simples em 800 e 900°C. Nessa etapa foi feito um acompanhamento das variações das fases presentes nas vitrocerâmicas a partir de difração de raios X e foram realizadas as caracterizações elétricas e microestruturais das vitrocerâmicas a partir de espectroscopia de impedância e microscopia eletrônica de varredura.

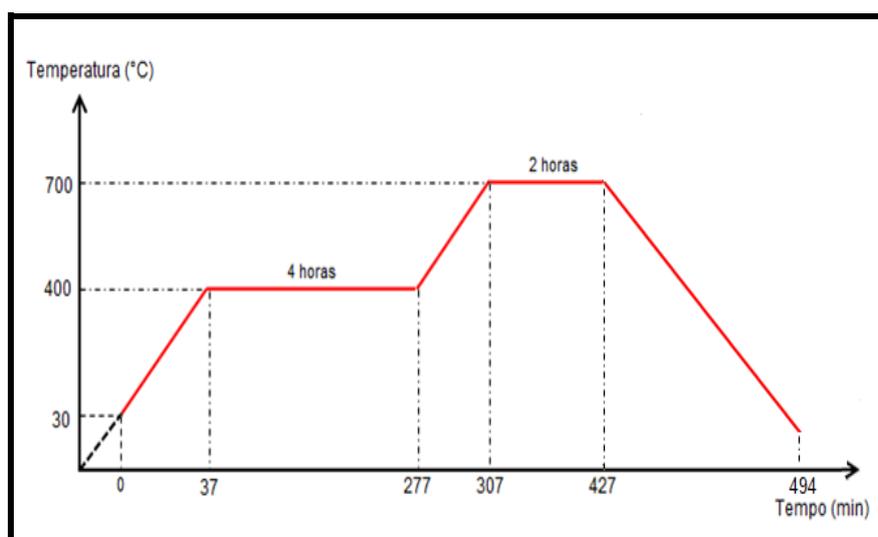
3.1 Fusão dos vidros precursores

Os reagentes de partida apresentados na [Tabela 3.1](#), inicialmente foram pesados e misturados durante 12 horas usando um moinho de jarro giratório para a sua homogeneização.

Tabela 3.1 Reagentes utilizados nas fusões dos diferentes vidros.

Reagentes	Marcas	Pureza (%)
Óxido de Germânio (GeO_2)	Aldrich	99,9
Oxido de Alumínio (Al_2O_3)	Aldrich	99,9
Carbonato de sódio (Na_2CO_3)	Vetec	99,5
Fosfato de Amônio Dibásico ($\text{N}_2\text{H}_9\text{PO}_4$)	Aldrich	98,0
Oxido de Silício (SiO_2)	Zetasil 2	99,0

Posteriormente, as matérias primas foram tratadas termicamente (no forno EDG FI-2) usando dois patamares de 400 e 700°C para permitir a liberação de CO₂ e NH₃ decorrente da decomposição dos reagentes de carbonato de sódio e fosfato de amônio. Na [Figura 3.2](#), descreve-se o tratamento térmico de calcinação onde foram usadas taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.



[Figura 3.2](#) Tratamentos térmicos de calcinação. As taxas de aquecimento e resfriamento empregadas foram de 10°C/min.

Após os tratamentos de calcinação, as matérias primas foram fundidas no forno elétrico disponível no LaMaV DELTECH INC. 80216, usando cadinho de platina e um patamar de 30 minutos em temperaturas entre 1200 e 1280°C ([Figura 3.3](#)). A taxa de aquecimento usada foi também de 10°C/min.

Os vidros precursores dos sistemas Na_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃ (0,0 ≤ x ≤ 1,0) e Na_{1+y}Ge₂Si_yP_{3-y}O₁₂ (0,4 ≤ y ≤ 0,8), foram obtidos usando a técnica de resfriamento rápido conhecida como Splat Cooling que consiste em verter o líquido fundido numa placa metálica e prensá-lo rapidamente com outra para aumentar a velocidade de resfriamento. Dessa maneira foram obtidas chapas de vidro entre 1 e 2 mm de espessura. Os vidros obtidos foram quebrados e fundidos novamente durante 30 minutos para garantir a sua homogeneidade.

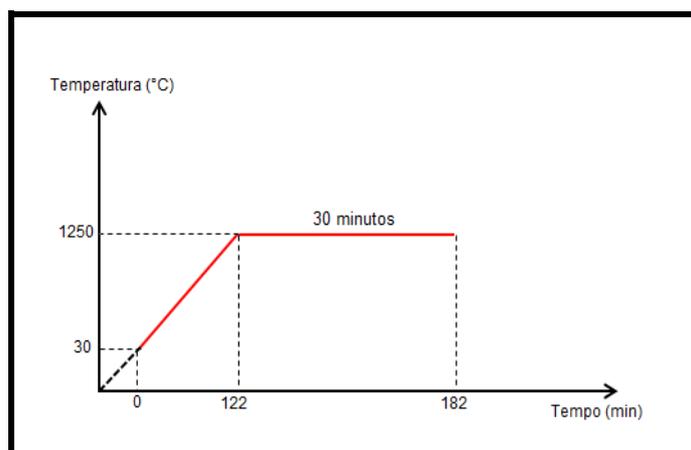


Figura 3.3 Tratamento térmico utilizado para fundir os vidros. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min.

3.2 Tratamentos térmicos para obtenção das vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas dos sistemas $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) e $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0,4 \leq y \leq 0,8$), foram obtidas a partir de tratamentos térmicos simples realizados na temperatura de cristalização dos respectivos vidros precursores, usando um forno elétrico tubular com estabilidade de $\pm 1^\circ\text{C}$. A temperatura do forno é controlada por termopar calibrado. Esses tratamentos térmicos permitem crescer os núcleos atérmicos, ou seja, aqueles formados durante o processo de resfriamento rápido na fusão de cada vidro.

Posteriormente, diferentes vitrocerâmicas das composições mais condutoras dos sistemas NAGP e NGSP (Etapa 3, [Figura 3.1](#)), foram obtidas a partir de tratamentos térmicos simples realizados a 800 e 900°C durante 30 minutos.

3.3 Caracterização dos vidros precursores e das vitrocerâmicas

3.3.1 Análise Térmica dos vidros

A caracterização térmica dos vidros precursores foi realizada usando Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry-DSC) no equipamento DSC 404 NETZCH, disponível no LaMaV. Essa técnica permitiu determinar as temperaturas características dos vidros precursores dos

sistemas NAGP e NGSP: temperatura de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_x) e temperaturas de fusão (T_m) da fase cristalizada.

3.3.1.1 Parâmetros de Estabilidade Térmica dos vidros precursores

Estudos feitos por Kauzmann [51] e Hrubý [52], propõem parâmetros que podem dar indícios do comportamento térmico de vidros frente à cristalização. No presente trabalho, foram calculados esses parâmetros a partir das temperaturas características dos vidros do sistema NAGP, para observar como foi sua variação em relação às mudanças na composição.

O parâmetro de Kauzmann é conhecido como a temperatura de transição vítrea reduzida e é expresso pela relação:

$$T_{gr} = \frac{T_g}{T_m} \quad (3.1)$$

em que T_g e T_m , são as temperaturas de transição vítrea e de fusão, expressas em Kelvin. Segundo Kauzmann, sistemas que formam vidro com maior facilidade apresentam um valor de $T_{gr} \geq 2/3$ ($2/3=0,66$). No entanto, estudos feitos por Zanotto [53,54], sugerem que este parâmetro pode dar também um indicio da tendência do vidro a nuclear homogêaneamente no volume, pois vidros em que $T_{gr} < 0.6$, apresentam tendência a nuclear homogêaneamente no volume.

Hrubý, baseando-se em um estudo de Análise Térmica Diferencial (DTA) dos sistemas $CdAs_2$ e $AsTe_3$, propôs um parâmetro que proporciona uma medida numérica da tendência à formação de vidro. O parâmetro é expresso conforme Equação 3.2:

$$K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (3.2)$$

Onde T_x , T_g e T_m são as temperaturas de cristalização, de transição vítrea e de fusão. Segundo Hrubý quanto maior o valor de K_{gl} de um sistema, maior será a sua capacidade para formar vidro [52].

Outros pesquisadores como Nascimento *et. al.* [55], mostraram uma relação entre $T_x - T_g$ e a taxa crítica de resfriamento para diferentes vidros, que indica que quanto maior $T_x - T_g$, menor é a velocidade crítica de resfriamento, por tanto maior é a formabilidade de vidro, “glass forming ability” (GFA). Um aumento na diferença entre $T_x - T_g$ indica também que está melhorando a estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização.

3.3.2 Difração de raios X (DRX)

Para confirmar a natureza amorfa dos vidros e para determinar as fases cristalinas presentes nas vitrocerâmicas, foi realizada difração de raios X (X-Ray Diffraction – XRD Rigaku Ultima IV) usando amostras em pó. A corrida para a identificação das fases foi realizada na faixa entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com passo angular de 0,02 e um tempo de contagem de 0,660 segundos por passo.

Posteriormente foram calculadas as distancias interplanares (d_{hkl}) dos planos associados aos 5 picos mais intensos dos difratogramas das vitrocerâmicas do sistema NAGP. Para esses cálculos foi usada a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen}\theta \quad (3.3)$$

Onde n , é a ordem de difração, d_{hkl} a distância entre planos com índices de Miller (hkl), θ os ângulos de difração e λ o comprimento de onda da radiação incidente [56].

3.3.3 Espectroscopia de Impedância (EIC)

A caracterização elétrica dos vidros precursores e das vitrocerâmicas dos sistemas NAGP e NGSP, foi realizada a partir de espectroscopia de impedância complexa (EIC) em uma faixa de temperaturas entre 50°C até 300°C (a cada 20°C), frequências entre 1 MHz até 0,1 Hz e uma voltagem aplicada de 300 mV. O equipamento usado foi um Solartron 1260 Impedance/Gain Phase Analyzer (disponível no LaMaV). Previamente às

medidas, foram depositados nas superfícies das amostras eletrodos de ouro por Sputtering (Quorum Q150R ES) como eletrodos de contato.

A Espectroscopia de Impedância complexa é uma técnica muito interessante utilizada para 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 e de frequência angular variável ($V(\omega,t)=v_0\text{sen}(\omega t)$), que gera uma corrente alternada ($I(\omega,t)$) com diferença de fase θ , em relação à voltagem aplicada ($I(\omega,t)=I_0\text{sen}(\omega t + \theta)$) [34]. A impedância é um número complexo: $Z= Z' - j Z''$, onde Z' representa a parte real, enquanto Z'' corresponde à parte imaginária. O modulo da impedância relaciona as amplitudes da voltagem e da corrente ($|Z|=v_0/I_0$) [34,57].

Os resultados de impedância são apresentados a partir dos chamados diagramas de Nyquist onde o eixo y ou ordenada, representa a parte imaginária da impedância, enquanto o eixo x representa a sua parte real. Para ilustrar melhor um espectro de impedância na Figura 3.4 é apresentado um diagrama de Nyquist onde é representado o sentido da variação da frequência ($\omega=2\pi f$), a resistência da amostra (R), a frequência de relaxação característica do material (ω_r) e a capacitância do material (C).

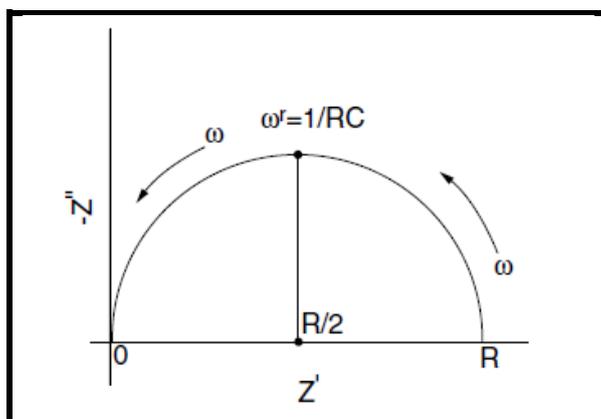


Figura 3.4 Representação de um diagrama de Nyquist ou plano complexo da impedância, para um eletrólito ideal, indicando algumas características do sistema [58].

Assim, a espectroscopia de impedância caracteriza-se essencialmente por empregar corrente alternada de frequência variável. O emprego de frequência variável permite, muitas vezes, separar as diferentes contribuições 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 3.4](#), $\omega_r RC=1$). Além disso, podem ser atribuídos valores de capacitância a diferentes elementos que possam estar presentes em um material, conforme indica a [Tabela 3.2](#).

Tabela 3.2 Valores de capacitância medidos por Espectroscopia de Impedância e sua possível interpretação [59].

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

3.3.4 Caracterização microestrutural

As vitrocerâmicas mais condutoras dos sistemas NAGP e NGSP cristalizadas a partir de tratamentos térmicos simples em Tx (temperatura de cristalização dos respectivos vidros precursores), 800 e 900°C, foram fraturadas e observadas por microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy – SEM). O equipamento utilizado foi o microscópio Philips XL30 FEG disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

4.1.1 Fusão dos vidros $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; ($0 \leq x \leq 1,2$)

No presente trabalho de pesquisa foram fundidos 6 diferentes vidros precursores para obter as vitrocerâmicas do sistema: $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; ($0 \leq x \leq 1,2$). Na [Tabela 4.1](#), são apresentadas as composições dos vidros.

Tabela 4.1 Composições dos vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; ($0 \leq x \leq 1,2$).

X	Componentes (% molar)				% form.
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	GeO ₂	P ₂ O ₅	
0,0	12,5	0,00	50,0	37,5	87,5
0,4	17,5	5,00	40,0	37,5	77,5
0,6	20,0	7,5	35,0	37,5	72,5
0,8	22,5	10,0	30,0	37,5	67,5
1,0	25,0	12,5	25,0	37,5	62,5
1,2	27,5	15,0	20,0	37,5	57,5

* os dados em vermelho correspondem à soma em porcentagem molar de óxidos formadores de vidro em cada composição.

Observando a tabela se poderia sugerir a formação de vidro para todas as composições indicadas dos sistemas NGP e NAGP, pois a soma das porcentagens molares de formadores de vidros, GeO₂ e P₂O₅, é maioritária enquanto o restante é óxido modificador de rede vítrea (Na₂O) ou intermediário, Al₂O₃.

A partir da estrutura vítrea proposta por Sahar e colaboradores para vidros de composição $x\text{Na}_2\text{O}-0,5\text{P}_2\text{O}_5-(0,5-x)\text{GeO}_2$; ($0,0 \leq x \leq 0,5$) [50] ([Figura 2.2](#)), seria possível sugerir que a estrutura do vidro de composição para $x=0,0$

(NGP) fundido no presente trabalho, apresenta uma configuração similar porque tem os mesmos componentes envolvidos na rede vítrea.

Em relação à composição dos vidros do sistema NAGP, pode-se observar na [Tabela 4.1](#), que eles contêm a mesma porcentagem de óxido de fósforo que o vidro NGP, mas as quantidades de óxido de germânio e sódio encontram-se em teores diferentes. Além disso, os vidros NAGP contêm alumínio. Com essa variação estrutural, o novo sistema (NAGP) possui na rede vítrea um óxido intermediário (Al_2O_3) que pode atuar como modificador de rede ou formador de vidro. É possível pensar que a inclusão de alumínio e o aumento de sódio no sistema NAGP, gera uma competição entre estes reagentes que influencia a formação de vidro. Dito em outras palavras, para um baixo número de oxigênios não ponteantes (que dependem da porcentagem de óxido de sódio), o alumínio pode-se posicionar na rede vítrea com coordenação tetraédrica favorecendo a formação de vidro e compensando a quebra de ligações geradas pelo óxido de sódio. Porém, se o alumínio fica na rede vítrea com coordenação octaédrica como consequência de um alto número de oxigênios ponteantes, as condições de formação de vidro não são favoráveis.

Na [Figura 4.1](#), encontra-se uma fotografia de cada amostra dos vidros NGP e NAGP fundidos a uma temperatura de aproximadamente 1280°C durante 30 minutos. Nas fotos das amostras de composições para $x=0,0$; $0,4$; $0,6$; $0,8$ e $1,0$; podem-se observar vidros transparentes e incolores cuja espessura foi de aproximadamente 2,5 mm. A transparência é uma característica de muitos vidros na faixa visível do espectro eletromagnético [\[46\]](#). Como foi possível a obtenção de vidro nessas composições, pode-se sugerir que a inclusão de alumínio favoreceu a formação de vidro.

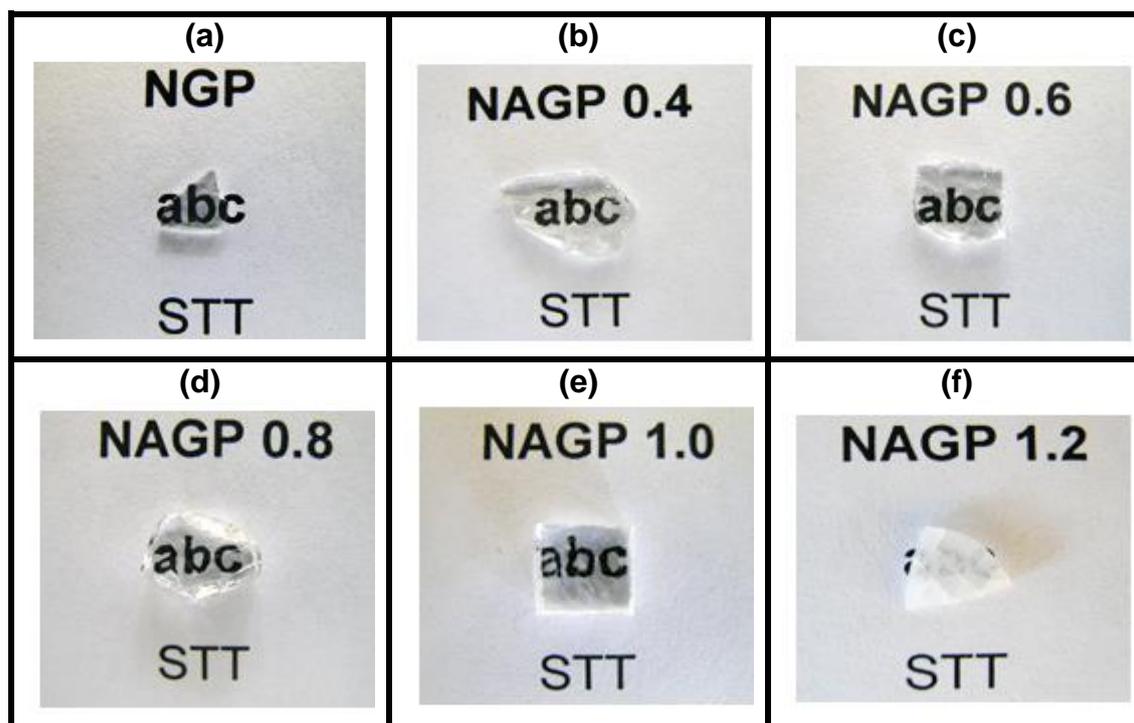


Figura 4.1 Fotografias de amostras de vidros do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, a) $x=0,0$; b) $x=0,4$; c) $x=0,6$; d) $x=0,8$; e) $x=1,0$; f) $x=1,2$. Vidros sem tratamento térmico (STT).

No entanto, o vidro correspondente à composição $x=1,2$; foi descartado para este trabalho de pesquisa. A sua aparência opaca pode ser devida a uma possível cristalização parcial acontecida durante o resfriamento. Cabe ressaltar que cristais em um vidro atuam como centros de dispersão da luz diminuindo a capacidade de transmissão no visível.

Finalmente, vale a pena mencionar que resultados de difração de raios X confirmaram a presença de fase cristalina no vidro NAGP de composição para $x=1,2$, conforme seção 4.1.3.

4.1.2 Análise térmica dos vidros NAGP

4.1.2.1 Temperaturas características dos vidros

A [Figura 4.2](#), apresenta os termogramas dos vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; ($0 \leq x \leq 1,0$), em que são observados três eventos térmicos.

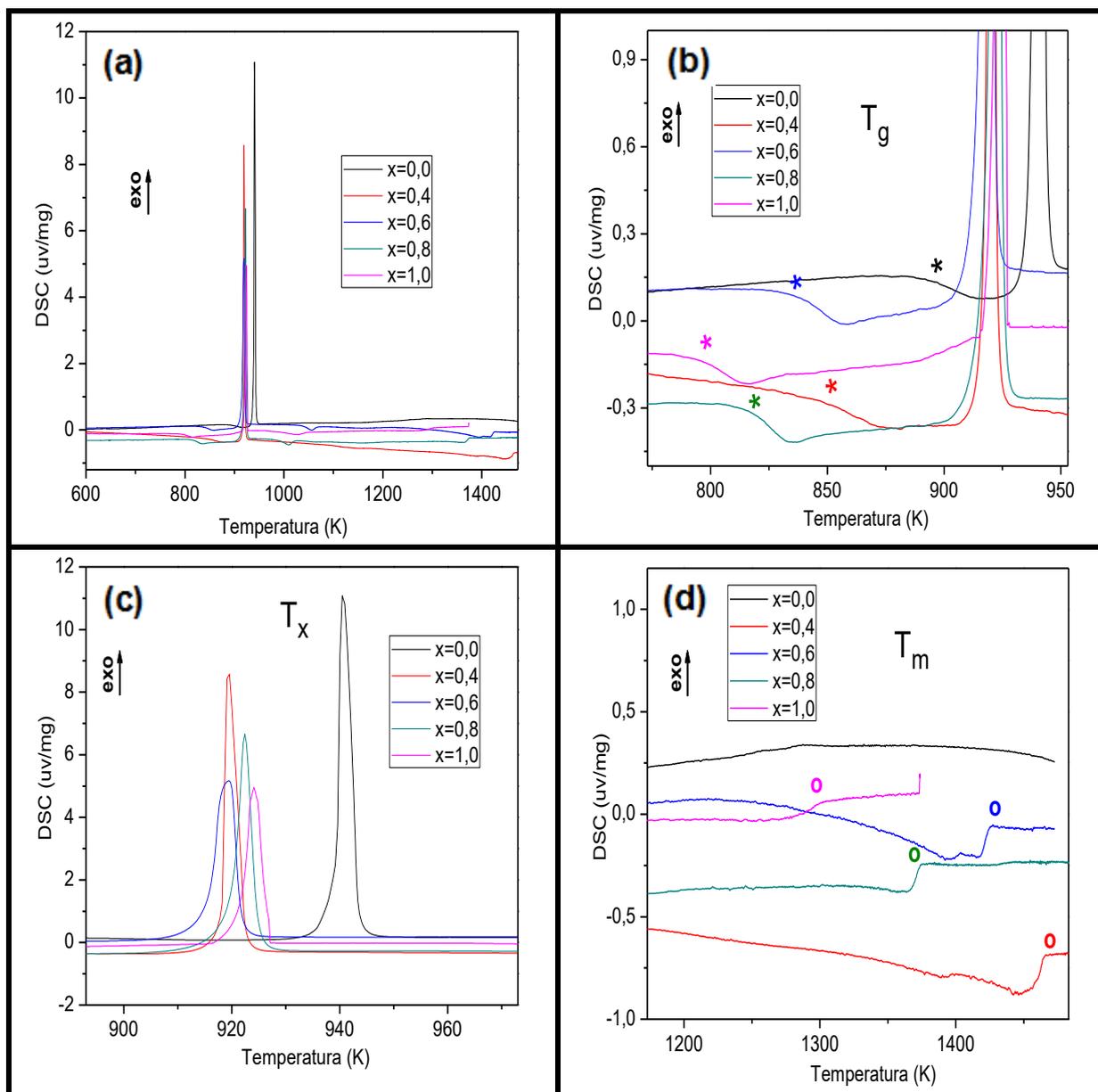


Figura 4.2 (a) Termogramas de vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; ($0 \leq x \leq 1,0$); (b) Temperaturas de transição vítrea, T_g ; (c) Temperaturas de cristalização, T_x ; (d) Temperaturas de fusão, T_m .

O primeiro aparece como uma mudança na linha de base na direção endotérmica correspondente à temperatura de transição vítrea, T_g . Um segundo evento está relacionado a um pico intenso na direção exotérmica e representa a temperatura de cristalização T_x , e o último evento que é endotérmico, encontra-se em temperaturas ao redor de 1373 K e está associado à temperatura de fusão da fase cristalina, T_m . No termograma do vidro NGP, não é possível observar a temperatura de fusão porque o vidro foi fundido a aproximadamente 1553 K e as medidas de calorimetria diferencial de varredura foram feitas até 1473 K, por limitação do equipamento.

Na [Tabela 4.2](#), são apresentadas as temperaturas características (T_g , T_x , T_m) dos vidros precursores, conforme lidas na [Figura 4.2](#).

[Tabela 4.2](#) Temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_x) e de fusão de vidros do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; ($0 \leq x \leq 1,0$).

x	T_g (K)	T_x (k)	T_m (K)
0,0	884	939	1553*
0,4	843	918	1467
0,6	833	917	1423
0,8	813	919	1373
1,0	794	919	1333

* Não foi possível detectar a temperatura por DSC devido a limitações do equipamento. Esta temperatura foi estimada pela temperatura utilizada na fusão das matérias primas.

Para efeito de comparação e análise de resultados, foram construídos gráficos da variação das temperaturas características dos vidros em função da quantidade de alumínio, x. ([Figura 4.3](#)).

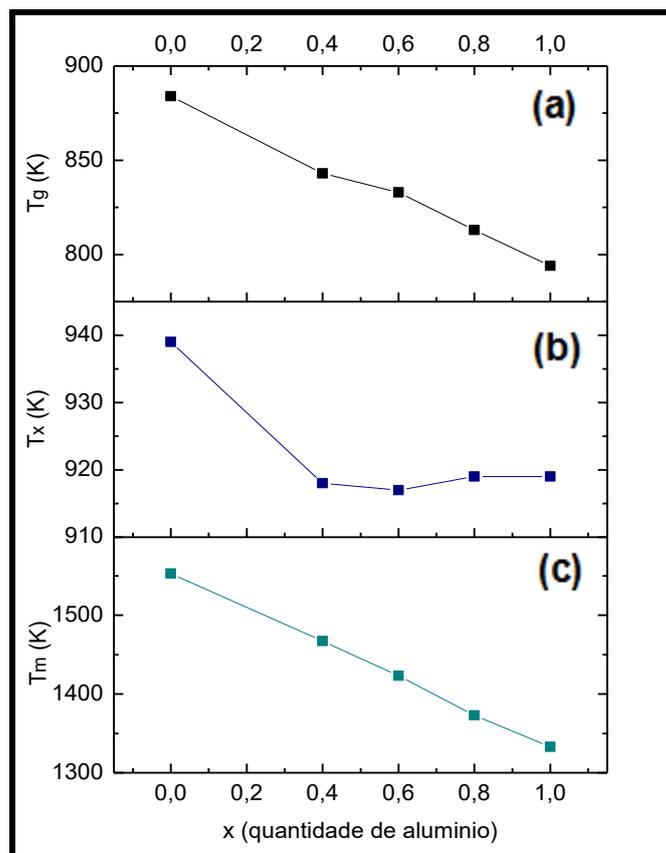


Figura 4.3 (a) T_g (b) T_x e (c) T_m vs quantidade de alumínio (x), para vidros $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. As linhas que unem os pontos em cada curva são um guia para os olhos.

A partir dos gráficos da [Figura 4.3](#) (a), (b) e (c), é possível observar uma diminuição das temperaturas características do vidro NGP ($x=0$) com a inclusão de alumínio e o correspondente aumento de sódio. Como a temperatura de transição vítrea, T_g , está influenciada por mudanças na estrutura de um vidro [60], nesse contexto, pode-se sugerir que a diminuição da temperatura de transição vítrea do vidro NGP ($x=0$) pode estar atribuída ao aumento de rupturas de ligações na rede vítrea gerada pelo aumento da quantidade de sódio. A diminuição das temperaturas de cristalização e de fusão no vidro NGP, também poderia estar associada ao aumento da porcentagem de sódio. O aumento da ruptura de ligações pode diminuir a energia térmica necessária que deve dar-se ao sistema para rearranjar os íons ordenadamente e cristalizar na estrutura cristalina NASICON. Nesse caso também o sistema precisaria uma energia térmica menor para chegar ao estado líquido no aquecimento.

Observando a variação das temperaturas características dos vidros que contem alumínio, (vidros NAGP) (Figura 4.3), pode-se evidenciar que as temperaturas de cristalização não sofrem alterações importantes enquanto as temperaturas de transição vítrea e de fusão diminuem conforme aumenta gradualmente a porcentagem de óxido de alumínio e de óxido sódio. Esse comportamento continua confirmando a forte influência que tem a quebra de ligações nas temperaturas de transição vítrea e de fusão dos vidros.

Finalmente vale a pena mencionar que no único trabalho encontrando na literatura onde foram obtidas vitrocerâmicas do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; [5], os autores reportam um comportamento similar na temperatura de transição vítrea e de cristalização dos vidros precursores conforme aumenta a porcentagem de alumínio e sódio. Para ilustrar melhor esse comportamento, na Figura 4.4, podem-se observar as tendências das temperaturas de transição vítrea e de cristalização em função da composição, para amostras de composições para $x=0,4$; $0,6$; $0,8$ e $1,0$; tanto para este trabalho, quanto para o de Zhang e colaboradores.

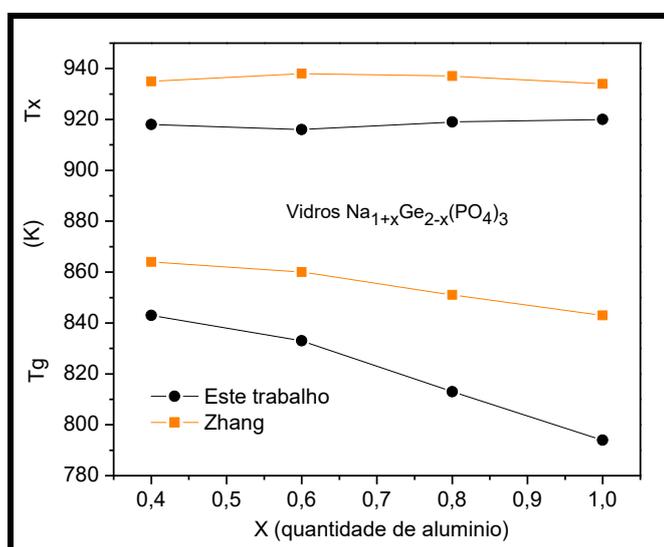


Figura 4.4 Temperaturas de transição vítrea e de cristalização do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; ($0,4 \leq x \leq 1,0$) tanto para este trabalho, quanto para o reportado por Zhang [5]. As linhas que unem os pontos em cada curva são um guia para os olhos.

4.1.2.2 Parâmetros de estabilidade térmica dos vidros NAGP

Os valores dos parâmetros de estabilidade térmica dos vidros NAGP são apresentados na [Tabela 4.3](#). Para estabelecer uma comparação dos valores obtidos neste trabalho com os reportados na literatura para algumas composições formadoras de vidro, na [Tabela 4.3](#) encontram-se também os parâmetros de estabilidade térmica do vidro de GeO_2 [55] conhecido como um bom formador de vidro, e do vidro do sistema $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, que foi estudado por Cruz Rodriguez [18,61].

[Tabela 4.3](#) Parâmetros de estabilidade térmica dos vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, do vidro de GeO_2 e do vidro de composição $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ [55,61].

vidro	Componentes (% molar)		
	$T_x - T_g$ (K)	K_{gl}	T_{rg}
GeO_2	326	1,35	0,59
$\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	89	0,17	0,57
0,0	55	0,09*	0,57*
0,4	75	0,14	0,57
0,6	84	0,17	0,58
0,8	106	0,23	0,59
1,0	125	0,30	0,59

* A temperatura de fusão (T_m) usada para os cálculos (T_m), foi determinada a partir da síntese do vidro NGP e não por DSC.

Comparando os parâmetros de Hrubý (K_{gl}) dos vidros do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1,0$), com os do vidro de GeO_2 , percebe-se que os parâmetros dos vidros NAGP, são baixos, o que levaria a pensar que as composições deste sistema não são boas formadoras de vidro. No entanto, experimentalmente (assim como aconteceu na obtenção dos vidros do sistema $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ [61]), foi possível a obtenção de vidro. Também, vale a pena mencionar que os parâmetros de estabilidade térmica do vidro

$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ e do vidro NAGP de composição para $x=0,6$, apresentam valores próximos.

Para analisar a variação dos parâmetros de estabilidade térmica dos vidros NAGP ($\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$), conforme varia a composição, foram feitos gráficos de K_{gl} e T_{gr} , em função de x (Figura 4.5).

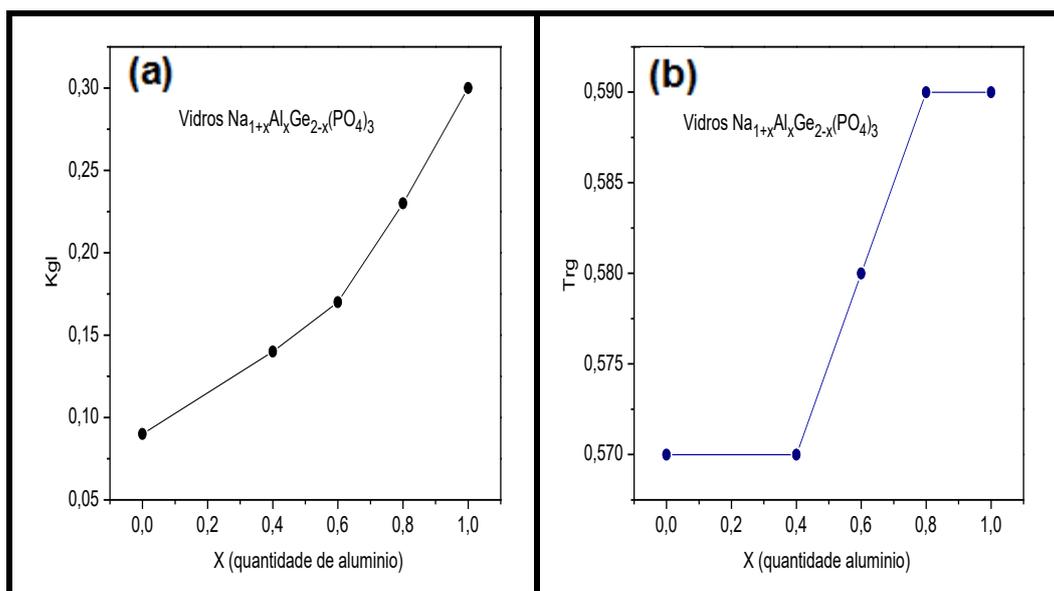


Figura 4.5 (a) Parâmetros de Hrubý (K_{gl}); (b) Parâmetros de Kauzmann em função da quantidade de alumínio (x) de vidros do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; As linhas que unem os pontos em cada curva são um guia para os olhos.

O aumento de K_{gl} quando comparados os vidros NGP ($x=0,0$) e os vidros NAGP sugere que a tendência à formação de vidro é favorecida pela inclusão de alumínio e pelo seu aumento gradual. Por outro lado, o valor de T_{gr} , aumenta levemente conforme aumenta o teor de alumínio e sódio. No entanto, todos os vidros apresentam um T_{gr} menor que 0,6 o que sugere que os vidros poderiam ter tendência a apresentar nucleação homogênea no volume. Para confirmar esse fato, foram feitas análises de DSC tanto em “bulk” (monólito) quanto em pó nos vidros de composições para $x=0,4$ e $x=0,8$; para observar o início dos picos de cristalização. Quando a cristalização superficial é predominante em um vidro, o início do pico de cristalização da amostra em pó ocorre a uma temperatura inferior àquela da amostra em volume.

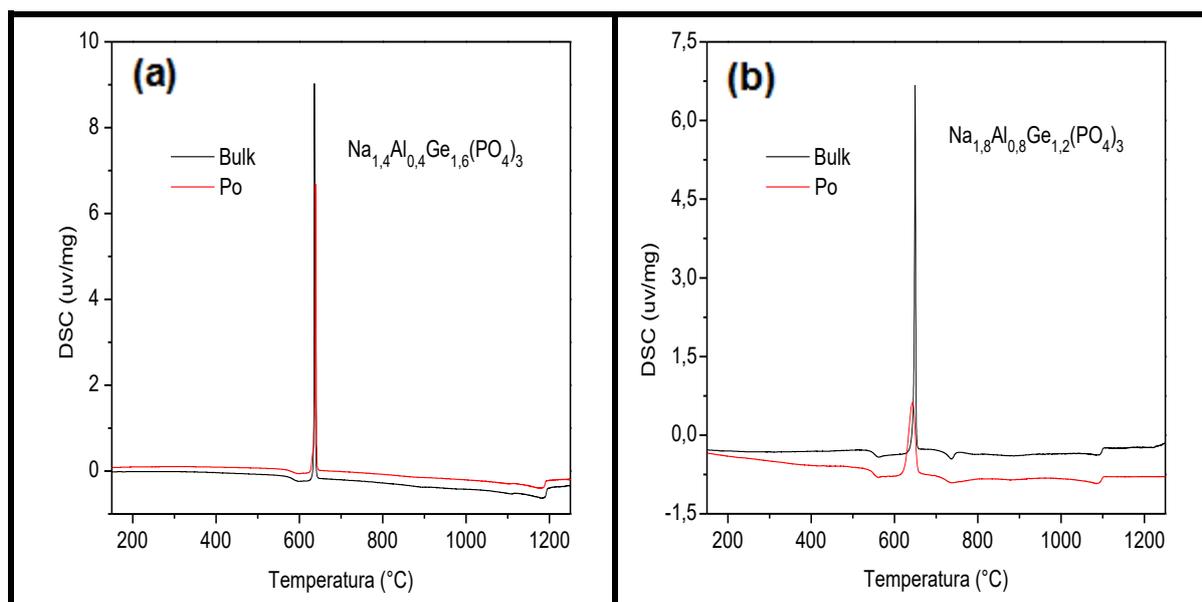


Figura 4.6 Termogramas de amostras em bulk e em pó de vidros de composições (a) $\text{Na}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ge}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$; (b) $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$.

Na **Figura 4.6**, observa-se que os termogramas de DSC das amostras em bulk e em pó (para as duas composições), apresentam picos de cristalização que iniciam praticamente na mesma temperatura. Esse comportamento junto com os valores de T_{rg} observados na **Tabela 4.3**, confirma que os vidros têm tendência à nucleação homogênea no volume. Essa tendência é importante quando se deseja obter vitrocerâmicas, porque garante um controle sobre a microestrutura, sem adição de agentes nucleantes, o que pode afetar a estequiometria da fase cristalizada. Se a nucleação fosse superficial, a cristalização dos vidros seria originada a partir de defeitos ou núcleos associados a impurezas que são difíceis de controlar.

4.1.3 Difração de raios X

4.1.3.1 Natureza amorfa dos vidros NAGP

A natureza amorfa dos vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0, 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2$), foi determinada por difração de raios X. Os difratogramas dos vidros NAGP (**Figura 4.7**) revelam que não há presença de fases cristalinas, exceto para a composição para $x=1,2$ onde apareceu um pico

associado à fase cristalina NASICON ($\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$). Em todas as composições é observado um halo amorfo localizado entre $15 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, que também foi reportado por Zhang no seu vidro de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ [5].

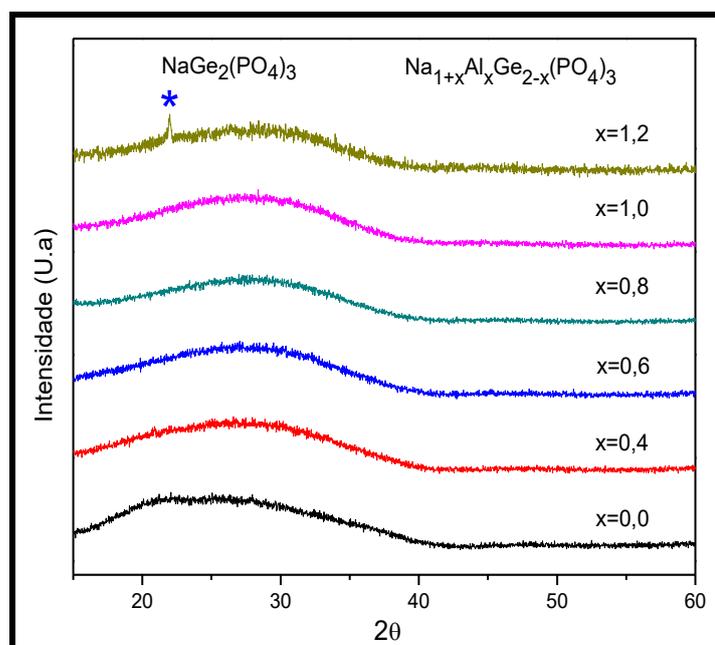


Figura 4.7 Difratogramas de raios X dos vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1,2$).

4.1.3.2 Caracterização estrutural das vitrocerâmicas NAGP

Os vidros precursores do sistema NAGP foram tratados termicamente durante 30 minutos nas suas temperaturas de cristalização para obter as vitrocerâmicas com a fase desejada. Posteriormente as vitrocerâmicas foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios X e todos os difratogramas foram indexados utilizando o software Search-Match.

O difratograma obtido para a vitrocerâmica de composição para $x=0$ ($\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$) (Figura 4.8), confirma a obtenção da fase desejada quando comparado com o difratograma extraído da base de dados do software utilizado. Na Figura 4.8 podem-se observar os índices de Miller dos planos correspondentes aos 5 picos mais intensos.

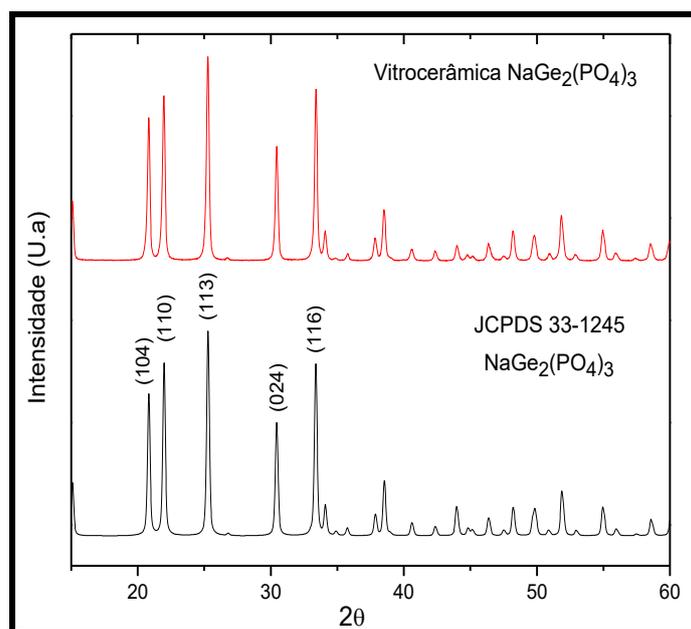


Figura 4.8 Difratoograma de raios X da base de dados do software Search-Match correspondente à fase NASICON NaGe₂(PO₄)₃ (JCPDS 33-1245) e da vitrocerâmica de composição NaGe₂(PO₄)₃ (x=0) obtida neste trabalho.

Conforme a [Figura 4.8](#) pode-se observar que todos os picos do difratograma da vitrocerâmica de composição NaGe₂(PO₄)₃, coincidem com picos do sistema romboédrico JCPDS 33-1245 (NaGe₂(PO₄)₃ - fase NASICON). Descarta-se, portanto, a presença de fases secundárias.

Com o objetivo de analisar as mudanças estruturais ocorridas nas vitrocerâmicas de composições Na_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃, com o aumento de x, encontram-se na [Figura 4.9](#), os respectivos difratogramas. Pode-se confirmar a presença da fase NASICON (NaGe₂(PO₄)₃) em todas as amostras. Isto permite inferir que quando é feita a substituição de Ge⁴⁺ por Al³⁺, os íons alumínio entram na estrutura do sistema NaGe₂(PO₄)₃, garantindo-se a formação de uma solução sólida. No entanto, na vitrocerâmica de composição para x=1,0; aparece a fase AlPO₄ o que poderia estar indicando o limite da solução sólida. Essa fase também foi observada por Zhang, em uma vitrocerâmica da mesma composição (Na_{2,0}Al_{1,0}Ge_{1,0}(PO₄)₃) [5], e por Narváez-Semanate, em vitrocerâmicas de composição Li_{1,5}Al_{0,5}Ti_{1,5}(PO₄)₃ [19,62]. Zhang menciona que essa fase é isolante, podendo diminuir a condutividade elétrica, no entanto, a

presença de pequenas quantidades de AlPO_4 , localizada em pontos triplos, não interferiu na condutividade elétrica das vitrocerâmicas estudadas por Narváez-Semanate [19,62].

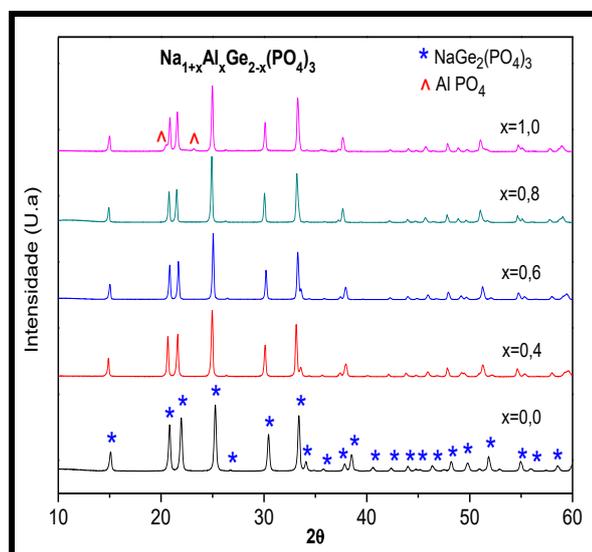


Figura 4.9 Difratomogramas de raios x de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1,0$).

Uma ampliação dos difratogramas das vitrocerâmicas na região de seus picos mais intensos (Figura 4.10) mostra um deslocamento dos picos de cristalização para a esquerda quando se adiciona alumínio no sistema $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$. Este fato pode ser devido a uma leve expansão no volume da célula unitária já que o alumínio tem um raio iônico maior do que o germânio ($\text{Al}^{3+} = 0,535 \text{ \AA}$ e $\text{Ge}^{4+} = 0,530 \text{ \AA}$). Um comportamento similar foi observado por Fu em vitrocerâmicas de composição $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 0,8$) [63]. É interessante notar que comportamentos opostos (deslocamento do pico para a direita) foram encontrados por Arbi e colaboradores [64] em cerâmicas com estrutura NASICON do sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ e por Nieto-Muñoz [65] em vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0,4 \leq x \leq 1,2$), onde a substituição de alumínio por titânio (alumínio tem um raio iônico menor do que o do titânio ($0,605 \text{ \AA}$), gerou uma diminuição no volume da célula unitária.

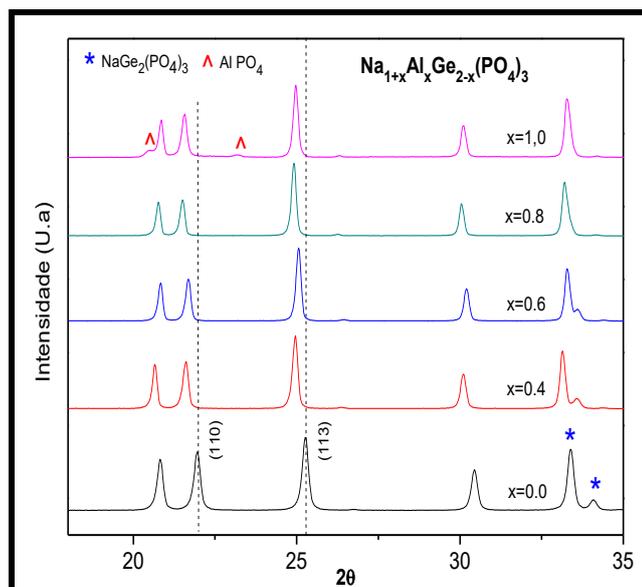


Figura 4.10 Ampliação da Figura 4.9, para observar melhor o deslocamento para a esquerda dos picos correspondentes à fase Nasicon.

Para confirmar a expansão da célula unitária em vitrocerâmicas NAGP, foram calculadas as distâncias interplanares (d_{hkl}) dos planos com índices de Miller (110) e (113), a partir da lei de Bragg, dos ângulos de difração, e do comprimento de onda λ ($\text{CuK}\alpha$, 0,154 nm) da radiação utilizada. Na Tabela 4.4, encontram-se as distâncias interplanares e a variação dos ângulos de difração conforme aumenta a porcentagem de alumínio.

Com os dados mostrados na Tabela 4.4, é evidente que a substituição de Ge^{4+} por Al^{3+} , provoca um pequeno aumento das distâncias interplanares o que permite inferir em um aumento no volume da célula unitária. Além disso, os valores dos ângulos de difração confirmam a sua tendência a diminuir conforme aumenta a porcentagem de alumínio.

Tabela 4.4 Distâncias interplanares associadas aos planos com índices de Miller (110) e (113) dos difratogramas das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.

Composição	Planos	(110)	(113)
JCPDS 33-1245 $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$	Ângulos	21.95	25.27
	Distância (Å)	4.04	3.52
$\text{Na}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ge}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$	Ângulos	21.60	24.95
	Distância (Å)	4.11	3.56
$\text{Na}_{1,6}\text{Al}_{0,6}\text{Ge}_{1,4}(\text{PO}_4)_3$	Ângulos	21.68	25.05
	Distância (Å)	4.09	3.55
$\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$	Ângulos	21.50	24.91
	Distância (Å)	4.13	3.57
$\text{Na}_{2,0}\text{Al}_{1,0}\text{Ge}_{1,0}(\text{PO}_4)_3$	Ângulos	21.56	24.97
	Distância (Å)	4.12	3.56

*Os dados em vermelho, correspondem às distâncias interplanares.

4.1.4 Medidas de densidade dos vidros e das vitrocerâmicas NAGP

Os valores de densidade dos vidros e das vitrocerâmicas no presente trabalho, foram medidos usando o princípio de Arquimedes. Para validação das densidades dos vidros foram também estimados valores por métodos disponíveis no software SciGlass Professional [66] que contém uma base de dados com aproximadamente 400000 composições vítreas. Também foram usados alguns dados de densidade encontrados na literatura de composições similares ao vidro NGP.

Na Tabela 4.5, são apresentadas as medidas das densidades (ρ_1 a ρ_7) e as densidades médias (ρ_m) com o seu desvio padrão para vidros do sistema NGP e NAGP.

Tabela 4.5 Densidade experimental e densidade estimada pelo software SciGlass para vidros precursores dos sistemas NGP e NAGP, ρ_m é a densidade média seguida do desvio padrão.

Vidros NAGP X	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	ρ_6	ρ_7	ρ_m	SciGlass
	g/cm ³								
0,0	3,34	3,33	3,34	3,30	3,33	3,33	3,29	3,34 ± 0,04	2,927
0,4	3,18	3,18	3,17	3,17	3,16	3,14	3,14	3,16 ± 0,02	2,861
0,6	3,07	3,07	3,07	3,06	3,06	3,05	3,04	3,06 ± 0,01	2,826
0,8	3,00	3,00	3,00	3,00	2,99	2,91	2,91	2,98 ± 0,04	2,787
1,0	2,92	2,92	2,91	2,91	2,91	2,91	2,91	2,91 ± 0,01	2,711

Em relação à densidade do vidro $x=0,0$ (NGP) (12,5 Na₂O 50,0 GeO₂ 37,5 P₂O₅), o software SciGlass estima um valor menor do que o obtido experimentalmente. No entanto, na literatura foi encontrado o trabalho de Henderson e Amos [67], que reportam uma densidade igual à densidade do vidro NGP (3,34 g/cm³), para um vidro de composição similar (15,9 Na₂O 56,1 GeO₂ 28,0 P₂O₅). Vale a pena mencionar que o SciGlass também estima um valor menor na densidade do vidro de Henderson (3,036 g/cm³) o que sugere que deve ser levado em conta que os cálculos realizados pelo software não levam a resultados exatos.

Para os valores de densidade dos vidros NAGP ($x=0,4$; 0,6; 0,8 e 1,0), o software também estima valores menores do que os obtidos experimentalmente. Nessas composições não foi possível comparar as densidades com dados reportados na literatura porque no único trabalho encontrado para vidros das mesmas composições (Zhang e colaboradores [5]), não são mencionadas medidas de densidade.

Medidas de densidade (ρ_1 a ρ_7) e densidades médias (ρ_m) com o seu desvio padrão para vitrocerâmicas NGP e NAGP encontram-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Densidade de vitrocerâmicas dos sistemas NGP e NAGP, ρ_m é a densidade média seguida do desvio padrão.

Vidroce. NAGP x	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	ρ_6	ρ_7	ρ_m
	g /cm ³							
0,0	3,37	3,36	3,36	3,43	3,34	3,34	3,34	3,36 ± 0,03
0,4	3,25	3,21	3,21	3,21	3,21	3,21	3,19	3,21 ± 0,02
0,6	3,21	3,19	3,17	3,14	3,14	3,13	3,12	3,16 ± 0,03
0,8	3,06	3,05	3,05	3,05	3,04	3,04	3,04	3,05 ± 0,01
1,0	3,00	2,98	2,98	2,98	2,98	2,99	2,95	2,98 ± 0,02

O valor de densidade da vitrocerâmica de composição $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x=0,0$) observado na Tabela 4.6, corresponde ao 91.4 % da densidade de um monocrystal da mesma composição (3.681 g/cm^3) [68]. A densidade obtida neste trabalho é menor porque a vitrocerâmica pode ser que tenha certa porcentagem de fase vítrea residual ou porosidade. Em relação aos valores de densidade das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0,4 \leq x \leq 1,0$), não foi possível fazer comparações com dados de literatura porque o trabalho de Zhang [5], o único encontrado na literatura para vitrocerâmicas da mesma composição, não menciona valores de densidade.

Com o objetivo de comparar as densidades dos vidros e das vitrocerâmicas do sistema NAGP, a Figura 4.11, mostra a variação das densidades em função da porcentagem de alumínio, tanto para os vidros quanto para as vitrocerâmicas.

Observando a Figura 4.11, é evidente que as densidades dos vidros e vitrocerâmicas, diminuem conforme aumenta a porcentagem de alumínio e sódio nas amostras. Como a densidade está influenciada pela massa e o volume ($\rho=m/v$), devem ser analisados esses dois parâmetros.

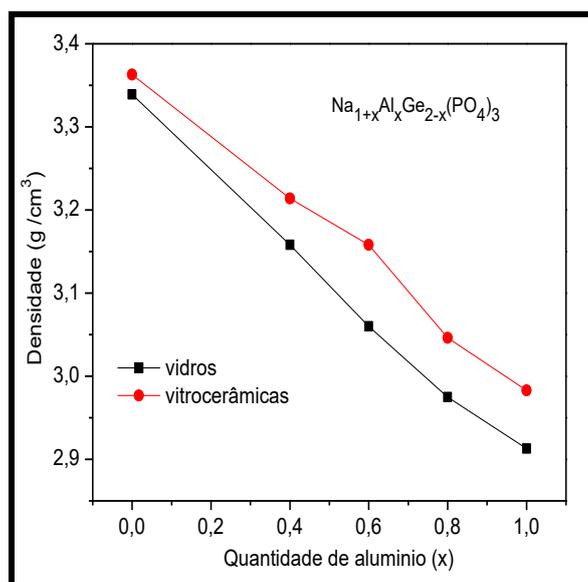


Figura 4.11 Densidades dos vidros e das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1,0$) em função da porcentagem de alumínio. As linhas que unem os pontos em cada curva são um guia para os olhos.

Nas composições dos vidros do sistema NAGP, quando alumínio é incorporado na rede vítrea, também aumenta a porcentagem de sódio e diminui a porcentagem de germânio (observar [Tabela 4.1](#)). Como a massa molar de um mol de vidro diminui proporcionalmente com a adição de alumínio ([Tabela 4.7](#)), esse comportamento poderia explicar a diminuição da densidade nos vidros. No entanto, não se pode descartar que possíveis aumentos no volume dos vidros promovidos por alterações estruturais devido à presença de óxidos modificadores, podem também influenciar na diminuição da densidade.

Tabela 4.7 Valores de massa molar para vidros do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.

NAGP x	Massa de 1 mol de vidro (g/mol)
0,0	113,29
0,4	111,03
0,6	109,89
0,8	108,76
1,0	107,63

Nas vitrocerâmicas acontece a mesma diminuição da massa molar com o aumento da porcentagem de alumínio e sódio, pois as vitrocerâmicas têm a mesma composição química dos vidros. Nesse contexto, observa-se que a diminuição na densidade das vitrocerâmicas pode estar influenciada pela diminuição da massa molar. No entanto, os resultados de difração de raios de X (seção 4.1.3.2) mostraram que o volume da célula unitária aumenta com a inclusão de alumínio. Nesse sentido, a diminuição da densidade poderia ser consequência tanto da diminuição da massa molar quanto do aumento do volume da célula unitária.

Finalmente vale a pena mencionar que as densidades das vitrocerâmicas são maiores do que as densidades dos vidros precursores porque a sua estrutura cristalina tem ordenamento de longo alcance o que garante estruturas mais densas. Os vidros têm ordenamento de curto alcance e estruturas mais abertas.

4.1.5 Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância

4.1.5.1 Caracterização elétrica dos vidros

A caracterização elétrica dos vidros do sistema NAGP, foi realizada por espectroscopia de impedância complexa em uma faixa de temperaturas de 50° até 300°C, a cada 20°C. Na [Figura 4.12](#), são apresentados os planos complexos da impedância (ou Diagramas de Nyquist) dos vidros para uma temperatura de 170°C. Nos gráficos de Nyquist observa-se um semicírculo relativo à resposta elétrica de cada vidro e uma reta em baixas frequências associada ao bloqueio dos portadores de carga (íons Na⁺) na interface eletrodo/amostra. O valor da frequência no máximo de cada semicírculo corresponde à frequência de relaxação da amostra e a intersecção a baixas frequências (lado direito) com o eixo real do plano complexo da impedância (eixo x), representa a resistividade dos vidros (ρ).

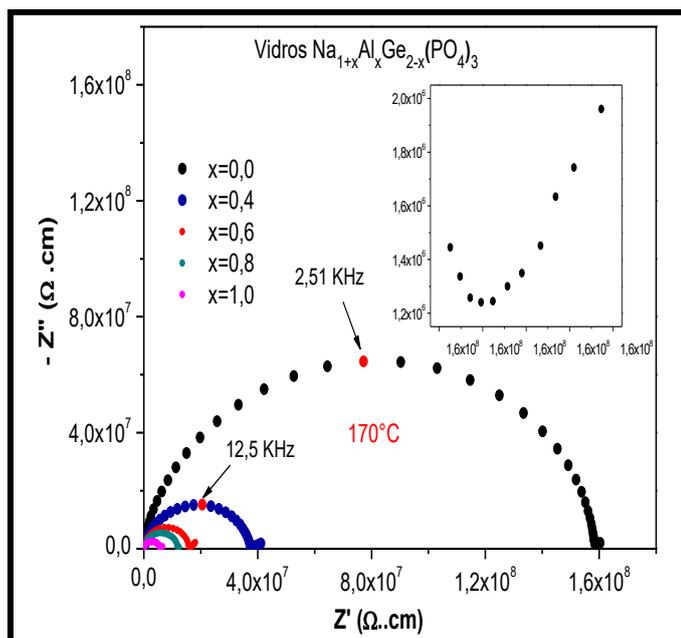


Figura 4.12 Diagramas de Nyquist dos vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1,0$) obtidos na temperatura de 170°C . O inset mostra a região de baixas frequências da amostra de composição para $x=0$.

A condutividade elétrica dos vidros para cada temperatura de medida foi calculada a partir da relação: $\sigma=1/\rho$. Com os valores de condutividade obtidos, foram construídos os gráficos de Arrhenius conforme Equação 2.3.

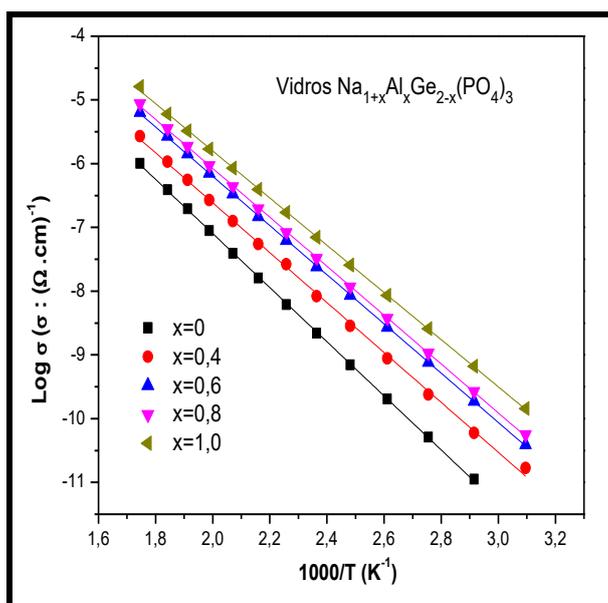


Figura 4.13 Gráficos Arrhenius para os vidros do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1,0$).

A regressão linear das retas de Arrhenius permitiu determinar os valores de energia de ativação de condução, logaritmo do fator pré-exponencial ($\log\sigma_0$) e a condutividade elétrica (em 300°C) conforme [Tabela 4.8](#).

Tabela 4.8 Condutividade elétrica a 300°C, energia de ativação de condução, e logaritmo do termo pré-exponencial dos vidros precursores $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Os erros indicados são erros matemáticos fornecidos pela regressão linear.

x	Ea (eV)	Log σ_0 ($\sigma_0: (\Omega.\text{cm})^{-1}$)	σ 300°C ($\Omega.\text{cm})^{-1}$
0	0,841 ± 0,003	1,391 ± 0,035	9,917 x 10 ⁻⁷
0,4	0,776 ± 0,007	1,216 ± 0,086	2,480 x 10 ⁻⁶
0,6	0,766 ± 0,002	1,533 ± 0,022	6,286 x 10 ⁻⁶
0,8	0,760 ± 0,003	1,599 ± 0,031	8,203 x 10 ⁻⁶
1,0	0,734 ± 0,003	1,605 ± 0,036	1,426 x 10⁻⁵

*Os dados em vermelho correspondem aos valores da composição mais condutora.

A partir dos dados da [Tabela 4.8](#), é observado um aumento da condutividade iônica do vidro NGP ($\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$) de mais de uma ordem de grandeza quando é adicionado alumínio. O aumento na condutividade é devido ao aumento do número de portadores de carga, pois neste trabalho, vidros que contém alumínio apresentam maiores teores de sódio na sua estrutura vítrea. Vale a pena mencionar que o vidro que exibe a maior condutividade apresenta a menor energia de ativação. Esse fato é compreensível, pois, pela análise da equação de Arrhenius, expressão 2.3, a condutividade iônica é afetada exponencialmente pela energia de ativação e linearmente por sigma zero.

Em relação ao termo pré-exponencial σ_0 , da equação de Arrhenius, este parâmetro pode ser expresso pela [Equação 2.4](#) [28,29]:

$$\sigma_0 = n \frac{F^2 \lambda^2 \gamma_0}{6RT} \exp\left(\frac{\frac{\Delta S_f}{2} + \Delta S_m}{R}\right) \quad (2.4)$$

onde F é a constante de Faraday, T a temperatura absoluta, R a constante dos gases, λ a distância de salto, γ_0 a frequência vibracional, n a concentração total dos portadores de carga (íons Na^+) e S_f e S_m , as entropias de formação e migração de portadores de carga. De acordo com um cálculo feito por Souquet e colaboradores [29], a partir de um estudo em vidros silicato de lítio, foi demonstrado que o valor de $\log \sigma_0$ é aproximadamente 2. Levando em conta esse cálculo e os valores de $\log \sigma_0$ próximos a esse valor em vidros fosfatos [19,62,69], pode-se concluir que os valores de logaritmo do fator pré-exponencial da Tabela 4.8, coincidem com valores reportados na literatura, e estão dentro do esperado.

4.1.5.2 Caracterização elétrica das vitrocerâmicas

A Figura 4.14, apresenta os espectros de impedância das vitrocerâmicas do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, para temperaturas de 170°C .

A Figura 4.14 (a), revela que a inclusão de alumínio na vitrocerâmica do sistema $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$, diminuiu uma ordem de grandeza a resistividade da amostra. De maneira igual, a partir dos espectros das vitrocerâmicas com alumínio (NAGP) (Figura 4,14 (b)), pode-se observar uma diminuição da resistividade elétrica nas amostras conforme aumenta o teor de alumínio. Esse comportamento confirma que a substituição de germânio por alumínio foi efetiva para o aumento da condutividade. Também é possível observar nos digramas de Nyquist de todas as amostras, em baixas frequências, uma reta associada ao bloqueio dos portadores de carga (íons Na^+) na interface eletrodo/amostra.

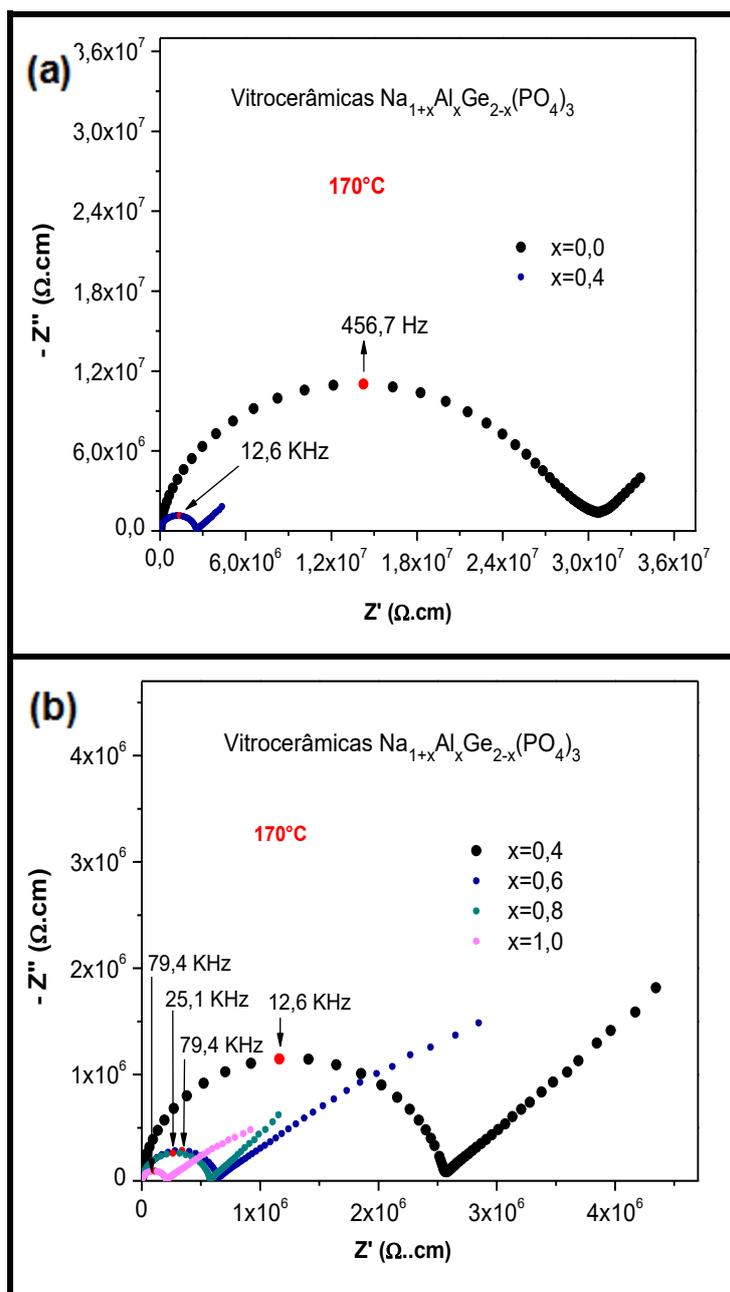


Figura 4.14 Diagramas de Nyquist obtidos em 170°C para vitrocerâmicas de composição (a) $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ e $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4x}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$; (b) $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($x=0,4; 0,6; 0,8; 1,0$).

Em diagramas de Nyquist de materiais policristalinos, às vezes podem ser observadas dois semicírculos, relacionados às respostas da condutividade elétrica do grão (altas frequências) e do contorno de grão (baixas frequências). Porém, nos espectros de impedância obtidos para vitrocerâmicas do sistema NAGP, não foi possível separar as condutividades desses dois elementos

porque só foi observado um semicírculo em cada diagrama. No entanto, a partir das frequências de relaxação das amostras (máximos dos diagramas de Nyquist) foram encontrados os valores de capacitância para cada vitrocerâmica do sistema NAGP conforme [Equação 4.1](#):

$$C = \frac{1}{2\pi f R} \quad (4.1)$$

em que f representa a frequência de relaxação, R a resistência à condutividade elétrica e C a capacitância. Todos os valores obtidos foram da ordem de 10^{-12} que correspondem a valores de capacitância do grão [59]. Esse fato indica que a contribuição do contorno de grão é pequena em relação à contribuição do grão.

Com os valores de resistividade e condutividade, encontrados a partir dos diagramas de Nyquist em temperaturas de 50°C até 300°C , foram construídos os gráficos de Arrhenius.

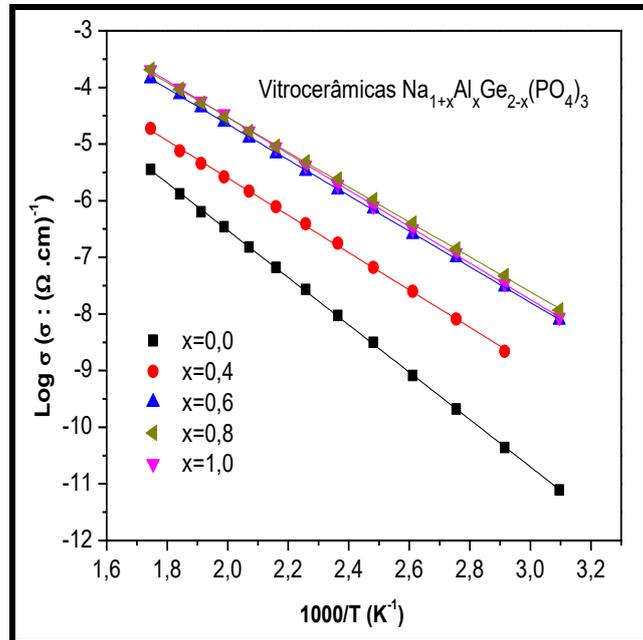


Figura 4.15 Gráficos de Arrhenius das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.

Para se obter os valores da condutividade em 300°C e observar como variam as energias de ativação e os valores do logaritmo do fator pré-

exponencial ($\log \sigma_0$), com o teor de alumínio, ou x , foi feita a regressão linear das retas. Os valores obtidos encontram-se na [Tabela 4.9](#).

[Tabela 4.9](#) Condutividade elétrica a 300°C, energia de ativação de condução, e logaritmo do termo pré-exponencial das vitrocerâmicas $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. O erro indicado é o erro matemático fornecido pela regressão linear dos dados.

x	Ea (eV)	Log σ_0 ($\sigma_0: (\Omega.\text{cm})^{-1}$)	σ 300°C ($(\Omega.\text{cm})^{-1}$)
0,0	0,822 ± 0,024	1,738 ± 0,287	3,226 x 10 ⁻⁶
0,4	0,650 ± 0,020	0,948 ± 0,201	1,727 x 10 ⁻⁵
0,6	0,636 ± 0,005	1,765 ± 0,053	1,497 x 10 ⁻⁴
0,8	0,650 ± 0,004	2,031 ± 0,039	1,992 x 10⁻⁴
1,0	0,615 ± 0,013	1,676 ± 0,139	1,854 x 10 ⁻⁴

*Os dados em vermelho correspondem aos valores da composição mais condutora.

A partir dos dados da [Tabela 4.9](#), pode-se observar que a condutividade iônica nas vitrocerâmicas NAGP aumentou duas ordens de grandeza com a inclusão de alumínio, o que permitiu estabelecer que a composição mais condutora foi para $x=0,8$. Nessa composição a vitrocerâmica apresentou duas ordens de grandeza mais na condutividade iônica, em relação a seu vidro precursor ($8.20 \times 10^{-6} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ em 300°C), fato que confirma a natureza especial que têm a estrutura NASICON na condução iônica.

Para observar melhor as variações da condutividade iônica e analisar a influência da energia de ativação e do logaritmo de termo pré-exponencial ($\log \sigma_0$) na condutividade, na [Figura 4.16](#), são apresentados gráficos desses parâmetros em função da composição, x .

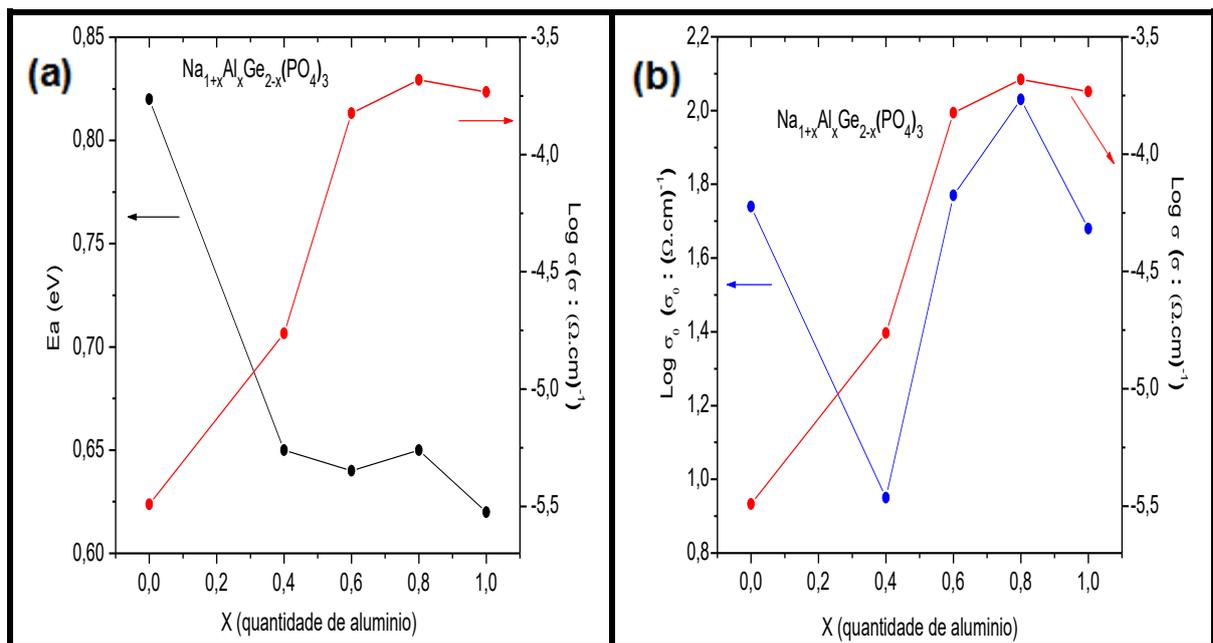


Figura 4.16 (a) Variação da energia de ativação e da condutividade elétrica em função da porcentagem de alumínio (b) Variação do logaritmo do fator pré-exponencial e da condutividade elétrica em função da porcentagem de alumínio em vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 1,0$). As linhas que unem os pontos em cada curva são um guia para os olhos.

Observando o gráfico (a) da Figura 4.16, e comparando as energias de ativação das amostras para $x=0$ e $x=0,4$; pode-se sugerir que o aumento da condutividade iônica é devido à diminuição da energia de ativação. No entanto, quando são comparadas as energias de ativação das amostras para $x=0,4$; $x=0,6$; $x=0,8$ e $x=1,0$; a energia de ativação não varia muito, enquanto a condutividade elétrica continua aumentando levemente. Isso sugere que nessas composições o incremento da condutividade iônica é influenciado pelo aumento do logaritmo do fator pré-exponencial, como pode ser observado na Figura 4.16 (b), pois este parâmetro está relacionado diretamente com a concentração de portadores de carga (Equação 2.4). Vale a pena mencionar que ao aumentar a concentração de portadores de carga pode aumentar o valor de $\log \sigma_0$.

4.1.6 Vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$

A microestrutura é uma característica que pode afetar diversas propriedades do material, entre elas a condutividade elétrica. No caso de vitrocerâmicas, a microestrutura é influenciada pela composição química do material e também por sua história térmica, ou seja, os tratamentos térmicos realizados. No presente trabalho foi variada a composição das vitrocerâmicas da série $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0,0, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$), sendo que a vitrocerâmica que exibe maior condutividade foi a de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0,8$). Assim, decidiu-se realizar diferentes tratamentos térmicos para esta composição a fim de se obter diferentes microestruturas e analisar o efeito sobre a condutividade elétrica. Neste caso, foram realizados tratamentos térmicos simples em 800 e 900°C durante 30 minutos. Também foram realizadas medidas de densidade e foi realizado um acompanhamento das fases cristalinas nos diferentes tratamentos térmicos a partir de difração de raios X.

4.1.6.1 Difração de raios X de vitrocerâmicas $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$

Na [Figura 4.17](#), são apresentados os difratogramas das amostras cristalizadas na temperatura de cristalização T_x (646°C), em 800 e 900°C respectivamente. Observa-se a presença da fase JCPDS 33-1245 ($\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$) NASICON em todas as amostras e a aparição da fase AlPO_4 (JCPDS 11-500) nas vitrocerâmicas obtidas em 800 e 900°C. Os picos localizados ao redor de $2\theta = 20^\circ$, apresentam uma maior intensidade nas amostras cristalizadas em 800 e 900°C, além disso, apareceram outros pequenos picos associados à fase $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ em ângulos de aproximadamente 40° nas vitrocerâmicas obtidas em 800 e 900°C que não foram observados na vitrocerâmica obtida em T_x (646°C). Levando em conta que no momento de preparar os pós para fazer raios X, as condições experimentais não mudaram entre as diferentes amostras, pode-se pensar que o aumento da intensidade dos picos observados em torno de 20° e a aparição de pequenos picos associados à fase NASICON em amostras cristalizadas em

800 e 900° C, são indícios da sua maior cristalinidade (maior ordenamento da estrutura).

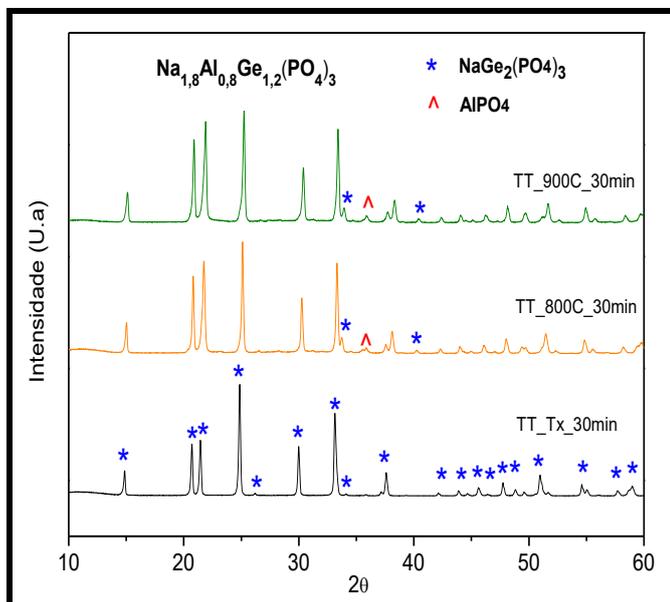


Figura 4.17 Difratomogramas de raios X das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ obtidas a partir de tratamentos térmicos na temperatura do pico de cristalização do vidro precursor, Tx, (646°C), 800 e 900°C.

4.1.6.2 Medidas de densidade de vitrocerâmicas $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$

As medidas de densidade obtidas através do método de Arquimedes e as densidades médias com o seu desvio padrão para vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$, cristalizadas a partir de tratamentos térmicos em Tx, 800 e 900°C, encontram-se na [Tabela 4.10](#).

As amostras tratadas em 800 e 900°C exibem menores densidades. Já que se trata de composições iguais, esse comportamento é atribuído ao aumento da porosidade como poderá ser observado nas micrografias dessas amostras apresentadas mais adiante na análise microestrutural (Seção 4.1.6.3). Em outros trabalhos onde foram obtidas vitrocerâmicas de composição $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ [18,69], também foram obtidas amostras porosas. Tem sido reportado que a porosidade em vitrocerâmicas pode ser gerada pela liberação de gases como O_2 e CO_2 oriundos da decomposição dos reagentes utilizados.

No presente trabalho de pesquisa, acrescenta-se o uso do reagente $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ que libera gás amônia, NH_3 durante a fusão do vidro. Outra origem da porosidade é a diferença entre as densidades dos vidros e das vitrocerâmicas [18].

Tabela 4.10 Medidas de densidade e densidade média (ρ_m) com o seu desvio padrão para vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ cristalizadas a partir de tratamentos térmicos em Tx (646°C), 800 e 900°C.

NAGP X=0,8 T.T. (°C)	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	ρ_6	ρ_7	ρ_m
	g /cm ³							
646	3,06	3,05	3,05	3,05	3,04	3,04	3,03	3,35 ± 0,01
800	2,97	2,97	2,97	2,97	2,97	2,97	2,96	2,97 ± 0,01
900	2,92	2,92	2,92	2,92	2,92	2,91	2,91	2,92 ± 0,01

4.1.6.3 Caracterização microestrutural de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$

A **Figura 4.18**, apresenta micrografias de superfícies fraturadas de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ obtidas a partir de tratamentos térmicos em 646 (Tx), 800 e 900°C. Observam-se microestruturas homogêneas e uniformes a partir das quais pode-se confirmar a cristalização dos vidros precursores. No entanto, nas vitrocerâmicas cristalizadas em 800 e 900°C podem-se observar com mais clareza grãos esféricos da ordem de microns. Esse comportamento pode corroborar o observado na análise de difração de raios X (seção 4.1.6.1), em que os difratogramas das vitrocerâmicas cristalizadas em 800 e 900°C apresentam picos com maior intensidade, devido provavelmente à sua maior cristalinidade (maior ordenamento da estrutura).

A partir das micrografias obtidas é possível confirmar que o aumento da temperatura de tratamento térmico, favorece a formação de poros nas vitrocerâmicas. Esse fator é responsável pela diminuição dos valores de

densidade das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ (Tabela 4.10). Vale a pena mencionar que a porosidade é um fator que pode atrapalhar a condutividade, pois é uma fase que pode obstruir os caminhos de condução e diminuir o contato entre os grãos. No entanto, conforme será mostrada na caracterização elétrica (seção 4.1.6.4), apesar de a vitrocerâmica cristalizada em 900°C apresentar a maior porcentagem de poros, ela exibe a maior condutividade obtida no presente trabalho.

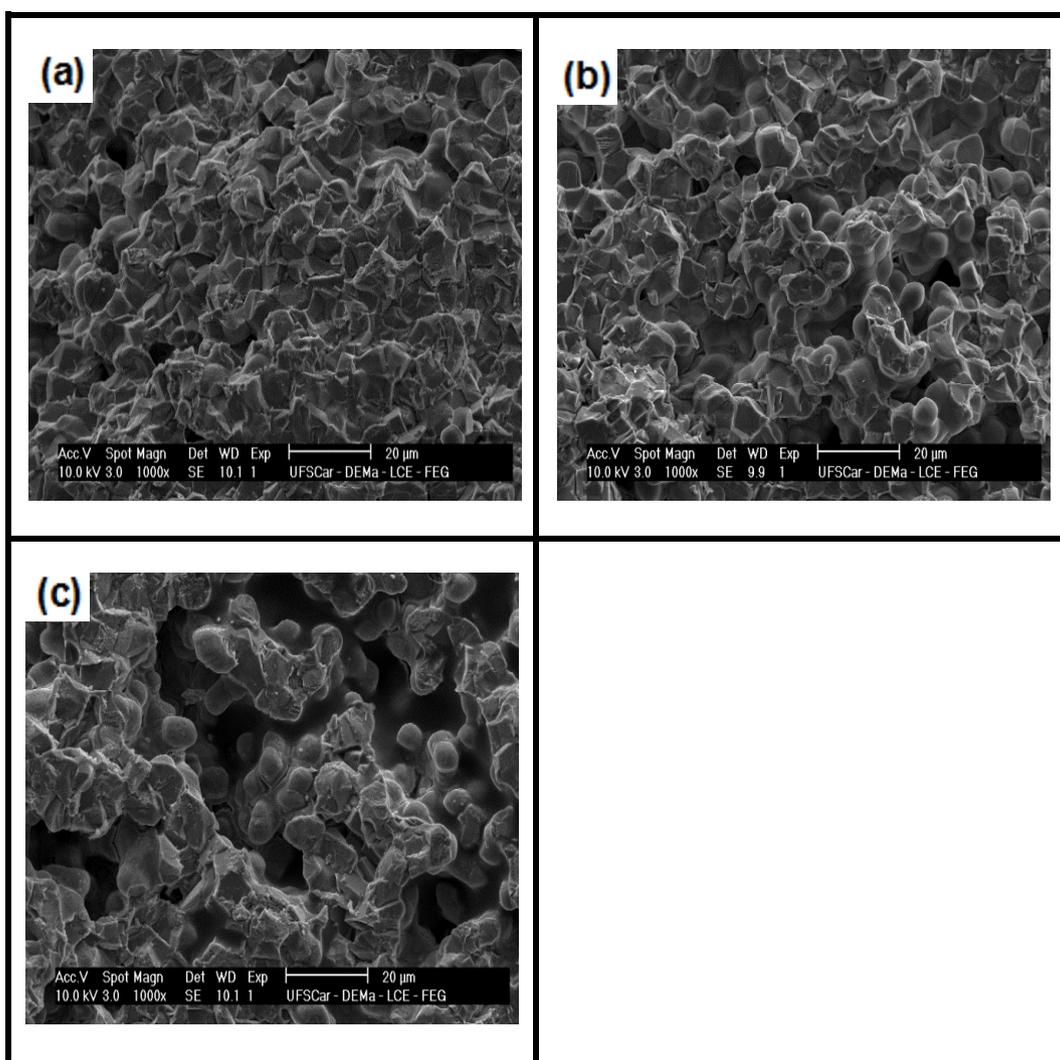
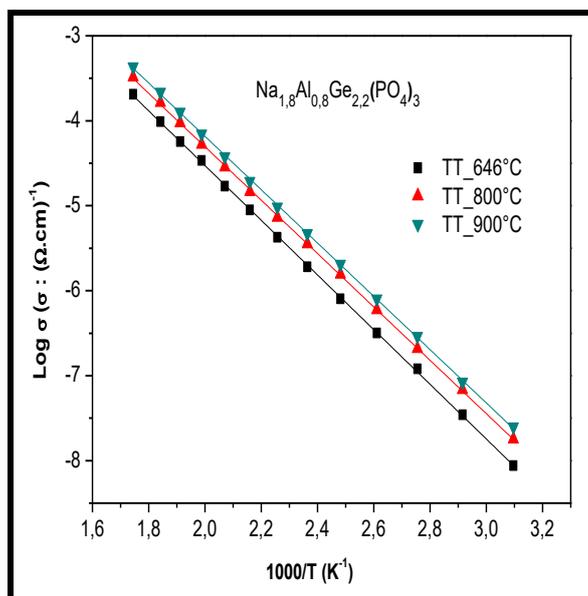


Figura 4.18 Micrografias de vitrocerâmicas $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ cristalizadas em: (a) 646°C , (b) 800°C , (d) 900°C .

4.1.6.4 Caracterização elétrica de vitrocerâmicas $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$

Os gráficos de Arrhenius das vitrocerâmicas obtidas a partir de tratamentos térmicos de 646, 800 e 900°C, são apresentados na [Figura 4.19](#).



[Figura 4.19](#) Gráficos de Arrhenius de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ obtidas a partir de tratamentos térmicos em Tx (646°C), 800 e 900°C.

As retas de Arrhenius revelam um incremento da condutividade iônica nas vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$, conforme aumenta a temperatura de cristalização. Para comparar melhor os valores exatos das condutividades iônicas em 300°C, as energias de ativação e os valores do logaritmo do fator pré-exponencial, foi feita a regressão linear das retas conforme [Tabela 4.11](#).

A partir dos dados da [Tabela 4.11](#), pode-se sugerir que o aumento da condutividade iônica das amostras de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico, foi favorecido pela diminuição da energia de ativação, pois os valores de $\log \sigma_0$ para as diferentes amostras são próximos entre eles. Nesse sentido, vale a pena pensar que, como a composição das vitrocerâmicas cristalizadas em 646, 800 e 900°C não

foi variada, conseqüentemente não mudou a concentração de portadores de carga, logo não se espera variações no termo $\log \sigma_0$.

Tabela 4.11 Condutividades elétricas a 300°C, energia de ativação de condução, e logaritmo do termo pré-exponencial de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ obtidas em Tx (646°C), 800 e 900°C. Os erros indicados são erros matemáticos obtidos a partir da regressão linear.

T.T. (°C)	Ea (eV)	Log σ_0 ($\sigma_0: (\Omega.\text{cm})^{-1}$)	σ 300°C ($\Omega.\text{cm})^{-1}$
646	0,650 ± 0,004	2,031 ± 0,039	1,992 x 10 ⁻⁴
800	0,623 ± 0,002	1,977 ± 0,026	3,185 x 10 ⁻⁴
900	0,622 ± 0,002	2,092 ± 0,029	4,215 x 10 ⁻⁴

*Os dados em vermelho correspondem aos valores da composição mais condutora.

Estabelecendo uma correlação entre os valores de condutividade elétrica e as microestruturas observadas na [Figura 4.18](#), pode-se observar que a vitrocerâmica cristalizada em 900°C exibe a maior condutividade elétrica apesar da sua maior porosidade. Isso sugere que a condutividade elétrica nessa amostra pode ser levemente mais alta, porque apresenta maior cristalinidade (maior ordenamento da estrutura) de acordo com a análise estrutural feita a partir de difração de raios X (seção 4.1.6.4). Esse comportamento explica também porque a amostra cristalizada em 646°C apesar de exibir a maior densidade ([Tabela 4.10](#)), apresenta a condutividade elétrica mais baixa devido à sua menor cristalinidade. Nesse contexto vale a pena mencionar que quando são comparadas a influência da densidade e da cristalinidade sobre a condutividade elétrica, domina a cristalinidade nos resultados obtidos neste trabalho. No trabalho de Narváez-Semanate onde foi estudado o sistema LATP ($\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$) [69], foi observado a partir de refinamento Rietveld, uma mudança na célula unitária da fase Nasicon em vitrocerâmicas obtidas em temperaturas crescentes de tratamentos térmicos, fato que favoreceu o aumento da condutividade iônica. Os difratogramas apresentados por Narváez-Semanate também apresentavam picos mais

intensos para as amostras obtidas por tratamento térmico em temperaturas mais elevadas.

Outro fato importante que também vale a pena mencionar é que apesar de que foi observada a aparição da fase AlPO_4 nas amostras cristalizadas em 800° e 900°C , esse fator não impede que elas sejam um pouco mais condutoras do que a vitrocerâmica cristalizada em 646°C que não apresenta a fase AlPO_4 . Isso leva a pensar que possivelmente a porcentagem de essa fase nas vitrocerâmicas seja muito pequena, e que ela está localizada em pontos tríplices, ou seja, não envolve completamente o grão. Vale a pena mencionar que não foi possível observar essa fase nas micrografias.

Finalmente cabe ressaltar que no único trabalho encontrado na literatura onde foram obtidas e caracterizadas eletricamente vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ [5], foi reportada uma condutividade de $3,8 \times 10^{-4} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ em 300°C , e no presente trabalho foi obtida uma condutividade iônica levemente superior ($4,21 \times 10^{-4} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ em 300°C) na vitrocerâmica cristalizada em 900°C .

Resumo dos resultados obtidos no sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ($x=0,0, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$)

Foi possível obter vidros do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, para $x=0,0, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$ adequados para a sua cristalização porque as composições de partida contém uma boa porcentagem de óxidos formadores de vidro.

A análise térmica dos vidros permitiu determinar as suas temperaturas características e calcular os parâmetros de estabilidade térmica como o parâmetro de Hrubý, o parâmetro de Kauzmann e a diferença entre T_x e T_g . A partir da análise da variação dos parâmetros, foi observado que a inclusão de alumínio no vidro NGP, e o aumento gradual da sua porcentagem em vidros NAGP, aumentou a estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização e favoreceu a formabilidade dos vidros, pois aumentaram a diferença entre T_x e T_g , e o parâmetro de Hrubý. Também foi possível observar a tendência dos vidros NAGP à nucleação homogênea no volume, porque o parâmetro de Kauzmann foi menor que ($T_{rg} \leq 0.6$) em todas as amostras.

A partir de difração de raios X foi comprovada a natureza amorfa dos vidros precursores e observou-se em todas as vitrocerâmicas a fase NASICON. Na amostra de composição para $x=1,0$, foi encontrada a fase secundária AlPO_4 e foi observada um deslocamento dos picos de cristalização para a esquerda nos difratogramas das vitrocerâmicas, gerado pela substituição de germânio por alumínio, e indicando aumento do volume da célula unitária.

Resultados de medidas de densidade de vidros e vitrocerâmicas mostraram uma diminuição conforme aumenta a porcentagem de alumínio tanto nos vidros quanto nas vitrocerâmicas. Diminuição de densidade foi também observada em vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ conforme aumenta a temperatura dos tratamentos térmicos empregados para a cristalização dos vidros precursores.

Em relação às medidas de espectroscopia de impedância complexa, foi observado um aumento na condutividade iônica nos vidros e vitrocerâmicas,

conforme aumentou a porcentagem de alumínio e sódio. As vitrocerâmicas exibiram maiores condutividades do que os vidros precursores e a caracterização das vitrocerâmicas permitiu escolher a composição mais condutora ($\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$), para cristalizar amostras a partir de tratamentos térmicos simples de 800 e 900°C.

A caracterização estrutural por difração de raios X de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$, cristalizadas em Tx (646°C), 800 e 900°C, revelou a presença da fase NASICON em todas as amostras assim como um aumento na intensidade dos picos de difração, indicando um aumento na cristalinidade desta fase com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

A diminuição da densidade de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$ conforme aumenta a temperatura dos tratamentos térmicos de cristalização foi confirmada com as imagens obtidas a partir de MEV e finalmente foi observado que a vitrocerâmica cristalizada em 900°C, exibiu a maior condutividade iônica apesar de apresentar a maior porosidade. Nesse contexto, a influência da cristalinidade da fase NASICON revelada por difração de raios X foi mais relevante que a porosidade nos resultados de condutividade elétrica.

4.2 Sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$

4.2.1 Fusão dos vidros do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$

Foram fundidos 3 vidros precursores para obter as vitrocerâmicas do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ ($y = 0,4, 0,6$ e $0,8$). Na [Tabela 4.12](#), encontram-se as composições dos vidros.

Tabela 4.12 Composição dos vidros precursores de vitrocerâmicas do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0,4 \leq y \leq 0,8$).

y	Componentes (% molar)				% form.
	Na_2O	GeO_2	SiO_2	P_2O_5	
0,4	16,0	45,5	9,0	29,5	84,0
0,6	17,4	43,5	13,0	26,1	82,6
0,8	18,7	41,7	16,7	22,9	81,3

Foi possível obter vidro em todas as fusões, pois uma grande porcentagem dos reagentes em cada composição corresponde a óxidos formadores de vidro (óxidos de germânio, de fósforo e de silício). A [Figura 4.20](#), mostra fotografias de amostras de cada composição.

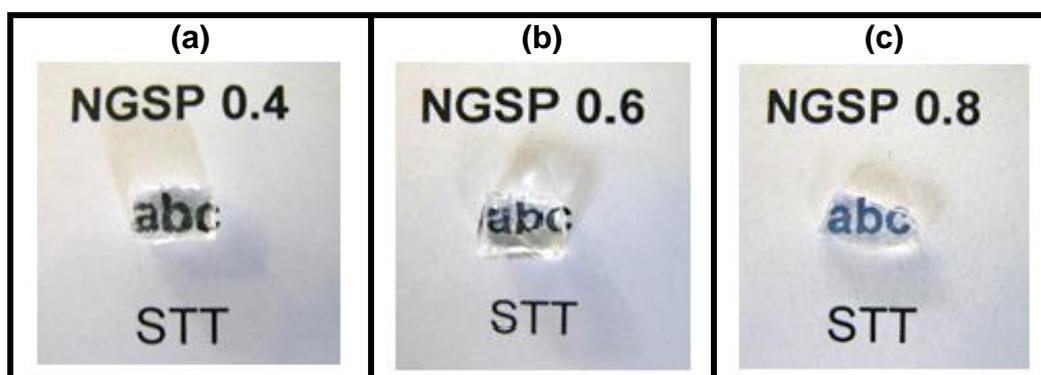
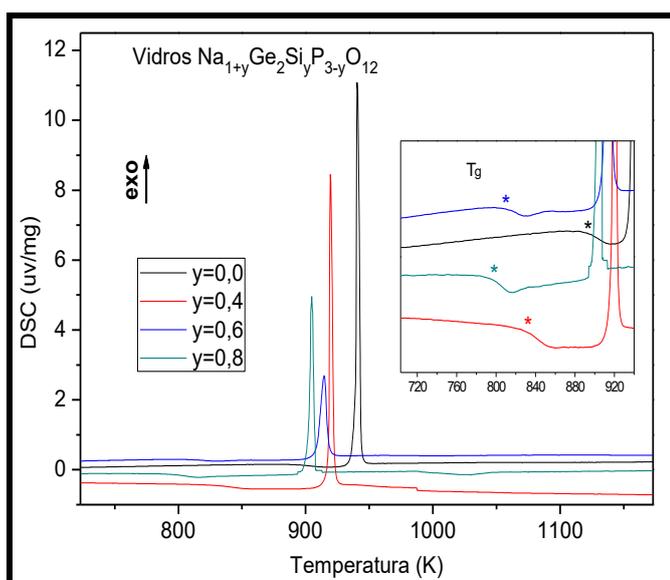


Figura 4.20 Fotografias de amostras de vidros do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ ($y = 0,4, 0,6$ e $0,8$).

4.2.2 Análise térmica dos vidros NGSP

Na [Figura 4.21](#), encontram-se as curvas de DSC dos vidros precursores das vitrocerâmicas do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq y \leq 0,8$). Foi usada uma taxa de aquecimento 10K/min em todas as análises.



[Figura 4.21](#) Termogramas dos vidros precursores de vitrocerâmicas do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. O inset mostra a temperatura de transição vítrea de cada vidro.

A partir dos termogramas pode-se observar uma diminuição das temperaturas de transição vítrea e de cristalização conforme aumenta a porcentagem de silício no sistema NGSP. As temperaturas características extraídas dos termogramas encontram-se na [Tabela 4.13](#).

[Tabela 4.13](#) Temperaturas de transição vítrea e de cristalização de vidros do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq y \leq 0,8$).

Vidro y	T _g (K)	T _x (K)	T _x - T _g (K)
0,0	884	939	55
0,4	821	918	97
0,6	803	908	105
0,8	793	901	108

A diminuição da temperatura de transição vítrea conforme aumenta a porcentagem de óxido de silício e de sódio nos vidros do sistema NGSP pode ser devida ao incremento de sódio, pois Na_2O é um óxido modificador que gera rupturas de ligações na rede vítrea. Por essa razão quanto maior é a porcentagem de óxido de sódio nos vidros, menor é a temperatura de transição vítrea. A diminuição da temperatura de cristalização também pode estar relacionada com o aumento no teor de sódio. Quanto maior é o número de rupturas de ligações geradas pela presença de óxido de sódio, menor é a energia térmica que deve dar-se ao sistema para que os átomos sejam rearranjados e assim o sistema cristalize na estrutura NASICON.

Finalmente o aumento entre a diferença entre $T_x - T_g$ ([Tabela 4.13](#)), indica, um aumento na estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização o que permite um maior controle da microestrutura das vitrocerâmicas. Além disso, indica que esta sendo favorecida a formação de vidro quando é adicionado silício no vidro NGP ($y=0$) e conforme aumenta a porcentagem deste reagente nos vidros NGSP.

4.2.3 Difração de raios X

4.2.3.1 Natureza amorfa dos vidros NGSP

A natureza amorfa dos vidros precursores do sistema NGSP, foi determinada por difração de raios X. Na [Figura 4.22](#), são apresentados os respectivos difratogramas onde não é observado nenhum pico associado a alguma fase cristalina, o que permite comprovar a natureza amorfa de todos os vidros. Um halo amorfo localizado entre $15 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, também presente nos difratogramas dos vidros precursores do sistema NAGP (seção 4.1.3.1), aparece em todos os difratogramas.

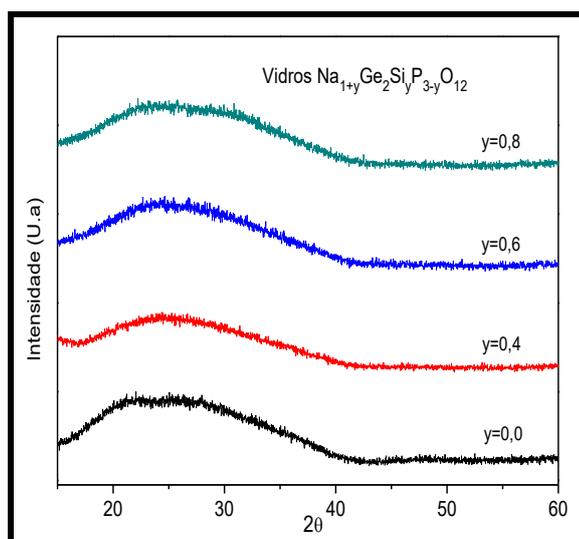


Figura 4.22 Difratogramas de raios X dos vidros precursores do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$.

4.2.3.2 Caracterização estrutural das vitrocerâmicas NGSP

As vitrocerâmicas do sistema NGSP ($\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$) foram obtidas a partir de tratamentos térmicos de 30 minutos realizados na temperatura de cristalização de cada vidro precursor e posteriormente foram caracterizadas por difração de raios X. Na [Figura 4.23](#), são apresentados os difratogramas correspondentes.

Observa-se que todas as vitrocerâmicas contém a fase NASICON $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS 33-1245) o que permite inferir que quando é feita a substituição de P^{5+} por Si^{4+} , os íons de silício entram na estrutura NASICON e formam uma solução sólida. No entanto, na amostra de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_2\text{P}_{2,2}\text{Si}_{0,8}\text{O}_{12}$ aparecem alguns picos que correspondem à fase SiO_2 (JCPDS 89-8940). Vale a pena mencionar que a sílica (SiO_2) é uma fase não desejada no presente trabalho de pesquisa pois é isolante da condutividade elétrica [46]. Os picos das fases Nasicon e sílica no difratograma da vitrocerâmica para $y=0,8$ se superpõem no ângulo ao redor de 21° .

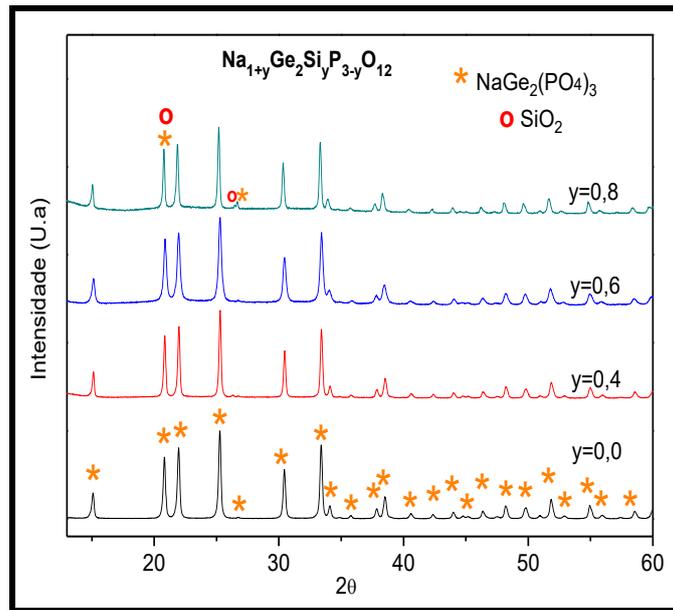


Figura 4.23 Difratoogramas de raios X de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$.

Uma ampliação dos difratogramas das vitrocerâmicas do sistema NGSP em uma faixa de ângulos entre 18° e 30° (Figura 4.24) revela um leve deslocamento para a esquerda dos picos de difração na amostra cuja composição contém maior teor de silício ($y=0,8$).

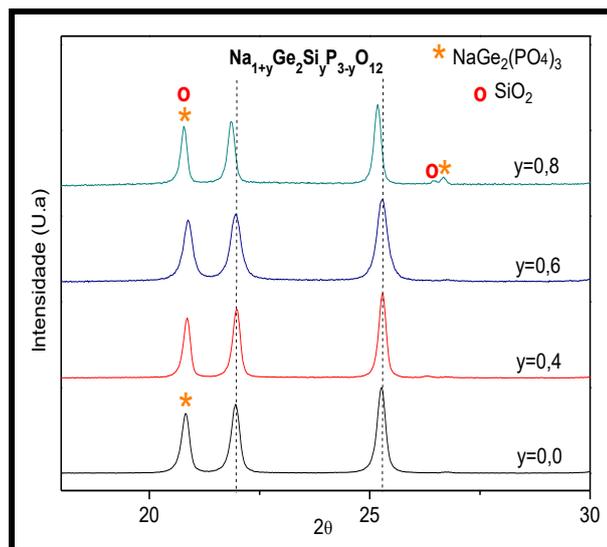


Figura 4.24 Ampliação da Figura 4.23, para evidenciar o deslocamento para a esquerda dos picos de difração na amostra de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_2\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$.

Esse comportamento sugere que como o silício tem um raio iônico maior do que o fósforo ($\text{Si}^{4+} = 0,26 \text{ \AA}$ e $\text{P}^{5+} = 0,17 \text{ \AA}$) é gerada uma leve expansão no volume da célula unitária com a substituição. Este fenômeno também foi observado nas vitrocerâmicas do sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, que foram obtidas e estudadas neste trabalho (seção 4.1.3.2).

4.2.4 Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância

4.2.4.1 Caracterização elétrica dos vidros

A caracterização elétrica dos vidros precursores do sistema NGSP, foi realizada usando espectroscopia de impedância complexa. Posteriormente a partir da equação de Arrhenius (Equação 2.3), foram construídos os gráficos de Arrhenius apresentados na Figura 4.25.

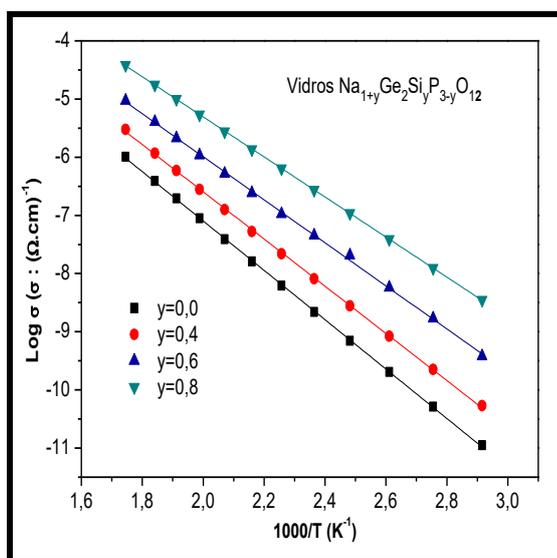


Figura 4.25 Condutividade elétrica em gráfico de Arrhenius dos vidros do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. O vidro para $y=0$ corresponde ao vidro NGP, já apresentado na seção (4.1.5.1).

A Figura 4.25, evidencia um aumento na condutividade iônica dos vidros. Poderia se pensar que esse aumento, se deve, ao aumento do número de portadores de carga (íons sódio) que é gerado com a substituição do fósforo pelo silício. Para comparar os valores exatos das condutividades (em 300°C) e

analisar as variações na energia de ativação e no logaritmo do fator pré-exponencial, foi feita a regressão linear das retas. Os dados obtidos encontram-se na [Tabela 4.14](#).

Tabela 4.14 Condutividades elétricas a 300°C, energias de ativação de condução e logaritmo do termo pré-exponencial dos vidros precursores $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$.

y	Ea (eV)	Log σ_0 ($\sigma_0: (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)	σ 300°C ($\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
0,0	0,841 ± 0,003	1,391 ± 0,035	9,917 x 10 ⁻⁷
0,4	0,804 ± 0,004	1,519 ± 0,046	2,819 x 10 ⁻⁶
0,6	0,733 ± 0,006	1,407 ± 0,067	9,127 x 10 ⁻⁶
0,8	0,683 ± 0,001	1,582 ± 0,011	3,810 x 10⁻⁵

* Os dados em vermelho correspondem aos valores da composição mais condutora.

A partir dos dados da [Tabela 4.14](#), pode-se observar uma diminuição importante na energia de ativação dos vidros conforme aumenta o teor de silício. Essa diminuição favorece o incremento da condutividade iônica, pois os portadores de carga precisam energias menores para pular a posições acessíveis na estrutura do material.

Em relação aos valores de logaritmo de σ_0 para vidros do sistema NGSP da [Tabela 4.14](#), são próximos aos reportados na literatura para vidros fosfatos [19,62,69]. Cabe ressaltar que esses valores também são próximos aos valores de log σ_0 dos vidros precursores do sistema NAGP ([Tabela 4.8](#)), e estão, portanto, conforme esperado.

4.2.4.2 Caracterização elétrica das vitrocerâmicas

A [Figura 4.26](#), apresenta os espectros de impedância das vitrocerâmicas do sistema NGSP para temperaturas de 110°C.

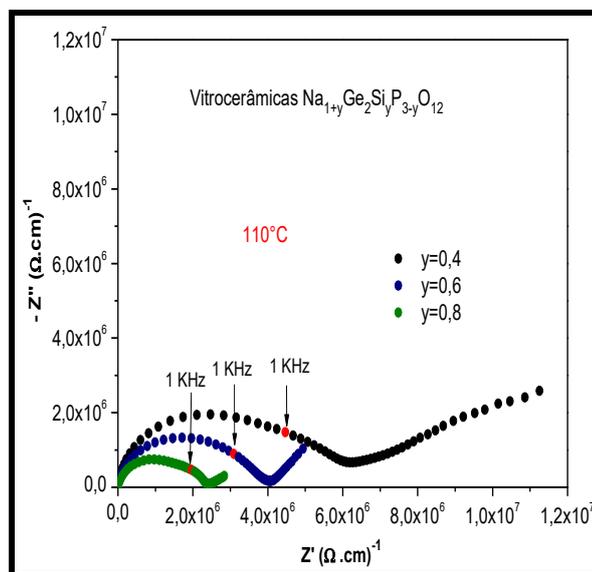


Figura 4.26 Diagramas de Nyquist obtidos na temperatura de 110°C de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$.

Pode-se observar que conforme aumenta o teor de silício, diminui a resistência total nas vitrocerâmicas o que confirma que foi efetiva a substituição de fósforo por silício no aumento da condutividade elétrica. Também é possível observar em baixas frequências uma reta associada ao bloqueio dos portadores de carga (íons Na^+) na interface eletrodo/amostra. Vale a pena mencionar que, apesar de os semicírculos estarem deformados, sugerindo a presença de dois tempos de relaxação, não foi possível separar a contribuição das condutividades do grão e do contorno de grão.

Com os valores das resistividades totais obtidas a partir dos diagramas de Nyquist, foram traçados os gráficos de Arrhenius conforme [Figura 4.27](#).

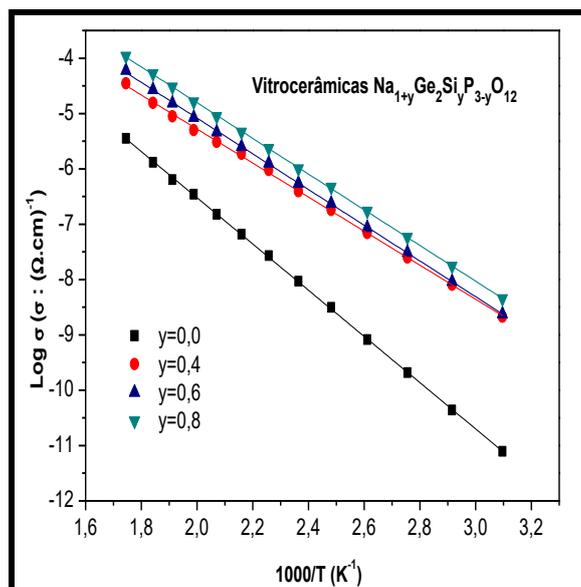


Figura 4.27 Condutividade elétrica em gráfico de Arrhenius das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$.

A regressão linear das retas de Arrhenius permitiu determinar os valores das condutividades em 300°C , as energias de ativação e os valores de logaritmo do termo pré-exponencial σ_0 , apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 Condutividades elétricas em 300°C , energias de ativação de condução e logaritmo do termo pré-exponencial de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$. O erro indicado é o fornecido pela regressão linear.

y	Ea (eV)	Log σ_0 ($\sigma_0: (\Omega.\text{cm})^{-1}$)	σ 300°C ($\Omega.\text{cm})^{-1}$
0,0	$0,822 \pm 0,024$	$1,738 \pm 0,287$	$3,226 \times 10^{-6}$
0,4	$0,610 \pm 0,005$	$0,870 \pm 0,054$	$3,246 \times 10^{-5}$
0,6	$0,640 \pm 0,003$	$1,371 \pm 0,030$	$5,601 \times 10^{-5}$
0,8	$0,639 \pm 0,002$	$1,646 \pm 0,027$	$1,063 \times 10^{-4}$

*Os dados em vermelho correspondem aos valores da composição mais condutora.

A partir da [Tabela 4.15](#), pode-se observar que a condutividade iônica nas vitrocerâmicas NGSP, aumentou duas ordens de grandeza com a inclusão de silício o que permite confirmar que a vitrocerâmica mais condutora foi a de composição para $y=0,8$. Vale a pena mencionar que na análise de raios X (seção 4.2.3.2), foi achada a fase SiO_2 nessa amostra. No entanto, a partir do resultado de condutividade encontrado pode-se sugerir que a porcentagem de SiO_2 pode ser pequena e que não influencia na condutividade elétrica. A condutividade iônica da vitrocerâmica para $y=0,8$ é maior do que a condutividade do seu vidro precursor ($3,81 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ em 300°C).

Observando os valores das energias de ativação das diferentes amostras do sistema NGSP ([Tabela 4.15](#)), e comparando as energias de ativação das amostras para $y=0,0$ e $y=0,4$; pode-se sugerir que o aumento da condutividade iônica é devido à diminuição da energia de ativação. No entanto, quando são comparadas as energias de ativação das amostras para $y=0,4$; $y=0,6$ a energia de ativação aumenta e quando comparadas as amostras $y=0,6$ e $y=0,8$; a energia de ativação é quase a mesma. Isso sugere que as condutividades elétricas das vitrocerâmicas com silício estão influenciadas pelos valores no logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \sigma_0$). Como σ_0 , está relacionado com a concentração de portadores de carga segundo a [Equação 2.4](#), o incremento da condutividade obedece a um aumento na concentração do número de portadores de carga, pois quanto maior é a porcentagem de silício no sistema NGSP, maior é o teor de sódio "extra" adicionado.

Para verificar a dependência da condutividade elétrica de vitrocerâmicas do sistema NGSP ($y= 0,4, 0,6$ e $0,8$), em relação ao $\log \sigma_0$, na [Figura 4.28](#), é apresentado um gráfico que mostra a variação da condutividade elétrica e do $\log \sigma_0$, em função da porcentagem de silício.

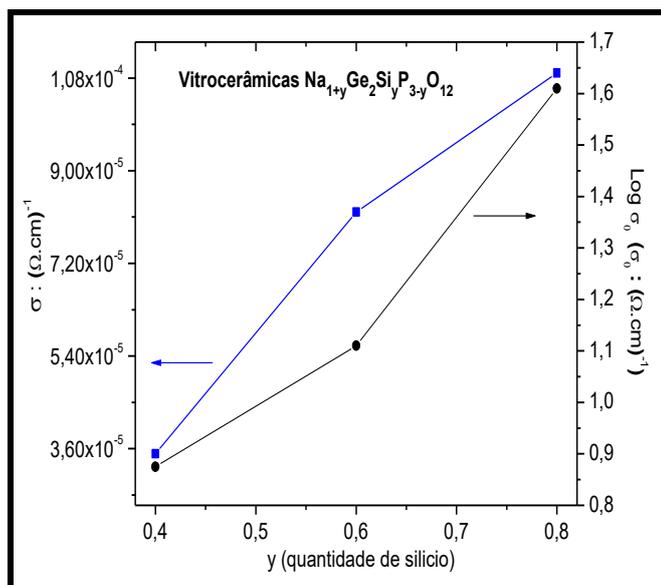


Figura 4.28 Variação da condutividade elétrica e do logaritmo do fator pré-exponencial em função da porcentagem de silício em vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$. As linhas que unem os pontos em cada curva são um guia para os olhos.

4.2.5 Vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{0,8}\text{Ge}_2\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$

No presente trabalho de pesquisa foi variada a composição das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ e foram caracterizadas eletricamente as amostras, encontrando-se que a vitrocerâmica que exibe maior condutividade foi a de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$. Com o objetivo de analisar a influência de diferentes tratamentos térmicos na condutividade elétrica e na evolução da microestrutura de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$, foram cristalizadas amostras em 800 e 900°C respectivamente. Também foi feito um acompanhamento das mudanças das fases cristalinas a partir de difração de raios X.

4.2.5.1 Difração de raios X de vitrocerâmicas $\text{Na}_{0,8}\text{Ge}_2\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$

Na [Figura 4.29](#), são apresentados os difratogramas das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$, cristalizadas a partir de tratamentos térmicos em Tx (628°C), 800 e 900°C.

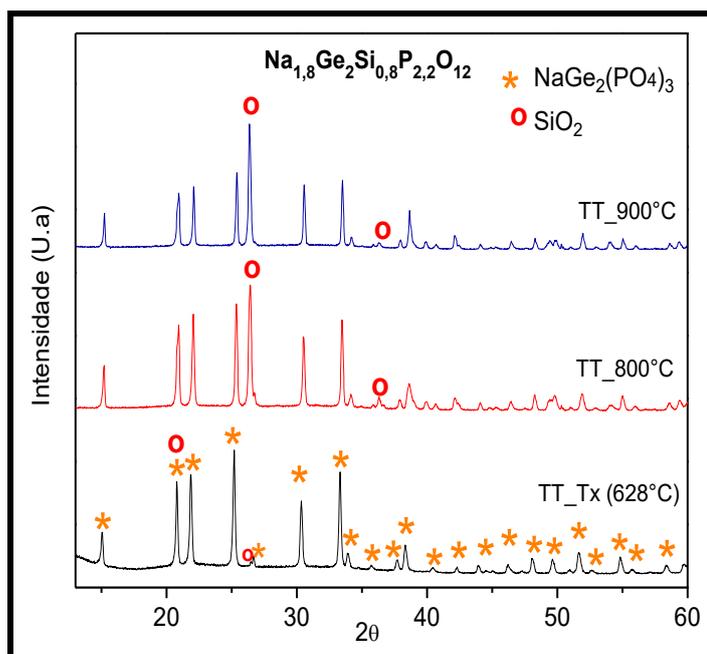
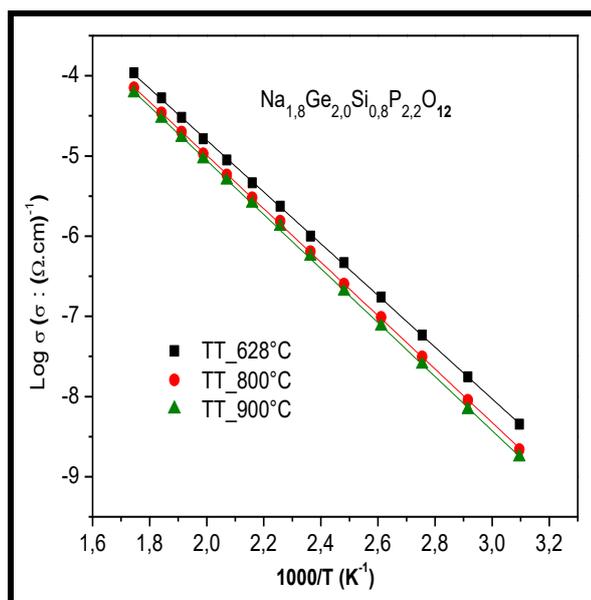


Figura 4.29 Difratogramas de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$ cristalizadas a partir de tratamentos térmicos em Tx (628), 800 e 900°C.

Nos difratogramas pode-se observar que todas as vitrocerâmicas contém a fase NASICON $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS 33-1245), no entanto, também é observada a presença da fase SiO_2 (JCPDS 89-8940) em todas as amostras. A partir dos difratogramas pode-se sugerir um aumento da fase SiO_2 conforme aumenta a temperatura de cristalização porque nas vitrocerâmicas cristalizadas em 800 e 900°C, é observado um pico associado à fase SiO_2 (localizado em aproximadamente 36°) que não foi observado na amostra cristalizada em Tx (628°C). Além disso, é bastante evidente o aumento da intensidade do pico localizado em torno de 27° também associado à fase SiO_2 , nas vitrocerâmicas cristalizadas em 800 e 900°C.

4.2.5.2 Caracterização elétrica de vitrocerâmicas $\text{Na}_{0,8}\text{Ge}_2\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$

Na [Figura 4.30](#), são apresentados os gráficos de Arrhenius das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$, obtidas a partir de tratamentos térmicos em 628, 800 e 900°C.



[Figura 4.30](#) Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$ obtidas a partir de tratamentos térmicos em Tx (628), 800 e 900°C.

A partir da regressão linear das retas de Arrhenius, foram encontrados os valores das condutividades elétricas das vitrocerâmicas em 300°C, as energias de ativação e os logaritmos do fator pré-exponencial σ_0 das vitrocerâmicas conforme [Tabela 4.16](#). A partir dos dados da [Tabela 4.16](#), pode-se observar que a vitrocerâmica mais condutora é a amostra obtida a partir de tratamento térmico em 628°C, o que confirma que não foram efetivos os tratamentos térmicos de 800° e 900°C no aumento da condutividade elétrica. Essa diminuição da condutividade pode ser devida ao aumento da fase SiO_2 nas amostras cristalizadas em 800 e 900°C (de acordo com a análise de difração de raios X, seção 4.2.5.1), porque é uma fase isolante da condutividade elétrica.

Tabela 4.16 Condutividades elétricas a 300°C, energias de ativação de condução, e logaritmo do termo pré-exponencial de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$ obtidas a partir de tratamentos térmicos em 628, 800 e 900°C.

T.T(°C)	Ea (eV)	Log σ_0 ($\sigma_0: (\Omega.\text{cm})^{-1}$)	σ 300°C ($\Omega.\text{cm})^{-1}$
628	0,639 ± 0,002	1,646 ± 0,027	1,063 x 10 ⁻⁴
800	0,660 ± 0,002	1,672 ± 0,026	7,340 x 10 ⁻⁵
900	0,667 ± 0,003	1,676 ± 0,034	6,442 x 10 ⁻⁵

*Os dados em vermelho correspondem aos parâmetros da composição mais condutora.

Analisando os valores das energias de ativação das vitrocerâmicas cristalizadas a partir dos diferentes tratamentos, se pode evidenciar um leve incremento conforme aumenta a temperatura de cristalização. Esse aumento é um impedimento para obter maiores condutividades em amostras cristalizadas em 800 e 900°C, porque os íons precisam energias maiores para se movimentar a traves da estrutura NASICON.

Finalmente em relação aos valores de log σ_0 , são praticamente os mesmos em todas as vitrocerâmicas. Como não varia a composição entre as amostras, não muda a concentração de portadores de carga, fato que poderia gerar algumas variações no valor de log σ_0 .

4.2.5.3 Caracterização microestrutural de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{0,8}\text{Ge}_2\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$

A [Figura 4.31](#), apresenta micrografias de superfícies fraturadas de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$, cristalizadas a partir de tratamentos térmicos em 628 e 900°C.

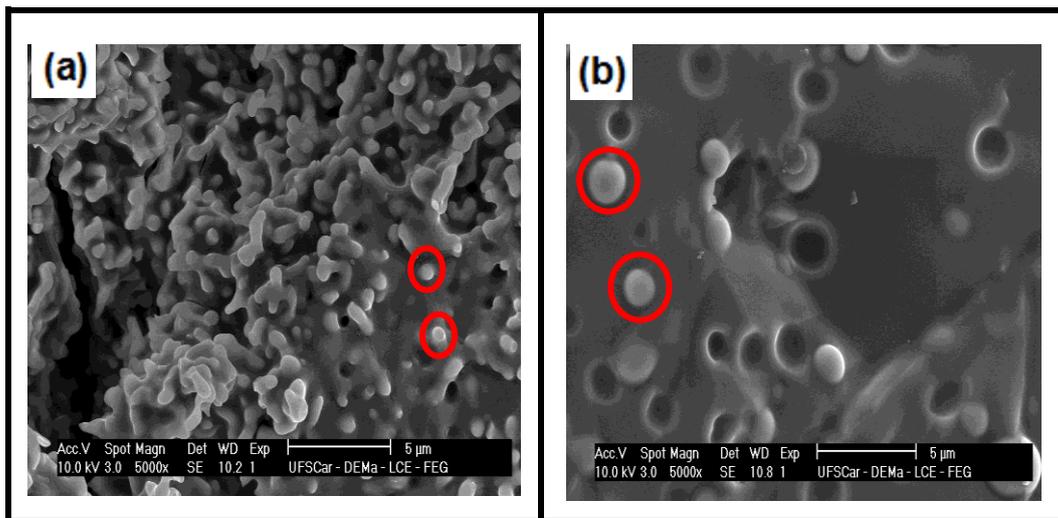


Figura 4.31 Micrografias de vitrocerâmicas $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$ obtidas a partir de tratamentos térmicos em: (a) 628°C, (b) 900°C.

Nas micrografias não é possível observar uma microestrutura muito bem definida, no entanto, podem-se identificar umas pequenas bolinhas que vão aumentando de tamanho conforme aumenta a temperatura de cristalização (círculos vermelhos). Com o objetivo de identificar os elementos contidos nessas bolinhas e na matriz das amostras, foi usada a técnica de Espectrometria de energia dispersiva (EDS). A análise foi feita na amostra cristalizada em 900°C.

Comparando os espectros da bolinha e da matriz ([Figura 4.32](#)), pode-se observar que o espectro da bolinha tem um pico de silício com maior intensidade do que os picos associados ao fósforo e ao sódio, enquanto no espectro da matriz o pico do silício é menor do que os picos associados ao sódio e ao fósforo. Esse comportamento apresentado nos espectros permite concluir que as bolinhas têm uma composição rica em silício.

Como as bolinhas observadas na amostra cristalizada em 900°C são de maior tamanho que as bolinhas da amostra cristalizada em 628°C, o comportamento observado a partir de MEV e de EDS poderia concordar com o resultado que foi encontrado a partir de difração de raios X (seção 4.2.5.1), onde foi concluído que entre maior é a temperatura de cristalização das

vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$, maior é a porcentagem de SiO_2 encontrada em elas.

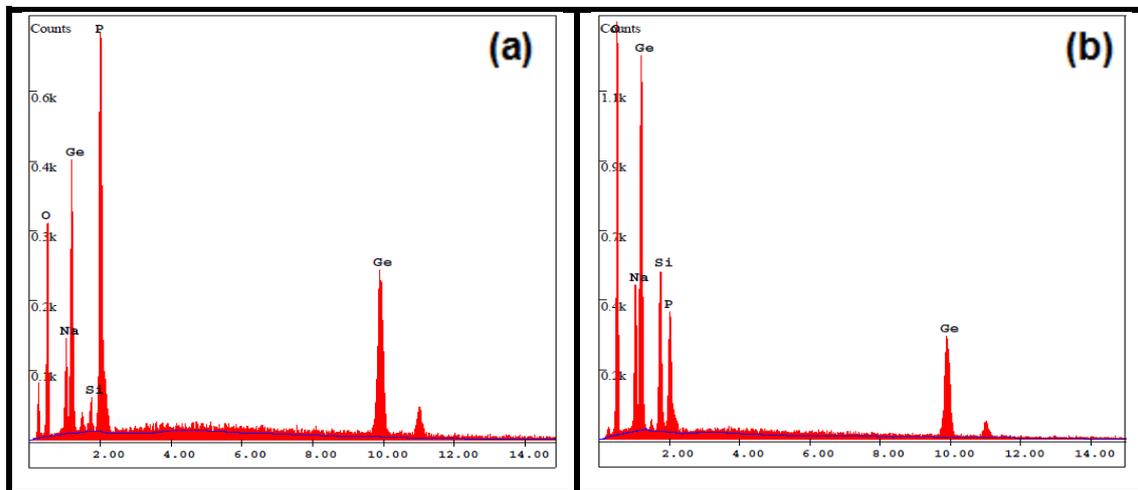


Figura 4.32 (a) Espectro da matriz da vitrocerâmica de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$ cristalizada em 900°C (b) Espectro de uma bolinha da amostra cristalizada em 900°C .

Finalmente a **Figura 4.31** (b), mostra que a presença de um excesso de sílica pode ter formado uma fase vítrea unindo os grãos, o que justificaria a diminuição de condutividade elétrica observada.

Resumo dos resultados obtidos no sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, ($0,4 \leq y \leq 0,8$)

A caracterização térmica dos vidros do sistema NGSP, mostrou uma diminuição das temperaturas de transição vítrea e de cristalização conforme aumenta a porcentagem de silício e sódio nos vidros. Esse comportamento foi associado à ruptura de ligações promovidas pelo óxido de sódio que é um modificador de redes vítreas. A partir das temperaturas características dos vidros foi observado um aumento na diferença entre $T_x - T_g$. Esse fato permitiu sugerir que a estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização aumentou assim como também foi favorecida a tendência na formação de vidro conforme aumentou a porcentagem de silício nos vidros NGSP.

A natureza amorfa dos vidros precursores do sistema NGSP foi comprovada a partir de difração de raios X, e foi observada a presença da fase NASICON em todas as vitrocerâmicas. No entanto, também foi encontrada a presença da fase secundária SiO_2 na amostra de composição para $y=0,8$.

Um incremento da condutividade iônica com o aumento da porcentagem de silício foi observado em vidros e vitrocerâmicas do sistema NGSP a partir de espectroscopia de impedância. As vitrocerâmicas exibiram maiores condutividades do que os vidros precursores e a caracterização elétrica das vitrocerâmicas permitiu conhecer a composição mais condutora ($\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_2\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$). Na tentativa de se obter materiais ainda mais condutores, amostras dessa composição foram posteriormente submetidas a tratamentos térmicos simples a 800 e 900°C.

A caracterização estrutural por difração de raios X de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_2\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$, cristalizadas em T_x (628°C), 800 e 900°C, permitiu observar a presença das fases NASICON e SiO_2 , em todas as amostras. Também foi evidenciado um aumento da fase secundária SiO_2 com o aumento de temperatura dos tratamentos térmicos realizados.

A condutividade elétrica das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_2\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$, diminuiu conforme aumentou a temperatura dos tratamentos térmicos simples, fato que permitiu concluir que não foi efetivo o incremento da temperatura de cristalização, no aumento da condutividade. Vale a pena mencionar que esse comportamento observado na condutividade elétrica é atribuído a um aumento da porcentagem de SiO_2 detectado por difração de raios X, pois essa fase é isolante da condutividade elétrica.

A caracterização microestrutural por MEV de amostras de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_2\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$, revelou imagens onde aparecem bolinhas ricas em sílica nas vitrocerâmicas tratadas a 800 e 900°C. Como o tamanho das bolinhas aumentou proporcionalmente com o aumento das temperaturas de cristalização utilizadas (628, 800 e 900°), foi sugerido que esse resultado indica um aumento na quantidade de fase SiO_2 e também concorda com o observado na análise de difração de raios X.

4.3 Análise conjunta dos sistemas NAGP e NGSP

A partir dos dados apresentados quanto à caracterização elétrica das vitrocerâmicas NASICON $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (NAGP) e $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (NGSP) nas seções 4.1.5 e 4.2.4, foram construídos os gráficos de Arrhenius da [Figura 4.33](#) a fim de visualizar conjuntamente os valores de condutividade das duas famílias NASICON mencionadas. As amostras escolhidas para a análise foram aquelas de composição $x, y = 0,4; 0,6$ e $0,8$.

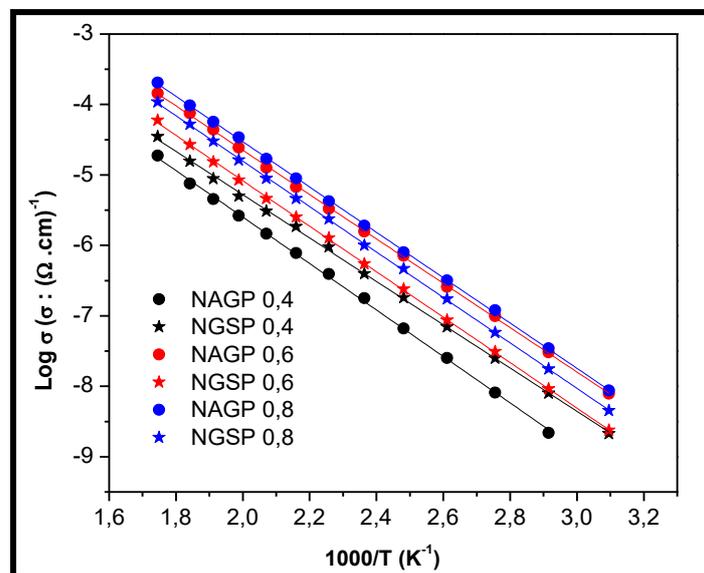


Figura 4.33 Logaritmo da condutividade total em função do inverso da temperatura das vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$; ($x, y=0,4; 0,6$ e $0,8$)

Na [Tabela 4.17](#) são reunidos os valores de energia de ativação de condução, logaritmo do fator pré-exponencial e condutividade a 300°C obtidos da regressão linear dos gráficos de Arrhenius apresentados na [Figura 4.33](#).

A partir da [Tabela 4.17](#), é possível conferir que a vitrocerâmica com silício de composição $y=0,4$, apresenta maior condutividade do que a amostra NAGP com $x=0,4$. Este comportamento na condutividade pode ser atribuído à menor energia de ativação da amostra com silício.

Tabela 4.17 Valores de energia de ativação, E_a , logaritmo do fator pré-exponencial, $\log \sigma_0$, e condutividade a 300°C, das vitrocerâmicas NAGP e NGSP. O erro indicado é o erro matemático calculado a partir da regressão linear.

Comp.	E_a (eV)	$\log \sigma_0$ ($\sigma_0: (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)	σ 300°C ($(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)
NAGP 0,4	0,650 ± 0,020	0,948 ± 0,201	1,727 x 10 ⁻⁵
NGSP 0,4	0,610 ± 0,005	0,870 ± 0,054	3,246 x 10⁻⁵
NAGP 0,6	0,636 ± 0,005	1,765 ± 0,053	1,497 x 10 ⁻⁴
NGSP 0,6	0,640 ± 0,003	1,371 ± 0,030	5,601 x 10⁻⁵
NAGP 0,8	0,650 ± 0,004	2,031 ± 0,039	1,992 x 10 ⁻⁴
NGSP 0,8	0,639 ± 0,002	1,646 ± 0,027	1,063 x 10⁻⁴

* Dados em vermelho correspondem às vitrocerâmicas do sistema NGSP

Um comportamento diferente é observado nas condutividades das vitrocerâmicas NGSP com $y=0,6$ e NAGP com $x=0,6$. Nesse caso a amostra mais condutora é a amostra com alumínio devido à sua menor energia de ativação para a condução. Finalmente quando comparadas as amostras NGSP ($y=0,8$) e NAGP ($x=0,8$), a amostra com silício exibe menor condutividade apesar de ter uma energia de ativação menor. Esse fato pode ser atribuído à presença da fase SiO_2 , que foi observada na análise de difração de raios X (seção 4.2.3.2) e que como dito anteriormente, é uma fase isolante. A presença de SiO_2 nesta vitrocerâmica permite concluir que nem todo silício foi incorporado na estrutura Nasicon, e portanto, essa amostra possui menos portadores de carga Na^+ , que seu homólogo com alumínio.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e da análise realizada neste estudo pode-se concluir que:

Sistema $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$:

- A inclusão de alumínio e o seu aumento gradual no sistema NAGP, favoreceu a formação de vidro, segundo o aumento observado no parâmetro de Hruby (K_g) e os resultados obtidos experimentalmente em cada fusão.
- Os valores de $T_{rg} < 0,6$ nos vidros do sistema NAGP permitem concluir que os vidros têm tendência à nucleação homogênea no volume, fato importante para a obtenção de vitrocerâmicas, pois facilita o controle de sua microestrutura.
- Os tratamentos térmicos simples realizados na temperatura de cristalização de cada vidro precursor foram eficientes para cristalizar os vidros precursores porque após os tratamentos foi observado a partir de difração de raios X a fase cristalina NASICON em todas as amostras.
- A análise de difração de raios X na vitrocerâmica de composição para $x=1,0$, revelou a presença da fase AlPO_4 , fato que indica o limite da solução sólida.
- O incremento da porcentagem de alumínio nas vitrocerâmicas NAGP promoveu um aumento na condutividade iônica devido ao aumento no número de portadores de carga. A vitrocerâmica que apresentou a maior condutividade foi a de composição para $x=0,8$ ($2,08 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ em 300°C).
- Os tratamentos térmicos simples de 800 e 900°C na vitrocerâmica de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$, foram efetivos no aumento da condutividade iônica pois foram obtidas condutividades de $3,19$ e $4,21 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ em 300°C , valores maiores do que a condutividade obtida na amostra cristalizada na temperatura de cristalização do

vidro precursor ($2,08 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ em 300°C). Isto foi devido a uma diminuição na energia de ativação das diferentes amostras conforme foi aumentando a temperatura dos tratamentos térmicos.

- A partir da análise microestrutural realizada nas amostras de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{1,2}(\text{PO}_4)_3$, cristalizadas a partir de tratamentos térmicos simples de 646, 800 e 900°C , foi possível observar um aumento da porosidade conforme aumenta a temperatura de cristalização. Esse comportamento foi observado também nos resultados obtidos nas medidas de densidade. No entanto cabe ressaltar que a presença de poros não afetou a condutividade iônica, ao contrário do indicado, muitas vezes, na literatura, pois a amostra mais condutora apresentou a maior porosidade.

Sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$:

- A inclusão de silício e o seu aumento gradual no sistema NGSP, favoreceu a formação de vidro e melhorou a estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização, pois aumentou a diferença entre as temperaturas de cristalização e a temperatura de transição vítrea ($T_x - T_g$) nos vidros conforme foi incrementada a porcentagem de silício.
- Os tratamentos térmicos simples realizados na temperatura de cristalização dos vidros precursores foram eficientes para sua cristalização já que a difração de raios X revelou a fase cristalina NASICON em todas as amostras.
- A análise estrutural dessas vitrocerâmicas permitiu detectar a presença da fase SiO_2 na vitrocerâmica de composição para $y=0,8$.
- A caracterização estrutural com difração de raios X de vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$ cristalizadas em 628, 800 e 900°C , mostrou um aumento na quantidade de fase SiO_2 conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico.
- O incremento da porcentagem de silício nas vitrocerâmicas NGSP promoveu um aumento na condutividade iônica devido ao aumento no

número de portadores de carga. A vitrocerâmica que apresentou a maior condutividade foi a de composição para $y=0,8$ ($1,06 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ em 300°C).

- Tratamentos térmicos simples de 800 e 900°C na vitrocerâmica de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$, não foram efetivos para o aumento da condutividade iônica. Este fato é atribuído ao aumento da fase SiO_2 , conforme aumenta a temperatura de tratamento. Cabe ressaltar que essa fase é isolante da condutividade elétrica, e sua presença indica que nem todo silício foi incorporado na estrutura Nasicon.
- Análise de espectrometria de energia dispersiva (EDS) nas vitrocerâmicas de composição $\text{Na}_{1,8}\text{Ge}_{2,0}\text{Si}_{0,8}\text{P}_{2,2}\text{O}_{12}$ cristalizadas em 628 e 900°C permitiu confirmar a presença de bolinhas ricas em sílica que aumentam de tamanho conforme aumenta a temperatura do tratamento térmico, corroborando os resultados de raios X.

Análise conjunta dos sistemas NAGP e NSGP:

- Os resultados da caracterização elétrica das vitrocerâmicas NAGP e NSGP mostram que, para um pequeno valor de x e y ($x, y = 0,4$), a substituição de fósforo por silício causa uma maior diminuição na energia de ativação, e, portanto, um maior aumento na condutividade iônica, do que a substituição de germânio por alumínio. Para maiores valores de x, y , ($x, y = 0,6$ ou $0,8$) as energias de ativação se mostraram semelhantes e pequenas variações na condutividade iônica são atribuídas ao fator pré-exponencial, σ_0 . As vitrocerâmicas mais condutoras nessas composições foram as do sistema NAGP.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Levando em conta os resultados obtidos neste trabalho sugerem-se como possíveis trabalhos futuros:

- Obter vitrocerâmicas do sistema $\text{Na}_{1+y}\text{Ge}_2\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ para composições com porcentagens de silício maiores que $y=0,8$, com o objetivo de continuar observando as tendências da condutividade elétrica, das energias de ativação e dos valores de $\log \sigma_0$, nas amostras conforme aumenta a porcentagem de silício.
- Cristalizar amostras do sistema NGSP a partir de tratamentos térmicos simples mais longos e tratamentos térmicos duplos empregando diferentes tempos de nucleação e cristalização para analisar a influência deste tipo de tratamentos na microestrutura e na condutividade das amostras, visando à obtenção de vitrocerâmicas mais condutoras.
- Utilizar diferentes formalismos da impedância como o módulo elétrico para separar as contribuições do grão e do contorno de grão, na condutividade elétrica de vitrocerâmicas dos sistemas NAGP e NGSP. Além disso, realizar medidas a temperaturas abaixo da temperatura ambiente, também para tentar separar as contribuições do grão e contorno de grão.
- Realizar análise química para conferir as composições das vitrocerâmicas e verificar possíveis perdas de elementos.
- Fazer uma análise detalhada dos difratogramas das vitrocerâmicas dos sistemas NAGP e NGSP a partir de refinamento Rietveld, para determinar os valores dos parâmetros de rede da estrutura NASICON e assim monitorar a evolução da célula unitária conforme varia a composição nas amostras.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] Wenzel S., Metelmann H., RaiB C., Dürr A., Janek J., Adelhelm P., "Thermodynamics and cell chemistry of room temperature sodium/ sulfur cells with liquid and liquid/ solid electrolyte," *Journal of Power Sources*, vol. 243, pp. 758-765, 2013.
- [2] Slater M., Kim D.; Eungje L., Johnson C, "Sodium-Ion Batteries", *Advanced Functional Materials*, vol. 3, pp. 947-958, 2013.
- [3] Hueso K., Armand M., Rojo T., "High temperature sodium batteries: status, challenges, and future trends, " *Energy & Environmental Science*, vol. 6, pp. 734-749, 2013.
- [4] West A., *Solid state and Chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, 2014.
- [5] Zhang Q., Wen Z., Liu Y, Song S., Wu X., "Na⁺ ion conductors of glass-ceramics in the system Na_{1+x}Al_xGe_{2-x}P₃O₁₂ (0.3 ≤x≤1.0)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 419, pp. 494-499, 2009.
- [6] Wang G., Bradhurst D., Dou S., Liu H., "LiTi₂(PO₄)₃ with NASICON-type structure as lithium-storage materials," *Journal of Power Sources*, vol. 124, pp. 231-236, 2003.
- [7] Ignaszak A., Paiserb P., Gajersky R., Komornicki S., "Synthesis and properties of Nasicon-type materials," *Thermochimica Acta*, vol. 426, pp. 7-14, 2005.
- [8] Losilla E., Aranda M., Bruque S., "Understanding Na mobility in NASICON materials: a Rietveld, Na and P MAS NMR, and Impedance Study," *Chem. Mater.*, vol. 10, pp. 665-673, 1998.

-
- [9] Goodenough J., Hong H., Kafalas A., "Fast Na⁺- Ion transport in skeleton structure," *Mat. Res. Bull.*, vol. 11, pp. 203-220, 1976.
- [10] Brunet F., Bagdassarov N., Miletich R., "Na₃Al₂(PO₄)₃, "A fast sodium conductor at high pressure: in-situ impedance spectroscopy characterization and phase diagram up to 8 GPa." *Solid State Ionics.*, vol. 159, pp. 35-47, 2003.
- [11] Berry F., Costantini N., Smart L., "Synthesis and characterization of Cr³⁺-containing NASICON- related phases," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 2889-2896, 2006.
- [12] Mouahid F., Bettach M., Zahir M., Maldonado-Manso P., Bruque S.; Losilla E., Aranda M., "Crystal chemistry and ion conductivity of the Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃ (0≤x≤0.9) NASICON series," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, pp.2748-2753, 2000.
- [13] Cherkaoui F., Viala J., Delmas C., Hagenmuller P., "Crystal chemistry and ionic conductivity of a new Nasicon-related solid solution Na_{1+x}Zr_{2-x/2}Mg_{x/2}(PO₄)₃," *Solid State Ionics*, vol. 21, pp. 333-337, 1986.
- [14] Wang W., Li D., Zhao J., "Solid phase and characterization of Na₃Zr_{2-y}Nb_{0.8y}Si₂PO₁₂ system," *Solid State Ionics*, vol. 51, pp.97-100, 1992.
- [15] Lin Z., Yu H., Tian S., Li S., "Phase relationship, electrical conductivity and crystal chemistry of Na_{3+x}Zr_{2-x}Yb_xSi₂PO₁₂ system," *Solid State Ionics*, vol. 40/41, pp. 59-62, 1990.
- [16] Moreno-Real., Maldonado-Manso P., Leon-Reina L., Losilla E., Mouahid F., Zahir M., Sanz J., "Glasses and crystalline A₃Al₂(PO₄)₃ (A=Na,Li): an impedance and P, Al, Na and Li MAS-NMR study," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, pp. 3681-3687, 2002.

-
- [17] Mariappan C.; Govindaraj G., Rathan S., Prakash G., "Vitrification of $K_3M_2P_3O_{12}$ (M=B, Al, Bi) NASICON-type materials and electrical relaxation studies," *Materials Science and Engineering B*, vol 123, pp. 63-68, 2005.
- [18] Cruz Rodriguez A.M., "Obtenção, microestrutura e condutividade elétrica de vitrocerâmicas de composição $Li_{1,5}[Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)]_3$," Universidade Federal de São Carlos, 2006.
- [19] Narváez-Semanate, J.L., "Obtenção e condutividade elétrica de vitrocerâmicas $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ com diferentes microestruturas," Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- [20] Hagman L., Kierkegaard P., "The Crystal Structure of $NaMe_2(PO_4)_3$ Me=Ge, Ti, Zr," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 22, pp. 1822-1832, 1968.
- [21] Aono H., Sugimoto E., "Ionic Conductivity and sinterability of NASICON-Type ceramics: The systems $NaM_2(PO_4)_3 + yNa_2O$ (M = Ge, Ti, Hf, and Zr)," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, pp. 2786-2788, 1996.
- [22] Maldonado-Manso P., Aranda M., Bruque S., Sanz J., Losilla E., "Nominal vs actual stoichiometries in Al-doped NASICONs: A study of the $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}(PO_4)_3$ (M=Ge, Sn, Ti, Hf, Zr) family," *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 1613-1625, 2005.
- [23] Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R., *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, 1976.
- [24] Fu J., "Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $Li_2O-Al_2O_3-TiO_2-P_2O_5$," *Solid State Ionics*, vol. 96, pp. 195-200, 1997.
- [25] Fu J., "Fast Li^+ Ion conduction in $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ glass-ceramics," *Journal of the American Society*, vol. 80, pp. 1901-1903, 1997.
- [26] Bagotsky V., *Fundamentals of electrochemistry*, John Wiley & Sons, 2006.

-
- [27] Dorf R., Svoboda J., *Introduction to Electric Circuits*, John Wiley & Sons, 2010.
- [28] Souquet J.L., "Ionic transport in glassy electrolytes," In: Bruce P., *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, pp. 74-93, 1995.
- [29] Nascimento F.L., Rodrigues A.C.M., Souquet J.L., "Microscopic and thermodynamic interpretations of experimental data on ionic conductivity in lithium silicate glasses," *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology part B*, vol. 51, pp. 69-77, 2010.
- [30] Fergus J., "Ion transport in sodium ion conducting solid electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 227, pp. 102-112, 2012.
- [31] Zhou M., Ahmad A., Processing and characterization of nasicon solid electrolytes for CO₂ sensing applications, *Sensors and Actuators B*, vol. 122, pp. 419-426, 2007.
- [32] Yamazoe N., "Toward Innovations of gas sensor technology," *Sensors and Actuators B*, vol. 108, pp. 2-14, 2005.
- [33] Pérez-Estébanez M., Isasi-Marín J., Többens D.M., Rivera-Calzada A., León C., "A systematic study of Nasicon-type Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO₄)₃ (M: Cr, Al, Fe) by neutron diffraction and impedance spectroscopy," *Solid State Ionics*, vol. 266, pp. 1-8, 2014.
- [34] Pérez M., "Preparación y estudio de conductores de litio con estructura tipo NASICON," Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2012.
- [35] Kumar P., Yashonath S., "Ionic conduction in the solid state," *J. Chem. Sci.*, vol. 118, pp. 135-154, 2006.

-
- [36] Anantharamulu N., Rao K.K., Rambabu G. Kumar V.B., Velchruvi R., Vithal M., "A wide-ranging review on Nasicon type materials," *J Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 2821-2837, 2011.
- [37] Noguchi Y., Kobayashib E., Plashnitsa L., Okada S., Yamaki J., "Fabrication and performance of all solid state symmetric sodium battery based on NASICON- related compounds," *Electrochimica Acta*, vol. 101, pp. 59-65, 2013.
- [38] Bernardes A., Espinosa D., Tenório J., "Recycling of batteries: a review of current processes and Technologies," *Journal of Power Sources*, vol. 130, pp. 291-298, 2004.
- [39] Guin M., Tietz F., "Survey of the transport properties of sodium superionic conductor materials for use in sodium batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 273, pp. 1056-1064, 2015.
- [40] Brian E., Stoldt C., M'Peko J.C., "Lithium-Ion Trapping from Local Structural Distortions in Sodium Super Ionic Conductor (NASICON) Electrolytes," *Chem. Mater.*, vol. 26, pp. 4741-4749, 2014.
- [41] Höland W., Beall G., *Glass-Ceramic Technology*, Wiley, 2012.
- [42] Zanotto E., "A bright future for glass-ceramics," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 89, pp. 19-27, 2010.
- [43] Xu X., Wen Z., Wu J., Yang X., "Preparation and electrical properties of NASICON-type structured $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics by the citric acid-assisted sol-gel method," *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 29-34, 2007.
- [44] Chowdari B., Rao S., Lee G., "XPS and ionic conductivity studies on $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{TiO}_2 \text{ or } \text{GeO}_2)-\text{P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 136-137, pp.1067-1075, 2000.

-
- [45] Pernice P., Aronne A., Marotta A., "Electrical conductivity change with crystallization in lithium metasilicate glass," *Solid State Ionics*, vol. 37, pp. 79-81, 1989.
- [46] Fernández J.M., *El vidrio*. Consejo superior de investigaciones científicas, Sociedad Española de cerámica y vidrio, 2003.
- [47] Werner V., *Glass Chemistry*, Springer-Verlag, 1994.
- [48] Hoppe U., Wyckoff N.P., Brow R.K., Zimmermann M., Hannon A.C., "Structure of $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses by X-ray and neutron diffraction," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 390, pp. 59-69, 2014.
- [49] Henderson G.S., Fleet, "The structure of glasses along the $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ join," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 134, pp. 259-269, 1991.
- [50] Sahar M.R., Wahab A., Hussein M.A., Hussin R., "Structural characteristic of $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ glass systems," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, pp.1134-1140, 2007.
- [51] Kauzmann W., "The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures," *Chem. Revs.*, vol. 43, pp. 219-256, 1948.
- [52] Hrubý A., "Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA," *Czech. J. Phys.*, vol. B22, pp. 1187-1193, 1972.
- [53] Zanutto E., "Isothermal and adiabatic nucleation in glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 89, pp. 361-370,1987.
- [54] Avramov I., Zanutto E., Prado M., "Glass-forming ability versus stability of silicate glasses II. Theoretical demonstration," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 320, pp. 9-20, 2003.

-
- [55] Nascimento M., Souza L., Ferreira E., Zanotto E., "Can glass stability parameters infer glass forming ability?," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, pp. 3296-3308, 2005.
- [56] Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 2005.
- [57] Semanate J.L.N., "Caracterização Elétrica e Microestrutural de Vitrocerâmicas condutoras por íon lítio com estrutura NASICON," Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- [58] Barsoukov E., Macdonald J., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, 2005.
- [59] Irvine J., Sinclair D., West A., "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy," *Adv. Mater.*, vol. 2, pp. 132-139, 1990.
- [60] Christensen, R.; Byer J., Olson G.; Martin, S., "The glass transition temperature of mixed glass former $0.35\text{Na}_2\text{O} + 0.65[x\text{B}_2\text{O}_3 + (1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ glasses," *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, pp. 16577-16586, 2013.
- [61] Cruz A.M., Bellini E., Rodrigues A.C.M., "Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO_4 glass-ceramic," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, pp. 2295–2301, 2009.
- [62] Narváez-Semanate, Rodrigues A.C.M., "Microstructure and ionic conductivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON glass-ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 181, pp.1197-1204, 2010.
- [63] Fu J., "Fast 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*, vol. 104, pp. 191-194, 1997.
- [64] Arbi K.; Bucheli, W.; Jiménez, R.; Sanz, J.; "High lithium ion conducting solid electrolytes based on NASICON $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ materials (M = Ti, Ge and $0 \leq x \leq 0.5$)," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, pp.1477-1484, 2015.

-
- [65] Nieto Muñoz A.M., Dissertação de Mestrado a ser submetida ao PPG-CEM, Universidade Federal de São Carlos, 2015.
- [66] Software SciGlass - Glass Property Information System.
- [67] Henderson G.S., Amos R.T., "The structure of alkali germanophosphate glasses by Raman spectroscopy," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 328, pp.1-19, 2003.
- [68] Zhao D., Xie Z., Hu j., Zhang H., Zhang W., Yang S., Cheng w., "Structure determination, electronic and optical properties of $\text{NaGe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Ce}_2\text{GeP}_4\text{O}_{13}$," *Journal of Molecular Structure*, vol. 922, pp. 127-134, 2009.
- [69] Narváez-Semanate J.L., Tese de Doutorado, *Caracterização Elétrica e Microestrutural de Vitrocerâmicas condutoras por íon lítio com estrutura NASICON*, Universidade Federal de São Carlos, 2013.