

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00222

(22) Data de depozit: 02/05/2022

(41) Data publicării cererii:  
28/10/2022 BOPI nr. 10/2022

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE  
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI  
NR. 4, OP RÂURENI, CP 7,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:  
• IORDACHE MIHAELA,  
STR.G-RAL MAGHERU, NR.16, BL.H, SC.B,  
AP.12, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

• BORTA SIMONA ELENA, STR. BULETA,  
NR.72, SAT BULETA, COMUNA MIHĂEȘTI,  
VL, RO;  
• ȘIȘU ELENA CLAUDIA, STR.LESPEZI,  
NR.100E, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;  
• TILIAKOS ATHANASIOS,  
STR.MIRĂSLĂU, NR.39A, MĂGURELE, IF,  
RO;  
• MARINOIU TEODORA ADRIANA,  
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.93, BL.K,  
SC.A, ET.2, AP.5, BĂILE GOVORA, VL, RO

(54) **ELECTROLIT SOLID PE BAZĂ DE SODIU CU  
CONDUCTIVITATE IONICĂ ÎMBUNĂȚĂȚITĂ ȘI PROCEDEU  
DE OBTINERE A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un electrolit solid de tip "Na<sup>+</sup> Super Ionic Conductor", prescurtat NASICON, pe bază de sodiu cu conductivitate îmbunătățită și la un procedeu de obținere a acestuia prin sinteză chimică la temperaturi înalte, electrolitul fiind utilizat pentru obținerea bateriilor reîncărcabile. Electrolitul conform invenției este un amestec de oxid de siliciu, oxid de zirconiu, precursor de sodiu și fosfat acid de amoniu, care prezintă o dominanță a structurii pre-ponderent mezoporoasă, este încadrat în domeniul izotermelor de tip IV, are cristalinitate ridicată, o stabilitate mecanică bună și o conductivitate ionică ridicată de  $7 \times 10^{-4} \text{S cm}^{-1}$ . Procedeu de obținere conform invenției are următoarele etape:

1) măcinarea precursorilor în moara vibrațoare în vederea micșorării diametrului mediu al particulei până la 716 nm,

2) mixarea precursorilor în raport stoichiometric Na: Zr: Si: P = 3,15: 2: 2: 1 cu etanol, în moara cu bile, timp de 8 ore la 300 rot/min.,

3) uscare la 80°C, calcinare la 600°C timp de 4 ore și calcinare la 1100°C timp de 4 ore,

4) măcinare umedă cu etanol în moara cu bile timp de 4 ore la 300 rot/min. și uscare la 80°C,

5) măcinare uscată într-o moară vibrațoare,

6) confecționarea peletelor NASICON prin presare izostatică la rece timp de 5 min. și

7) sinterizarea peletelor NASICON timp de 10 ore într-un cuptor tubular în atmosferă protectoare de azot.

Revendicări: 2

Figuri: 6

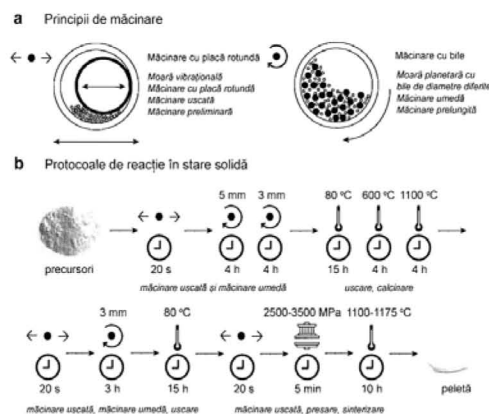


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2022 00 222
Data depozit .....	02 -05- 2022

20

## Documentație tehnică

### Electrolit solid pe bază de sodiu cu conductivitate ionică îmbunătățită și procedeu de obținere a acestuia

#### Descrierea invenției

Invenția se referă la obținerea unui electrolit solid pe bază de sodiu cu conductivitate îmbunătățită, printr-un procedeu de sinteză chimică la temperaturi ridicate. Pornind de la oxid de siliciu, oxid de zirconiu, precursor de sodiu și fosfat acid de amoniu, au fost preparați electroliți solizi de tip NASICON. Procedeu constă într-o metodă de sinteză chimică în stare solidă (SSR) la temperaturi înalte, în două etape de sinterizare și o etapă de presare izostatică la rece. Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în faptul că se dezvoltă o metodă eficientă de preparare a electroliților solizi NASICON, cu conductivitate ionică ridicată, utilizând exces de sodiu.

Electroliții în stare solidă (SSE) au atras o atenție considerabilă ca alternativă pentru electroliții lichizi pentru a îmbunătăți siguranța și durabilitatea. SSE-urile de tip Conductor superionic de sodiu (NASICON), de obicei  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ , s-au dovedit foarte promițătoare datorită conductivității ionice ridicate și expansivității termice scăzute [1].

Pe de o parte, bateriile reîncărcabile sunt considerate cea mai promițătoare tehnologie de stocare a energiei datorită fiabilității și eficienței ridicate a conversiei energiei. Deși bateriile Li-ion (LIB) au fost utilizate pe scară largă în dispozitivele electronice portabile, bateriile Na-ion (NIB) sunt considerate ca fiind cel mai potențial candidat pentru înlocuirea LIB-urilor datorită netoxicității, costului scăzut și abundenței lor elementare. Electroliții în stare solidă (SSE) sunt o componentă finală pentru NIB, deoarece electroliții lichizi convenționali (LE) moștenesc în continuare preocupările privind inflamabilitatea și potențialele scurgeri. Se așteaptă ca SSE să îmbunătățească durabilitatea și siguranța, precum și să simplifice proiectarea celulelor pentru viitoarele NIB. În cele din urmă, NIB-urile cu stare solidă care utilizează catozi de înaltă tensiune și anodi metalici Na sunt proiectate să atingă densități de energie și mai mari decât NIB-urile bazate pe LE [1-3].

Astfel, conductorul superionic Na (Nasicon,  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ , unde  $0 \leq x \leq 3$ ) este unul dintre electroliții solizi care promit, având o rețea de difuzie 3D care permite transportul speciilor active de ioni Na (adică, conductorul ionic) blocând în același timp conducerea electronilor (adică izolatorul electronic) între compartimentele anod și catod ale celulelor [4].

Se știe că NASICON ( $\text{Na}^+$  Super Ionic Conductor) are o conductivitate ionică ridicată și o stabilitate chimică relativ ridicată. Structura NASICON, inițială, constă în general dintr-o rețea tridimensională de  $\text{ZrO}_6$  octaedric și  $\text{PO}_4^{3-}/\text{SiO}_4^{4-}$  cu colțuri de partajare tetraedrice. Canalele interconectate în acest cadru oferă căi de conducere eficiente pentru ionii  $\text{Na}^+$ . Deși forma originală a  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  (NZSP)



*[Handwritten signatures]*

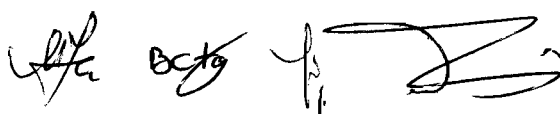
*[Handwritten signature]*

prezintă deja o conductivitate ionică ridicată de  $10^{-4}$  S/cm la temperatura camerei, în ultimele decenii, s-au depus eforturi constante pentru a îmbunătăți în continuare conductivitatea ionică pentru o performanță electrochimică fezabilă. Dintre SSE-urile conducătoare de ioni de Na, conductorul superionic de sodiu (NASICON) cu o formulă generală de  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $1.6 \leq x \leq 2.4$ ) a atras cea mai mare atenție datorită conductivității ionice ridicate și expansivității termice scăzute [1].

Electrolitul solid de tip NASICON poate fi utilizat într-o baterie pe bază de ioni de sodiu, în instrumente de precizie, în detectarea gazelor  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  și  $\text{H}_2\text{S}$  (conductivitatea lor electrică este sensibilă la aceste molecule), în diverse procese de cataliză, în imobilizarea deșeurilor radioactive și îndepărtarea sodiului din apă [5]. Până în prezent, conductivitatea raportată folosind această metodă, variază de la  $9,2 \times 10^{-5}$  până la  $1,2 \times 10^{-3}$   $\text{S cm}^{-1}$ , la  $25^\circ\text{C}$  [6-9]. Nenumărate cercetări au fost deja efectuate asupra familiei  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  (NZSP) pentru a produce membrane NASICON cu conductivitate înaltă, prin optimizarea  $x$ , utilizând diferite căi de sinteză, cum ar fi reacția în stare solidă (SSR), reacție în stare solidă asistată de soluție (SASSR), SSR folosind precursori de nanoparticule, sinterizare în plasmă și sinteza sol-gel. Aceste studii au raportat că (1) conductivitatea ionică totală depinde puternic de condițiile de sinteză, în special de temperatura finală de sinterizare, care influențează densificarea, puritatea fazei, microstructura, cristalinitatea și omogenitatea compoziției și (2) NZSP prezintă cel mai mare nivel de conductivitate ionică totală pentru  $x$  aprox. 2.0. La temperatura camerei (RT),  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  (NZS2P) cristalizează în fază monoclinică ( $C_2/c$ ) și prezintă o conductivitate ionică totală de aproximativ  $0,33\text{-}0,67$   $\text{mS cm}^{-1}$  [10].

Literatura de specialitate prezintă diverse lucrări publicate privind efectul conținutului de sodiu și al temperaturii de sinterizare în electroliții solizi pe bază de compuși de tip NASICON. Astfel, pentru a înțelege efectul temperaturii finale de sinterizare asupra proprietăților materialului NASICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ), s-a utilizat metoda de sinteză în stare solidă la diferite temperaturi cuprinse între  $1100$  și  $1280^\circ\text{C}$ . Cea mai mare conductivitate ionică de  $1,13$   $\text{mS cm}^{-1}$  la  $20^\circ\text{C}$ , a fost observată pentru proba NASICON, care a fost sinterizată la  $1100^\circ\text{C}$  timp de 12 ore folosind 10% exces de sodiu în greutate, precursor  $\text{NaNO}_3$ . Densitatea probelor a fost similară, indiferent de temperaturile finale de sinterizare. Scăderea conductivității cu creșterea temperaturii de sinterizare se poate datora pierderii componentelor volatile la temperatură ridicată [9]. Dezavantajul acestei metode este timpul mare de sinterizare (12 h) precum și excesul mai mare de sodiu (10%), care implică dificultăți tehnologice la nivel de amestecare intimă.

În vederea explorării efectului conținutului de sodiu și al temperaturii de sinterizare în electroliții solizi pe bază de compuși de tip NASICON s-a preparat un electrolit solid NASICON cu compoziția  $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.84}\text{Y}_{0.16}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ , printr-un proces convențional de reacție în stare solidă, utilizând





stoichiometrice de reactivi ca precursori:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  (Merk) și pulbere de zirconiu complet stabilizată. Pentru a investiga efectul excesului de sodiu asupra proprietățile materialelor precum și pierderea acestuia în timpul procesului de sinterizare din cauza unei posibile evaporări, au fost pregătite unele compoziții incluzând un exces de sodiu (10% și 20% în greutate, în ceea ce privește compoziția stoichiometrică). Pulberile au fost măcinate cu bile în mediu umed (etanol) timp de 24 ore la 350 rpm folosind bile cu diametrul de 5 mm din zirconiu. După îndepărtarea etanolului, amestecurile măcinate cu bile au fost preîncălzite la  $500^\circ\text{C}$  timp de 4 ore, urmat de  $800^\circ\text{C}$  timp de 4 ore și calcinat la  $1100^\circ\text{C}$  pentru 4 ore în atmosferă de aer. Au fost obținute probe fără pori prin presare uniaxială prin aplicarea a 220 MPa timp de 5 min (pelete: 13 mm diametru;  $\sim 1$  mm grosime). Procesul de sinterizare a avut loc între  $1100$  și  $1200^\circ\text{C}$ . În ceea ce privește conductivitatea ionică, s-au efectuat măsurători de impedanță pentru probe cu exces de sodiu diferit (0% Na, 10% Na, 20% Na) și temperaturile de sinterizare ( $1100^\circ\text{C}$ ,  $1150^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ) ca funcție de temperatură, în timpul încălzirii, în intervalul de la  $30^\circ\text{C}$  la  $90^\circ\text{C}$ . Măsurătorile de conductivitate au arătat că cele mai bune valori de conductivitate au fost pentru probele 0% Na-exces sinterizate la  $1200^\circ\text{C}$ , atingând valori de  $0,24 \text{ mS cm}^{-1}$  și  $0,45 \text{ mS cm}^{-1}$ , la  $30^\circ\text{C}$  și, respectiv,  $50^\circ\text{C}$ . Acest fapt dovedește importanța acestei metode de sinteză de a utiliza temperaturi ridicate pentru a realiza o ceramică bine sinterizată pentru a ajunge la valori bune ale conductivității totale [11]. Dezavantajul acestei metode este timpul mare de măcinare cu bile (24 h) precum și excesul mai mare de sodiu (10% respectiv 20%).

De asemenea au fost sintetizați electroliți solizi standard Nasicon ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) și cu 10% exces de Na ( $\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) respectiv 20% exces de Na ( $\text{Na}_{3.6}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) folosind o tehnică de sinterizare în stare solidă, pentru a elucida mecanismul de difuzie a Na și impactul adăugării în exces de Na la temperaturi relativ scăzute și ridicate. Proba standard de Nasicon ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) a fost preparată prin amestecarea unei combinații stoichiometrice de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  și  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , iar pentru probele cu 10% respectiv 20 % exces de Na, suplimentar s-a adăugat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  controlând rapoartele de (Na:Zr:Si:P = 3.3:2:2:1 respectiv Na:Zr:Si:P = 3.6:2:2:1) în amestecul de pornire. Materiile prime au fost amestecate timp de 24 de ore măcinare cu bile cu bile  $\text{ZrO}_2$  de 3, 5 și 10 mm cu etanol la 300 rpm. Apoi, amestecul măcinat cu bile a fost preîncălzit la  $600^\circ\text{C}$  timp de 4 ore și apoi calcinat la  $1150^\circ\text{C}$  timp de 4 ore în aer pentru îndepărtarea oricărei specii de volatile din compușii sintetizați. Probele calcinate au fost mixate cu o moară planetară cu bile timp de 2 ore la 500 rpm, cu bile de 1 mm  $\text{ZrO}_2$  cu etanol, într-un recipient de Zr. Probele măcinate au fost puse într-o matriță și presate la  $\sim 300$  MPa pentru a forma pelete de 12,9 mm. Peletele formate au fost sinterizate la  $1100^\circ\text{C}$  timp de 10 ore sub mediu de aer. S-a constatat că adăugarea a 10% în exces de Na ar putea da naștere la o creștere substanțială a conductivității totale (exemplu, aproximativ  $1,2 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  la  $300^\circ\text{C}$ ). S-a constatat că prin adăugarea de exces

*[Handwritten signatures]*



structura Nasicon, cantitatea de impurități de  $ZrO_2$  și  $Na_3PO_4$ , crește [5]. Dezavantajul acestei metode este timpul mare de măcinare cu bile (24 h) precum și excesul mai mare de sodiu (10% respectiv 20%).

În general, principalele dezavantaje ale procedeele menționate le constituie etapele de preparare implicate, ce includ:

- multiple activități de operare;
- necesitatea unui timp mare de măcinare în moara cu bile (24h), determinând un consum mare energetic;
- utilizarea unui exces prea mare de sodiu (10% respectiv 20%) care poate modifica structura rețelei cristaline a NASICON, despre care se știe că se abate de la aranjamentul monoclinic peste abateri drastice de la rapoartele stoichiometrice.

Electrolitul solid NASICON cu formula chimică  $Na_{3.15}Zr_2Si_2PO_{12}$ , conform invenției, a fost sintetizat conform protocolului SSR convențional [7, 12], eliminând din dezavantajele menționate prin aceea că, în scopul reducerii consumului energetic, s-au redus timpii de operare prin scurtarea timpului de măcinare în moara cu bile a precursorilor inițiali datorită dimensiunilor  $< 1 \mu m$  a particulei și de asemenea s-a adăugat un exces mai mic de sodiu (5%) cu scopul de a crește conductivitatea ionică dar de a nu a aparea cantități mari de impurități de  $ZrO_2$  și  $Na_3PO_4$  în materialul final.

Procedeu, conform invenției, utilizează un proces convențional de reacție în stare solidă cu compoziția  $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ , utilizându-se cantități stoichiometrice din următorii precursori:  $Na_2CO_3$ ,  $(NH_4)H_2PO_4$ ,  $SiO_2$  și  $ZrO_2$ . Pentru a investiga efectul excesului de sodiu asupra proprietăților materialului, precum și pierderea acestuia în timpul procesului de sinterizare din cauza unei posibile evaporări, a fost pregătit un material cu exces de 5 % sodiu în greutate, în ceea ce privește compoziția stoichiometrică. Reacția convențională în stare solidă la temperatură înaltă (SSR) este cea mai simplă metodă de sinteză care implică amestecarea oxizilor, hidroxizilor sau carbonaților cationilor urmată de calcinare și sinterizare la temperatură ridicată pentru a obține materialul dorit.

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în aceea că, se dezvoltă un procedeu de obținere a unui electrolit solid, ce derivă din utilizarea metodei de sinterizare în stare solidă, păstrând în linii mari protocolul de sinteză a sistemului clasic  $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ , fără dopări cu alte elemente, dar, cu un exces de 5% sodiu ( $Na_{3.15}Zr_2Si_2PO_{12}$ ), cu scopul de a îmbunătăți conductivitatea ionică a membranelor NASICON finale. Excesul de sodiu în amestecul de precursori are ca rezultat un procent mai mare de conversie a precursorilor de pornire în materialul final NASICON. În cele din urmă, menținem excesul de sodiu la un nivel scăzut pentru a evita riscul de modificare a structurii rețelei cristaline a NASICON, despre care se știe că se abate de la aranjamentul monoclinic peste abateri drastice de la rapoartele stoichiometrice.

*[Handwritten signatures]*



Procedul de sinteză conform prezentei invenții include o metodologie de lucru ce utilizează sinteza în stare solidă, cu două etape de calcinare, una de sinterizare și presarea izostatică la rece, la diferite forțe de presare, în vederea obținerii unui material electrolic cu conductivitate ionică ridicată.

Conform prezentei invenții, procedeul de obținere a electrolitului solid NASICON este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de sinteză, activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat pe parcursul întregului proces, procedeul e economic, iar reactivii și materialele folosite sunt ușor accesibile și relativ ieftine.

Au fost sintetizați electroliți solizi cu 5% exces de Na ( $\text{Na}_{3.15}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) folosind tehnica de sinterizare în stare solidă, prin adăugarea de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , controlând rapoartele de  $\text{Na}:\text{Zr}:\text{Si}:\text{P} = 3.15:2:2:1$ , în amestecul de pornire. Precursorii sintetizați au fost în prealabil măcinați într-o moară vibratoare în vederea micșorării diametrului particulei:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (98%, dimensiunea medie a particulei de 716 nm, Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific, SUA),  $\text{SiO}_2$  (dimensiunea medie a particulei de 778 nm, Umicore, Belgia),  $\text{ZrO}_2$  (99%, dimensiunea medie a particulei de 229 nm, MilliporeSigma (Burlington, SUA)|Sigma Aldrich (St. Louis, SUA, Merck (Kenilworth, SUA)) și  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (dimensiunea medie a particulei de 660 nm, Scharlab, Spania). Precursorii au fost amestecați cu etanol (96%, MilliporeSigma|Sigma-Aldrich|Merck, SUA) și mixați în moara planetară cu bile timp de 8 ore la 300 rpm, folosind succesiv bile de zirconiu cu diametre de 5 și 3 mm. Amestecul obținut a fost uscat în etuvă la 80°C, calcinat la 600°C timp de 4 ore și apoi la 1100°C timp de 4 ore, în curent de aer. Aceasta etapă a fost urmată de o etapă finală de măcinare umedă în moara cu bile, la 500 rpm timp de 4 ore folosind bile de zirconiu de 3 mm și o etapă de uscare la 80°C. Pulberile fine colectate au fost presate sub formă de pelete prin presare izostatică la rece (temperatura camerei) timp de 5 minute, folosind o presă hidraulică convențională pentru a forma pelete circulare de ~16 mm diametru și ~1.5 mm grosime. Peletele fabricate au fost sinterizate la diferite temperaturi, timp de 10 ore, cu o viteză de încălzire de 5°C min<sup>-1</sup>, în curent de azot. În final au fost obținute membrane NASICON cu conductivitate ionică ridicată.

*Prezenta invenție se referă* la un procedeu de obținere de electroliți solizi pe bază de sodiu cu conductivitate ionică ridicată utilizând o tehnică simplă și convențională, sinterizarea în stare solidă.

Conform prezentei invenții, printr-un procedeu simplu, pornind de la oxid de siliciu, oxid de zirconiu, precursor de sodiu și fosfat acid de amoniu, au fost preparați electroliți solizi de tip NASICON. Procedul constă într-o metodă de sinteză chimică în stare solidă (SSR) la temperaturi înalte, în două etape de sinterizare și o etapă de presarea izostatică la rece.

*Elementele de noutate științifică* derivă din utilizarea metodei SSR convenționale pentru sinteza  $\text{Na}_{3.0}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ , păstrând în linii mari protocolul SSR cât se poate de simplu, dar, cu adăugare de 5%



*Elementele de noutate științifică* derivă din utilizarea metodei SSR convenționale pentru sinteza  $\text{Na}_{3.0}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ , păstrând în linii mari protocolul SSR cât se poate de simplu, dar, cu adăugare de 5 % exces de sodiu ( $\text{Na}_{3.15}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ), cu scopul de îmbunătățire a conductivității ionice a membranelor NASICON finale.

### **Descrierea detaliată a invenției**

Materialul NASICON pulbere, conform invenției, se obține pornind de la un amestec de oxid de siliciu, oxid de zirconiu, precursor de sodiu și fosfat acid de amoniu. Prepararea membranelor de NASICON este o cale de sinteză în stare solidă la temperatură ridicată, cu costuri reduse, printr-un procedeu descris în Figurile 1 și 2.

Se prezintă în continuare un exemplu de material tip membrană ceramică NASICON de diametru aproximativ 16 mm, preparat conform invenției, cu următorii parametri optimizați: temperatura de calcinare 1100°C, forța de presare 3000 KgF, temperatura de sinterizare 1175°C, timpul de sinterizare 10 h, în legătură cu Fig. 3 - Fig. 6 ce reprezintă:

- **Figura 3** prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET) și distribuția mărimii porilor obținută prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH), cu referire la pudra de NASICON preparată conform prezentei invenții.

- **Figura 4** prezintă spectrele XRD cu referire la pudra de NASICON obținută conform prezentei invenții, după etapa 5, (Figura 2) și spectrele XRD cu referire la membrana NASICON 4 preparată conform prezentei invenții după etapa 7 conform Figurii 2, cu identificarea indicilor Miller corespunzători.

- **Figura 5** prezintă analiză termogravimetrică (TGA) și calorimetrie cu scanare diferențială (DSC) efectuată în intervalul de la 20 °C la 1400 °C pentru pudra de NASICON preparată conform prezentei invenții după etapa 5 conform Figurii 2.

- **Figura 6** prezintă Diagrama Nyquist în care sunt reprezentate componentele reale și imaginare ale conductivității măsurate în domeniul de bandă largă de la  $10^{-1}$  la  $10^6$  Hz, la temperatura camerei, cu referire la materialul membrană NASICON 4 obținut după etapa 7 conform Figurii 2 și Diagrama Bode pe spectrul de bandă largă de la  $10^{-1}$  la  $10^6$  Hz, pentru materialul NASICON 4 obținut după etapa 7 conform Figurii 2.

Analizele suprafeței și microporozității au fost efectuate cu un analizor Autosorb iQ (Quantachrome, SUA). Probele au fost degazate înainte de analiză la 115 °C timp de 4 până la 6 ore; izotermele de adsorbție-desorbție a azotului au fost obținute la temperatura de 77 K. Suprafețele specifice au fost calculate conform Brunauer–Ecuția Emmett–Teller (BET) folosind criteriul de liniaritate în intervalul de la 0.1 la 0.3 ( $P/P_0$ ); ecuația Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a fost utilizată pentru a caracteriza dimensiunea mărimii porilor.



Măsurătorile de difracție de raze X (XRD) au fost efectuate pe un difractometru de raze X MiniFlex600 (Rigaku, Japonia) echipat cu o sursă de raze X CuK $\alpha$  ( $\lambda$  de 1,541838 Å). Scanările au fost efectuate în intervalul 10°-60°, cu rezoluție înaltă folosind un monocromator pentru a suprima fluorescența de fond. Parametrii rețelei cristalografice au fost indexate conform cardurilor COD 1529809 și 1530657 pentru NASICON (PDF 01-084-1190 și 00-035-0412), precum și COD 5000038 pentru zirconiu (PDF 01-070-2491).

Măsurătorile de analiza termogravimetrică (TGA) și calorimetria cu scanare diferențială (DSC) au fost efectuate pe un analizor termic STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Germania) echipat cu un cuptor de grafit răcit cu apă. Scanările au fost efectuate în intervalul de temperatură de 20°C până la 1400°C într-o atmosferă inertă de argon folosind un creuzet de alumina, la o viteză de scanare 5 K min<sup>-1</sup> pentru a atenua antrenarea pulberii de NASICON la încălzire. Înainte de măsurătorile DSC, echipamentul a fost calibrat la aceleași condiții prin încălzirea numai a creuzetului de alumina gol.

Măsurătorile de conductivitate s-au realizat prin spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), în modul potențiosstatic, cu echipamentul VersaSTAT 3F (UK), în următoarele condiții: domeniul de frecvență 10<sup>-1</sup>–10<sup>-6</sup>Hz, la temperatura camerei. Un potențial sinusoidal de amplitudine mică  $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$  s-a aplicat unui sistem pe o gamă de frecvențe. Curentul sinusoidal rezultat s-a măsurat la aceleași frecvențe ca și potențialul, dar decalat în unghiul de fază. Diferența de amplitudine și unghiul de fază oferă informații electrochimice despre interfețele dintre electrozi și electrolit. Răspunsul curentului este exprimat ca:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \theta)$$

unde  $I_0$  este amplitudinea curentului și  $\theta$  este defazarea. Impedanța este calculată printr-o expresie analogă legii lui Ohm.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0(\cos \omega + j \sin \omega) = Z' - jZ''$$

unde  $Z'$  este impedanța reală,  $Z''$  este impedanța imaginară și  $j$  este constanta imaginară definită de  $j^2 = -1$

Datele EIS au fost exprimate printr-o diagramă Nyquist (Figura 6), care mapează partea reală a impedanței în funcție de partea imaginară a impedanței pe o gamă de frecvențe diferite. Spectrul de impedanță reflectă proprietățile interfațale dintre suprafața membranei și soluție.

$$\sigma = \frac{1}{Z'} \times \frac{L}{A}$$

unde  $\sigma$  este conductivitatea, unde  $Z'$  este impedanța reală,  $L$  este grosimea membranei,

$A$  este suprafața membranei.



Handwritten signatures and initials at the bottom of the page.

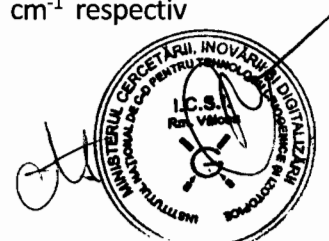


Analizele suprafeței și microporozității probelor NASICON au fost efectuate prin analiza BET și, respectiv, BJH iar rezultatele sunt prezentate în Figura 3. Analiza BET se bazează pe adsorbția fizică neselectivă și reversibilă între moleculele de azot gaz și suprafața expusă a materialului poros NASICON la temperatura azotului lichid. Izotermele de adsorbție și desorbție prezintă o buclă de histerezis, sugerând dominanța structurii preponderent mezoporoasă; suprapunerea lor sugerează un comportament relativ slab al porozității și este încadrată în domeniul izotermelor de tip IV. Acest tip se referă la fenomenul de condensare a gazului în porii capilari mici ai materialului solid la presiuni sub punctele lor de saturație (condensarea capilară), indicând dominația porilor cu lungime finită; histerezisul apare din cauza diferenței de geometrie a interfeței dintre adsorbție și desorbție. Analiza texturală BJH este prezentată în Tabelul 2.

Investigațiile de difracție cu raze X (XRD) evidențiază vârfurile principale ale NASICON preparat conform prezentei invenții, și demonstrează cristalinitatea sa ridicată. Spectrele XRD obținute respectă compoziția NASICON monoclinic corespunzător formulei  $\text{Na}_{3.17}\text{Zr}_{1.93}(\text{SiO}_4)_{1.91}(\text{PO}_4)_{1.09}$  care este apropiată de raportul stoichiometric definit de amestecul de precursori  $\text{Na}_{3.15}\text{Zr}_{2.0}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_1$ , conform cardului Crystallographic Open Database cu COD ID: 1530660 (Grup spațial: C2/c; Volumul celulei: 1085.08 Å<sup>3</sup>; Parametrii celulei: a=15.6451 Å, b=9.0491 Å, c=9.2151 Å, α=90°, β=123.724°, γ=90°). Calculele de rafinare Rietveld au reevaluat parametrii rețelei cristaline ca: Volumul celulei: 1081.76 Å<sup>3</sup>; Parametrii celulei: a=15.6349 Å, b=9.0431 Å, c=9.2083 Å, α=90°, β=123.810°, γ=90°; cu o densitate calculată de 3.2984 g cm<sup>-3</sup> și un coeficient de absorbție în masă de 61.8543. Parametrii varfurilor XRD sunt prezentați în Tabelul 3.

Analiza termică (TGA) a relevat 3 regiuni principale ale evenimentelor termice, prima regiune are loc în zona cuprinsă între 16,9°C și 86,6°C, rezultând o pierdere de masă de 0,51%; aceasta poate fi pusă pe seama pierderii de apă legată fizic. Urmează o a II-a zonă cuprinsă între 86,6°C și 1185,8°C cu o pierdere de masă de 1,70% ajungând la o a treia zonă cuprinsă între 1185,8°C și 1398,3°C cu o pierdere de masă de 0,81%. Masa reziduală a fost stabilizată la 96,8% până la marcajul de 1400°C.

Conductivitatea a fost măsurată în domeniul 10<sup>-1</sup> până la 10<sup>6</sup> Hz, la temperatura camerei și este prezentată ca și componente reale (Z') și imaginare (Z'') în Figura 6. În Tabelul 1 sunt prezentate valorile conductivităților obținute prin metoda EIS la temperatura camerei. Probele de NASICON de la 1 la 7 sunt fabricate conform invenției, în timp ce probele de NASICON 2\*, NASICON 4\*, NASICON 7\* au fost fabricate prin același procedeu conform invenției, dar fără exces de sodiu. Din rezultatele prezentate se observă o îmbunătățire a conductivității ionice pentru probele cu exces de 5% sodiu față de probele fără exces de sodiu, de 2 până la 5 ori, valori cuprinse între 1,52x10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup> și 7,0x10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup> respectiv 7,5x10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup> și 1,55x10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>.



## BIBLIOGRAFIE

- [1] Fei S., Yuxuan X., Qian S., Guiming Z., Mohammad N. B., Weihan L., Yulong L., Jing L., Ruying L., Riqiang F., Tsun-Kong S., Yong Y., Xuhui S., and Xueliang S., (2021), Insight into Ion Diffusion Dynamics/Mechanisms and Electronic Structure of Highly Conductive Sodium-Rich  $\text{Na}_{3+x}\text{La}_x\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) Solid-State Electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13, 13132–13138.
- [2] Jin An S. O., Yumei W., Qibin Z., Jianguo S., Qiaomei S., Minhao G., Bengwah C., Kaiyang Z., Li L., (2021), Intrinsic low sodium/NASICON interfacial resistance paving the way for room temperature sodium-metal battery, *Journal of Colloid and Interface Science*, 601 418–426.
- [3] Yizhi X., Yongdan L., Cuijuan Z., (2021). Low temperature preparation of dense and highly conductive NASICON electrolyte by solid-state reactive sintering, *Solid State Ionics*, 373 115811.
- [4] Heetaek P., Keeyoung J., Marjan N., Chang-Soo K., and Byoungwoo K., (2016), Sodium Ion Diffusion in Nasicon ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) Solid Electrolytes: Effects of Excess Sodium, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 27814–27824.
- [5] Jalalian-Khakshour, A., Phillips, C.O., Jackson, L., Dunlop, T.O., Margadonna, S., Deganello, D., (2020). Solid-state synthesis of NASICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) using nanoparticle precursors for optimisation of ionic conductivity. *J. Mater. Sci.* 55, 2291–2302.
- [6] Guin, M., Tietz, F., Guillon, O., (2016). New promising NASICON material as solid electrolyte for sodium-ion batteries: Correlation between composition, crystal structure and ionic conductivity of  $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ . *Solid State Ionics* 293, 18–26.
- [7] Naqash, S., Ma, Q., Tietz, F., Guillon, O., (2017).  $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$  prepared by a solution-assisted solid state reaction. *Solid State Ionics* 302, 83–91.
- [8] Anantharamulu, N.; Koteswara Rao, K.; Rambabu, G.; Vijaya Kumar, B.; Radha, V.; Vithal, M. (2011). "A wide-ranging review on Nasicon type materials". *Journal of Materials Science*. 46 (9): 2821.
- [9] Naqash, S., (2018), Sodium Ion Conducting Ceramics for Sodium Ion Batteries, *Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 451*, ISBN 978-3-95806-382-2.
- [10] B. Santhoshkumar, D. L.R. Khanna, M.B. Choudhary, P. Lokeswara Rao, K. V. Ramanathan, A.K. Bera, S.M. Yusuf, Bholanath Pahari, (2021). Improved ionic conductivity of  $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) NASICON via optimized sintering conditions: Investigation of crystal structure, local atomic structure, and microstructure, *Chemical Physics Letters* 776, 138706.
- [11] C.S. Martínez-Cisneros, B. Pandit, C. Antonelli, J.Y. Sanchez, B. Levenfeld, A. Varez, (2021). Development of sodium hybrid quasi-solid electrolytes based on porous NASICON and ionic liquids, *Journal of the European Ceramic Society* 41 7723–7733.
- [12] Ignaszak, A.; Pasierb, P.; Gajerski, R.; Komornicki, S. (2005), „Synthesis and properties of Nasicon-type materials”. *Thermochim. Acta*, 426, 7–14.

Handwritten signatures and initials at the bottom of the page.



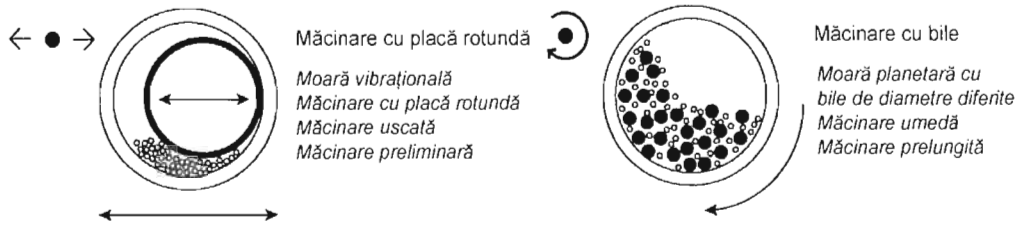
Handwritten signature or initials to the right of the stamp.

**Revendicări:**

1. Procedeu de obținere a unui electrolit solid pe bază de sodiu, **caracterizat prin aceea** că are următoarele etape: 1) măcinare precursori în moara vibratoare în vederea micșorării diametrului particulei; 2) mixare precursori în raport stoechiometric Na:Zr:Si:P = 3.15:2:2:1 cu etanol, în moara cu bile, timp de 8 h la 300 rpm; 3) uscare la 80°C, calcinare la 600°C timp de 4 h și la 1100°C timp de 4 h; 4) măcinare umedă cu etanol în moara cu bile timp de 4 h la 300 rpm și uscare la 80°C; 5) măcinare uscată în moara vibratoare; 6) confecționare pelete Nasicon prin presare izostatică la rece timp de 5 min; 7) sinterizare pelete Nasicon timp de 10 h în cuptor tubular în prezență de azot.
2. Electrolit solid pe bază de sodiu, **caracterizat prin aceea că**, prezintă o dominanță a structurii preponderent mezoporoase, este încadrat în domeniul izotermelor de tip IV, cristalinitate ridicată, o stabilitate mecanică bună și o conductivitate ionică ridicată ( $7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ).



**a** Principii de măcinare



**b** Protocoale de reacție în stare solidă

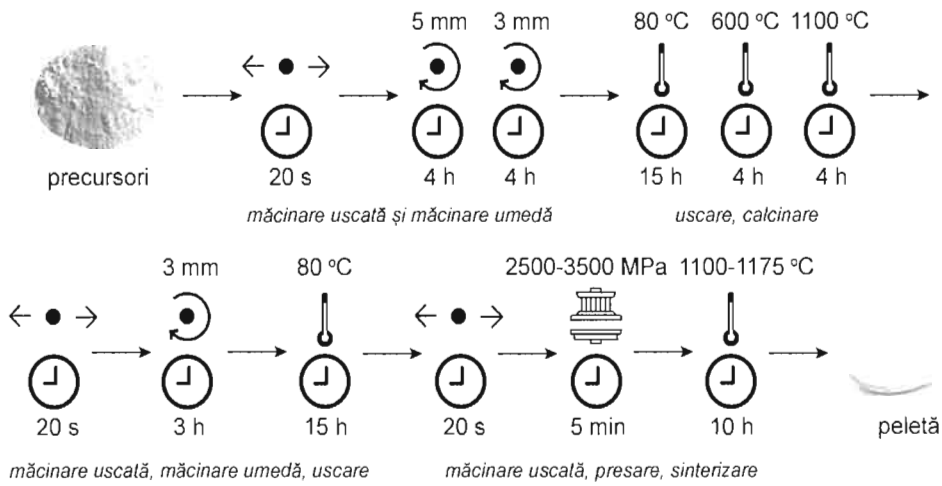


Figura 1. Procedul de preparare a peletei NASICON



*Handwritten signatures and notes at the bottom of the page.*

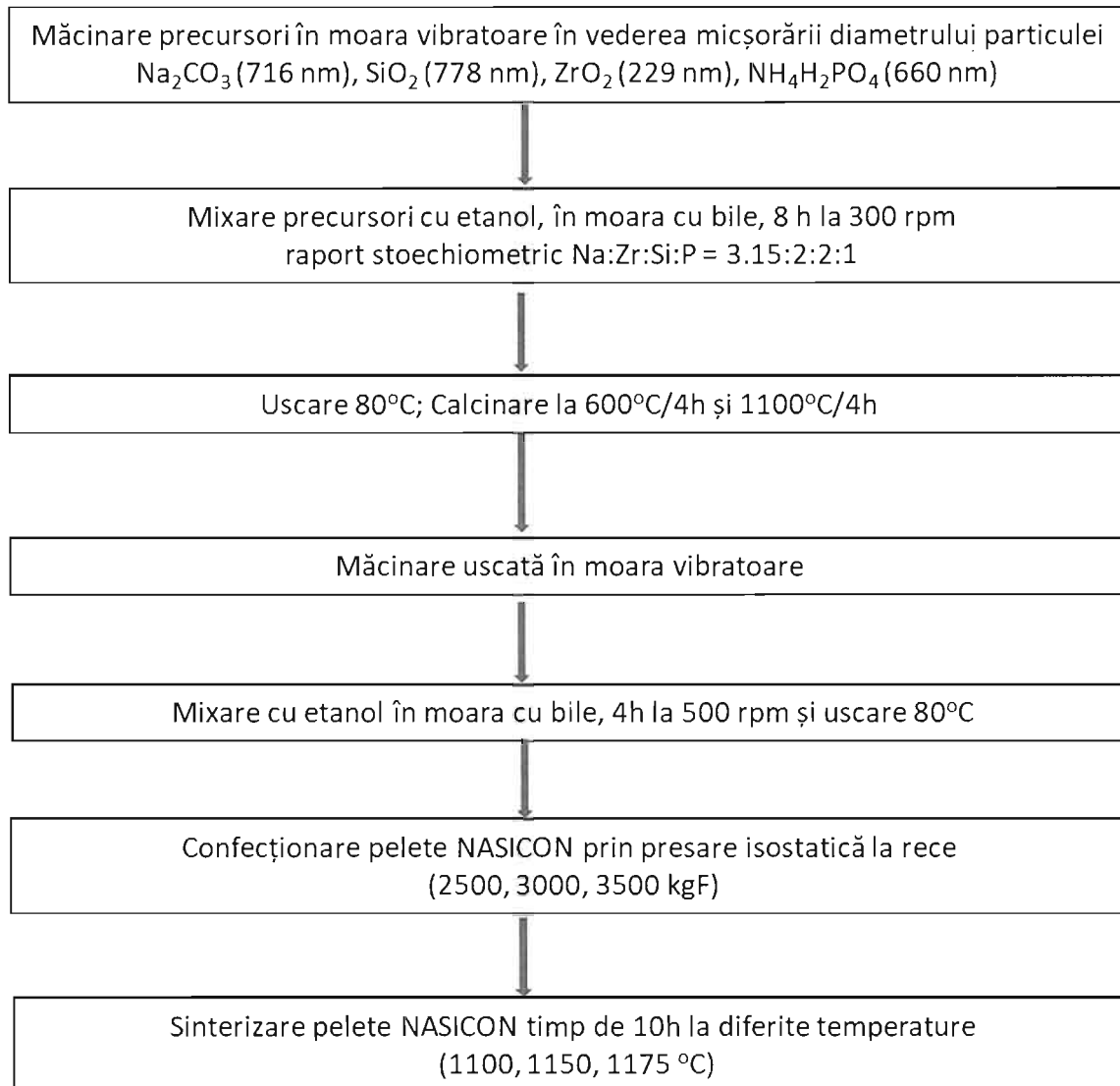
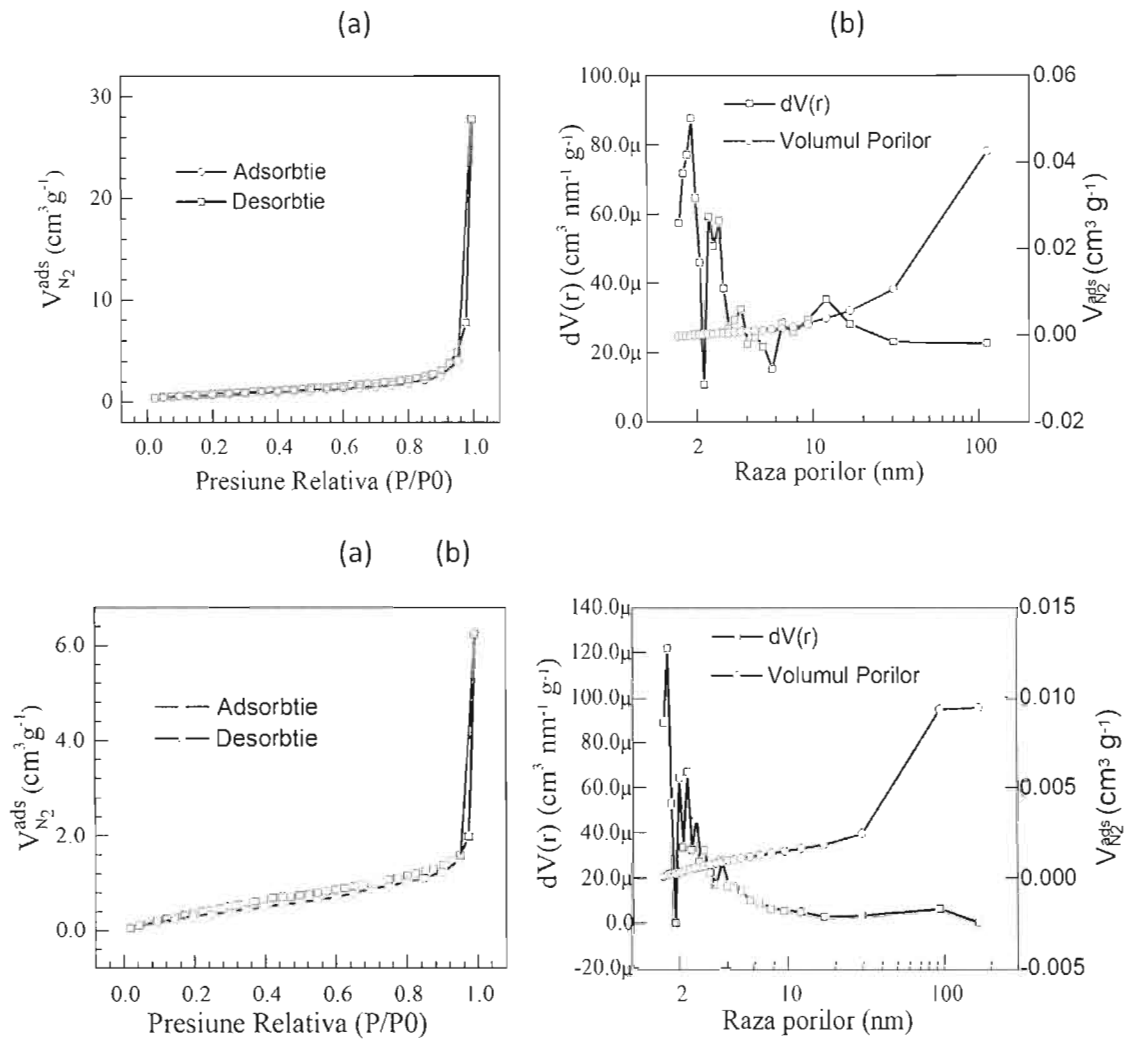


Figura 2. Metoda de obținere a peletei ceramice NASICON



*[Handwritten signatures and initials]*

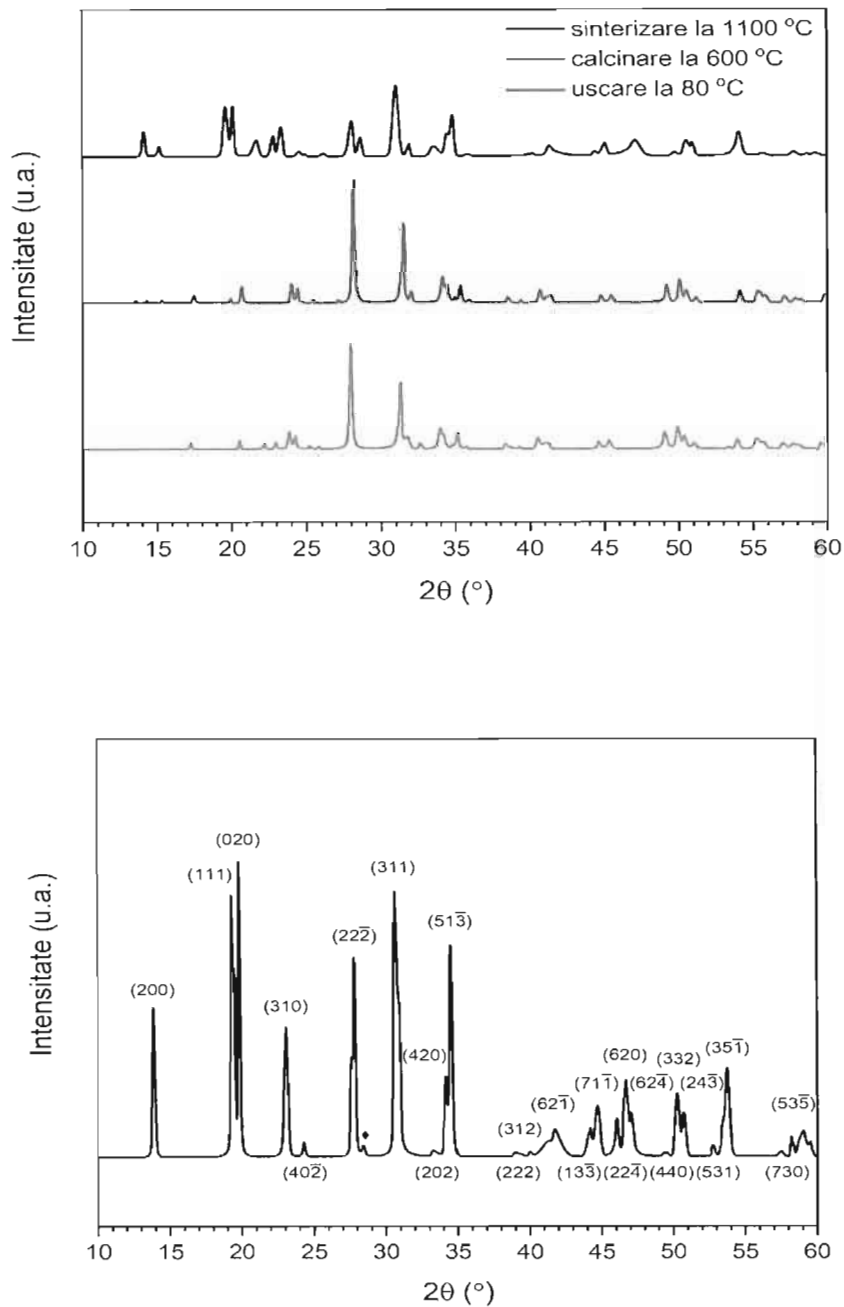
*[Handwritten signature]*



**Figura 3.** (a) Izoterme de adsorbție și desorbție BET, (b) distribuția mărimii porilor, cu referire la materialul *puđră* NASICON obținut după etapa 5, conform Figurii 2 (sus); (a) Izoterme de adsorbție și desorbție BET, (b) distribuția mărimii porilor, cu referire la materialul *peletă* NASICON 4 obținut după etapa 7, conform Figurii 2 (jos).

*Handwritten signatures and text:* *Alfa Beta*



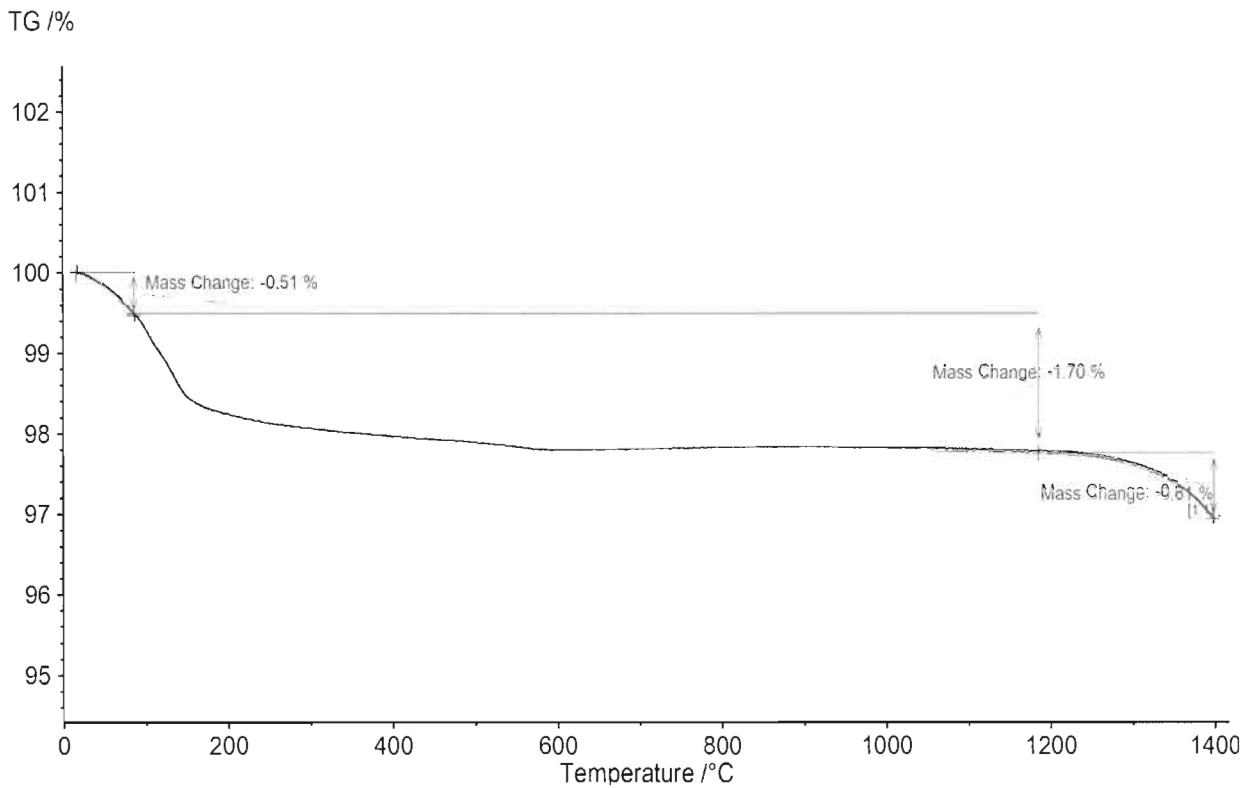


**Figura 4.** Spectrele XRD ale *materialelor pudră NASICON* obținute după *etapele 3* (calcinare 600°C și sinterizare la 1100°C) și *5* (uscare la 80°C), conform *Figurii 2* (sus); Spectrele XRD ale *membranei NASICON 4* obținut după *etapa 7* conform *Figurii 2* (jos).

Indicii Miller indicați deasupra  $2\theta$  corespunzătoare; fazele secundare marcate cu negru ◊.

*[Handwritten signatures]*



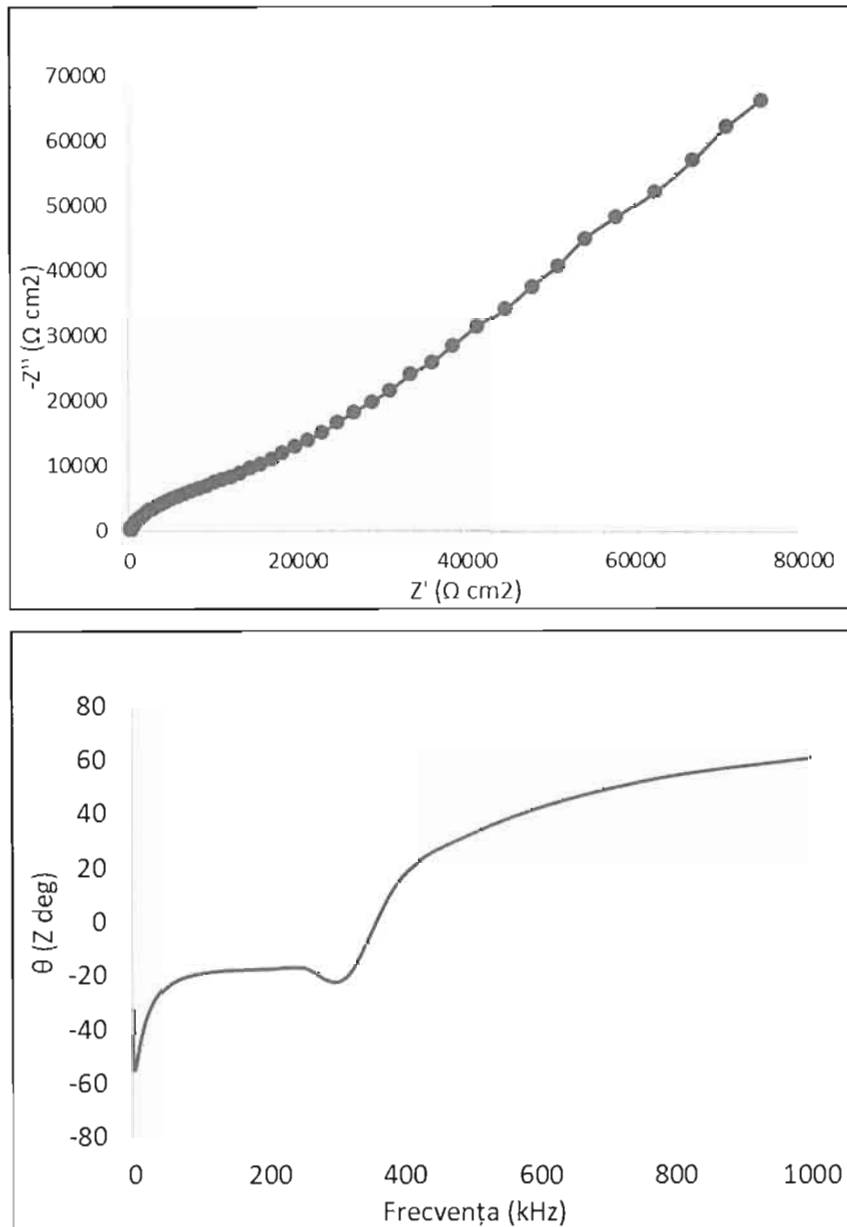


**Figura 5.** Analiză termogravimetrică (TGA) și calorimetrie cu scanare diferențială (DSC) efectuată în intervalul de la 20 °C la 1400 °C pentru materialul *puđră NASICON* obținut după etapa 5, conform Figurii 2.

Alta Bata J. Si







**Figura 6.** Diagrama Nyquist pe spectrul de bandă largă de la  $10^{-1}$  la  $10^6$  Hz, prezentate pentru temperatura camerei ( $25^{\circ}\text{C}$ ), pentru materialul membrană NASICON 4 obținut după etapa 7, conform Figurii 2 (sus); Diagrama Bode pe spectrul de bandă largă de la  $10^{-1}$  la  $10^6$  Hz, pentru materialul membrană NASICON 4 obținut după etapa 7 conform Figurii 2 (jos).

*Handwritten signatures and notes:*  
 Bode  
 2



**Tabel 1.** Conductivitate *membrane NASICON* obținute după etapa 7, conform Figurii 2

NASICON	D (mm)	Temperatura de sinterizare (°C)	Timp sinterizare (h)	Forța de presare (kgF/cm <sup>2</sup> )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
NASICON 1	16	1150	10	2500	2,63 x10 <sup>-4</sup>
NASICON 2		1150		3000	3,73 x10 <sup>-4</sup>
NASICON 2*		1150		3000	1,55 x10 <sup>-4</sup>
NASICON 3		1150		3500	3,21 x10 <sup>-4</sup>
<b>NASICON 4</b>		<b>1175</b>		<b>3000</b>	<b>7,0 x10<sup>-4</sup></b>
NASICON 4*		1175		3000	1,47 x10 <sup>-4</sup>
NASICON 5		1175		3500	4,05x10 <sup>-4</sup>
NASICON 6		1100		3500	1,52x10 <sup>-4</sup>
NASICON 7		1100		3000	3,8x10 <sup>-4</sup>
NASICON 7*		1100		3000	7,5 x10 <sup>-5</sup>

\*Membrană fabricată prin același procedeu conform invenției dar fara exces de sodiu

*[Handwritten signatures]*



**Tabel 2.** Analiza suprafață specifică (metoda BET), porozitate (metoda BJH) și analiza chimică cantitativă pentru materialul *puđră NASICON* obținută după etapa 5 și materialul membrană NASICON 4 obținut după etapa 7, conform Figurii 2

Proba	Suprafata specifică <sup>1</sup> $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Volumul de pori <sup>2</sup> $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Raza medie a porilor <sup>2</sup> (Å)
NASICON pudră obținută după etapa 3, conform Figura 1	2,94	0,043	18,52
NASICON 4 obținută după etapa 5, conform Figura 1	1,627	0,009	16,55

<sup>1</sup>Analiza efectuată prin metoda BET

<sup>2</sup>Analiza efectuată prin metoda BJH

*[Handwritten signatures]*



**Tabelul 3.** Parametrii XRD pentru structura cristalină a materialului *membrană NASICON 4* obținut după etapa 7, conform Figurii 1

2-theta (°)	d (Å)	FWHM (°)	Asym. factor	Size (Å)	Phase name
13.963(3)	6.3373(1)	0.193(2)	0.94(6)	432(6)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(2,0,0)
19.427(3)	4.5656(6)	0.150(8)	1.6(3)	561(31)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(1,1,1)
19.585(4)	4.5290(9)	0.135(16)	0.9(3)	624(73)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(2,0,-2)
19.9384(19)	4.4495(4)	0.1537(15)	1.43(7)	548(5)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(0,2,0)
23.068(8)	3.8525(1)	0.23(3)	0.49(11)	363(40)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(3,1,0)
23.263(10)	3.8205(1)	0.16(2)	1.9(7)	522(70)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(3,1,-2)
24.410(8)	3.6437(1)	0.192(15)	2.1(4)	443(34)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(2,2,0)
27.717(4)	3.2159(5)	0.150(8)	1.3(2)	568(30)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(4,0,0), Unknown
27.923(3)	3.1927(4)	0.145(5)	1.15(13)	589(19)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(2,2,-2)
28.510(13)	3.1282(1)	0.148(15)	2.9(12)	577(60)	Unknown
30.709(3)	2.9091(3)	0.270(10)	0.48(4)	319(12)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(3,1,1), Unknown
31.081(4)	2.8751(4)	0.183(17)	4.3(7)	471(44)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(3,1,-3)
33.39(2)	2.6817(1)	0.34(2)	0.61(15)	257(17)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(2,0,2)
34.249(6)	2.6160(4)	0.205(6)	1.07(13)	423(13)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(4,2,0), Unknown
34.599(3)	2.5904(2)	0.210(3)	0.97(6)	414(5)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(5,1,-3)
39.443(17)	2.2827(9)	0.43(5)	4(4)	205(24)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(4,0,-4)
41.384(12)	2.1800(6)	0.45(4)	5(3)	195(15)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(3,1,-4)
41.882(12)	2.1552(6)	0.36(3)	1.15(17)	250(18)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(5,1,-4)
44.31(2)	2.0427(1)	0.35(2)	3.6(16)	257(17)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(1,3,-3)
44.83(2)	2.0202(9)	0.420(19)	1.5(3)	214(10)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(7,1,-1)
46.162(8)	1.9649(3)	0.175(11)	1.20(19)	515(32)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(2,2,-4)
46.647(5)	1.9456(2)	0.14(2)	0.49(19)	635(11)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(6,2,0)
46.820(10)	1.9388(4)	0.17(2)	0.8(3)	521(71)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(4,4,-1)
47.138(9)	1.9264(3)	0.30(2)	0.9(3)	298(20)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(6,2,-4)
47.785(19)	1.9019(7)	0.20(4)	2.4(11)	465(86)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(0,0,4)
50.311(10)	1.8121(3)	0.306(10)	0.62(9)	300(10)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(4,2,2)
50.827(7)	1.7949(2)	0.179(10)	1.17(19)	513(30)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(5,1,-5)
52.796(12)	1.7325(4)	0.224(17)	0.52(11)	414(31)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(5,3,1)
53.507(10)	1.7112(3)	0.208(19)	1.2(3)	447(40)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(7,1,-5)
53.838(7)	1.7014(2)	0.283(11)	1.14(14)	329(12)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(3,5,-1)
55.04(2)	1.6672(6)	0.42(6)	0.3(3)	225(33)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(6,2,-5)
58.313(13)	1.5811(3)	0.143(14)	0.9(3)	666(64)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(7,1,1)
59.00(4)	1.5643(1)	0.58(4)	0.63(18)	164(11)	Na <sub>3</sub> .17 Zr <sub>1</sub> .93 (Si O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .91 (P O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> .09(7,3,0)

*M. B. B. B.*

*[Handwritten signature]*

