



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0305754-2 A**

(22) Data de Depósito: 30/09/2003
(43) Data de Publicação: 28/06/2005
(RPI 1799)



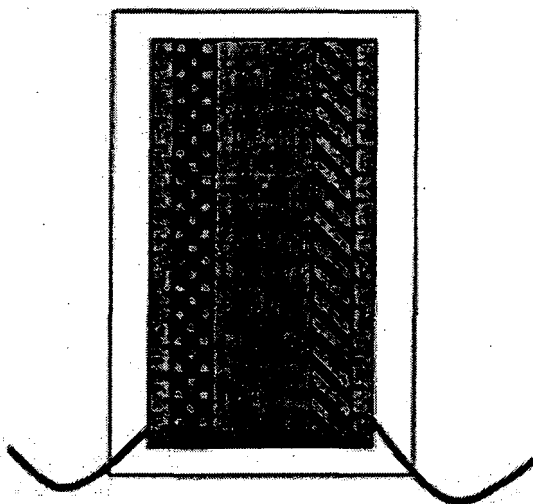
(51) Int. Cl.⁷ :
H01M 6/18
C25B 13/08

(54) Título: **ELETROLITO SÓLIDO BASEADO NUM GEL INORGÂNICO DE POLIFOSFATO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM GEL DE POLIFOSFATO UTILIZÁVEL COMO ELETROLITO SÓLIDO NUMA CÉLULA ELETROQUÍMICA, PRODUTO MOLDADO, SEPARADOR, CÉLULA ELETROQUÍMICA E SEU USO**

(71) Depositante(s): Universidade Federal de Pernambuco
(BR/PE)

(72) Inventor(es): André Galembeck, Luiz Geraldo Mendes, Mário Engelsberg

(57) Resumo: "ELETROLITO SÓLIDO BASEADO NUM GEL INORGÂNICO DE POLIFOSFATO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM GEL DE POLIFOSFATO UTILIZÁVEL COMO ELETROLITO SÓLIDO NUMA CÉLULA ELETROQUÍMICA, PRODUTO MOLDADO, SEPARADOR, CÉLULA ELETROQUÍMICA E SEU USO". Que permitem sua classificação, no que diz respeito à condução de cátions de metais alcalinos, particularmente o íon sódio, ou íons hidrogênio, como um eletrólito sólido. Um processo para produzir eletrólitos sólidos inorgânicos do tipo gel de polifosfato por processo solgel, que compreende as seguintes etapas: a) solubilização dos precursores para a formação da rede em solvente prótico; b) adição de solução para controle de acidez no meio reacional; c) reação entre as soluções precursoras, seguida de separação das fases líquida e sólida; d) envelhecimento em atmosfera controlada; e) preparação de filmes auto-suportados ou monolitos moldados, seguida de secagem em atmosfera controlada. Uma bateria recarregável baseada na utilização de um gel de polifosfato como eletrólito sólido ou separador.



“ELETRÓLITO SÓLIDO BASEADO NUM GEL INORGÂNICO DE POLIFOSFATO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM GEL DE POLIFOSFATO UTILIZÁVEL COMO ELETRÓLITO SÓLIDO NUMA CÉLULA ELETROQUÍMICA, PRODUTO MOLDADO, SEPARADOR, CÉLULA ELETROQUÍMICA E SEU USO”

Esta presente patente de invenção refere-se a um tipo de gel inorgânico de polifosfato ou eletrólito sólido inorgânico polimérico com características de condução iônica que permitem sua classificação, no que diz respeito à condução de cátions de metais alcalinos, particularmente o íon sódio, como um eletrólito sólido. Um processo para produzir eletrólitos sólidos inorgânicos do tipo gel de polifosfato por processo sol-gel.

Nas células eletroquímicas recarregáveis de íons de sódio, o cátodo e geralmente constituído por óxidos mistos de sódio com metais de transição, que no caso do cobalto, por exemplo, pode ser representado pela fórmula Na_xCoO_2 . No processo de descarga, quando a célula é utilizada para fornecer energia, íons de sódio fluem do ânodo, ou terminal negativo da célula, para o cátodo, ou terminal positivo, através de um eletrólito. Por sua vez, elétrons fluem em direção ao cátodo pelo circuito externo através da carga. Como demonstrado por R. Alcântara, J.M. Jimenez-Mateos, P. Lavela e J.L. Tirado em *Electrochemistry Communications* **3** (2001) 639-642, materiais carbonáceos, como negro de fumo, podem ser utilizados como ânodos em células eletroquímicas de sódio devido ao fato de que as estruturas destes materiais permitem a intercalação deste cátion.

Alternativamente são utilizados como cátodos outros óxidos mistos que contêm, além do íon de metal alcalino, íons de manganês, vanádio, tungstênio ou nióbio. No ânodo, são utilizadas, também, outras formas

de carbono, como grafite sintética, natural ou carbono vítreo, entre outros.

Por outro lado, durante o processo de carga, uma força eletromotriz é aplicada externamente fazendo com que as reações
5 descritas anteriormente aconteçam no sentido inverso, possibilitando assim que a célula para armazenamento de energia elétrica seja recarregável.

Para o funcionamento de uma célula eletroquímica é essencial a presença de um meio separador, cuja função é permitir o fluxo de íons
10 entre o cátodo e o ânodo isolando um do outro no que diz respeito à condução através de elétrons. O material separador, objeto da presente invenção, pode ser classificado como um eletrólito sólido.

Os eletrólitos sólidos devem possuir as seguintes características:
a) o material deve permitir sua utilização numa célula eletroquímica sem
15 necessidade de um solvente, ou se for utilizado solvente, que o mesmo esteja contido no próprio material na forma ligada. b) A condutividade iônica a temperatura ambiente deve ser elevada e sua ordem de grandeza deve ser próxima às que apresentam as soluções líquidas de eletrólitos. c) A condutividade eletrônica do material deve ser
20 desprezível para evitar o curto-circuito e a conseqüente descarga espontânea da célula eletroquímica. Várias propriedades de diversos tipos de eletrólitos sólidos são descritas, por exemplo, em E.C. Subbarao "Solid Electrolytes and Their Applications", Plenum, London, 1980.

25 O eletrólito sólido, separador, descrito nesta invenção é um gel inorgânico à base de fosfatos condensados, íons metálicos e um solvente. Alternativamente pode-se utilizar um gel inorgânico modificado pela inserção de polímeros à base de carbono ou silício.

Um gel é um tipo de dispersão coloidal definida, por exemplo, por T. Tanaka, na Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, A. Klingsberg & R. Piccininni (editores) vol VII, New York, John Wiley & Sons, p. 514, 1987; como “uma rede polimérica reticulada intumescida em meio líquido. Suas propriedades dependem fortemente das interações existentes entre esses dois componentes”.

Segundo P. H. Hermans, no artigo intitulado “Gels” em Colloid Science, vol II, H. R. Kruyt, (editores), Amsterdam, Elsevier Publishing Company, Inc., páginas 483-651, 1949; o termo gel pode ser aplicado a sistemas que possuem as três características seguintes:

- (i) dispersões coloidais formadas por, no mínimo, dois componentes;
- (ii) propriedades mecânicas características de estado sólido;
- (iii) tanto o componente disperso quanto o dispersante se estendem de maneira contínua por todo o sistema.

P. J. Flory, em Faraday Discussions of the Chemical Society, 57 (1974) 7, propôs a classificação dos géis baseada no critério estrutural e os subdividiu em quatro tipos:

- (i) estruturas lamelares bem ordenadas incluindo mesofases: géis e sabões de fosfolipídeos;
- (ii) redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas: a rede é considerada como sendo constituída de um único componente (macroscopicamente), como é o caso de borrachas vulcanizadas, elastina, filmes de tintas e ácidos polisilícicos;
- (iii) redes poliméricas formadas por agregação física; predominantemente desordenadas, mas com regiões de ordem local: gelatina (estruturas usualmente lineares mas de tamanho finito)

(iv) estruturas particuladas, desordenadas: géis formados por agregação de proteínas.

No caso da presente invenção, o termo gel será utilizado para designar um polímero intumescido pela incorporação de um solvente líquido ou um sistema coloidal bifásico sólido/líquido no qual as referidas fases se interpenetram, estendendo-se de maneira contínua em todo o sistema.

Como citado em J.Y. Song, Y.Y. Wang e C.C. Wang em "Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries" Journal of Power Sources **77** (1999), paginas 183-197, sólidos orgânicos poliméricos do tipo gel, utilizáveis como eletrólitos sólidos em células eletroquímicas de íons de lítio, são bastante conhecidos. Os géis poliméricos possuem uma condutividade iônica a temperatura ambiente maior que a apresentada pelos condutores iônicos poliméricos puros, mas geralmente são necessários aditivos para melhorar suas propriedades mecânicas. Condutores poliméricos orgânicos, como os baseados, por exemplo, em poli(óxidos de alqueno), são bem conhecidos e estão descritos em várias patentes como a EP-A 537 930, EP-A 559 317, e a US 5 279 910. Alguns condutores poliméricos orgânicos, como por exemplo, os da família dos poli(óxidos), foram também empregados como eletrólitos sólidos para o transporte de sódio.

O eletrólito sólido objeto da presente invenção não pertence à família dos polímeros orgânicos, como os descritos nas várias patentes já citadas, senão que se trata de um polifosfato de alguns metais como, por exemplo, alumínio, ferro, cálcio ou zircônio que forma, sob condições especiais, um gel inorgânico. Uma fração do contra-íon de metal alcalino, por exemplo, o sódio, permanece no produto final, conferindo-lhe propriedades especiais para a condução catiônica.

Diversos materiais são utilizados como eletrólitos sólidos. Em geral, eles podem ser incluídos na família de materiais inorgânicos, freqüentemente cerâmicos, ou no grupo dos polímeros. Em ambos tipos de materiais, nos casos que envolvem íons alcalinos, a condutividade iônica a temperatura ambiente atinge valores tipicamente na faixa de $10^{-2} - 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Algumas características dos polímeros tais como as facilidades para a fabricação de produtos moldados os tornam especialmente atrativos. Por outro lado os materiais inorgânicos não requerem o uso de solventes tóxicos ou explosivos ou processos, freqüentemente pouco eficientes, de extração destes solventes. O eletrólito sólido, objeto da presente invenção, combina vantagens de ambos tipos de materiais. Por tratar-se de um material inorgânico do tipo gel, a fabricação de produtos moldados na forma de lâminas, placas ou filmes é relativamente simples. Por outro lado, o produto compreendido nesta invenção permite a fabricação de eletrólitos sólidos utilizando água como a fase líquida, misturas de água com outros solventes polares, ou ainda solventes orgânicos polares, como por exemplo, ácidos carboxílicos.

A presente invenção diz respeito a um eletrólito sólido inorgânico do tipo gel de polifosfato e a um processo para a produção de um eletrólito sólido moldável, na forma de lâminas ou outras formas, cujo desempenho apresenta melhorias em relação a outros eletrólitos sólidos já existentes. O material, objeto da presente invenção, quando usado numa célula eletroquímica recarregável de sódio, por exemplo, apresenta vantagens quando comparado com outros materiais.

A presente invenção apresenta, ainda algumas inovações, que constituem características inéditas em relação aos eletrólitos sólidos e separadores utilizados atualmente:

- síntese de um eletrólito sólido puramente inorgânico ou organicamente modificado com condutividade iônica comparável ou superior aos eletrólitos utilizados em baterias de estado sólido à base de polímeros orgânicos ou géis de polímeros orgânicos;
- 5 - um eletrólito sólido com alta transparência na região do visível;
- síntese em meio aquoso – química verde;
- eletrólito sólido ecologicamente benigno, com facilidade de descarte e biodegradável.
- um eletrólito sólido cujas propriedades elétricas não degradam
10 quando exposto à umidade ambiente.
- um processo de síntese que não requer o uso de solventes inflamáveis, explosivos ou tóxicos ou métodos complicados de extração de solventes.

O produto final é um sólido, que, sob condições específicas, pode
15 ser transparente, apto para ser utilizado como separador numa célula eletroquímica de sódio.

Uma outra característica que diferencia o eletrólito sólido do tipo gel inorgânico, objeto da presente invenção, de outros eletrólitos sólidos, é que o contato com a umidade ambiente normal contribui para o bom
20 desempenho do material. Na maioria dos eletrólitos sólidos poliméricos, e também nos de tipo cerâmico como a Na- β -alumina, a presença de umidade degrada consideravelmente as características de condução iônica.

O eletrólito sólido objeto da presente invenção não pertence à
25 família dos polímeros orgânicos, como os descritos nas várias patentes já citadas, senão que trata-se de géis de polifosfato de alguns metais como, por exemplo, o alumínio, cálcio e ferro e que forma, sob condições especiais, um gel inorgânico. Uma fração do contra-íon de

metal alcalino, por exemplo, o sódio, permanece no produto final, conferindo-lhe propriedades especiais para a condução catiônica.

Esta invenção compreende um processo para fabricação de géis à de polifosfato, que pode ser prensado, moldado, cortado, encapsulado ou processado na forma de filmes flexíveis por laminação a frio. A fabricação desse materiais está detalhada a seguir:

(1)gel inorgânico à base de fósforo, sal de cátion metálico e aditivo compreendendo:

(A)10 a 90 % em mol de fosfato, proveniente de polímero ou oligômero à base de fósforo, derivado da condensação de monômeros do tipo PO_4 ;

(B)90 a 10 % em mol de um sal de cátion metálico;

(C) aditivos selecionados a partir de polímeros orgânicos, do tipo poli(álcoois) e derivados de celulose entre outros, além de redes inorgânicas covalentemente ligadas derivadas de alcóxidos metálicos.

(D) Solvente líquido prótico

O esqueleto principal é formado pelo componente (A), que é composto por uma mistura de cadeias lineares de fósforo em que o número de unidades monoméricas varia de algumas unidades a algumas centenas delas. A rede é, conseqüentemente, formada por material polidisperso que apresenta uma distribuição de tamanhos de cadeia dependente dos reagentes de partida e das condições experimentais empregadas na síntese.

O composto (A) apresenta como contra-íon, cátions monovalentes de metais alcalinos como Li, Na, K ou do íon amônio. As unidades contendo fósforo sejam elas fosfatos, na forma de monômeros,

oligômeros e polímeros apresentam massa molar na faixa de 95 a 250.000.

As propriedades ópticas, mecânicas e elétricas podem ser moduladas pela variação nas proporções de monômero, oligômeros e polímeros utilizados na obtenção da solução precursores, bem como a concentração total de fósforo existente e sua proporção molar com relação ao componente (B).

Por sua vez, o componente (B) que é um sal iônico de cátion metálico escolhido dentre halogenetos, oxicloreto, acetatos, sulfatos, nitratos, fosfatos, fosfatos ácidos, carboxilatos e alcóxidos de metais contendo carga 2+, 3+ ou 4+ escolhido entre os metais alcalinos terrosos, metais de transição e elementos dos grupos IIIA e IVA. Especificamente pode-se enumerar alguns exemplos como cloreto de cálcio, cloreto férrico, brometo de cálcio, oxicloreto de zircônio, isopropóxido de alumínio, nitrato de alumínio, nitrato de cálcio, nitrato de férrico, di-etil di-isopropóxido de titânio, alcóxido de zircônio e sulfato de alumínio. Dois ou mais dos compostos descritos acima podem ser utilizados.

O componente (C), que é um ou uma mistura de aditivos para melhorar as propriedades mecânicas e de processabilidade é ou são selecionados entre um ou mais dos compostos enumerados a seguir: poli(etileno glicol) com peso molecular médio de 200 a 100000, poli(cloreto de vinila), poli(acetato de vinila), glicerol, estearato de cálcio, poli(acetato de vinila), derivados de hidróxi-propil celulose, alcóxidos metálicos. O teor do componente (C) varia de 0 a 50%.

A reação de interesse é realizada partindo de soluções dos componetes (A), (B) e (C) em solvente prótico, tipicamente água. Solventes ácidos orgânicos como ácido fórmico ou acético, ou ainda,

meio alcóolico podem ser empregados com sucesso. As soluções são adicionadas e a reação ocorre entre 15 e 80 °C, sob agitação, por períodos que variam de 30 minutos a 6 horas. Durante este período ocorrem a gelatinização do sistema, aumento do grau de reticulação, hidrólise e homogeneização do produto. A quantidade de sólido formado é dependente da concentração total de espécies reativas.

Adicionalmente pode-se inserir no meio reacional um reagente para controle de acidez, normalmente solução aquosa ou etanólica de hidróxidos de sódio, potássio ou amônio.

Ao final da reação a fase sólida é separada da fase líquida por decantação ou centrifugação. A fase sólida que é o referido gel continua a sofrer sinérese, definida como eliminação de solução da matriz por contração da mesma, por um período compreendido entre 24 horas e 1 semana. Nesse período o gel torna-se transparente, dependendo da composição, e maleável podendo ser prensado, moldado, cortado, encapsulado ou processado na forma de filmes flexíveis por laminação a frio.

O envelhecimento, após a síntese, deve ocorrer em ambiente com umidade controlada na faixa de 20 a 80 % de umidade relativa do ar.

As características especiais de condução iônica do gel inorgânico de polifosfato podem ser inferidas através de técnicas de caracterização apropriadas como a ressonância magnética nuclear complementada com medidas de impedância complexa e medições voltamétricas. Para ilustrar estas características do material, objeto da presente invenção, o pedido é acompanhado pelas figuras 1, 2 e 3.

O eletrólito sólido é formado pela interligação de um esqueleto de polímero inorgânico à base de fósforo polidisperso, formado por cadeias contendo entre 5 e 300 unidades monoméricas de fosfato. A reticulação

do sistema ocorre através de cátions metálicos com carga 2+ ou superior, como, por exemplo, alumínio 3+, e a condutividade iônica dá-se por difusão de cátions de metais alcalinos ou de íons H^+ . As propriedades mecânicas dos eletrólitos podem ser incrementadas pela
5 incorporação de polímeros orgânicos, do tipo poli(álcoois) e derivados de celulose entre outros.

A Figura 1 mostra um espectro de ressonância magnética nuclear, a temperatura ambiente, dos núcleos de ^{23}Na numa amostra de gel de polifosfato de alumínio com razão molar de fósforo para alumínio igual a
10 três. A largura de linha de apenas 2500 hertz sugere uma grande mobilidade dos íons de sódio, sendo mais representativa do comportamento de íons de sódio em solução do que num sólido, onde a largura de linha é geralmente muito maior.

Figura 2 mostra um espectro de ressonância magnética nuclear
15 dos núcleos de 1H provenientes da água, no mesmo gel da figura 1 a temperatura ambiente. A largura de linha de 4800 hertz é muito maior do que o valor esperado para a água líquida, confirmando que, no equilíbrio dinâmico que se estabelece entre moléculas livres e ligadas, uma fração apreciável das moléculas do solvente permanece no estado ligado. O
20 espectro da figura 1 e também o da figura 2 foram obtidos numa amostra de gel equilibrada durante três dias numa atmosfera controlada com umidade relativa de 28%.

A rigor, a mobilidade dos íons sódio sugerida pela figura 1 não implica que o movimento deve provocar necessariamente uma
25 condutividade iônica apreciável. O estreitamento do espectro do ^{23}Na poderia ser causado, por exemplo, por algum movimento de tipo localizado, que ao contrário de um movimento difusivo estendido, não contribui para a condutividade iônica. Esta possibilidade pode,

entretanto, ser descartada através de medições elétricas como as indicadas na figura 3 e pelo exemplo 1.

Figura 3 mostra espectros de impedância complexa, na forma de diagramas de Nyquist, de uma amostra de gel de polifosfato de alumínio a temperatura ambiente. A amostra, na forma de um cilindro circular de 1,2 cm de diâmetro e 0,2 cm de altura, foi pressionada entre dois eletrodos de aço inoxidável, e equilibrada por seis dias numa atmosfera com umidade relativa de 28%. Os espectros, levemente distorcidos da forma semicircular, foram obtidos após retirar a amostra da caixa seca e expor ao ambiente (umidade relativa 54 %), durante diferentes tempos. O semicírculo maior é o espectro inicial após retirar a amostra da caixa seca enquanto que o semicírculo seguinte corresponde 24 horas de exposição. Nos outros espectros, que correspondem a tempos maiores de exposição, os semicírculos convergem, com condutividade iônica crescente, para um estado de equilíbrio. O eixo de ordenadas representa o negativo da parte imaginária da impedância complexa e o eixo das abscissas, a parte real. A faixa de frequências utilizada variou entre um megahertz, para os pontos mais à direita nos semicírculos e 500 megahertz para os pontos mais à esquerda.

Os espectros de impedância complexa da figura 3 permitem concluir que a condutividade iônica aumenta, à medida que umidade é incorporada no gel. Quando o gel atinge equilíbrio com o ambiente, o efeito de posteriores mudanças da umidade ambiente, dentro de limites normais de variação, é relativamente pequeno. Uma análise do espectro correspondente ao estado final de equilíbrio com o ambiente na figura 3, utilizando como circuito equivalente a combinação paralela resistor-capacitor em série com um resistor, prediz uma condutividade de $0,92 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Este valor pode ser

considerado comparável ou superior ao da maioria dos eletrólitos sólidos poliméricos orgânicos, sejam estes de sódio ou lítio.

5 A célula eletroquímica com separador ou eletrólito sólido tipo gel inorgânico de polifosfato, objeto da presente invenção, pode ser usada como bateria para instrumentos, bateria para aparelhos de comunicação portáteis, e bateria plana.

10 Para que um eletrólito sólido possa ser utilizado numa célula eletroquímica, é necessário, além das condições já citadas acima que, que o material seja quimicamente estável com relação a sua interação com os materiais que compõem os eletrodos. Para ilustrar este aspecto no eletrólito sólido e célula eletroquímica, objeto da presente invenção, o pedido é acompanhado pelo exemplo 1 e a figura 4.

O exemplo 2 e figura 5 ilustram esquematicamente uma célula eletroquímica reversível de íons de sódio.

15 A figura 4 mostra uma descrição esquemática de uma célula eletroquímica de sódio, onde o ânodo é constituído por amálgama de sódio e mercúrio depositada sobre um material carbonáceo e o cátodo é constituído pelo próprio material carbonáceo. Mesmo sendo bastante pronunciada a reatividade química da amálgama de sódio, comparada com os óxidos mistos de sódio com metais de transição, esta célula eletroquímica permaneceu estável, mantendo uma voltagem em circuito aberto de aproximadamente 0,8 volts durante quatro meses. Aplicam se ao exemplo 1 as condições seguintes:

25 a) a proporção de Hg / Na na amálgama de sódio pode variar entre de 5% molar de sódio até 80% molar de sódio.

b) as placas de material carbonáceo podem ser fabricadas com vários tipos de materiais tais como uma mistura de negro de fumo, na proporção de 40% a 90% com um material aglutinante polimérico como

o poli(fluoreto de vinilideno) na proporção de 60% a 10%. A mistura é prensada e secada em estufa a uma temperatura entre 100°C a 120°C.

c) na cobertura protetora utilizam-se polímeros da família dos silicones.

5 d) a lâmina de gel inorgânico, sem qualquer aditivo orgânico, pode ser laminada a frio em espessuras de 1 mm ou mais. Para espessuras menores, podem ser usados aditivos orgânicos como os citados anteriormente para melhorar as propriedades mecânicas.

10 Substituindo a amálgama de sódio e o eletrodo carbonáceo adjacente por um óxido misto de sódio com metais de transição também obteve-se uma bateria estável.

Figura 5 mostra uma célula eletroquímica recarregável cujo material separador é o eletrólito sólido inorgânico do tipo gel de polifosfato, objeto da presente invenção. O cátodo é composto por óxidos mistos de sódio com metais de transição e o ânodo é composto
15 por uma amálgama de sódio e mercúrio. Ambos os eletrodos estão em contato com coletores de corrente (contatos metálicos). Aplicam-se ao exemplo 2 as condições seguintes:

a) o cátodo é composto basicamente por óxido misto de sódio com metais de transição. Aditivos como negro de fumo condutor e
20 aglutinante polimérico como poli(fluoreto de vinilideno) podem ser adicionados para otimizar as propriedades deste eletrodo.

b) a proporção de Hg/Na na amálgama de sódio pode variar entre 5% molar de sódio e 80% molar de sódio.

25 c) na cobertura protetora utilizam-se polímeros da família dos silicones.

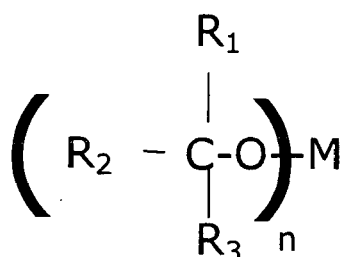
d) a lâmina de gel inorgânico, sem qualquer aditivo orgânico, pode ser laminada a frio em espessuras de 1 mm ou mais. Para espessuras menores, podem ser usados aditivos orgânicos como

os citados anteriormente para melhorar as propriedades mecânicas.

REIVINDICAÇÕES

1. "ELETRÓLITO SÓLIDO BASEADO NUM GEL INORGÂNICO DE POLIFOSFATO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM GEL DE POLIFOSFATO UTILIZÁVEL COMO ELETRÓLITO SÓLIDO NUMA CÉLULA ELETROQUÍMICA, PRODUTO MOLDADO, SEPARADOR, CÉLULA ELETROQUÍMICA E SEU USO", compreendendo:
 - (A) 10 a 90 % em mol de fosfato, proveniente de polímero ou oligômero à base de fósforo, derivado da condensação de monômeros do tipo PO_4 ;
 - (B) 90 a 10 % em mol de um sal de cátion metálico;
 - (C) aditivos selecionados a partir de polímeros orgânicos, do tipo poli(álcoois) e derivados de celulose entre outros, além de redes inorgânicas covalentemente ligadas derivadas de alcóxidos metálicos;
 - (D) solvente líquido prótico.
2. Eletrólito sólido polimérico inorgânico, de acordo com reivindicação 1, em que o polímero à base de fósforo (A) é formado por material polidisperso, apresentando cadeias que variam de 1 a 300 unidades monoméricas.
3. Eletrólito sólido polimérico inorgânico, de acordo com reivindicação 1, em que o polímero à base de fósforo utilizado como precursor (A) apresenta como contra-íons, cátions monovalentes de metais alcalinos como Li, Na, K ou do íon amônio.
4. Eletrólito sólido polimérico inorgânico, de acordo com reivindicação 1, em que o sal de cátion metálico (B) é um sal iônico escolhido entre halogenetos, oxicloretos, acetatos, sulfatos, nitratos, fosfatos, fosfatos ácidos, carboxilatos e alcóxidos de metais contendo carga 2+, 3+ ou 4+ escolhido entre os metais alcalinos terrosos, metais de transição e elementos dos grupos IIIA e IVA.

5. Eletrólito sólido polimérico inorgânico, de acordo com reivindicação 1, em que o teor de solvente varia na faixa de 10 a 80%.
6. Eletrólito sólido polimérico inorgânico, de acordo com reivindicação 1, em que o aditivo designado por (C) é formado por poli(etileno glicol) com peso molecular médio de 200 a 10000, poli(cloreto de vinila), poli(acetato de vinila), glicerol, estearato de cálcio, poli(acetato de vinila), derivados de hidróxi-propil celulose, alcóxidos metálicos, ou combinações destes. O teor do componente (C) varia de 0 a 50%.
7. Eletrólito sólido polimérico inorgânico, de acordo com reivindicação 1, em que o aditivo designado por (C) é formado por alcóxidos metálicos hidrolisáveis designados pela fórmula:



15

onde R_1 , R_2 e R_3 são formados por hidrogênio ou radicais orgânicos formados por um número de átomos de carbono compreendido entre 1 e 10, sendo os extremos incluídos.

20

8. Eletrólito sólido polimérico inorgânico, de acordo com reivindicação 1, onde o solvente (D) é composto exclusivamente por água.
9. Eletrólito sólido polimérico inorgânico, de acordo com reivindicação 1, em que o solvente (D) é um álcool como metanol, etanol, isopropanol, glicerol ou etileno glicol ou um poli(álcool) como poli(etilenoglicol) ou poli(propilenoglicol) com massa molar variando entre 200 e 10.000.

10. Eletrólito sólido polimérico inorgânico, de acordo com reivindicação 1, em que o solvente (D) é um ácido orgânico como ácido fórmico, ácido acético, ácido butírico, ácido isobutírico ou ácido 2-etilhexanóico.
- 5 11. Utilização do sólido inorgânico polimérico formado por gel à base de polifosfato como separador em dispositivos eletroquímicos tais como baterias primárias, baterias secundárias e células a combustível.
12. Utilização do sólido inorgânico polimérico formado por gel à base
10 de polifosfato como separadores flexíveis ou rígidos.
13. Utilização do sólido inorgânico polimérico formado por gel à base de polifosfato como separadores ou eletrólitos sólidos transparentes.
14. Utilização do sólido inorgânico polimérico formado por gel à base de polifosfato como separadores e eletrólitos sólidos biodegradáveis.
- 15 15. Utilização do sólido inorgânico polimérico formado por gel à base de polifosfato como separadores e eletrólitos sólidos na construção de "baterias verdes", isto é baterias sem a presença componentes agressivos ao meio-ambiente.

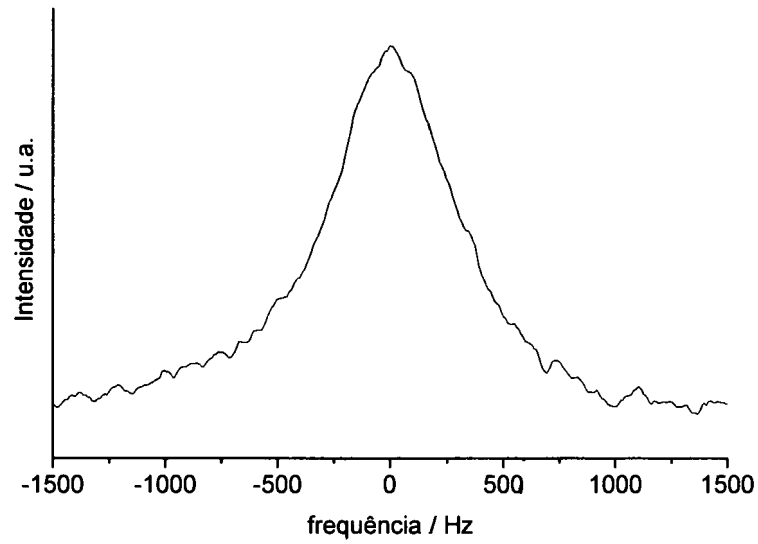
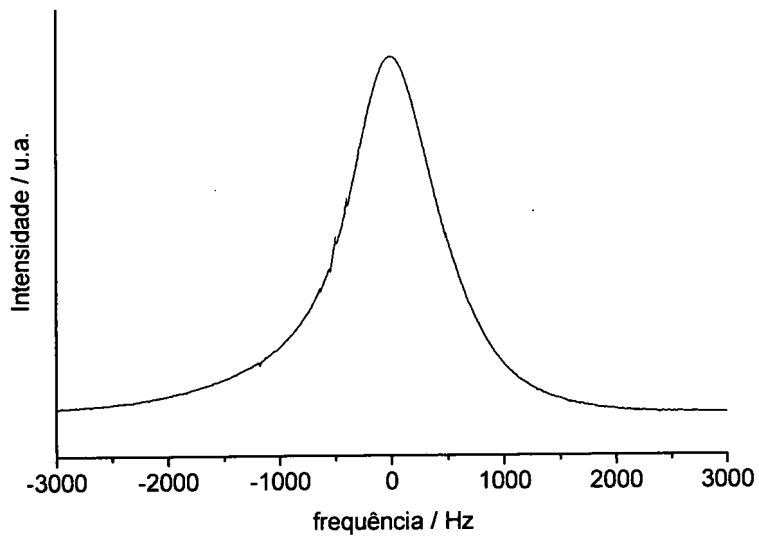
FIGURA 1**FIGURA 2**

FIGURA 3

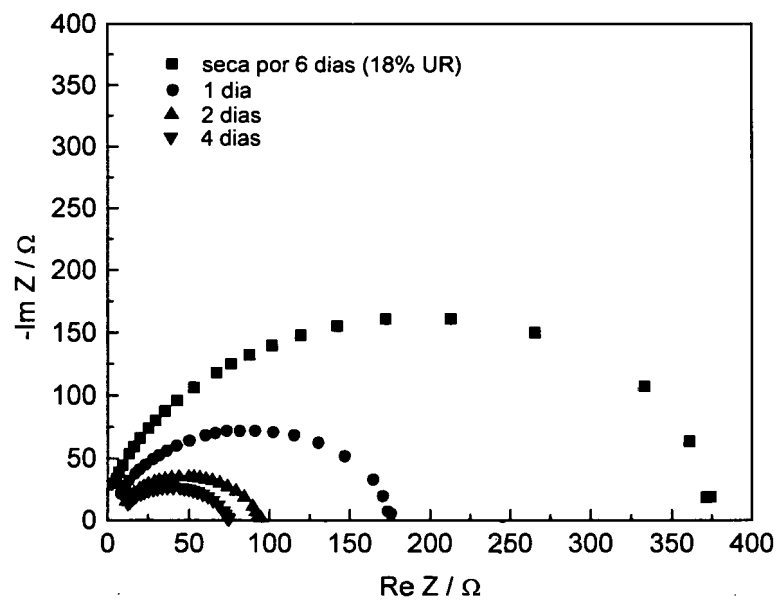


FIGURA 4

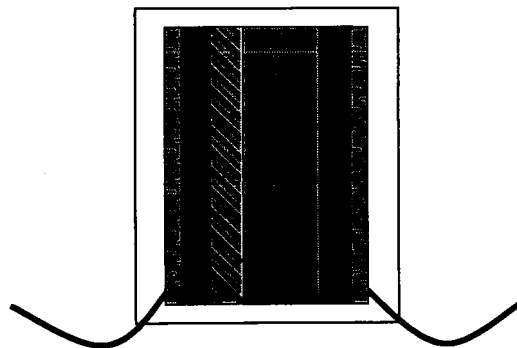
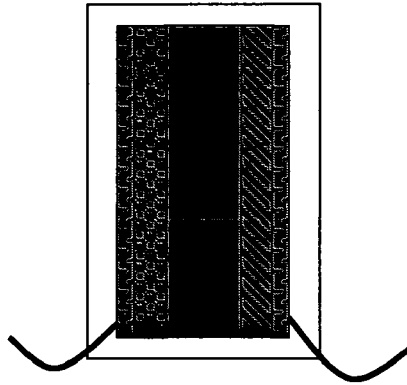


FIGURA 5



RESUMO

Esta invenção refere-se a um tipo de "ELETRÓLITO SÓLIDO BASEADO NUM GEL INORGÂNICO DE POLIFOSFATO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM GEL DE POLIFOSFATO UTILIZÁVEL COMO

5 ELETRÓLITO SÓLIDO NUMA CÉLULA ELETROQUÍMICA, PRODUTO MOLDADO, SEPARADOR, CÉLULA ELETROQUÍMICA E SEU USO" que permitem sua classificação, no que diz respeito à condução de cátions de metais alcalinos, particularmente o íon sódio, ou íons hidrogênio, como um eletrólito sólido. Um processo para produzir

10 eletrólitos sólidos inorgânicos do tipo gel de polifosfato por processo sol-gel, que compreende as seguintes etapas:

- a) solubilização dos precursores para a formação da rede em solvente prótico;
- b) adição de solução para controle de acidez no meio reacional;
- 15 c) reação entre as soluções precursoras, seguida de separação das fases líquida e sólida;
- d) envelhecimento em atmosfera controlada;
- e) preparação de filmes auto-suportados ou monolitos moldados, seguida de secagem em atmosfera controlada.

20 Uma bateria recarregável baseada na utilização de um gel de polifosfato como eletrólito sólido ou separador.