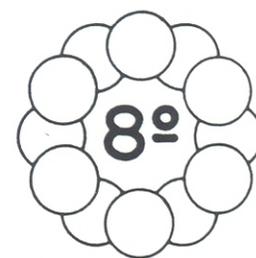




UNICAMP

ELETRÓLITOS SÓLIDOS VÍTREOS: OS BOROFOSFATOS DE LÍCIO

ANA CANDIDA MARTINS RODRIGUES  
 Instituto de Física e Química de São Carlos - USP  
 M. DUCLOT  
 Lab. d'Ionique et Electrochimie du Solide, Grenoble,  
 França



cbecimat

SUMÁRIO

Novos eletrólitos sólidos, condutores por íon lítio, que possam ser utilizados em baterias ou pilhas de lítio, foram sintetizados. Tratam-se de materiais vítreos pertencentes ao sistema  $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot P_2O_5$ , dopados com cloretos de lítio, LiCl. Foram determinados valores das temperaturas de transição vítrea,  $T_g$  (D.S.C.) e condutividade elétrica (impedância complexa). A condutividade elétrica do vidro contendo 28% em moles de LiCl ( $4,06 \times 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$  a 25°C) é superior aos valores encontrados para outros vidros óxidos.

INTRODUÇÃO

A utilização de vidros condutores por íons lítio ( $Li^+$ ) como eletrólitos sólidos em pilhas e baterias de lítio têm despertado grande interesse [1] [2] [3] [4].

Dentre os materiais que podem ser utilizados como eletrólitos sólidos (vidros, polímeros ou sólidos cristalinos) os vidros possuem algumas características que os destacam em relação aos outros materiais, tais como: a) condutividade elétrica isotrópica; b) baixa condutividade eletrônica; c) seletividade do íon responsável pela condução; d) ausência de junta de grão; e) possibilidade de obtenção de filmes finos.

Tendo em vista todos esses fatores, numerosos são os trabalhos, hoje em dia, consagrados a estudar o fenômeno de condutividade iônica em vidros com o objetivo principal de obter valores de condutividade elétrica cada vez maiores e mais adequados às aplicações práticas.

Neste trabalho, utilizamos um vidro ternário ( $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot P_2O_5$ ) composto de um modificador ( $Li_2O$ ) e dois formadores ( $B_2O_3$  e  $P_2O_5$ ), o qual foi dopado com um sal de lítio, LiCl. Desta forma, ao efeito de "formador misto" foi acrescido o efeito de "sal dopante" com a finalidade de se incrementar a condutividade elétrica de vidros pertencentes a esta família.

SÍNTESE

A síntese das amostras foi realizada em duas etapas: preparação do vidro-base e dopagem com o sal de lítio.

O vidro base ou vidro não dopado ( $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot P_2O_5$ ) foi preparado utilizando-se carbonato de lítio  $Li_2CO_3$ , óxido de boro  $B_2O_3$ , anidrido fosfórico  $P_2O_5$  (ou diamônio-hidrogeno-fosfato  $(NH_4)_2 HPO_4$ ). Quantidades calculadas desses compostos foram misturadas e fundidas em cadinho de platina a uma temperatura de aproximadamente 900°C. A mistura líquida obtida é então vertida em um molde pré-aquecido à temperatura de recozimento, realizado por algumas horas a uma temperatura de 50°C abaixo da temperatura de transição vítrea -  $T_g$ . Este recozimento é realizado para dissipar as tensões internas do vidro.

O material obtido é reduzido a pó e misturado com quantidades convenientes de cloreto de lítio anidro, LiCl. A mistura pó de vidro - LiCl é submetida a uma nova fusão, seguida de resfriamento rápido e tratamento térmico, a fim de se obter as amostras dopadas.

CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS

Raios-X - A fim de se verificar o estado amorfo das amostras obtidas, estas são submetidas à difratometria de raios-x. A ausência de linhas de difração indica a ausência de cristalização.

Análise química - Para controlar a composição final das amostras, foram realizadas análises químicas sobre os elementos Li, B, P (espectrometria de emissão de plasma) e Cl (argentopotenciometria). Observou-se uma ligeira perda de íons cloreto durante a fusão.

Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) -  $T_g$  foi medida por D.S.C. (Differential Scanning Calorimetry). Os resultados encontram-se na figura 1. Observa-se que a introdução de LiCl na estrutura vítrea causa uma diminuição de  $T_g$ , sugerindo que a estrutura dos vidros dopados é menos rígida que a do vidro sem dopante.

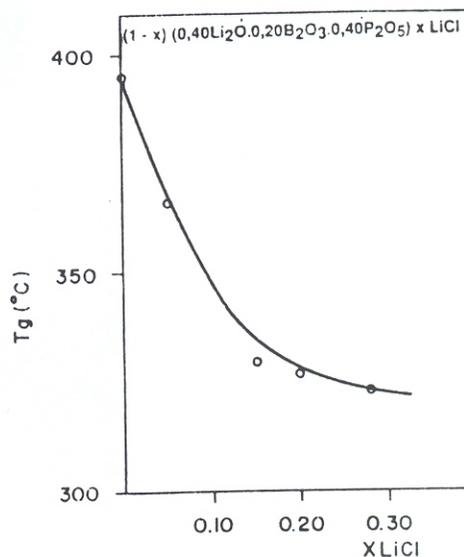


Figura 1 - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para as várias amostras

MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Considerando-se o eletrólito vítreo como um circuito em paralelo de resistência R e capacitância C a impedância (Z) do eletrólito é regida pela expressão :

$$Z = \frac{Z_0}{1 + jRC\omega}$$

onde:  $R = \frac{l}{\sigma S}$  ;  $C = \epsilon_0 \epsilon_r$ ;  $\omega = 2\pi f$

$\sigma$  = condutividade elétrica;  $\epsilon_0 \epsilon_r$  = constante dielétrica;  $l$  = espessura da amostra;  $S$  sua superfície ;  $f$  = frequência aplicada;  $Z_0=R$ = resistência elétrica.

A figura 2 representa, a título de exemplo, o gráfico obtido para um vidro não dopado. A cada ponto, está associado um valor de frequência. A resistência elétrica do material, para uma dada temperatura, é lida na interseção do semi-círculo com o eixo dos reais. Conhecendo-se o fator geométrico das amostras ( $l/S$ ), a condutividade elétrica é dada por :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{S}$$

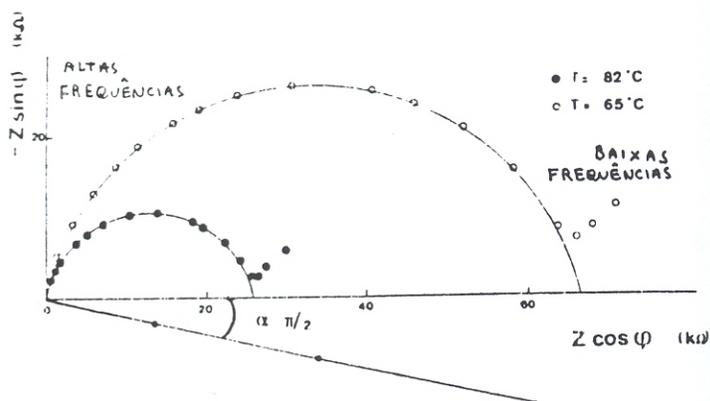


Figura 2 - Diagrama de impedância complexa do vidro de composição 0,50Li<sub>2</sub>O.0,17 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.0,32P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) varia com a composição de cada amostra e também com a temperatura. A variação de  $\sigma$  com a temperatura segue uma lei de Arrhénius, do tipo :

$$\sigma = \sigma_0 \exp (-E_a/RT)$$

onde  $\sigma_0$  é um termo pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação de condução, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

Nestas condições, fazendo-se o gráfico do logaritmo da condutividade elétrica ( $\log \sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1/T$ ), obtém-se uma reta (figura 5), cuja inclinação fornece a energia de ativação de condução.

Preparação das amostras - Escolheu-se como vidro-base, o vidro que corresponde ao máximo de condutividade elétrica no sistema ternário 0,4Li<sub>2</sub>O(xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . (0,4 - x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), de composição 0,40Li<sub>2</sub>O.0,20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 0,40 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [5]. Este vidro foi dopado com teores em LiCl de até 28% molar. Acima deste valor, a amostra apresentou-se cristalizada.

Para realizar as medidas de condutividade elétrica, pastilhas de 2mm de espessura e 14mm de diâmetro

foram cortadas do cilindro de vidro obtido após o recozimento. Em cada lado dessas pastilhas, foram depositados por pulverização catódica eletrodos de ouro, para assegurar um bom contato com a aparelhagem .

As medidas foram realizadas com um impedancímetro HP4192LF, que possui uma gama de frequência entre 5Hz e 13MHz, em um intervalo de temperatura entre 25°C e 200°C.

Resultados - A figura 3 apresenta para o sistema (1 - x)(0,40Li<sub>2</sub>O.0,20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 0,40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)xLiX a variação da condutividade elétrica a temperatura ambiente (25°C) em função do teor em sal dopante, LiCl.

A figura 4 apresenta a variação da energia de ativação de condução em função do teor em sal dopante. As energias de ativação de condução para cada composição foram deduzidas das retas de Arrhénius (figura 5).

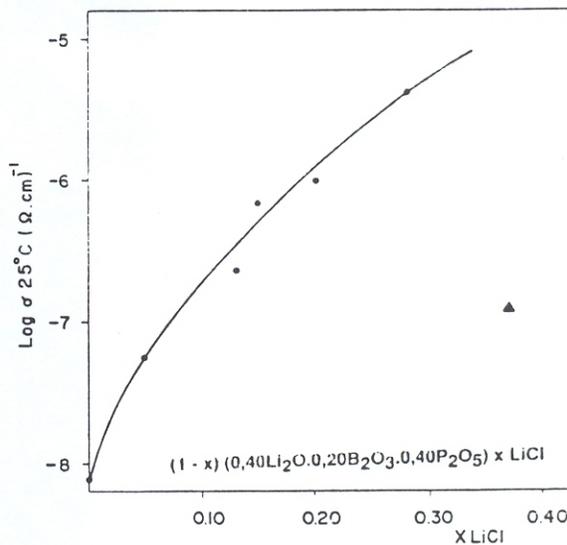


Figura 3 - Variação da condutividade elétrica ( $\sigma$ ) em função do teor de sal dopante, LiCl.

▲ = amostra cristalizada

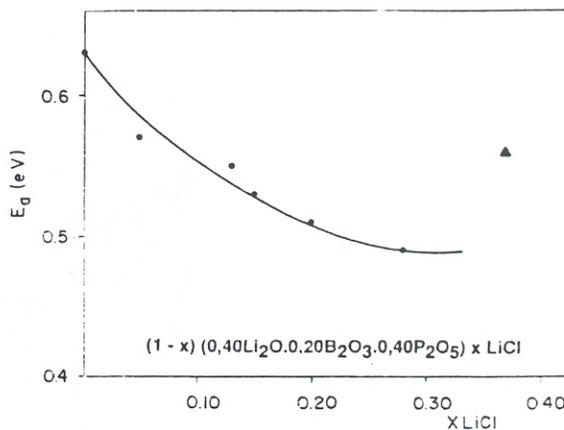


Figura 4 - Energia de ativação de condução ( $E_a$ ) em função do teor de sal dopante, LiCl.

▲ = amostra cristalizada

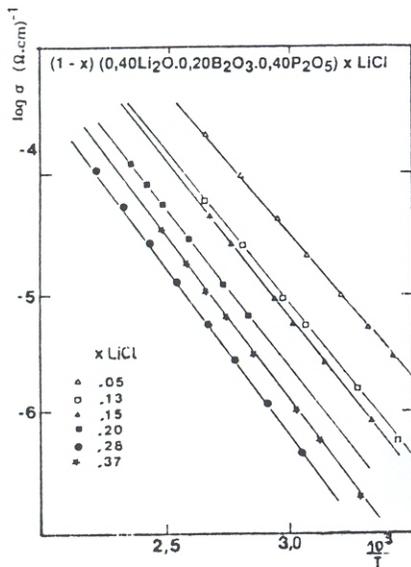


Figura 5 - Condutividade elétrica ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1/T$ ) (Gráfico de Arrhenius)

#### DISCUSSÃO:

O aumento da condutividade elétrica de vidros condutores por  $\text{Li}^+$ , pela introdução na matriz vítrea, de halogenetos de lítio (efeito de sal dopante), já era conhecido nos sistemas  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{LiX}$  [6] e  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{LiX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [7] [8]. Por outro lado, o efeito de formador misto no sistema  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , foi estudado por Tsuchiya & Moriya [5].

Este trabalho consistiu em conjugar o efeito de formador misto com o de sal dopante, criando-se o sistema  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{LiCl}$ . Desta forma, obtivemos uma amostra dopada em 28% molar em  $\text{LiCl}$  cuja condutividade elétrica ( $4,06 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) é superior à de vidros dopados de outros sistemas [6] [7] [8].

A interpretação da variação da condutividade elétrica de vidros dopados com halogenetos foi realizada segundo a teoria do eletrólito fraco, onde se supõe que o vidro obtido é uma solução regular formada entre o vidro-base (solvente) e o sal dopante (soluto) [9] [10].

No vidro dopado, existem dois equilíbrios de dissociação que fornecem os íons  $\text{Li}^+$  que participam do fenômeno da condução: a dissociação do sal dopante,  $\text{LiCl}$  e do modificador,  $\text{Li}_2\text{O}$ . Sendo a dissociação do  $\text{LiCl}$  mais importante que a do  $\text{Li}_2\text{O}$ , a contribuição do sal dopante à condução elétrica torna-se preponderante sobre a do modificador, o que justifica as grandes variações de condutividade elétrica obtidas com a adição de um sal dopante.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Tuller, H.L., Button, D.P. and Uhlmann, D.R. - "Fast Ion Transport in Oxide Glasses". J. Non-Crystalline Solids 40, 1980 pp. 93-118.
- [2] Kulkarni, A.R., Maiti, H.S. and Paul, A., "Fast Ion Conducting Lithium Glasses-Review" - Bull Mater. Sci. v.6 n°2, 1984 pp. 201-221.
- [3] Tuller, H.L., and Barsoum, M.W. - "Glass Solid Electrolytes: Past, Present, and Near Future" , J. Non-Crystalline Solids 73, 1985 pp 331 - 350.
- [4] Ravaine, D., "Ionic transport properties in glasses". J. Non-Crystalline Solids 73, 1985 pp. 287 - 303.

- [5] Tsuchiya, T., and Moriya, T., "Anomalous Behavior of Physical and Electrical Properties in Borophosphate Glasses Containing  $\text{R}_2\text{O}$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ ". J. Non-Crystalline Solids 38-39, 1980 pp 323-328.
- [6] Levasseur, A., Brethous, J.C., Réau, J.M., Hagenmuller, P., "Étude comparée de la conductivité ionique du lithium dans les halogénoborates vitreux" , Mat. Res. Bull v.14, 1979 pp. 921-927.
- [7] Malugani, J.P., Robert, G., "Conductivité ionique dans les verres  $\text{LiPO}_3$ - $\text{LiX}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ). Mat. Res. Bull v.14, 1979, pp. 1075-1081.
- [8] Doreau, M., Abou El Anouar, A., Robert, G., "Étude comparative des systèmes vitreux  $\text{LiX} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  avec  $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ . Conductivité électrique et structure". J. Chim. Phys. v.78, 1981, pp. 223-228.
- [9] Koné, A., Souquet, J.L., "Thermodynamic approach to ionic conductivity enhancement by dissolving halide salts in inorganics glasses". Solid State Ionics, 18-19, 1986, pp. 454-460.
- [10] Martins Rodrigues, A.C., Duclot, M.J., "LiX ( $\text{X}=\text{Br}, \text{F}$ ) salt doping effect in lithium Borophosphate Glasses", Solid State Ionics, aceito.

#### SUMMARY

*New solid electrolytes which may be used in all solid state batteries have been synthesized. We studied lithium conducting glasses, from the  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  family, doped with lithium chloride,  $\text{LiCl}$ . We present the glass transition temperatures and the electrical conductivities, by impedance spectroscopy. The sample doped with 28% mol  $\text{LiCl}$  presents one electrical conductivity ( $4,06 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ ), higher than other usual oxide glasses.*