

Obtenção de eletrólitos sólidos via cristalização controlada de vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O-SnO-CaO-P}_2\text{O}_5$.

Renata Paula Domingos (IC), Deleon Nascimento Correa* (PG), Oswaldo Luiz Alves (PQ) e Italo Odone Mazali (PQ)

LQES - Instituto de Química – UNICAMP, CP 6154, Campinas, SP, Brasil, CEP: 13083-970. E-mail: mazali@iqm.unicamp.br;

Palavras Chave: eletrólito sólido, cristalização, vidros fosfato

Introdução

Na busca por materiais para se desenvolver novos tipos de eletrodos para baterias de lítio, os óxidos baseados em estanho tem tido grande destaque devido a sua alta capacidade de carga específica e boa capacidade de ciclização. Alguns compostos de estanho vêm sendo estudados como uma opção aos eletrodos de grafite usados atualmente, desde vidros, como $\text{SnB}_x\text{P}_y\text{O}_z$, até compostos cristalinos como SnP_2O_7 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ (estrutura tipo NASICON). A capacidade dos vidros fosfatos serem convertidos em vitrocerâmica densas e porosas via devitrificação controlada seguida de um processo de lixiviação tem sido foco de estudo de nosso grupo e se insere no contexto da obtenção de suportes porosos funcionais avançados os quais apresentam propriedades intrínsecas que possam ser incorporadas na construção de sistemas químicos integrados. Este trabalho visa a preparação e caracterização de vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O-CaO-SnO-P}_2\text{O}_5$ como precursores para a obtenção de compostos de fosfato de estanho com potencial de aplicação como eletrólito sólido em baterias de estado sólido.

Resultados e Discussão

O vidro $6\text{Li}_2\text{O-24SnO-39CaO-31P}_2\text{O}_5$ (%mol; vLSCP) foi obtido pelo método de fusão-resfriamento (fusão: $1000^\circ\text{C}/1\text{h}$ sob atmosfera de N_2 ; recozimento a $260^\circ\text{C}/12\text{h}$, temperatura determinada com base no valor da T_g obtida por DTA). Na devitrificação, o vLSCP foi tratado a um patamar de nucleação ($T_g+20^\circ\text{C}/20\text{h}$, elevando-se em seguida para um patamar na $T_g/12\text{h}$). A vitrocerâmica resultante (vc-LSCP) foi submetida a lixiviação ácida para remoção das fases solúveis separadas no processo de devitrificação, etapa em que a estrutura porosa é obtida (vcp-LSCP). O vLSCP (densidade: $3,03\text{ g cm}^{-3}$) caracterizado por XRD confirmou-se como sólido não-cristalino, com pico largo centrado em $25,3^\circ$ (2θ). O vLSCP exibiu banda Raman intensa em 1165 cm^{-1} referente aos $[\nu_s(\text{PO}_3^{2-})]$ e $[\nu_s(\text{PO}_4)]$; banda em 487 cm^{-1}

¹ atribuída ao $[\delta(\text{Sn-O-P})]$ indicando que o Sn atua como formador de rede. Após a devitrificação conduzida a 585°C ($E_a = 217\text{ kJ mol}^{-1}$) foi possível indexar no difratograma de XRD da vLSCP as fases cristalinas: LiCaPO_4 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$. Após lixiviação ácida, identifica-se no XRD a presença da fase $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ como constituinte do esqueleto poroso. Os espectros IR da vc-LSCP e da vcp-LSCP são muito similares com diferença apenas nas intensidades das bandas. No espectro Raman da vc-LSCP as bandas em 725 cm^{-1} e 687 cm^{-1} podem ser atribuídas ao $[\nu_{as}(\text{POP})]$ das fases $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Após a lixiviação somente a supressão da banda em 725 cm^{-1} é observada, corroborando com os dados de XRD. O perfil das bandas do espectro Raman indica também a lixiviação da fase $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$. Espectro de ^{31}P MAS-NMR do vcpLSCP evidencia a obtenção da fase $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cristalina devido presença de picos bem definidos em torno -36 ppm . A transição morfológica de vidro à vitrocerâmica porosa foi caracterizada por SEM, imagens por elétrons retro-espalhados e por EDS. As imagens evidenciam que a cristalização conduz a separação de duas fases: uma rica em Sn e outra em Ca, esta removida no processo de lixiviação conduzindo a obtenção da estrutura porosa.

Conclusões

Os resultados obtidos permitem concluir que foi possível a obtenção do vidro $6\text{Li}_2\text{O-24SnO-39CaO-31P}_2\text{O}_5$, cuja cristalização conduziu a obtenção de monólitos estruturais constituídos das fases $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$. Não se identificou nenhuma fase composta por Sn (IV), inclusive a fase $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$. Com o tratamento ácido obteve-se uma vitrocerâmica porosa com esqueleto predominante $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ambas as fases de Sn obtidas são materiais com potencial para serem usados como eletrodos em baterias de lítio.

Agradecimentos

LQES, CNPq, CAPES e FAPESP.