

OBTENÇÃO DO CONDUTOR IÔNICO $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ POR MEIO DE REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO

J. P. Souza, E. N. S. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP,
Brasil; e-mail: juliana.pereira.souza@usp.br; enavarro@usp.br

RESUMO

Eletrólitos sólidos à base de lítio para baterias têm sido investigados por serem mais seguros e apresentarem propriedades mais adequadas, além de fornecerem maior densidade de potência do que os eletrólitos poliméricos convencionais. Visando obter condutores iônicos à base de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LLZ) foi utilizado o método de mistura de óxidos seguido de reação em estado sólido. Os precursores foram misturados, calcinados, conformados e sinterizados. Foram empregadas diferentes condições de temperatura e taxas de aquecimento e resfriamento e tipos de cadinhos na etapa de calcinação. Após cada etapa o material foi analisado por difração de raios X para identificação das fases cristalinas. A densidade aparente foi determinada por medidas geométricas. Observou-se que o zirconato de lantânio é obtido após a sinterização principalmente quando o carbonato de lítio é utilizado. A utilização do hidróxido de lítio favoreceu a obtenção da fase LLZ logo após a calcinação. As condições de calcinação e sinterização revelaram ser determinantes para a obtenção do LLZ nas fases tetragonal ou cúbica.

Palavras-chave: eletrólitos sólidos, condutores de Li, difração de raios X.

INTRODUÇÃO

Dentre os diferentes tipos de eletrólitos para baterias, aqueles à base de Li têm sido extensivamente estudados fato de o lítio ser o mais leve e eletropositivo dos elementos. Isto possibilita as mais altas densidades volumétricas e de energia nas baterias. Os eletrólitos de Li conhecidos há mais tempo (LiBF_4 e LiCFSO_3) apresentam alguns problemas, como o fato de dissolverem em solventes orgânicos inflamáveis, apresentarem uma faixa limitada de temperaturas de operação e baixa estabilidade eletroquímica. Os eletrólitos sólidos à base de Li são também candidatos para a substituição dos condutores poliméricos para aplicações em dispositivos portáteis por serem não reativos na atmosfera ambiente, dentre as demais vantagens [1].

Uma grande quantidade de materiais óxidos e não óxidos inorgânicos exibindo estruturas cristalinas ou amorfas têm sido investigados para estas finalidades. Um dos eletrólitos sólidos condutores de Li conhecidos são os condutores óxidos de Li com estrutura da granada, que têm recebido muita atenção, devido seu alto potencial de aplicação. A estrutura típica da granada é $\text{A}_3\text{B}_2(\text{CO}_4)_3$ com tetraedros CO_4 e octaedros BO_6 que são conectados por meio de compartilhamento de arestas ("edge sharing"). Apesar da fórmula geral mencionada acima, alguns trabalhos têm reportado que o aumento no número de lítio por fórmula unitária para 5, originando composições do tipo $\text{Li}_5\text{La}_3\text{B}'_2\text{O}_{12}$ ($\text{B}'=\text{Bi}, \text{Sb}, \text{Na}, \text{Ta}$), resulta no aumento da condutividade iônica por 3 ordens de grandeza. Este tipo de estrutura é também chamada de granada enriquecida em Li ("Li stuffed garnet"). O valor mais elevado de condutividade iônica nesta estrutura foi obtido para a granada cúbica $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) sendo de $4 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ na temperatura ambiente [1,2]. Além da alta condutividade iônica o LLZ apresenta boa estabilidade térmica na presença de Li metálico, ar e umidade. Por essas razões, boa parte dos estudos em condutores de íon Li para baterias estão atualmente concentrados nesses granadas enriquecidas em Li [2].

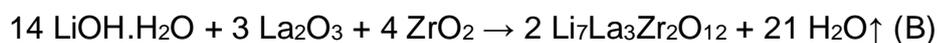
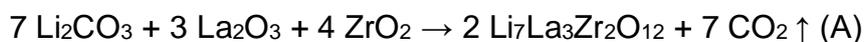
A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura utiliza o método de reação em estado sólido para a obtenção do LLZ. Entretanto, diferenças significativas nas temperaturas de calcinação e sinterização, além das taxas de aquecimento e resfriamento são reportadas [2,3]. Essas diferenças nas rotas de processamento vêm da perda de Li, que normalmente acontece nos tratamentos

térmicos. Assim, também é frequentemente reportada a adição de Li em excesso variando de 5 a 20%. O objetivo do presente trabalho é a obtenção do LLZ na sua forma cúbica ou tetragonal por meio de reação em estado sólido empregando diferentes rotas, e visando a obtenção de um roteiro otimizado para a sua preparação por este método.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os precursores utilizados foram La₂O₃ (Alfa Aesar, 99,99%), Li₂CO₃ (Alfa Aesar, 99%), LiOH.H₂O (Sigma-Aldrich, 99%) e ZrO₂ (Tosoh). Em trabalhos anteriores o La₂O₃ foi tratado termicamente a 900°C por tempos de 12 a 24 h [3-5]. Para verificar a necessidade desses tratamentos o La₂O₃ foi caracterizado a 900°C e a 950°C por 6 h e 3 h respectivamente, por meio de análise térmica diferencial, DTA, e termogravimetria, TG (STA 409, Netzsch) em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os pós tratados termicamente por 3 h foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica de varredura, MEV (Inspect F50, FEI) para observação de alguns aspectos da microestrutura.

A partir do balanço estequiométrico dos precursores apresentado nas equações (A e B) foi calculada a massa de cada precursor necessária para a produção de 10 g de LLZ por lote. Foram também feitos cálculos para excesso (10, 15, 20 e 30% em massa) de Li. Para a pesagem foi utilizada uma balança analítica (H315, Mettler). Antes da pesagem o La₂O₃ foi seco a 900°C por 2 h com taxa de aquecimento de 10°C/min em cadinho de zircônia em um forno tipo caixa (EDG).



Após a pesagem os precursores foram misturados e as misturas foram moídas por 12 h em um moinho de bolas, utilizando esferas de zircônia como meio de moagem, em álcool isopropílico, e secas em estufa, peneiradas e desaglomeradas em almofariz de ágata com pistilo. As amostras foram produzidas por diferentes rotas:

Rota A: O material, produzido com Li_2CO_3 , foi calcinado em cadinho de alumina destampado, a 900°C por 6 h, com taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ em forno tipo caixa (BlueM, Lindberg). O processo de moagem e secagem foi repetido, e o material foi calcinado em um cadinho de alumina, a 1125°C por 6 h, com taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Após a segunda calcinação o material foi moído e seco novamente. O pó obtido foi pesado e compactado uniaxialmente a 350 kgf por 20 s e prensado isostaticamente a 29.000 psi por 1 minuto. As pastilhas prensadas foram sinterizadas a 1230°C por 30 h, com taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e de resfriamento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ [4].

Rota B: Similar a A, mas foi utilizado cadinho de zircônia ao invés de alumina.

Rota C: similar a anterior mas ao invés de Li_2CO_3 , foi utilizado LiOH .

Rota D: O material, utilizando LiOH , foi calcinado em cadinho de alumina destampado, a 750°C por 6 h, com taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ e resfriamento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em forno tipo caixa (BlueM, Lindberg). O pó obtido foi pesado e compactado uniaxialmente a 350 kgf por 20 s e prensado isostaticamente a 29.000 psi por 1 minuto. As pastilhas prensadas foram sinterizadas a $900^\circ/5$ h e $1150^\circ\text{C}/12$ h, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e de resfriamento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ [5].

As densidades das pastilhas obtidas foram determinadas geometricamente, e as fases foram identificadas por meio de difração de raios X.

As amostras com excesso de Li foram processadas de acordo com a Rota D.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi feito o teste para avaliar o tempo de tratamento térmico do precursor de lantânio. A Figura 1 mostra os resultados das análises de DTA e TG. Em ambos os tratamentos é possível observar que a maior perda de massa ocorre durante o aquecimento. Ao atingir o patamar (3 e 6 h) a massa é praticamente constante. Durante o patamar não se observa nenhum evento térmico. Estes resultados mostram que não é necessário manter o precursor a altas temperaturas por tempos longos, uma vez que a temperatura de tratamento térmico é suficiente para a secagem e decomposição de hidróxido de lantânio, que normalmente é formado durante armazenamento.

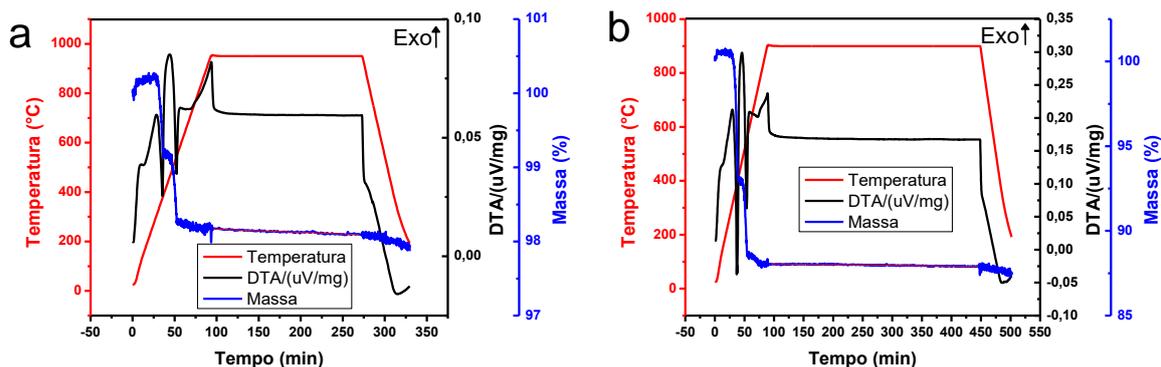


Figura 1: Curvas de DTA e TG do La_2O_3 : a) patamar de 950°C/3 h e b) patamar de 900°C/6 h.

As Figuras 2a e 2b mostram, respectivamente, micrografias obtidas em MEV do material após os tratamentos térmicos a 900 e 950°C pelo período de 3 h. Pode ser observado que as partículas se encontram aglomeradas e que o grau de aglomeração é levemente maior no pó tratado termicamente a 950°C. A partir desses resultados foi definido o tratamento do precursor de lantânio a 900°C/2 h.

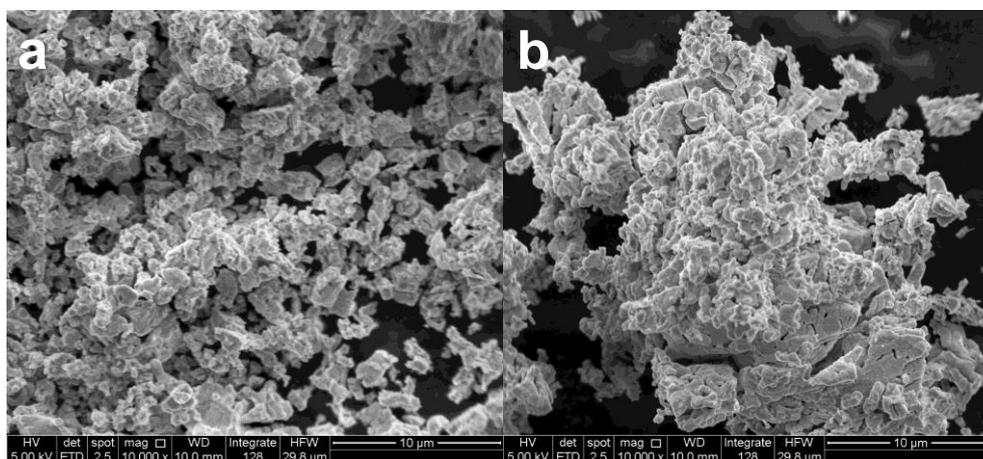


Figura 2: Micrografias obtidas em MEV do La_2O_3 tratado a a) 900°C por 3 horas e b) 950°C por 3 horas.

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X da amostra produzida pela rota A. Desde a primeira calcinação são detectados picos de difração da fase zirconato de lantânio, indicando perda de Li. O zirconato de lantânio é muito instável em atmosfera ambiente, e após alguns dias as pastilhas perderam sua integridade mecânica.

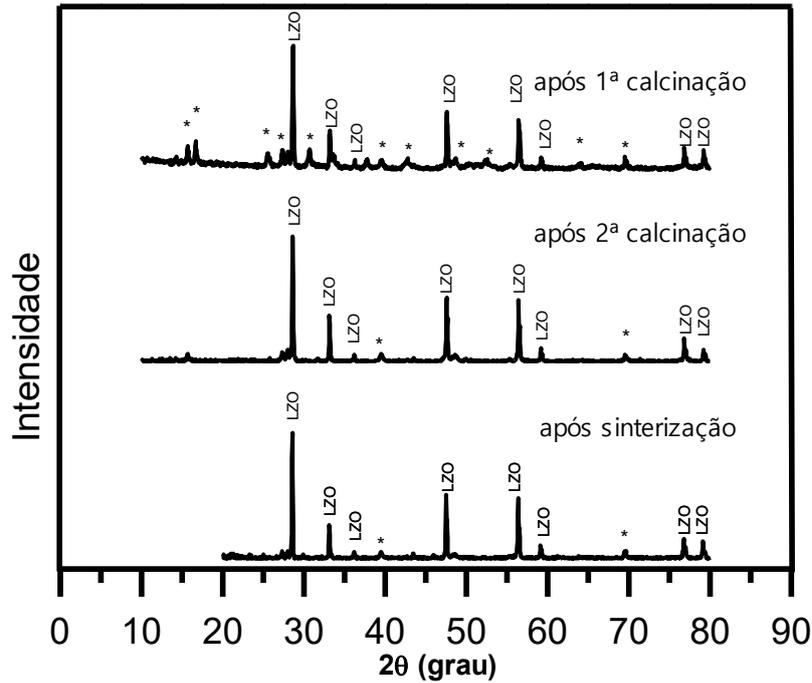


Figura 3: Difratomogramas de raios X das amostras produzidas pela rota A, após a 1ª calcinação, a 2ª calcinação e a sinterização. LZO: Zirconato de Lantânio (PDF: 73-444), *: fases não identificadas.

A Figura 4 mostra os difratogramas de raios X da amostra produzida pela rota B. Após a primeira calcinação foram formadas fases da LLZ cúbica e de zirconato de lantânio. O mesmo ocorreu após a segunda calcinação. Após a sinterização foi identificada apenas a fase de zirconato de lantânio, confirmando a perda de Li em tratamentos térmicos a altas temperaturas. Estas pastilhas também perderam sua integridade mecânica após alguns dias de armazenamento.

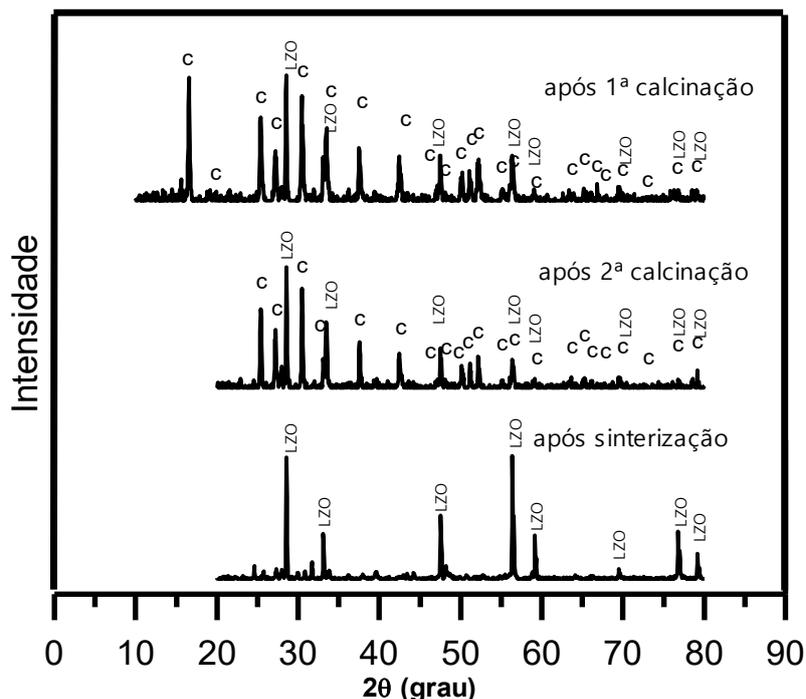


Figura 4: Difratomogramas de raios X das amostras produzidas pela rota B, após a 1ª calcinação, a 2ª calcinação e a sinterização. c: LLZ cúbica (ICSD: 422259), t: LLZ tetragonal (ICSD: 246817), LZO: Zirconato de Lantânio (PDF: 73-444).

A Figura 5 mostra os difratogramas de raios X relativos à amostra da rota C. Após a primeira calcinação foi identificada apenas a fase da LLZ cúbica. Entretanto, após a segunda calcinação, a fase cúbica transformou em tetragonal. Finalmente, após a sinterização, a fase predominante foi a do zirconato de lantânio, indicando mais uma vez a perda de Li. Diferentemente da rota B, onde foi utilizado Li_2CO_3 , não são verificados picos intensos de zirconato de lantânio nas etapas de calcinação.

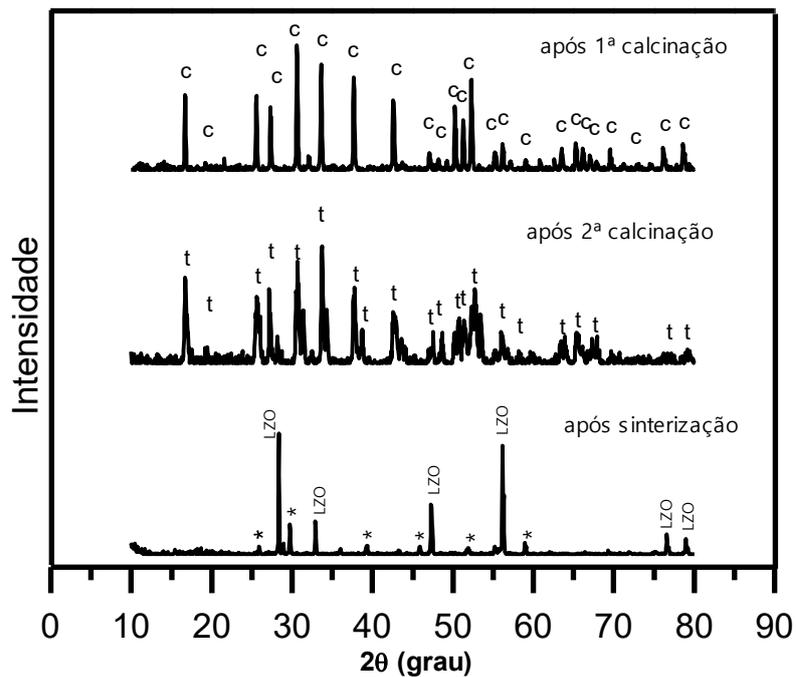


Figura 5: Difratomogramas de raios X das amostras produzidas pela rota C, após a 1ª calcinação, a 2ª calcinação e a sinterização. c: LLZ cúbica (ICSD: 422259), t: LLZ tetragonal (ICSD: 246817), LZO: Zirconato de Lantânio (PDF:73-444), *: fases não identificadas.

A Figura 6 apresenta os difratogramas de raios X referentes às amostras obtidas pela rota D. Após a etapa de calcinação foi identificada apenas a fase cúbica e após a sinterização a fase tetragonal. Estas amostras mantiveram sua integridade mecânica.

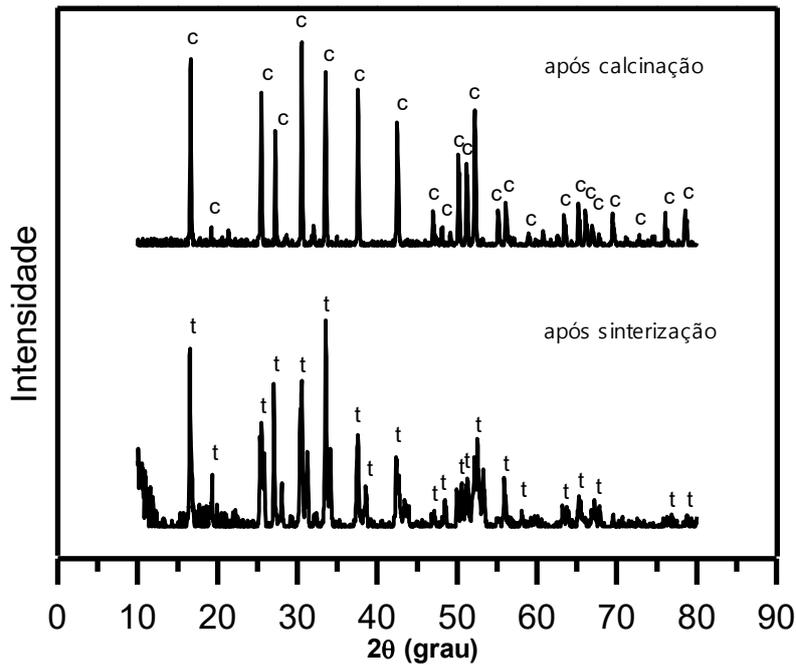


Figura 6: Difratogramas de raios X das amostras produzidas pela rota D, após a 1ª calcinação, a 2ª calcinação e a sinterização. c: LLZ cúbica (ICSD: 422259), t: LLZ tetragonal (ICSD: 246817).

Os difratogramas de raios X das amostras onde foi utilizado 15% de excesso de massa de LiOH são mostrados na Figura 7. Na calcinação houve a formação da fase cúbica da LLZ e da fase de zirconato de lantânio e após a sinterização existe uma menor quantidade de LLZ, na forma tetragonal, e uma maior quantidade da fase de zirconato de lantânio, indicando a perda de Li. As pastilhas sinterizadas se mostraram muito frágeis e se desintegraram após poucos dias. O mesmo aconteceu com as amostras com 20% e 30% de excesso de LiOH.

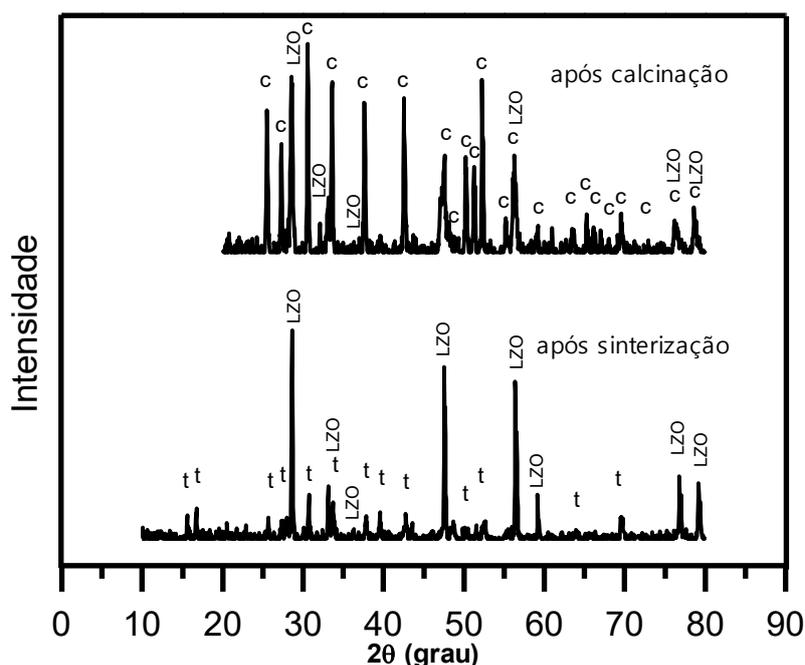


Figura 7: Difratogramas de raios X das amostras produzidas pela rota D, com 15% em excesso de LiOH, após a 1ª calcinação, a 2ª calcinação e a sinterização. c: LLZ cúbica (ICSD: 422259), t: LLZ tetragonal (ICSD: 246817), LZO: Zirconato de Lantânio (PDF: 73-444).

Essas amostras com excesso de Li superior a 10% em massa apresentaram comportamento similar quanto às fases cristalinas formadas após calcinação e sinterização.

A Tabela 1 apresenta os dados de densidade geométrica das pastilhas após sinterização. A amostra produzida rota A apresenta maior densificação devido ao acréscimo de Al na estrutura oriundo do cadinho que foi utilizado nos tratamentos térmicos. Foram reportados na literatura casos em que até 0,9% em massa de Al do cadinho foi acrescido ao material [5]. Entre as amostras B e C observa-se que na rota C obteve-se uma densidade menor, pois foi variado o precursor utilizado. A pastilha da rota D, onde foi obtida a fase tetragonal da LLZ, apresentou densidade muito inferior à teórica que é $5,11 \text{ g/cm}^3$, devido à temperatura de sinterização que nesta rota é mais baixa.

Tabela 1: Densidade geométrica das pastilhas após sinterização.

Rota	A	B	C	D (10%)	D (15%)	D (20%)	D (30%)
Densidade geométrica (g/cm ³)	5,73 (9)	4,90 (31)	3,81 (10)	3,11 (3)	*	3,25 (8)	*

CONCLUSÕES

Diferenças substanciais foram obtidas dependendo da rota de processamento na preparação do LLZ.

O emprego do hidróxido de Li favoreceu a obtenção da fase cúbica do LLZ após na etapa de calcinação. O zirconato de lantânio formado em altas temperaturas é prejudicial também para a integridade mecânica das amostras.

Dentre as rotas estudadas, aquele que mostrou ser mais promissora para obtenção do LLZ foi a rota D, na qual a temperatura de sinterização é mais baixa em relação às demais rotas.

REFERÊNCIAS

- [1] P. Knauth, "Inorganic solid Li ion conductors: An overview," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 14–16, pp. 911–916, 2009.
- [2] V. Thangadurai, S. Narayanan, and D. Pinzaru, "Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 13, pp. 4714–27, 2014.
- [3] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, "Fast lithium ion conduction in garnet-type Li(7)La(3)Zr(2)O(12).," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 46, no. 41, pp. 7778–7781, 2007.
- [4] M. Kotobuki, H. Munakata, K. Kanamura, Y. Sato, and T. Yoshida, "Compatibility of Li₇La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolyte to All-Solid-State Battery Using Li Metal Anode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 10, p. A1076, 2010.

[5] T. Thompson, J. Wolfenstine, J. L. Allen, M. Johannes, A. Huq, I. N. David, and J. Sakamoto, "Tetragonal vs. cubic phase stability in Al – free Ta doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO)," J. Mater. Chem. A, vol. 2, no. 33, p. 13431, 2014.

Li₇La₃Zr₂O₁₂ IONIC CONDUCTORS OBTAINED BY SOLID STATE REACTION METHOD

ABSTRACT

Solid electrolytes based on lithium batteries have been investigated because they are safer, present more suitable properties, and provide higher power density than conventional polymeric electrolytes. Aiming to obtain ionic conductors in the form of Li₇La₃Zr₂O₇ (LLZ), the conventional ceramic method including mixing of starting reagents followed by solid state reactions was used. The starting reagents were mixed together in the desired proportion, calcined, pressed into pellets and sintered. Different processing routes varying temperatures and heating rates were utilized. After each step the material was analyzed by X-ray diffraction for phase characterization. The apparent bulk density was determined by geometric measurements. Lanthanum zirconate is obtained after sintering mainly when lithium carbonate is utilized. Besides the lithium precursor, the calcinations and sintering profiles revealed to play a key role for obtaining pure tetragonal and cubic phases in LLZ.

Key-words: Solid electrolyte, Li conductor, X ray diffraction