

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRÓLITO SÓLIDO
NASICON $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)

Vinicius Martins Zallocco

São Carlos-SP
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRÓLITO SÓLIDO
NASICON $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)

Vinicius Martins Zallocco

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Ana Candida Martins Rodrigues

Coorientador: Dr. Nerilso Bocchi

Agência Financiadora: (CNPq - 138854/2019-0)

São Carlos-SP
2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas que venham a percorrer o mesmo caminho, para que não encontrem dificuldades nas atividades que foram executadas nesse estudo.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia Civil pelo Centro Universitário da FEI – São Bernardo do Campo, SP (2019).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Vinicius Martins Zallocco, realizada em 17/08/2021.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Prof. Dr. Rafael Bianchini Nuernberg (ICMCB)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial meu Pai e minha Mãe pelo apoio emocional incondicional.

À professora Dra. Ana Candida Martins Rodrigues, pela oportunidade, liberdade e confiança por me permitir explorar novos mares nesse trabalho.

À toda a comunidade do LaMaV, em especial Ricardo Felipe Lancelotti e Laís Dantas pelas discussões enriquecedoras e pela disposição em colaborar.

Ao técnico do LaMaV, José Rodrigues da Silva – Zé, pela atenção e assistência diária no laboratório.

Ao professor Dr. Nerilso Bocchi, pela disposição em coorientar o trabalho e ter colaborado no que foi necessário para a realização e interpretação das medidas eletroquímicas.

À toda comunidade do LaPE, em especial Jhonys Machado Freitas, pela inestimável disposição em ensinar e interpretar os dados; Juliana Bruneli Falqueto, Irã Borges Coutinho Gallo e Nicolý Batista Barbosa, por terem contribuído significativamente com a realização do projeto.

Ao Clube Universitário de Montanhismo e Excursionismo (C.U.M.E), por todas as amizades e atividades na natureza que foram fundamentais para manter o equilíbrio emocional e mental nessa jornada.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro referente ao processo nº 138854/2019-0.

À FAPESP, pelo projeto temático.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

As soluções dos desafios ambientais e sociais da sociedade pós-moderna convergem para um ponto em comum: sustentabilidade. Fazer mais com menos e utilizar materiais que não agridam o ambiente é imperativo. Armazenamento de energia é fundamental para a sociedade de hoje. Nesse sentido, alguns limites do estado da arte das atuais baterias de íons lítio precisam ser superados, dentre eles maior segurança operacional. Inúmeras alternativas são estudadas por diversos grupos de pesquisa. Neste contexto, este trabalho visa contribuir para o desenvolvimento de baterias de estado sólido. Dentre os inúmeros fatores que contribuem para o pleno funcionamento de uma bateria, a janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito é um deles. Nos eletrólitos sólidos, em geral, essa janela de estabilidade eletroquímica é superestimada devido à lenta cinética de reação de estado sólido. De fato, métodos empregando simulação computacional mostram que a estabilidade eletroquímica de alguns eletrólitos sólidos é menor do que aquela estimada por métodos experimentais. Dessa forma, o presente trabalho propõe o estudo da janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito sólido NASICON $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) através de voltametria cíclica com três diferentes configurações de célula, sendo que uma delas seria capaz de detectar a real janela de estabilidade eletroquímica dos eletrólitos sólidos.

Palavras-chave: bateria de estado sólido; janela eletroquímica; voltametria cíclica; reações em estado sólido; NASICON; LAGP; $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

ABSTRACT**ELECTROCHEMICAL STABILITY WINDOW OF NASICON SOLID-
STATE ELECTROLYTE LITHIUM ALUMINUM GERMANIUM PHOSPHATE
(LAGP)**

Solutions to the environmental and social challenges of postmodern society converge on a common point: sustainability. Doing more with less and using environmentally friendly materials is imperative. Energy storage is critical to today's society. Some state-of-the-art limits for the current lithium-ion batteries need to be overcome in this scenario, including greater operational safety. Many research groups study several alternatives. Thus, this work aims to contribute to the development of improved solid-state batteries. Among the plentiful factors that contribute to the correct functioning of a battery, the electrochemical stability window of the electrolyte is one of them. In solid electrolytes, in general, this electrochemical stability window is overestimated due to the slow solid-state reaction kinetics. In fact, methods employing computer simulation have shown that the electrochemical stability of some solid electrolytes is lower than that estimated by experimental methods. Thus, the present work proposes studying the electrochemical stability window of the solid electrolyte NASICON $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) through cyclic voltammetry with three different cell configurations, one of which would be capable of detecting the real electrochemical stability window of solid electrolytes.

Keywords: solid-state battery; electrochemical window; cyclic voltammetry; solid-state reaction; NASICON; LAGP; $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Baterias – breve histórico do início às de íons lítio	5
2.2 Eletrólitos.....	6
2.2.1 Eletrólito sólido com estrutura NASICON	7
2.2.2 Janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito e relação com eletrodos.....	10
2.3 Voltametria Cíclica.....	15
2.4 Sistema Vitrocerâmico $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x \leq 0,8$)	17
2.5 Exemplos de baterias de estado sólido	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 Obtenção do eletrólito sólido $\text{L}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	31
3.2 Caracterização da vitrocerâmica.	32
3.3 Voltametria cíclica do eletrólito sólido $\text{L}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Obtenção do eletrólito sólido $\text{L}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	37
4.2 Caracterização elétrica e física da vitrocerâmica $\text{L}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	43
4.3 Caracterização eletroquímica	47
4.3.1 Preparação da pasta	47
4.3.2 Voltametria cíclica em eletrólito líquido.....	51
4.3.2.1 Coletor de corrente de alumínio	51
4.3.2.2 Coletor de corrente de platina	59

4.3.3	Voltametria cíclica em eletrólito sólido.....	64
4.3.3.1	Configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au	65
4.3.3.2	Configuração Li/LAGP/Au.....	68
5	CONCLUSÕES	75
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	77
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Valores para os potenciais de redução e oxidação para o eletrólito sólido NASICON LAGP.....	14
Tabela 4.1 - Dados coletados para o cálculo da densidade relativa das amostras baseado em uma densidade teórica de $3,47 \text{ g cm}^{-3}$	46
Tabela 4.2 - Compilação dos valores de potencial de pico obtidos nos três ensaios de voltametrias cíclicas realizadas nas condições experimentais descritas na legenda da Figura 4.13 e conversão dos potenciais de ECS para Li/Li^+	56

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 - Objetivos de Desenvolvimento do Milênio - ODM.	1
Figura 2.1 - Condutividade iônica de alguns materiais de estrutura NASICON. LZP indica sistema Lítio-Zircônia-Fósforo; LTP indica sistema Lítio-Titânio-Fósforo; LAGP indica sistema Lítio-Germânio-Fósforo. (Adaptado de [8]).	8
Figura 2.2 - Estrutura esquemática do materiais de estrutura NASICON - (Adaptado de [41]).....	9
Figura 2.3 - Ilustração do bottleneck onde os octaedros azuis representam unidades MO ₆ , a esfera verde o sítio M1, as esferas amarelas os sítios M2 e as esferas vermelhas o oxigênio – (Adaptado de [42]).	9
Figura 2.4 - Figura esquemática ilustrando a região de estabilidade eletroquímica de um eletrólito sólido genérico em comparação com os potenciais eletroquímicos de catodo e anodo genéricos. No exemplo (a), o eletrólito será oxidado pelo catodo pois $\mu_p < \text{HOMO}$; e será reduzido pelo anodo pois $\mu_n > \text{LUMO}$. No exemplo (b), o eletrólito não reagirá com os eletrodos pois $\mu_p > \text{HOMO}$ e $\mu_n < \text{LUMO}$	11
Figura 2.5 - Tipos de reação na interface Li/eletrólito sólido. (a) Representa a interface termodinamicamente estável; (b) Representa a interface reativa instável que avança para dentro do eletrólito (MCI) e; (c) Representa a interface reativa estável (SEI) que passiva a interface – Fonte: [44].....	12
Figura 2.6 - Ilustração esquemática da função das camadas de passivação/protetora em uma bateria termodinamicamente instável, isto é, potencial eletroquímico de operação dos eletrodos situado para além da janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito empregado.	13
Figura 2.7 - Representação esquemática de um perfil de voltametria tipo "pato" sendo ilustrada em duas convenções distintas (ADAPTADO de [49])...	16
Figura 2.8 - (a) Impedância complexa da bateria simétrica Li/LAGP/Li e Li/Ge/LAGP/Ge/Li, evidenciando a vantagem na redução da resistência interfacial; (b) espectro de impedância mostrando permeabilidade aos íons lítio do filme de germânio metálico e (c) ciclos de carga e descarga a corrente	

constante, evidenciando a vantagem na prevenção de reações interfacial entre LAGP e lítio - Fonte: [62].	23
Figura 2.9 - Ilustração da célula Li/PEO/LAGP/LiFePO ₄ – Fonte: [12].	24
Figura 2.10 - Evolução da resistência interfacial medida por impedância complexa da célula (a) Li/LAGP/Li e (b) Li/PEO/LAGP/PEO/Li a 60 °C – Fonte: (ADAPTADO de [12]).	25
Figura 2.11 - Seção transversal da interface entre LAGP e LFP preparado por (a) <i>screen printing</i> , (b) <i>doctor blade</i> com PEO e (c) <i>doctor blade</i> com PVDF e espectros de impedância de células catodo/LAGP/catodo, sendo que o catodo foi preparado via (d) <i>screen printing</i> , (e) <i>doctor blade</i> com PEO e (f) <i>doctor blade</i> com PVDF – Fonte [12].	26
Figura 2.12 - Influência do método de deposição do catodo no LAGP na capacidade prática da bateria – (ADAPTADO de [12]).	26
Figura 2.13 - Esquema da célula reportada por YU et al. – Fonte: [13].	27
Figura 2.14 - Estabilidade cíclica da célula <i>all phosphate</i> operando em intervalos de potencial de: (a) 0,5 a 2,2V e (b) 0,2 a 2,8V – Fonte: (Adaptado de [13]).	28
Figura 2.15 - Gráfico de Nyquist para a célula Li/PEO/LATSP/LCO com a interface LATSP/LCO cossinterizada nas temperaturas indicadas no gráfico – Fonte: [64].	29
Figura 3.1 - Imagem da célula eletroquímica utilizada no ensaio de voltametria cíclica com eletrólito líquido. Eletrodo de referência: eletrodo de calomelano saturado - A; eletrodo de trabalho – B; contra eletrodo de platina – C; eletrólito líquido – D.	34
Figura 3.2 - Representação esquemática da célula com eletrodo compósito em eletrólito sólido. (a) ilustra a deposição da pasta (LAGP+C) na pastilha LAGP com subsequente deposição de ouro. (b) ilustra a secção transversal da configuração do interior da célula tipo Swagelok® montada com a configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au.	35
Figura 3.3 - Representação esquemática da célula sem eletrodo compósito em eletrólito sólido. (a) ilustra a deposição do ouro direto na pastilha	

LAGP. (b) ilustra a secção transversal do interior da célula tipo Swagelok® montada com a configuração Li/LAGP/Au. 36

Figura 4.1 - Curva de DSC do vidro precursor do eletrólito sólido vitrocerâmico NASICON LAGP, obtida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. 37

Figura 4.2 - Vitrocerâmica LAGP cristalizada a partir de vidro bulk com ouro depositado em sua superfície para facilitar a visualização das heterogeneidades..... 38

Figura 4.3 - Vitrocerâmica LAGP sinterizada e cristalizada a partir do pó de vidro com ouro depositado em sua superfície. 39

Figura 4.4 - Ilustração do processo de prensagem do pó de vidro do LAGP. (a) ilustra o preenchimento do molde com o pó de vidro. (b) ilustra o momento da prensagem. (c) ilustra o momento de ejeção do corpo a verde prensado indicado pela seta vermelha. 40

Figura 4.5 –Curva de retração em função da temperatura, obtida por dilatometria óptica, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A inserção da figura é uma foto do perfil da amostra antes (corpo a verde) e depois (amostra retraída) da sinterização. O software indicou temperatura para sinterização igual à 571 °C. 40

Figura 4.6 - Imagem das pastilhas de vidro prensadas, sinterizadas e cristalizadas. Para efeito de escala, o plano de fundo é um papel milimetrado, onde os menores quadrados têm dimensões 1x1 mm. 42

Figura 4.7 - Imagem da pastilha de vidro prensada com aditivo de sinterização, sinterizada e cristalizada. Para efeito de escala, o plano de fundo é um papel milimetrado, onde os menores quadrados têm dimensões 1x1 mm. 43

Figura 4.8 - Plano complexo de impedância (308 K) das vitrocerâmicas LAGP cristalizadas via tratamento térmico simples (TTS), LAGP cristalizado e sinterizado sem aditivo de sinterização e LAGP cristalizado e sinterizado com aditivo de sinterização (10% dextrina), conforme indicado na legenda. 45

Figura 4.9 - Difratoograma da vitrocerâmica LAGP. 45

Figura 4.10 – Compilação de exemplos de como não se deve preparar a pasta de eletrodo. (a) ilustra agitação de PVDF em NMP por 15 min. (b) ilustra

processo de evaporação do solvente NMP ocorrendo a 81 °C (c) ilustra o craquelamento do filme fino depositado. (d) ilustra a deposição do filme fino com auxílio de pipeta multicanal em uma chapa aquecida a 81 °C. (e) ilustra o resultado da secagem de filmes com diferentes volumes de NMP utilizado para a dispersão da pasta, sendo 400 µL (1), 300 µL (2), 200 µL (3 e 4) depositados com auxílio de pipeta multicanal; e 200 µL (5) depositado com auxílio de pincel.

..... 49

Figura 4.11 - Fotografia da deposição de filme fino homogeneizado em almofariz de ágata com quantidade de solvente reduzida. (a) ilustra a deposição em substrato de alumínio. (b) ilustra a deposição da pasta em substrato de platina. Ambos os filmes foram depositados com auxílio de pincel, secos em temperatura ambiente e depois em estufa a 120 °C. 50

Figura 4.12 – Primeiro conjunto de voltametrias cíclicas obtidas a 0,1 mV s⁻¹ para o filme compósito (LAGP, C e PVDF) depositado sobre alumínio em LiClO₄ 1 mol L⁻¹ dissolvido em uma mistura de EC e DMC 1:1 (V:V). (a) ilustra o eletrodo de trabalho após o ensaio ao ser levemente tensionado, evidenciando a fragilidade do alumínio. A inserção (b) ilustra o eletrodo de trabalho logo após o ensaio, com marcas de corrosão no lado oposto àquele em que foi depositado o filme LAGP:Carbono:PVDF e sem ter sido levemente tensionado..... 52

Figura 4.13 – Segundo conjunto de voltametrias cíclicas obtido nas mesmas condições experimentais que aquelas da Figura 4.13. 53

Figura 4.14 - Imagem ilustrando o ataque observado na face posterior do eletrodo de trabalho onde não há filme depositado - utilizado nos voltamogramas da Figura 4.14. A seta amarela indica a altura em que o eletrodo foi mergulhado no eletrólito. As elipses indicam as áreas mais atacadas. 54

Figura 4.15 - Terceiro conjunto de voltametrias cíclicas obtidas nas mesmas condições experimentais que aquelas da Figura 4.13. O traço vermelho indica a altura em que o eletrodo foi mergulhado no eletrólito. 55

Figura 4.16 - Voltametrias cíclicas obtidas 0,1 mV s⁻¹ para um eletrodo de alumínio em LiClO₄ 1 mol L⁻¹ dissolvido em uma mistura de EC e DMC 1:1 (V:V).

..... 58

Figura 4.17 - Primeiro conjunto de voltametrias cíclicas obtidas a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ para o filme compósito (LAGP, C e PVDF) depositado sobre platina em LiClO_4 1 mol L^{-1} dissolvido em uma mistura de EC e DMC 1:1 (V:V). A inserção na figura representa a voltametria com eletrodo de trabalho constituído apenas por platina, para verificação da janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito líquido utilizado. 61

Figura 4.18 - Segundo conjunto de voltametrias cíclicas obtidas com a mesma configuração descrita na legenda da Figura 4.18. Porém nesse ensaio, o valor limite do potencial anódico do experimento passou de $0,8$ para $1,2 \text{ V vs ECS}$; e o valor limite do potencial catódico foi sendo diminuído ao longo dos ciclos, sendo $-0,1 \text{ V}$ para o primeiro ciclo, $-1,3 \text{ V}$ para o segundo ciclo e $-2,6 \text{ V}$ a partir do terceiro ciclo. 62

Figura 4.19 - Terceiro conjunto de voltametrias cíclicas obtidas utilizando o mesmo eletrodo de trabalho da análise da Figura 4.19 e mesma configuração descrita na Figura 4.18, porém em diferentes faixas de potencial, sendo de $-1,3$ a $1,2 \text{ V vs ECS}$ para os primeiros três ciclos; $-2,6$ a $1,2 \text{ V vs ECS}$ do quarto ao sétimo ciclos; e $-1,3$ a $1,2 \text{ V vs ECS}$ para os ciclos de oito a dez. 64

Figura 4.20 - Voltametrias cíclicas obtidas a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ no primeiro ensaio com a célula de configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au. A inserção representa o processo de obtenção passo a passo do contato entre o material compósito e o eletrólito sólido, sendo o compósito depositado primeiramente sobre a pastilha de LAGP e, em seguida, o ouro depositado sobre o compósito após sua secagem. 67

Figura 4.21 - Voltametrias cíclicas obtidas $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ no segundo ensaio com a célula de configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au. A inserção representa as curvas voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial entre 2 e 7 V para os primeiros dois ciclos. 68

Figura 4.22 - Voltametrias cíclicas obtidas a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ para a célula de configuração Li/LAGP/Au. A inserção é uma ampliação do voltamograma no intervalo de corrente de -6 a $6 \mu\text{A}$ 70

Figura 4.23 - Voltametrias cíclicas obtidas a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ para uma segunda célula de configuração Li/LAGP/Au. 71

Figura 4.24 - Ilustração esquemática dos possíveis processos que ocorrem na interface LAGP/eletrodo compósito na configuração de célula Li/LAGP/LAGP + C/Au em função do potencial aplicado. A formação da MCI indica que a interface não é estável. 74

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CDM	Carbonato de dimetileno – solvente orgânico
CE	Carbonato de etileno – solvente orgânico
DRX	Difração de raio-X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
E_a	Energia de ativação
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
LAGP	Li _{1,5} Al _{0,5} Ge _{1,5} (PO ₄) ₃ – eletrólito sólido
LATP	Li _{1,3} Al _{0,3} Ti _{1,7} (PO ₄) ₃ – eletrólito sólido
LCO	LiCoO ₂ – material ativo de eletrodo positivo
LGPS	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ – eletrólito sólido
LLZO	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ – eletrólito sólido
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MCI	<i>Mix conducting interface</i>
NASICON	<i>Sodium superionic conductor</i>
NCA	LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂ – material ativo de eletrodo positivo
NMC	LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂ – material ativo de eletrodo positivo
PEO	<i>(Poly)ethylene oxide</i>
SEI	<i>Solid electrolyte interface</i>
TTS	Tratamento térmico simples
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_x	Temperatura de cristalização
μ_n	Potencial eletroquímico do eletrodo negativo (Anodo)
μ_p	Potencial eletroquímico do eletrodo positivo (Catodo)
σ_i	Condutividade iônica

1 INTRODUÇÃO

Em resposta aos atuais desafios ambientais e humanitários, a Organização das Nações Unidas – ONU propõe 17 objetivos de desenvolvimento sustentável para serem alcançados em 2030 [1], os quais estão ilustrados na Figura 1.1. Carros elétricos e energia solar e eólica impactam diretamente nos objetivos 7 e 11. Nesse sentido, o armazenamento de energia é de fundamental importância, tanto para dispositivos móveis quanto para linearizar a intermitência das forças da natureza que são fontes de energia renovável.



Figura 1.1 - Objetivos de Desenvolvimento do Milênio - ODM.

A bateria de lítio é adequada e promissora porque o lítio é o metal mais leve e eletropositivo disponível na Terra, o que o torna um bom candidato para material de ânodo, resultando em baterias de alta densidade energética. No entanto, a combinação entre lítio metálico e eletrólito líquido orgânico causa crescimento de dendritas, o que leva a um curto-circuito da célula e oferece sérios riscos de explosão devido à inflamabilidade do eletrólito líquido [2]. O

crescimento de dendritas foi resolvido ao se utilizar compostos de intercalação a base de carbono como material de ânodo, pois, neste caso, o lítio é empregado em seu estado iônico ao invés do metálico. Essa mudança resultou no desenvolvimento das baterias mais bem sucedidas atualmente: baterias de íon-lítio [2]. No entanto, essas baterias ainda utilizam eletrólito líquido inflamável, o que gera preocupação em relação à segurança operacional. Dessa forma, o uso de eletrólitos sólidos foi proposto, e as baterias de estado sólido são agora objeto de intensa pesquisa e uma promessa para o futuro [3] [4] [5] [6].

Para cumprir os requisitos para o correto funcionamento das baterias de estado sólido, muito esforço tem sido despendido para desenvolver novos eletrólitos sólidos com alta condutividade iônica, bem como na superação de desafios que dificultam o desenvolvimento de tais baterias, por exemplo: alta resistência interna e incapacidade das interfaces sólido-sólido reterem o contato durante variações volumétricas dos eletrodos nos ciclos de carga e descarga [7] [8] [9]. Devido à natureza do contato tipo *point-contact*, a interface sólido-sólido entre eletrodos e eletrólito exibe alta resistência, a qual é prejudicial para a capacidade da bateria, e portanto, uma série de estudos tem se concentrado em reduzir a resistência na interface por meio de várias estratégias: eletrólitos compósitos [10], camada polimérica entre eletrólito sólido e eletrodo [11] [12], similaridade estrutural entre eletrólito sólido e eletrodos [13] [14] e co-sinterização [15]. Embora a resistência de contato interfacial desempenhe um papel crucial, Han et al. [16] chamaram a atenção para o fato de que outra variável pode contribuir para a resistência interfacial, a qual raramente é considerada um problema: a janela de estabilidade eletroquímica limitada de eletrólitos sólidos. De fato, uma vez que o eletrólito sólido opera para além dos potenciais que definem a sua janela de estabilidade eletroquímica, reações de decomposições do eletrólito ocorrem, a qual na maioria dos casos dão origem a fases resistivas na interface, contribuindo, portanto, com o aumento da resistência interfacial.

Os eletrólitos sólidos cerâmicos são considerados uma alternativa aos eletrólitos líquidos orgânicos inflamáveis, tanto nas baterias de lítio quanto nas

de íons lítio, devido à sua natureza não inflamável prevenir explosões no caso de a célula sofrer um curto-circuito, sendo, portanto, inerentemente mais seguros. Além da vantagem da não inflamabilidade, uma segunda vantagem dos eletrólitos sólidos seria sua ampla janela de estabilidade eletroquímica, a qual foi evidenciada por resultados experimentais [17] [18] [19] [20].

No entanto, esses resultados experimentais são contraditórios com estudos teóricos baseados em uma avaliação termodinâmica computacional da estabilidade das fases em função do potencial aplicado [21] [22]. Conforme afirmado por Zhu et al. [21], a origem da ampla janela de estabilidade eletroquímica observada em muitos experimentos é originada por uma polarização cinética (por ativação) e, portanto, um sobrepotencial é necessário no estudo experimental a fim de se detectar as correntes de decomposição devido à lenta cinética das reações em estado sólido, e também pelo mecanismo de passivação que forma a SEI (Solid Electrolyte Interface) [21]. De acordo com Han et al. [16] a configuração convencional dos ensaios de voltametria cíclica, com o eletrólito sólido *bulk* em contato direto com o metal inerte (Li / Eletrólito Sólido - *bulk* / Metal inerte), é incapaz de detectar adequadamente as correntes da lenta decomposição do eletrólito devido à pequena área de contato efetiva entre o eletrólito sólido e os coletores de corrente (problema do *point-contact* entre sólido-sólido). Então, para investigar uma janela de estabilidade eletroquímica mais realista de eletrólitos sólidos, Han et al. [16] propôs uma configuração modificada para o ensaio de voltametria cíclica, em que o eletrólito sólido em pó é misturado com carbono, levando à configuração: Li / Eletrólito Sólido / mistura de pó de Eletrólito Sólido e Carbono / Metal Inerte (por exemplo, Au ou Pt). Assim, o carbono é adicionado ao eletrólito sólido em pó para melhorar a área de contato entre o eletrólito sólido (condutor iônico) e um material com condução eletrônica. Os autores utilizaram como modelo dois eletrólitos sólidos bem conhecidos: $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) e $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO).

Dessa forma, mesmo com os problemas mecânicos da interface sólido – sólido resolvidos, se a janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito sólido não for compatível com os potenciais dos eletrodos negativo e positivo, a

interface não apresentará estabilidade eletroquímica e a bateria terá baixo desempenho a longo prazo – a menos que exista uma camada interfacial de passivação, conhecida como SEI (solid electrolyte interface).

Vários eletrólitos sólidos foram propostos devido à sua alta condutividade iônica [23] [24] [25] [26]. Entre eles, materiais com estrutura tipo NASICON (condutor superiônico de sódio) como o fosfato de lítio-alumínio-titânio (LATP) e o fosfato de lítio-alumínio-germânio (LAGP) [27] [28] [29] têm sido amplamente estudados devido à sua elevada condutividade iônica [30], e também à sua estabilidade no ar e na água [29]. Dessa forma, tanto o LATP como o LAGP são promissores para utilização como eletrólito sólido.

Como será abordado na revisão da literatura, há uma discrepância notável entre os resultados experimentais e teóricos em relação ao limite anódico e catódico para a decomposição do LAGP, assim como discordância entre os próprios valores obtidos experimentalmente por alguns autores. Dessa maneira, este trabalho visa determinar uma janela de estabilidade eletroquímica mais realista para o LAGP, seguindo o método proposto por Han et al. [20], no qual pó de carbono e eletrólito sólido são misturados a fim de aumentar a área de contato entre o eletrólito sólido e o material com condutividade eletrônica. Para isso, e para otimizar a condutividade iônica do eletrólito sólido, obtivemos a vitrocerâmica LAGP de diferentes maneiras, por cristalização direta do vidro e pela sinterização com cristalização concorrente do pó vítreo de LAGP com e sem ligante (dextrina).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Baterias – breve histórico do início às de íons lítio

Bateria é uma célula eletroquímica, cuja demonstração foi realizada pela primeira vez por Alessandro Volta no século XVIII, que converte energia armazenada em suas ligações químicas em energia elétrica. Já, em 1859, Plantè inventou a bateria recarregável chumbo-ácido. Em 1866, Leclanché introduziu as pilhas de zinco-dióxido de manganês e em 1901, Jungner anunciou baterias recarregáveis de níquel-cádmio [31]. Porém em meados de 1960, o desenvolvimento da sociedade moderna exigiu baterias com maior capacidade.

A substituição do zinco por lítio aumenta a capacidade específica das baterias, pois a capacidade específica teórica do lítio é $3.860 \text{ A h kg}^{-1}$ e a do zinco é 820 A h kg^{-1} [31]. O desenvolvimento das baterias de lítio logo se deparou com o problema do crescimento de dendritas [32]. Este problema, somado à descoberta dos materiais de intercalação em 1976 por Whittingham [33], junto com a contribuição de Goodenough, introduzindo o LiCoO_2 em 1981 [34], resultou nas baterias mais bem sucedida de todos os tempos: as baterias de íons lítio, comercializada pela Sony em 1991.

Em função da presença de lítio na sua forma iônica em vez de seu estado metálico, o problema das dendritas foi resolvido ao substituir o eletrodo negativo de lítio metálico por material de intercalação à base de carbono, como o grafite. No entanto, duas desvantagens surgem: aumento do potencial do eletrodo negativo, o qual exige desenvolvimento de eletrodos positivos com maior potencial; e redução da capacidade específica prática do eletrodo negativo para aproximadamente 350 A h kg^{-1} (Grafite) [2].

O estado da arte dessa tecnologia consiste em um eletrodo negativo à base de carbono, eletrólito líquido orgânico não aquoso contendo um sal de lítio dissolvido e um eletrodo positivo baseado em um óxido de metal de transição, como LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC) e $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) [35].

Hoje em dia, a demanda da sociedade pós-moderna exige novos requisitos para as baterias. A aplicação em carros elétricos, no armazenamento de energia solar e eólica (baterias estacionárias), o ciclo de vida dos materiais envolvidos, sua sustentabilidade e viabilidade econômica são as principais variáveis que norteiam o desenvolvimento dos dispositivos de armazenamento de energia.

2.2 Eletrólitos

Além dos eletrodos, uma parte fundamental nas baterias é o eletrólito. Sua função é basicamente permitir a mobilidade de íons entre os eletrodos, sendo que sua correta escolha é fundamental para o bom desempenho da bateria. Os eletrólitos podem ser divididos em dois grandes grupos: líquidos e sólidos.

Os eletrólitos líquidos são os que exibem as maiores condutividades iônicas dentre todos os eletrólitos. O eletrólito utilizado na maioria das baterias comerciais é constituído do sal LiPF_6 dissolvido numa mistura de solventes orgânicos (usualmente carbonato de etileno – CE; e carbonato de dimetileno - CDM) com condutividade iônica da ordem de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ [35].

Os eletrólitos sólidos têm uma ampla faixa de condutividade, sendo que os maiores valores de condutividade reportados são da ordem de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ [36]. As baterias com eletrólito sólido são propriamente chamadas de “baterias de estado sólido”.

Os melhores eletrólitos sólidos condutores de íons lítio são os poliméricos e os inorgânicos, sendo que os sólidos inorgânicos ainda são subdivididos entre óxidos e sulfatos. Dentre os óxidos, os materiais cristalinos com estrutura tipo NASICON, perovskita, anti-perovskita e garnet exibem condutividade da ordem de 10^{-5} a $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ em temperatura ambiente [37].

2.2.1 Eletrólito sólido com estrutura NASICON

A sigla NASICON vem do inglês *Sodium Super Ionic Conductor*, sendo o material introduzido pela primeira vez por Goodenough em 1976 em estudos com solução sólida $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ [38]. Sua principal característica é uma estrutura cristalina aberta, formando túneis em três dimensões para a rápida difusão dos íons sódio.

Os materiais com estrutura NASICON exibem ampla faixa de diferentes composições químicas seguindo a fórmula geral $\text{AMM}'(\text{XO}_4)_3$ [39], onde:

- A = metais alcalinos e alcalinos terrosos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}).
- M e M' = metais de transição com dois, três, quatro ou cinco elétrons de valência (Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}).
- X = P, Si ou As.

A estrutura NASICON também foi testada para intercalação de íons lítio, obtendo-se excelentes resultados com o $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) e $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) [30]. A Figura 2.1 a seguir ilustra a condutividade de alguns materiais dessa família.

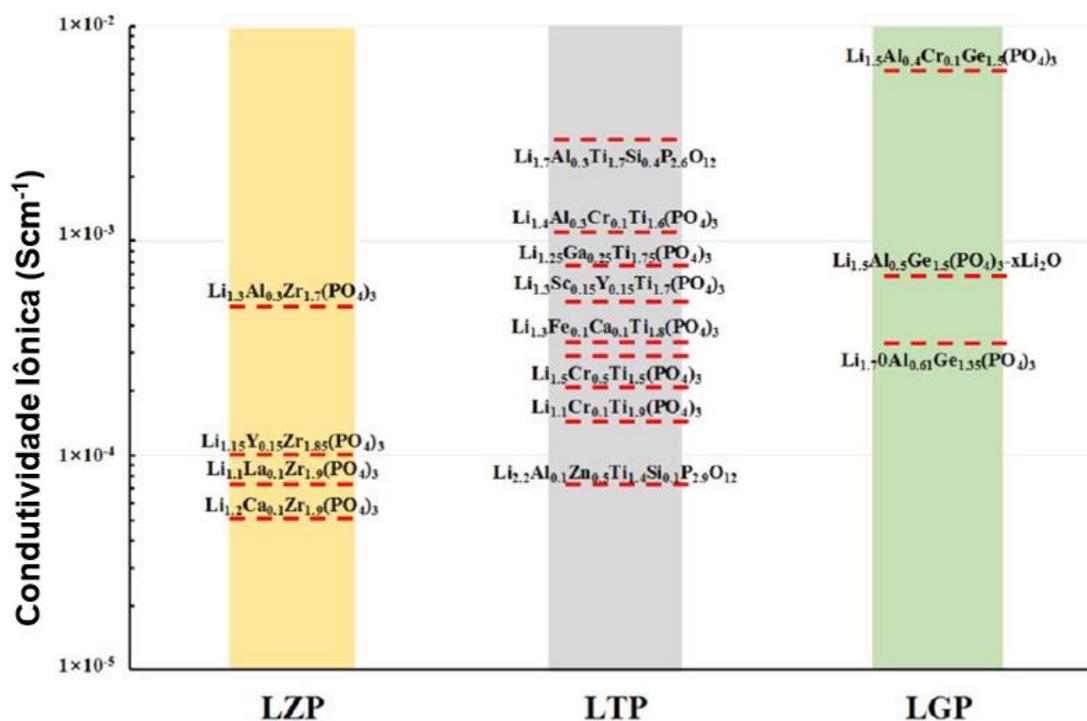


Figura 2.1 - Condutividade iônica de alguns materiais de estrutura NASICON. LZP indica sistema Lítio-Zircônia-Fósforo; LTP indica sistema Lítio-Titânio-Fósforo; LAGP indica sistema Lítio-Germânio-Fósforo. (Adaptado de [8]).

As estruturas cristalinas NASICON são compostas por octaedros MO_6 compartilhando quinas com tetraedros XO_4 , onde existem dois sítios para ocupação dos íons lítio, denominados M_1 e M_2 . No sítio M_1 , os íons lítio estão situados entre dois octaedros MO_6 , com número de coordenação igual a 6. No sítio M_2 , os íons lítio estão situados entre duas colunas de octaedros MO_6 , com número de coordenação igual a 8 [8]. A Figura 2.2 ilustra esse tipo de estrutura [40]. As esferas verdes representam o sítio M_1 , as esferas cinzas com traço verde representam o sítio M_2 , os tetraedros roxos o XO_4 e os octaedros azuis o MO_6 .

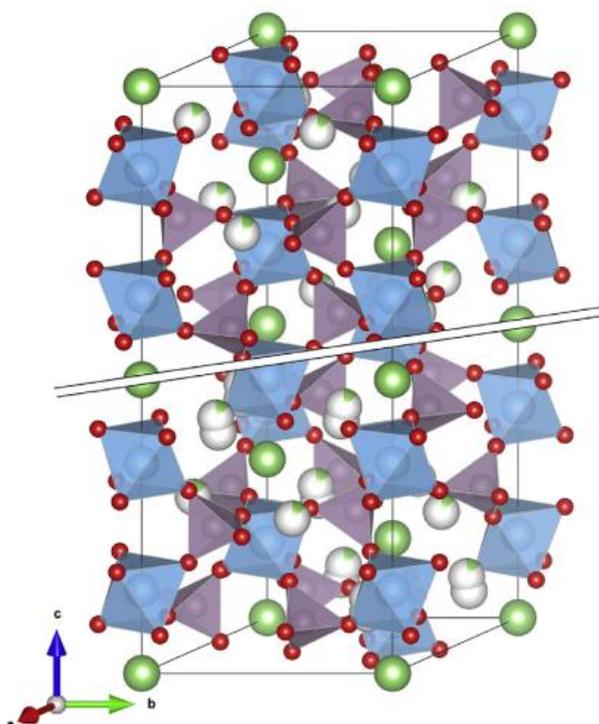


Figura 2.2 - Estrutura esquemática do materiais de estrutura NASICON - (Adaptado de [41]).

O mecanismo de difusão de íons lítio é através de saltos entre os sítios M_1 e M_2 . Para ir de um sítio ao outro, os íons precisam difundir através de uma região chamada *bottleneck*. Esse “gargalo” é o espaço entre três oxigênios [41]. A Figura 2.3 ilustra esse conceito.

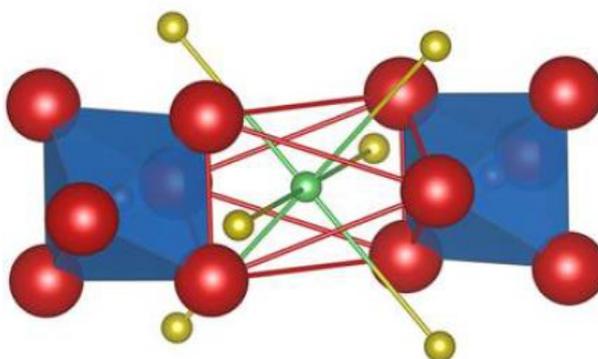


Figura 2.3 - Ilustração do bottleneck onde os octaedros azuis representam unidades MO_6 , a esfera verde o sítio M_1 , as esferas amarelas os sítios M_2 e as esferas vermelhas o oxigênio – (Adaptado de [42]).

Dessa forma, uma estratégia para aumentar a condução iônica é aumentar essa região do “gargalo”. Outras estratégias seriam a substituição de M^{4+} por M^{3+} e controle microestrutural de tamanho de grão e porosidade do material [8].

2.2.2 Janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito e relação com eletrodos

A Figura 2.4 ilustra de uma maneira esquemática a janela de estabilidade eletroquímica de um eletrólito em comparação com os potenciais eletroquímicos dos eletrodos para uma bateria (a) termodinamicamente instável e (b) termodinamicamente estável. A Janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito é definida com o intervalo entre o orbital molecular desocupado mais baixo (*LUMO – lowest unoccupied molecular orbital*) e o orbital molecular ocupado mais alto (*HOMO - highest occupied molecular orbital*) [42]. Em outras palavras, representa os limites de redução e oxidação do material de eletrólito, ou seja, LUMO está relacionado à redução e o HOMO à oxidação. Se o potencial eletroquímico do eletrodo negativo (μ_n) estiver acima do LUMO do eletrólito, o eletrólito será reduzido espontaneamente. Do mesmo modo, se o potencial eletroquímico do eletrodo positivo (μ_p) estiver abaixo do HOMO, o eletrólito será oxidado espontaneamente. Ambas as reações espontâneas resultarão na formação de uma interfase nas interfaces eletrólito - eletrodos. Uma bateria termodinamicamente estável tem os valores de μ_n e μ_p situados entre os limites do LUMO e HOMO, como representando na Figura 2.4b.

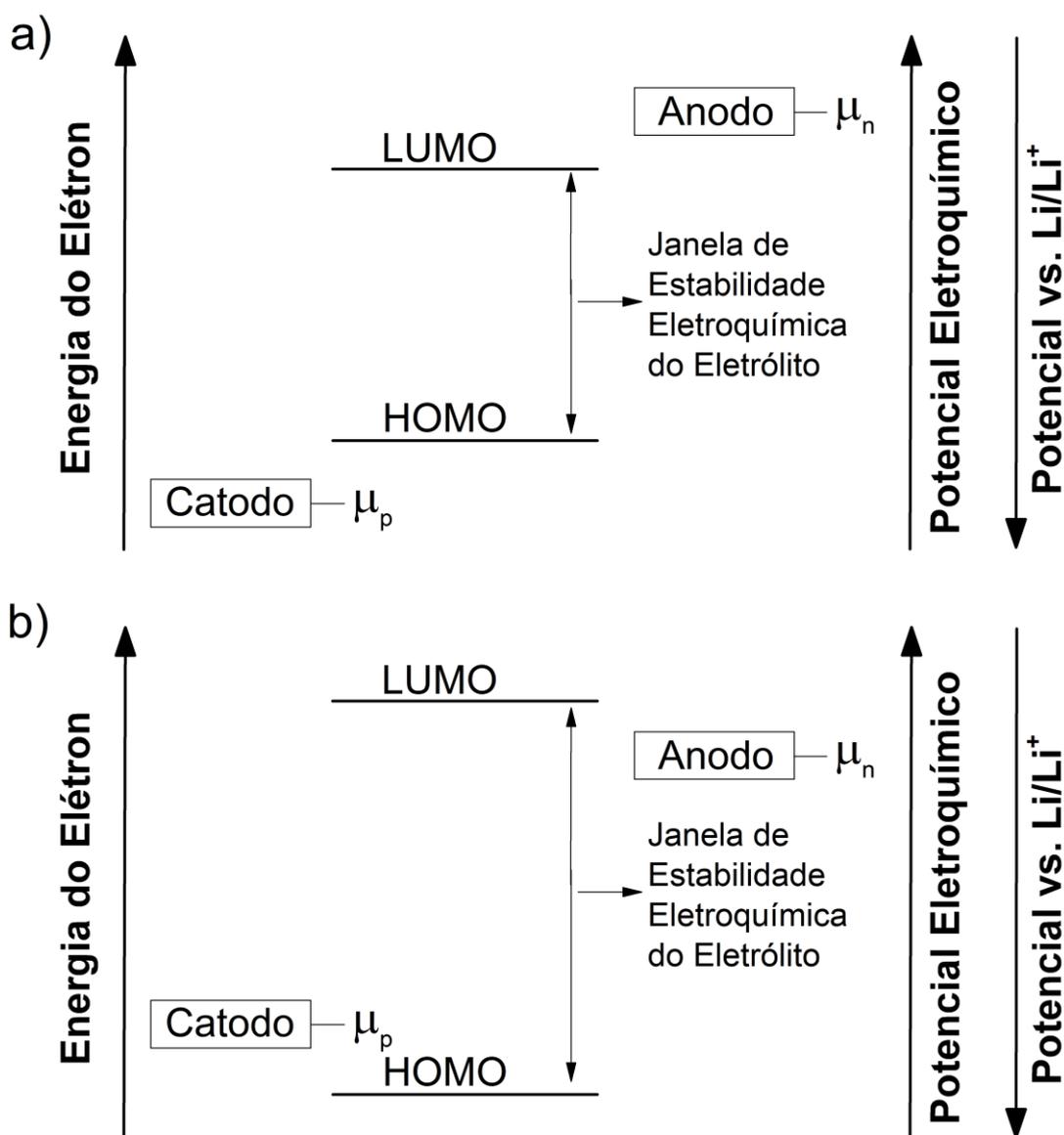


Figura 2.4 - Figura esquemática ilustrando a região de estabilidade eletroquímica de um eletrólito sólido genérico em comparação com os potenciais eletroquímicos de catodo e anodo genéricos. No exemplo (a), o eletrólito será oxidado pelo catodo pois $\mu_p < \text{HOMO}$; e será reduzido pelo anodo pois $\mu_n > \text{LUMO}$. No exemplo (b), o eletrólito não reagirá com os eletrodos pois $\mu_p > \text{HOMO}$ e $\mu_n < \text{LUMO}$.

No caso de uma bateria de estado sólido termodinamicamente instável, isto é, os valores de μ_n e μ_p situados fora dos limites do LUMO e HOMO, a propriedade elétrica da interfase resultante é fundamental para o bom desempenho da bateria. Se o resultado da reação entre eletrólito sólido e

eletrodo formar uma interfase com alta condutividade iônica e condutividade eletrônica ínfima (isolante eletrônico), a interface recebe o nome de SEI pois ela foi passivada e se torna termodinamicamente estável. Se o resultado da reação entre eletrólito sólido e eletrodo formar uma interfase com alta condutividade eletrônica e iônica, a interface recebe o nome de MCI (*mix conducting interface*) e não terá estabilidade termodinâmica, pois o eletrólito será reduzido continuamente, portanto, alterando suas propriedades [43] [44].

A Figura 2.5 ilustra essa questão de diferentes nomenclaturas em função das propriedades elétricas da interfase formada [43]. Embora a figura ilustre o contato do eletrólito sólido com lítio, ou seja, interface com eletrodo negativo, esse conceito também pode ser aplicado à interface do eletrólito com eletrodo positivo. A Figura 2.5a ilustra uma interface termodinamicamente estável, isto é, não há reação entre o eletrólito e o eletrodo. A Figura 2.5b ilustra uma interface reativa instável, ou seja, a reação da origem a uma fase com condutividade mista (MCI): iônica e eletrônica. É interessante notar que a flecha “*interphase*” mostra que a interfase vai avançando continuamente na espessura do eletrólito sólido. Já a Figura 2.5c ilustra uma interface reativa estável (SEI), onde após ser formada uma fina camada (interfase) isolante eletrônica e condutora iônica entre o eletrodo e eletrólito sólido a reação é interrompida, resultando em uma interface passivada. Existe um “x” na palavra “*interphase*” mostrando que a reação é interrompida.

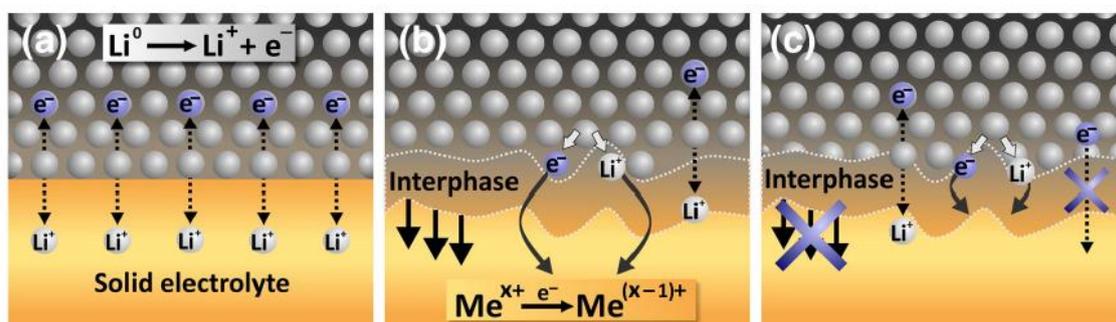


Figura 2.5 - Tipos de reação na interface Li/eletrólito sólido. (a) Representa a interface termodinamicamente estável; (b) Representa a interface reativa instável que avança para dentro do eletrólito (MCI) e; (c) Representa a interface reativa estável (SEI) que passiva a interface – Fonte: [44]

Vale ressaltar que as baterias termodinamicamente instáveis operam muito bem, inclusive é o caso das baterias de íons lítio, onde é formado um filme de passivação na superfície do eletrodo negativo de grafite na primeira descarga da bateria [42]. Neste cenário, com o objetivo de deixar a relação entre janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito sólido e potencial eletroquímico dos eletrodos ainda mais claro, a Figura 2.6 ilustra o que deve acontecer para o correto funcionamento de baterias termodinamicamente instáveis. Caso a reação entre os eletrodos forme uma SEI, a interface é estável – sendo representada na Figura 2.6 como “interfase”. Caso forme uma MCI, essa combinação de eletrodos e eletrólito poderá ser utilizada somente mediante a uma camada protetora – sendo representada na Figura 2.6 como “*coating*”. Tanto a interfase (in situ) quando o *coating* (ex situ) tem a função de preencher a lacuna entre o potencial do limite catódico e/ou anódico do eletrólito e o potencial de operação dos eletrodos escolhidos.

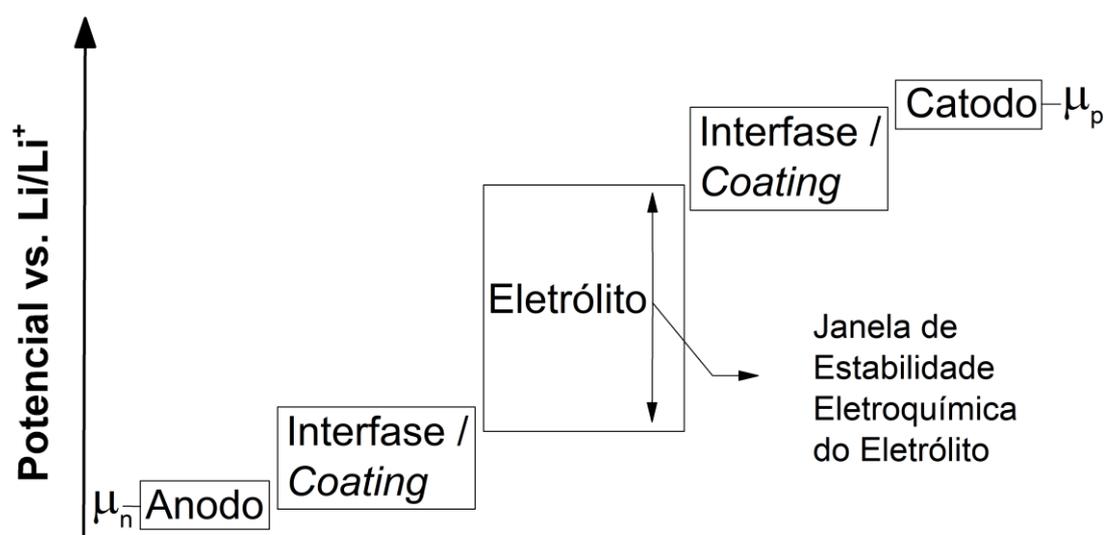


Figura 2.6 - Ilustração esquemática da função das camadas de passivação/protetora em uma bateria termodinamicamente instável, isto é, potencial eletroquímico de operação dos eletrodos situado para além da janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito empregado.

Assim sendo, conhecer a janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito, bem como os potenciais eletroquímicos de operação dos eletrodos e o

tipo de reação entre eles, caso haja, é de fundamental importância para estimar a estabilidade eletroquímica das interfaces eletrólito–eletrodos.

No que tange ao eletrólito sólido NASICON LAGP, alguns estudos investigaram a sua janela de estabilidade eletroquímica. A Tabela 2.1 resume os valores do limite catódico e anódico publicados na literatura por alguns autores.

Tabela 2.1 - Valores para os potenciais de redução e oxidação para o eletrólito sólido NASICON LAGP.

Limite Catódico (V vs Li/Li⁺)	Limite Anódico (V vs Li/Li⁺)	Tipo do Experimento	Detalhes do Experimento	Referência
0	6*	Experimental	VC – Li/LAGP/Al**	[17]
0.8	7*	Experimental	VC – Li/LAGP/Ag	[18]
0.9	4*	Experimental	VC – Li/LAGP/Au	[45]
1.5	6*	Experimental	VC – Li/LAGP/Au	[46]
0.2	5.3	Experimental	VC – Três eletrodos em estado sólido	[47]
2.70	4.27	Teórico	DFT	[21]

* Representa o potencial máximo aplicado no experimento e nenhuma corrente de oxidação foi detectada, indicando estabilidade anódica pelo menos até o potencial indicado. ** Al - Aço Inoxidável.

Como pode ser observado, existe uma discordância entre os resultados obtidos experimentalmente, bem como uma discrepância em relação ao calculado teoricamente.

2.3 Voltametria Cíclica

Voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica empregada para a investigação dos processos de oxidação e redução de uma determinada espécie. Essa técnica consiste em medir a corrente proveniente de um processo redox em função de um potencial aplicado. Dessa forma, a técnica emprega um eletrodo de trabalho (onde situa-se o material a ser investigado), um eletrodo de referência (o potencial é medido entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho) e um contra eletrodo (a corrente é medida entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho) [48]. Um potenciostato é utilizado para variar o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência até um certo limite, que quando atingido, a varredura inverte o sentido, indo, portanto, na direção oposta. Esse ciclo por se repetido inúmeras vezes.

O perfil obtido em um experimento de voltametria cíclica é chamado de voltamograma, onde o eixo x representa o potencial aplicado (Volts) no eletrodo de trabalho (em referência ao eletrodo de referência), enquanto o eixo y representa a resposta em termos de corrente (Ampère). O voltamograma apresentado na Figura 2.7 ilustra um exemplo de perfil que permite ressaltar algumas questões fundamentais. Primeiramente é possível observar o perfil do voltamograma com um formato tipo “pato” (*duck shape*) ilustrando dois picos, um voltado para cima e outro voltado para baixo, o quais estão relacionados com processos redox. A convenção dos Estado Unidos (US Convention) apresenta potencial decrescendo no eixo x, redução para cima e oxidação para baixo. Já a convenção da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry) apresenta potencial crescente no eixo x, oxidação para cima e redução para baixo [49]. Esse trabalho adotou a convenção da IUPAC. Independentemente da convenção, o fato é que ao se polarizar o eletrodo de trabalho (aplicar potencial) em direção a baixos valores de potencial a corrente que surge está associada à processos de redução, ou seja, indica que seu sistema está absorvendo elétrons (reduzindo). Por outro lado, se polarizar o eletrodo no sentido de altos valores de potencial, a corrente que surge é associada às correntes de oxidação, ou seja, o sistema

está liberando elétrons (oxidando). Também, a polarização no sentido de baixos valores de potencial é chamada de varredura de potencial catódico, ao passo que a polarização no sentido de altos valores de potencial é chamado de varredura de potencial anódico.

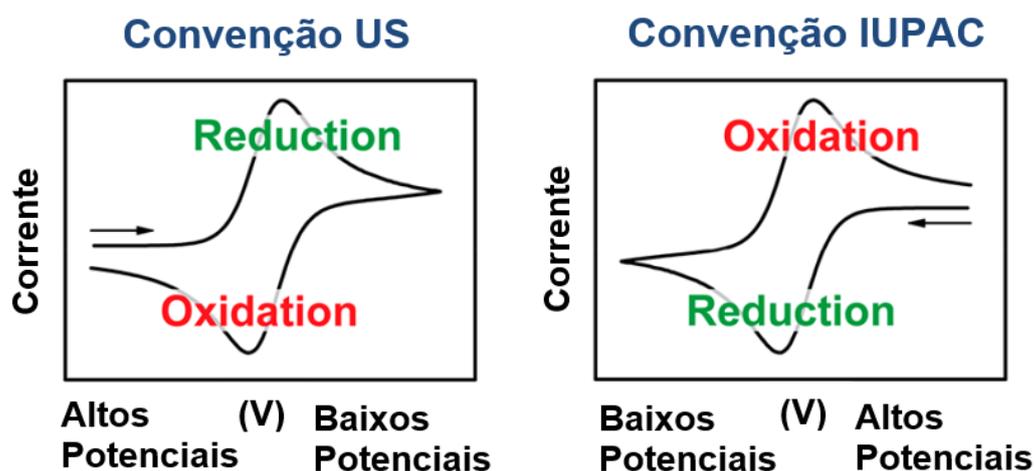


Figura 2.7 - Representação esquemática de um perfil de voltametria tipo "pato" sendo ilustrada em duas convenções distintas (ADAPTADO de [49]).

Em princípio, a voltametria cíclica pode ser feita com dois eletrodos, mas na prática é muito difícil manter o potencial do eletrodo estável enquanto se passa corrente por ele. Dessa forma, usualmente, um terceiro eletrodo de referência é utilizado para separar a atividade do contra eletrodo e do eletrodo de referência [48]. Ademais, as reações que são detectadas no eletrodo de trabalho sempre ocorrem na superfície desse eletrodo, mais precisamente na interface entre eletrodo de trabalho e eletrólito utilizado.

2.4 Sistema Vitrocerâmico $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x \leq 0,8$)

O sistema $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$ ou Cr^{3+}) foi apresentado pela primeira vez em 1988 por Li et al. [50]. O método de processamento foi reação em estado sólido entre 800 e 1000 °C por 2 h, e subsequente sinterização do pó prensado entre 750 e 1050 °C por 2 h. Foi reportado valores de condutividade iônica em temperatura ambiente igual à $3,5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ para $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ com $E_a = 0,33 \text{ eV}$ e $2,9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ para $\text{Li}_{1,3}\text{Cr}_{0,3}\text{Ge}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ com $E_a = 0,37 \text{ eV}$.

AONO et al. [30] reportaram um estudo similar e mais completo envolvendo o sistema $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ou Sc^{3+}). O método de processamento foi reação em estado sólido à 900 °C por 2 h. Moagem a úmido por 6 h. Mais uma reação à 900 °C por mais 2 h e outra moagem a úmido por 12 h. Pellets foram sinterizados em uma faixa de 800 e 1000 °C por 2 h. O maior valor de condutividade iônica reportado pelos autores foi para o $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, resultando em $2,4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (25 °C), o que é uma ordem de magnitude superior à reportada por Li et al. Os autores justificaram esse aumento ao fato de ter utilizado pó com tamanho de partícula menor que $1\mu\text{m}$, enquanto Li não faz nenhuma menção ao tamanho de partícula.

FU et al. [51] foram os primeiros a apresentar um estudo desse sistema pela rota da vitrocerâmica. Reportaram condutividade iônica para $x = 0,5$ de $4,0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (25 °C) com $E_a = 0,33 \text{ eV}$. Atribuíram o maior valor de condutividade iônica a uma microestrutura mais densa quando comparada com aquela obtida pela rota da sinterização. Realizaram tratamentos térmicos por 12 h, acima da temperatura de cristalização ($T_x = 622 \text{ °C}$), aumentando a temperatura de tratamento térmico em intervalos de 25 °C até atingir a condutividade máxima.

CHOWDARI et al. [52] publicaram um estudo de medidas de XPS envolvendo o LAGP e a mudança de cor do LATP na transição de vidro para vitrocerâmica. No que tange ao LAGP, usaram a composição com $x = 0,4$, a mesma rota de síntese adotada por FU e cristalização por 12 h a 750 °C.

Obtiveram o mesmo valor de condutividade obtido por FU e reportaram a presença de AlPO_4 na vitrocerâmica. Ademais, o valor de T_g obtido por CHOWDARI é $76\text{ }^\circ\text{C}$ menor que o obtido por FU.

LEO et al. [53] também apresentaram estudos acerca desse sistema através da rota vitrocerâmica. Neste trabalho, os autores otimizaram o tratamento para uma etapa em $625\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h e outra a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 96 h, atingindo uma condutividade iônica de $1,3 \times 10^{-4}\text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente para a composição $x = 0,4$. As temperaturas características do vidro apresentam-se $15\text{ }^\circ\text{C}$ menor que as obtidas por FU.

XU et al. [17] reportaram os efeitos positivos que um excesso de Li_2O tem sobre a cristalização e condutividade iônica do LAGP. A composição $x = 0,5$ mais 5% de Li_2O cristalizada à $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h e exibe condutividade iônica igual a $7,25 \times 10^{-4}\text{ Scm}^{-1}$. O trabalho ainda contempla ensaio químico e eletroquímico. Após 2 meses de contato entre o LAGP e lítio metálico, o gráfico de impedância não mostrou aumento da resistência interfacial, sugerindo estabilidade entre LAGP e lítio metálico. A voltametria cíclica indica uma janela eletroquímica de 0 - 6 V vs. Li^0/Li^+ .

CRUZ et al. [54] publicaram dados de controle da microestrutura das vitrocerâmicas através de diversos tratamentos térmicos. Mostraram a vantagem do tratamento térmico duplo na redução da porosidade. Obtiveram vitrocerâmicas com condutividade da ordem de 10^{-5} Scm^{-1} em tratamentos térmicos entre T_g e T_x .

FENG et al. [18] publicaram um estudo da capacidade do LAGP de armazenar íons lítio. Nesse artigo, é descrita uma janela eletroquímica de 0,85 ~ 7 V, concluindo que o LAGP se reduz na presença de lítio metálico. Ainda, propuseram o uso do LAGP como material de eletrodo negativo devido ao platô de carga e descarga se situar em 0,5 V.

HARTMANN et al. [44] publicaram resultados sobre a estabilidade de alguns materiais NASICON em relação ao lítio metálico, dentre eles o LAGP. Os

autores investigaram a reação através de XPS *in situ*, e concluíram que materiais contendo Ge e Ti não são indicados para estar em contato com lítio metálico. Ainda, chamam a atenção para a necessidade de não focar apenas na condução iônica dos eletrólitos sólidos, mas também na estabilidade (eletro)química com eletrodos altamente reativos.

Mesmo concluindo em 2010 que o LAGP se reduz na presença do lítio, em 2013, os mesmos autores [55] reportaram uma célula Li/LAGP/LiMn₂O₄, sendo que o lítio metálico está em contato direto com o LAGP; LMO foi depositado via *magnetron sputtering* à 600 °C. Esperava-se que a célula não teria bom desempenho em função do contato direto entre Li e LAGP, porém a célula apresentou uma capacidade específica inicial de 80 mA h g⁻¹ e 115 mA h g⁻¹ após 150 ciclos.

ILLBEIGI et al. [56] relataram uma condutividade de $6,65 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente com $E_a = 0,29 \text{ eV}$ para o Li_{1,5}Al_{0,4}Cr_{0,1}Ge_{1,5}(PO₄)₃. O material é uma vitrocerâmica tratada termicamente a 850 °C por 12 h. O que chama a atenção nesse artigo também é a condutividade iônica para a composição com Cr = 0, isto é, para o LAGP. O artigo reporta um valor de $4,10 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente, o que é uma ordem de grandeza maior do que a literatura tem reportado. Os autores argumentaram que as condições de cristalização impactam. De fato, em 2018, publicaram artigo em que mostram o LAGP vitrocerâmico com condutividade iônica de $5,32 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente [57], mas seu processamento não tem nada de especial: tratamento térmico a 850 °C por 8 h. No entanto, a espectroscopia de impedância apresenta resistência inicial semelhante àquela do trabalho de THOKCHOM et al. [58], no qual foi atribuída como irreal devido ao efeito de indutância apresentar valores artificialmente altos para a condutividade iônica [59].

Além de XU et al. e FENG et al., algumas outras células onde o LAGP está em contato com lítio metálico foram também reportadas na literatura [53] [29]. No entanto, artigos que relatam a redução do Ge⁴⁺ na superfície de lítio são muito mais vastas [60], [37], [8], [44], [61], [62] e [45] para citar alguns exemplos.

Ademais, foi provado na literatura que o tipo de interface formada entre LAGP e lítio é do tipo MCI [62] [44].

Em resumo, sabe-se, portanto, que o vidro LAGP tem T_g de ~ 530 °C e T_p de ~ 638 °C. A cristalização do vidro resulta em uma vitrocerâmica com condutividade iônica da ordem de 10^{-5} a 10^{-4} Scm⁻¹ em temperatura ambiente, sendo que os maiores valores de condutividade são atingidos empregando-se tratamentos térmicos entre 750 e 800 °C por aproximadamente 8 h. Também, de acordo com a discussão acima, o LAGP é instável frente ao lítio metálico formando uma MCI, portanto sendo necessário fazer a proteção dessa interface através de *coating*.

2.5 Exemplos de baterias de estado sólido

Em resposta às novas demandas da sociedade pós-moderna, as baterias de estado sólido apresentam-se como uma alternativa. Desse modo, é necessário entender os desafios envolvidos para a viabilização da produção em larga escala dessas baterias.

Segundo pesquisadores da Universidade da Califórnia, San Diego, são quatro os maiores desafios para a comercialização das baterias de estado sólido [60]:

- Atingir estabilidade química, eletroquímica e mecânica das interfaces.
- Dificuldade de caracterização das interfaces devido a sua natureza – situar-se na região limítrofe entre dois materiais distintos; e subsequente falta de compreensão da dinâmica de formação das interfaces.
- Escalabilidade da produção com baixo custo e processos simples.
- Ciclo de vida sustentável – reciclável e uso de materiais não tóxicos.

De acordo com um artigo sobre estabilidade de eletrólitos sólidos e interfaces publicado na *Chemical Reviews* [37], os desafios de desenvolvimento de baterias de estado sólido podem ser agrupados em 4 categorias para estudo sistemático. São elas:

- Estabilidade química: definida como a capacidade da interface eletrodo/eletrólito manter sua composição e estrutura inicial antes dos ciclos de carga e descarga. Leva em consideração a degradação no ar e as reações interfaciais sem corrente elétrica.
- Estabilidade eletroquímica: descreve as mudanças no material submetido ao processo de carga e descarga. Leva em consideração a janela eletroquímica e as reações interfaciais com presença de corrente elétrica.
- Estabilidade mecânica: indica a habilidade do material de resistir aos estresses de produção e operação das baterias (alguns eletrodos expandem e contraem durante ciclos). Leva em consideração expansão, trincas e crescimento de dendritas.
- Estabilidade térmica: resistência à decomposição e reações exotérmicas em altas temperaturas.

No que tange à estabilidade química e eletroquímica, as reações que ocorrem nas interfaces devido à diferença dos potenciais eletroquímicos dos materiais empregados na construção da bateria são de suma importância como já discutido na seção “2.2.2 Janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito e relação com eletrodos”. Em suma, é necessário considerar o tipo de interface a ser formada (estável, SEI ou MCI) [43], bem como estratégias a serem adotadas no caso de interfaces termodinamicamente instáveis. Dessa forma, essa seção busca explorar alguns exemplos de estratégias adotadas para resolver os fenômenos interfaciais em baterias de estado sólido empregando eletrólito sólido NASICON para abstrair-se aprendizados de montagem.

Como discutido anteriormente, o LAGP se reduz na presença do lítio e forma uma interface do tipo MCI, dessa forma é necessária deposição de algum

filme de proteção entre LAGP e o lítio. A Figura 2.8 ilustra o trabalho de LIU et al. [63] que mostraram as vantagens de se depositar uma fina camada de germânio metálico entre LAGP e lítio. A Figura 2.8a ilustra a redução da resistência interfacial, visto que a célula Li/LAGP/Li apresenta resistência de $\sim 2.506 \Omega$ ao passo que a célula Li/Ge/LAGP/Ge/Li apresenta resistência de $\sim 147 \Omega$. A melhora da resistência interfacial é justificada pela melhor molhabilidade do lítio no germânio. A Figura 2.8b ilustra um ensaio com o objetivo de demonstrar que o filme de germânio é permeável aos íons lítio, ou seja, mesmo na presença desse filme, os íons lítio chegam no eletrodo metálico de lítio ou prata. Quando são utilizados eletrodos bloqueantes de prata na montagem Ag/Ge/LAGP/Ge/Ag, é possível observar uma longa reta na região de baixas frequências, devido à polarização do eletrodo, causado pelo acúmulo dos íons lítio, advindos da condução iônica do LAGP. Por outro lado, quando o lítio atua como eletrodo na montagem Li/Ge/LAGP/Ge/Li, a longa reta na região de baixas frequências desaparece, pois o eletrodo metálico de lítio não é bloqueante aos íons lítio. Se o germânio não fosse permeável aos íons lítio, o gráfico de impedância da célula Li/Ge/LAGP/Ge/Li seria semelhante ao da montagem Ag/Ge/LAGP/Ge/Ag, pois os íons lítio iriam acumular na interface Ge/LAGP. Por fim, uma segunda vantagem do filme é evitar a redução do Ge^{4+} presente na rede cristalina do LAGP, como ilustrado na Figura 2.8c. O teste de carga e descarga a corrente constante mostra que a célula sem filme de germânio exibe um rápido sobrepotencial após algumas horas de operação, indicando que ocorrem reações prejudiciais entre LAGP e lítio. Por outro lado, a célula com o filme de germânio mostra potenciais estáveis ao longo do tempo, indicando estabilidade da interface.

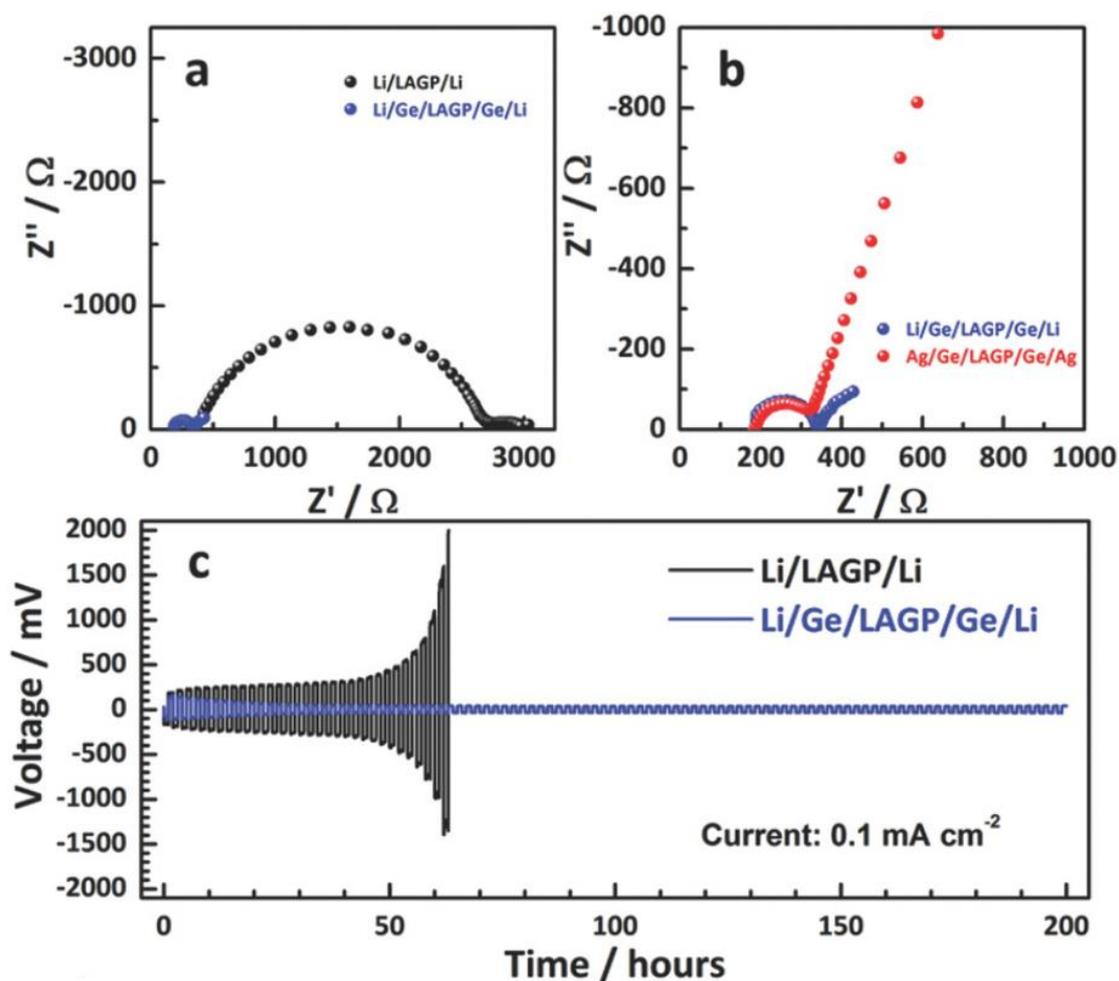


Figura 2.8 - (a) Impedância complexa da bateria simétrica Li/LAGP/Li e Li/Ge/LAGP/Ge/Li, evidenciando a vantagem na redução da resistência interfacial; (b) espectro de impedância mostrando permeabilidade aos íons lítio do filme de germânio metálico e (c) ciclos de carga e descarga a corrente constante, evidenciando a vantagem na prevenção de reações interfacial entre LAGP e lítio - Fonte: [62].

ZHANG et al. [12] reportaram uma bateria de estado sólido que cicla 1000 vezes a uma taxa 1C com 96,6% de retenção de capacidade, resultando em 127 mA h g^{-1} de capacidade após 1000 ciclos. A Figura 2.9 ilustra essa bateria. O eletrodo positivo (catodo) é uma mistura de PEO [(poly)ethylene oxide], LiClO_4 , carbono e LiFePO_4 depositado sobre folha de alumínio. O eletrólito é composto por uma placa cerâmica de LAGP revestida por PEO aditivado na face que estará em contato com lítio. Vale ressaltar que essa bateria opera satisfatoriamente

entre 60 e 100 °C, sendo que sua capacidade reduz significativamente em temperaturas menores que 40 °C.

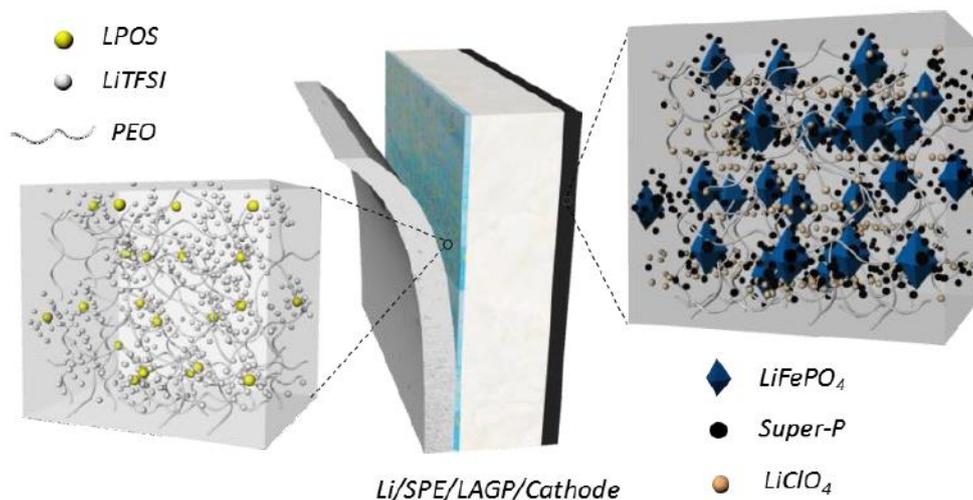


Figura 2.9 - Ilustração da célula Li/PEO/LAGP/LiFePO₄ – Fonte: [12].

Ainda em relação à interface com o eletrodo negativo, ZHANG et al. [12] realizaram ensaios evidenciando que a reação entre lítio e LAGP aumenta a resistência interfacial ao longo do tempo, como ilustrado na Figura 2.10a, portanto provando mais uma vez a instabilidade do LAGP frente ao lítio. Por outro lado, ao se inserir uma camada polimérica entre o LAGP e o lítio, a interface é passivada, o que foi evidenciado pelo espectro de impedância aproximadamente constante exibido na Figura 2.10b.

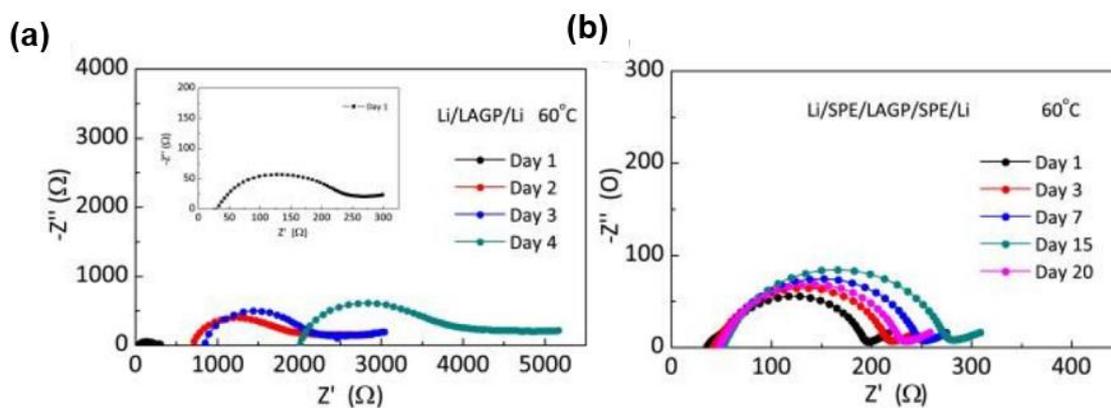


Figura 2.10 - Evolução da resistência interfacial medida por impedância complexa da célula (a) Li/LAGP/Li e (b) Li/PEO/LAGP/PEO/Li a 60 °C – Fonte: (ADAPTADO de [12]).

O íntimo contato na interface sólido-sólido em ambas as interfaces, isto é, eletrólito sólido / eletrodo negativo e eletrólito sólido / eletrodo positivo, é de fundamental importância para uma baixa resistência e boa capacidade prática das baterias. Nesse sentido, ZHANG et al. [12] realizaram um estudo sistemático da resistência interfacial e capacidade prática obtida em relação ao método de deposição do eletrodo positivo no LAGP. A Figura 2.11a-c ilustra uma foto do resultado da deposição do eletrodo positivo no LAGP, respectivamente, via *screen printing*, *doctor blade* com PEO e *doctor blade* com PVDF com ligante. Apenas ao analisar as fotos, é evidente que a aplicação com *doctor blade* utilizando PEO promove um filme com melhor adesão no LAGP pois não existem espaços entre os dois materiais e apresenta uma estrutura mais densa quando comparada à aplicação via *screen printing*. Esse resultado é confirmado pelo espectro de impedância exibido na Figura 2.11d-f, respectivamente, para a deposição via *screen printing*, *doctor blade* com PEO e *doctor blade* com PVDF. É interessante notar que o eixo da parte real da impedância do catodo depositado via *screen printing* está em $k\Omega$, enquanto aquele depositado via *doctor blade* está em Ω . Por fim, a Figura 2.12 evidencia a influência da resistência interfacial na capacidade prática da bateria. Fica claro que quanto menor a resistência interfacial maior é a capacidade prática acessada, uma vez que a deposição via *doctor blade* com PEO tem a menor resistência e a maior capacidade prática, ao passo que a deposição via *screen printing* tem a maior resistência e a menor capacidade prática.

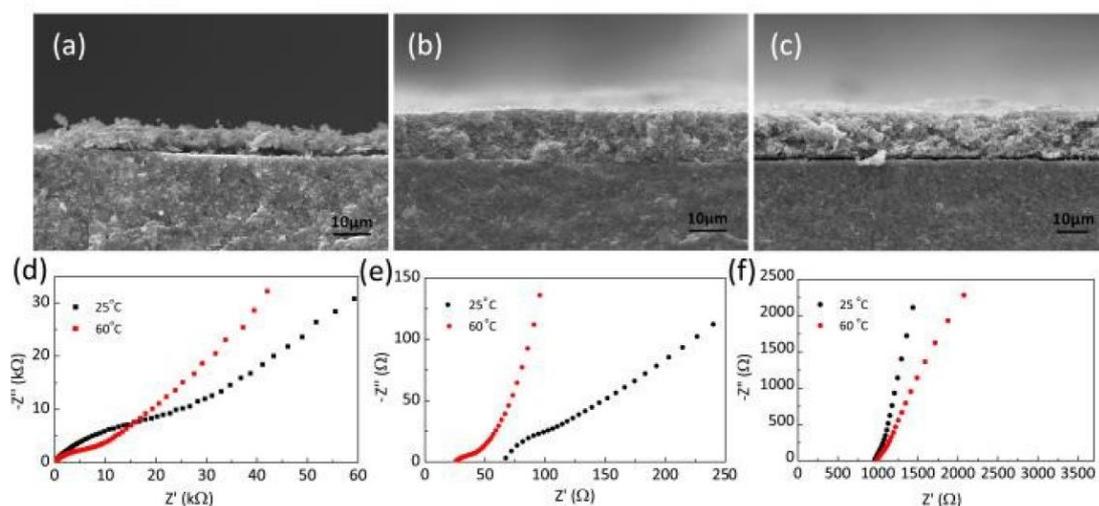


Figura 2.11 - Seção transversal da interface entre LAGP e LFP preparado por (a) *screen printing*, (b) *doctor blade* com PEO e (c) *doctor blade* com PVDF e espectros de impedância de células catodo/LAGP/catodo, sendo que o catodo foi preparado via (d) *screen printing*, (e) *doctor blade* com PEO e (f) *doctor blade* com PVDF – Fonte [12].

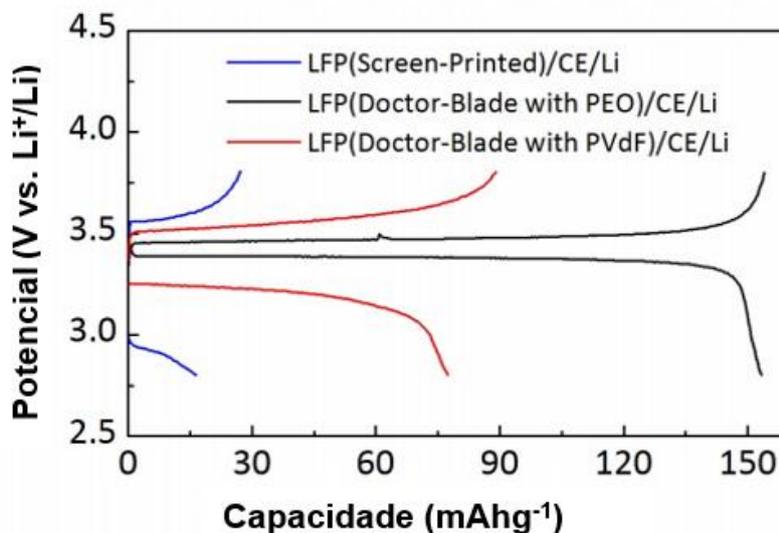


Figura 2.12 - Influência do método de deposição do catodo no LAGP na capacidade prática da bateria – (ADAPTADO de [12]).

YU et al. [13] propuseram uma estratégia baseada na similaridade estrutural entre os componentes, utilizaram apenas materiais fosfatos, a fim se obter maior compatibilidade eletroquímica entre elementos, o que resulta na redução da resistência interfacial. A bateria consiste em um anodo composto contendo $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)$ – material ativo de anodo, LATP ($\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$), carbono e etil celulose depositado sobre pellet de LATP, sendo utilizado como eletrólito sólido, via *screen printing*. O cátodo consiste em $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)$ – material ativo de catodo, LATP, carbono e etil celulose depositado sobre o outro lado do pellet de LATP via *screen printing*. Os autores, sabendo da desvantagem do *screen printing*, prensou a frio a célula a 504 MPa para melhorar a adesão das partículas e interfaces. Foi reportado uma densidade de pelo menos 75% para os eletrodos. A Figura 2.13 ilustra essa montagem.

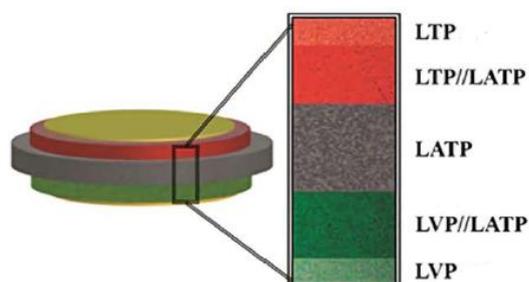


Figura 2.13 - Esquema da célula reportada por YU et al. – Fonte: [13].

A bateria exibiu capacidade de descarga após 500 ciclos de 63 mA h g^{-1} , o que representa 88% da capacidade inicial, mas apenas 46% da capacidade teórica (138 mAhg^{-1}). A capacidade reduzida de operação foi atribuída à limitada condução iônica do eletrólito, espessura do eletrólito sólido ($\sim 300 \mu\text{m}$) e a menor área de contato entre eletrodo / eletrólito sólido quando comparado àquela entre eletrodo / eletrólito líquido. O autor tem artigo publicado com o mesmo tipo de montagem, porém com eletrólito líquido [64].

O interessante é que esses autores ilustraram o impacto da estabilidade eletroquímica da interface em função da faixa do potencial de operação da

bateria. A Figura 2.14a ilustra a célula operando entre 0,5 e 2,2 V, o que está dentro da janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito sólido LATP, isto é, entre 2,17 e 4,21 V vs Li/Li⁺. Como é possível notar nessa figura, após 50 ciclos de carga e descarga a bateria tende a estabilizar em $\sim 90 \text{ mA h g}^{-1}$, o que corresponde a 88% da capacidade inicial. Por outro lado, quando a célula é carregada e descarrega entre 0,2 e 2,8 V, ou seja, fora da janela de estabilidade eletroquímica do LATP, a célula apresenta grande perda de capacidade ao longo dos ciclos, como ilustrado na Figura 2.14b. Essa perda de capacidade é atribuída à exaustiva extração de lítio do $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)$ assim como decomposição do LATP em altos potenciais, o que gera fases resistivas, sendo prejudicial para a capacidade prática com já discutido acima.

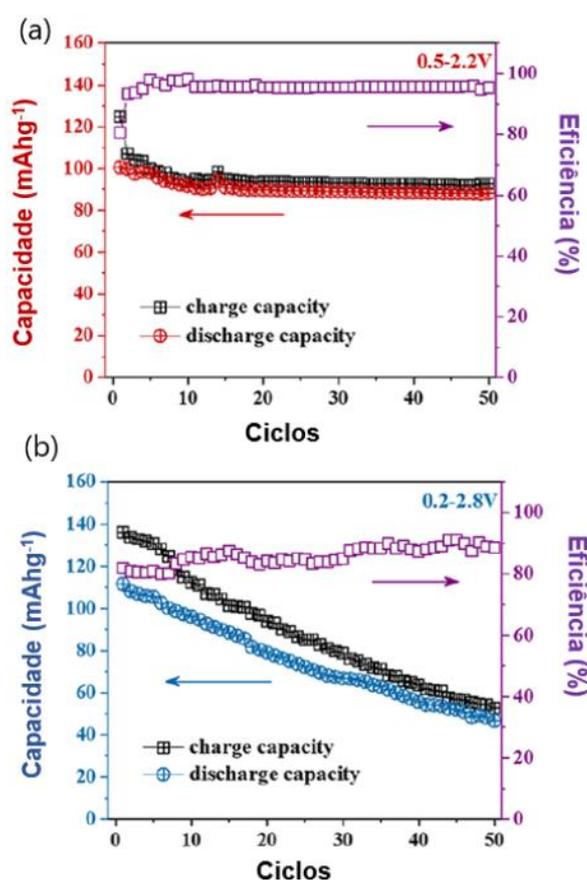


Figura 2.14 - Estabilidade cíclica da célula *all phosphate* operando em intervalos de potencial de: (a) 0,5 a 2,2V e (b) 0,2 a 2,8V – Fonte: (Adaptado de [13])

Além das estratégias apresentadas, uma outra técnica também bastante estudada na literatura é a da cossinterização entre eletrodo positivo e eletrólito sólido. XIE et al. realizam estudos de deposição de LiCoO_2 (LCO) [65], $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ (LMNO) [66] e $\text{LiCo}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{O}_2$ (LCMNO) [67], via *magnetron sputtering*, em uma placa de NASICON LATSP ($\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$). Os conjuntos foram submetidos a tratamento térmico em temperaturas entre 300 e 700 °C. A Figura 2.15 ilustra o espectro de impedância para o conjunto LATSP/LiCoO₂. Como é possível observar no gráfico abaixo, com o aumento da temperatura de tratamento térmico existe um aumento da resistência no conjunto, sendo que esse mesmo padrão foi observado para as três amostras. O aumento da resistência interfacial foi atribuído à difusão mútua e reação entre os materiais de eletrólito e eletrodo positivo, dando origem a fases resistivas na interface.

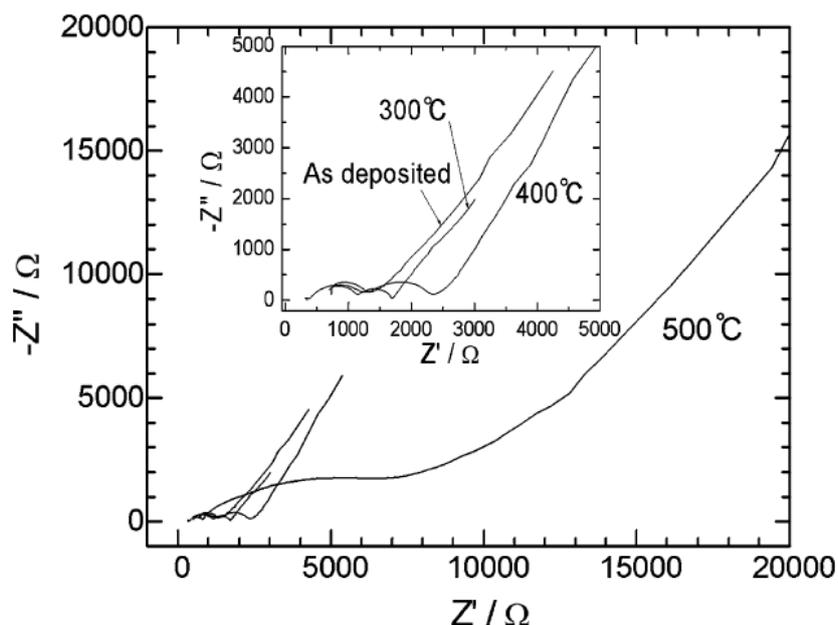


Figura 2.15 - Gráfico de Nyquist para a célula Li/PEO/LATSP/LCO com a interface LATSP/LCO cossinterizada nas temperaturas indicadas no gráfico – Fonte: [64].

MIARA et al. [68] buscaram determinar quais são as fases formadas a partir da cossinterização entre materiais de eletrodo positivo ($\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$,

$\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ e LiCoMnO_4) e o eletrólito sólido NASICON LATP. Para isso os materiais de eletrodo positivo e eletrólito sólido foram homogeneizados na proporção 1:1 em peso, prensados em pastilhas e reagidos em uma faixa de temperatura entre 400 e 800 °C por 1 h. Após tratamento térmico, as pastilhas foram moídas e caracterizadas por difração de raios X (DRX). O estudo apontou o surgimento de fases isolantes a partir de 550 °C, o que muito provavelmente impacta na condutividade iônica através da interface, resultando também em baixa capacidade prática como já discutido acima.

A baixa capacidade prática exibida por baterias utilizando a estratégia de cossinterização entre eletrodo positivo e eletrólito sólido foi demonstrado na literatura [15]. ROBINSON et al. estudaram o comportamento da interface entre $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (LMNO) e $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ge}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) cossinterizada em temperaturas entre 600 e 800 °C em uma célula com a seguinte configuração: Li/LAGP/LMNO. A célula com interface cossinterizada à 650 °C mostrou uma capacidade inicial igual a 2,5 mA h g⁻¹, o que representa 2% da capacidade teórica do LMNO (128 mA h g⁻¹), ao passo que a célula com interface cossinterizada à 700 °C não foi possível submeter a testes de carga e descarga devida à elevada resistência interfacial.

No entanto, LIU et al. [46] e NAGATA et al. [69] demonstraram que materiais de eletrodo positivo fosfatos, como $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiCoPO_4 e $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, não reagem com eletrólito sólido NASICON quando cossinterizados à 800 °C por 5 horas. Dessa forma, os materiais de eletrodo positivo fosfatos são os mais indicados para utilizar a técnica da cossinterização em eletrólitos sólidos NASICON.

Outra técnica utilizada é depositar uma camada entre o material do eletrodo positivo e o eletrólito para evitar a difusão mútua entre os materiais em altas temperaturas. PARK et al. [70] demonstraram que uma camada de Li_3BO_3 entre LiCoO_2 e $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ evita a difusão mútua entre eletrodo / eletrólito, resultando em valores de capacidade e retenção de capacidade significativamente melhores. KATO et al. [71] obtiveram o mesmo resultado com uma camada de nióbio entre LLZO e LCO.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenção do eletrólito sólido $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

O eletrólito sólido $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ foi preparado através da rota vitrocerâmica de duas formas diferentes: cristalização do vidro *bulk* e sinterização do pó de vidro com cristalização concorrente. O vidro precursor foi obtido pela fusão de quantidades estequiométricas de Li_2CO_3 (Dinâmica, 99,00%), GeO_2 (Alfa Aesar, 99,99%), Al_2O_3 (Aldrich, 99,00%) e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Aldrich, 98%) em lotes de 15g. Após pesagem, os reagentes foram previamente misturados por 3 horas em pote rotativo com bolas de alumina como meio de moagem. O material homogeneizado foi transferido para um cadinho de alumina e calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora para liberar voláteis como amônia, água e dióxido de carbono dos materiais de partida. A mistura foi então fundida a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. O material fundido foi resfriado por *splat cooling*, isto é, foi pressionado entre duas placas de aço inoxidável com o objetivo de aumentar a taxa de resfriamento do vidro. As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_x) foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) usando um DSC-Netzsch 404, a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em um cadinho de platina com tampa.

Após a preparação do vidro, sua cristalização foi obtida por meio de dois procedimentos diferentes. A vitrocerâmica LAGP foi primeiro preparada por tratamento térmico simples (TTS) através da cristalização de vidro *bulk*. No segundo procedimento, o vidro foi triturado para melhorar a homogeneidade química da amostra, e então as vitrocerâmicas foram obtidas por sinterização e cristalização concorrente do pó de vidro prensado. Para o tratamento térmico simples (TTS), o vidro *bulk* foi cristalizado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura superior à temperatura de cristalização do vidro, obtida via DSC) por 8 horas em um forno elétrico vertical com precisão de $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Após o tratamento térmico, a amostra foi removida do forno e deixada resfriar à temperatura ambiente ($\approx 25\text{ }^\circ\text{C}$). No que tange ao método de sinterização e cristalização, o vidro foi triturado em almofariz de ágata até obtenção de partículas que, por passagem em peneiras, resultou

em tamanhos entre 45 e 65 μm . Em seguida, duas condições de processamento diferentes foram empregadas. No primeiro caso, o pó de vidro foi prensado isostaticamente a frio a 267 MPa e foi aquecido da temperatura ambiente até 571 °C (5 °C/minuto) e mantido nessa temperatura por 30 minutos para permitir a sinterização. Depois disso, a amostra foi aquecida até 800 °C (40 °C/minuto) e mantida durante 3 horas para permitir a cristalização. Em seguida, o forno foi desligado para o resfriamento. No segundo caso, o pó de vidro com 10% em massa de dextrina foi isostaticamente prensado a frio a 267 MPa e, em seguida, aquecido até 200 °C (5 °C/min), mantido por 2 horas para liberar os voláteis da dextrina e, em seguida, aquecido a 571 °C (5 °C/min) para sinterização por 30 minutos, e finalmente a 800 °C (40 °C/min) por 3 horas para permitir que a cristalização ocorresse. O forno foi desligado para resfriamento. A temperatura de sinterização de 571 °C foi determinada por dilatometria óptica (Misura HSM-ODHT 1600–8002, instrumentos TA), usando um corpo verde de 3,2 mm de diâmetro e 4,5 mm de altura prensado a 25 MPa a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.2 Caracterização da vitrocerâmica.

A fase cristalina foi determinada por difração de raios-X (difratômetro de raios-X Rigaku Ultima IV) entre ângulo 2θ de 10° e 80°, a 40 kV e 20 mA, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ e o método *step scan* com tempo de integração de 3 segundos e passo de 0,015°. Foram utilizadas amostras em pó.

A condutividade iônica do *pellet* foi determinada por espectroscopia de impedância complexa (Novocontrol Alpha-A High Performance Frequency Analyzer) em uma célula de dois pontos no ar, em uma faixa de frequência de 10^7 a 10^1 Hz a 30 °C com amplitude de tensão de 300 mV. Os *pellets* foram polidos para garantir duas superfícies paralelas. Antes das medições, eletrodos de ouro foram depositados em ambos os lados paralelos usando um *sputter* Quorum Q150R ES.

3.3 Voltametria cíclica do eletrólito sólido $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um eletrodo de trabalho compósito como descrito por Han et al. [16], isto é, uma mistura de 45% (*m/m*) de negro acetileno (Vulcan XC72 Cabot), 45% (*m/m*) de LAGP e 10% (*m/m*) de fluoreto de polivinilideno (PVDF Aldrich) homogeneizada em almofariz de ágata e dispersa em N-metil-2-pirrolidona (NMP, Acros Organic) com o objetivo de formar uma pasta viscosa (LAGP+C). Essa pasta (LAGP+C) foi depositada em diferentes substratos dependendo do tipo de célula utilizada na medida. As análises eletroquímicas foram realizadas empregando-se três células diferentes para estudo comparativo, são elas: célula com eletrodo de trabalho compósito em eletrólito líquido, célula com eletrodo de trabalho compósito em eletrólito sólido e célula sem eletrodo de trabalho compósito em eletrólito sólido.

No que tange à célula com eletrólito líquido, o eletrodo de trabalho consistiu na deposição da pasta (LAGP+C) em substratos de platina e de alumínio via pincel. O início da evaporação do solvente foi realizado em uma capela por 12 horas, e em seguida, foi transferido para uma estufa a 120°C por 12 h para a polimerização do PVDF e depois acondicionados em dessecador até a realização das medidas experimentais. A célula eletroquímica utilizada é ilustrada na Figura 3.1 e já foi utilizada em trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE) do Departamento de Química da UFSCar. Ela possui três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano saturado (A); eletrodo de trabalho contendo o material sob investigação (B); e contra eletrodo de Pt (C). O eletrólito (D) usado foi o perclorato de lítio 1 mol L⁻¹ (LiClO₄) dissolvido em uma mistura de carbonato de etileno (EC) e carbonato de dimetileno (DMC) na proporção em volume de 1:1.



Figura 3.1 - Imagem da célula eletroquímica utilizada no ensaio de voltametria cíclica com eletrólito líquido. Eletrodo de referência: eletrodo de calomelano saturado - A; eletrodo de trabalho - B; contra eletrodo de platina - C; eletrólito líquido - D.

Em relação à célula com eletrodo compósito depositado em eletrólito sólido, a configuração é semelhante ao proposto por Han et al. [16], onde seus componentes são configurados como Li/LAGP/LAGP+C/Au, como ilustrado na Figura 3.2. O eletrodo compósito de trabalho LAGP+C/Au foi preparado através da deposição da pasta (LAGP+C) em pastilhas de LAGP produzidas através do método de sinterização e cristalização com descrito acima. Posteriormente, o ouro foi depositado via *magnetron sputtering* no topo da pasta para garantir o contato elétrico durante o experimento. Por fim, uma célula de Teflon® tipo Swagelok® foi montada dentro de uma caixa seca (MBraun, modelo LabMaster) sob atmosfera de argônio, com controle de umidade e em temperatura ambiente

(~ 25 °C), colocando dentro dessa célula lítio metálico, pastilha de LAGP e o eletrodo compósito de maneira a resultar na configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au.

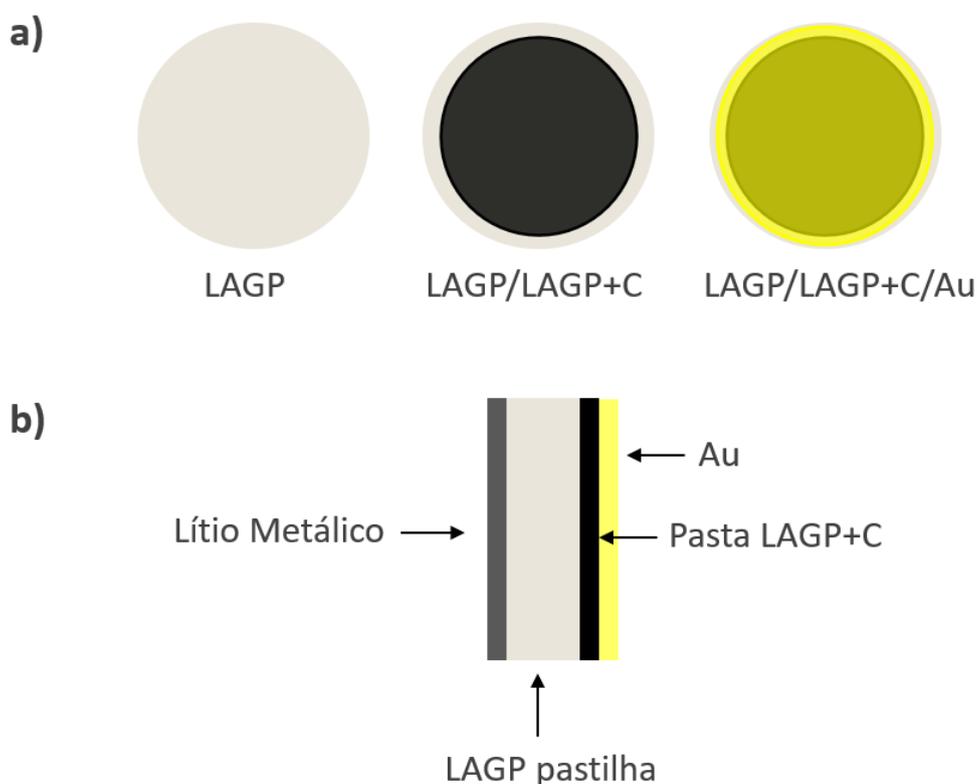


Figura 3.2 - Representação esquemática da célula com eletrodo compósito em eletrólito sólido. (a) ilustra a deposição da pasta (LAGP+C) na pastilha LAGP com subsequente deposição de ouro. (b) ilustra a secção transversal da configuração do interior da célula tipo Swagelok® montada com a configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au.

Já a célula sem o eletrodo compósito em eletrólito sólido consiste na configuração convencional utilizada nas análises de voltametria cíclica de eletrólitos sólidos, isto é, Li/eletrólito sólido/metal inerte (Au ou Pt). Dessa forma, para este caso, a configuração consiste em Li/LAGP/Au, como ilustrado na Figura 3.3. O ouro foi depositado via *magnetron sputtering* no topo da pastilha como eletrodo de trabalho. Por fim, uma célula de Teflon® do tipo Swagelok® foi montada dentro de uma caixa seca (MBraun, modelo LabMaster) sob atmosfera de argônio, com controle de umidade e em temperatura ambiente (~ 25 °C),

colocando dentro dessa célula lítio metálico e pastilha LAGP com ouro depositado, resultando na configuração Li/LAGP/Au.

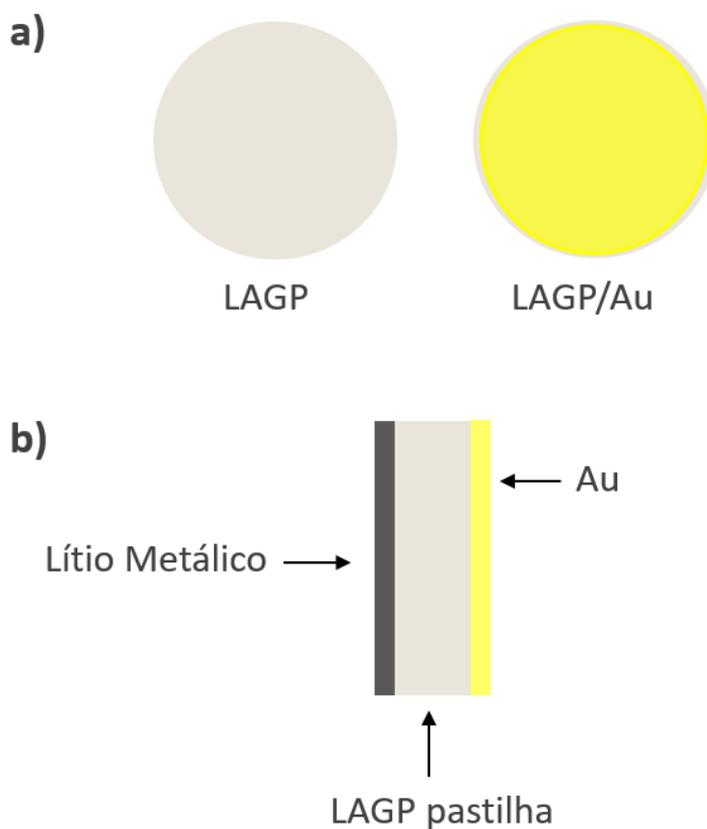


Figura 3.3 - Representação esquemática da célula sem eletrodo compósito em eletrólito sólido. (a) ilustra a deposição do ouro direto na pastilha LAGP. (b) ilustra a secção transversal do interior da célula tipo Swagelok® montada com a configuração Li/LAGP/Au.

Todas as voltametrias cíclicas (VC) foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT-204 (Metrohm Autolab) controlado pelo software NOVA 2.1. Os eletrodos de trabalho foram variados de acordo com os conjuntos descritos acima. Uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ foi usada nas faixas de potencial de 0 a 7 V vs Li/Li⁺ e 0,7 a 4,2 V Li⁰/Li⁺ para as voltametrias com eletrólito sólido e com eletrólito líquido, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção do eletrólito sólido $L_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$

A mistura nas proporções estequiométricas das matérias primas foi fundida para se obter o vidro via *splat-cooling*. As temperaturas características do vidro resultante foram determinadas utilizando a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry-DSC) como descrito no item 3, “Materiais e Métodos”. A Figura 4.1 abaixo ilustra o resultado.

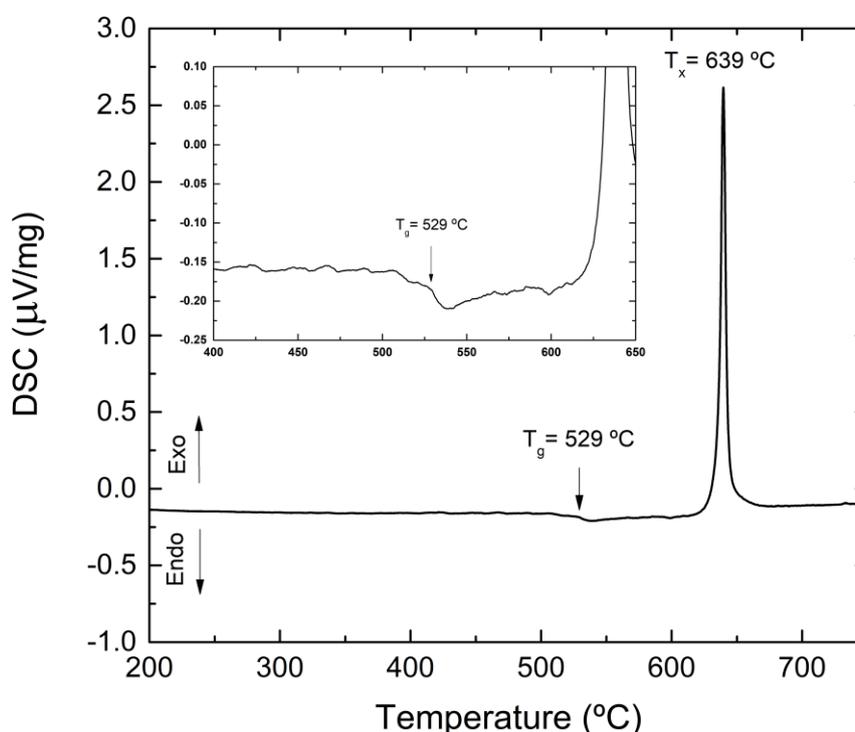


Figura 4.1 - Curva de DSC do vidro precursor do eletrólito sólido vitrocerâmico NASICON LAGP, obtida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A temperatura de transição vítrea (T_g) (529 °C) e temperatura de cristalização (T_x) (639°C) são comparáveis aos valores reportados na literatura [54] [51] [17], evidenciando, portanto, que foi obtido o vidro desejado.

O próximo passo foi cristalizar a amostra com o objetivo de se atingir um elevado valor de condutividade iônica, igual, em ordem de grandeza, ao maior valor já obtido em literatura para o sistema LAGP, isto é, $\sigma_{ion} \approx 10^{-4} [\Omega.cm]^{-1}$. A primeira etapa consistiu em cristalizar amostras *bulk* via tratamento térmico

simples (TTS) a 800 °C por 8 horas. A Figura 4.2 ilustra uma amostra cristalizada *bulk* apresentando manchas em sua superfície. É importante ressaltar que as amostras de LAGP cristalizadas são brancas, e que nesta imagem a vitrocerâmica está recoberta com ouro, pois dessa maneira é mais fácil visualizar as heterogeneidades. As heterogeneidades foram atribuídas à falta de homogeneidade química do vidro precursor, o que por sua vez pode resultar em cristalização heterogênea.



Figura 4.2 - Vitrocerâmica LAGP cristalizada a partir de vidro bulk com ouro depositado em sua superfície para facilitar a visualização das heterogeneidades.

Nesse sentido, triturar o vidro precursor para transformá-lo em pó promove uma maior homogeneidade química pois todo o material está sendo misturado. A Figura 4.3 ilustra uma amostra de LAGP sinterizada, cristalizada e com ouro depositado sobre sua superfície. É possível observar que não há evidências de heterogeneidade na cristalização. Essa amostra é o resultado do processo otimizado da produção de pastilhas de LAGP, sendo que mais detalhes sobre aditivos de sinterização e tratamento térmico serão abordados mais adiante.

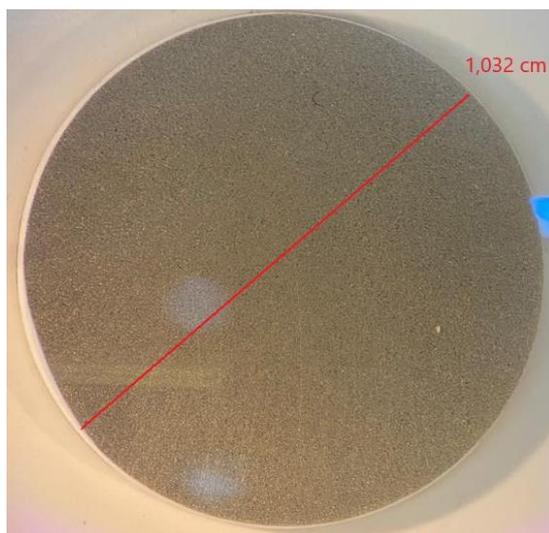


Figura 4.3 - Vitrocerâmica LAGP sinterizada e cristalizada a partir do pó de vidro com ouro depositado em sua superfície.

Para determinação da temperatura de sinterização do vidro, foi realizado o ensaio de dilatométrica óptica. A Figura 4.5 exibe a porcentagem da retração do corpo a verde em função da temperatura para uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto. É importante ressaltar que a indicação da temperatura de sinterização é gerada pelo software utilizado, a partir das taxas de retração, sendo neste caso, determinada em 571 °C.

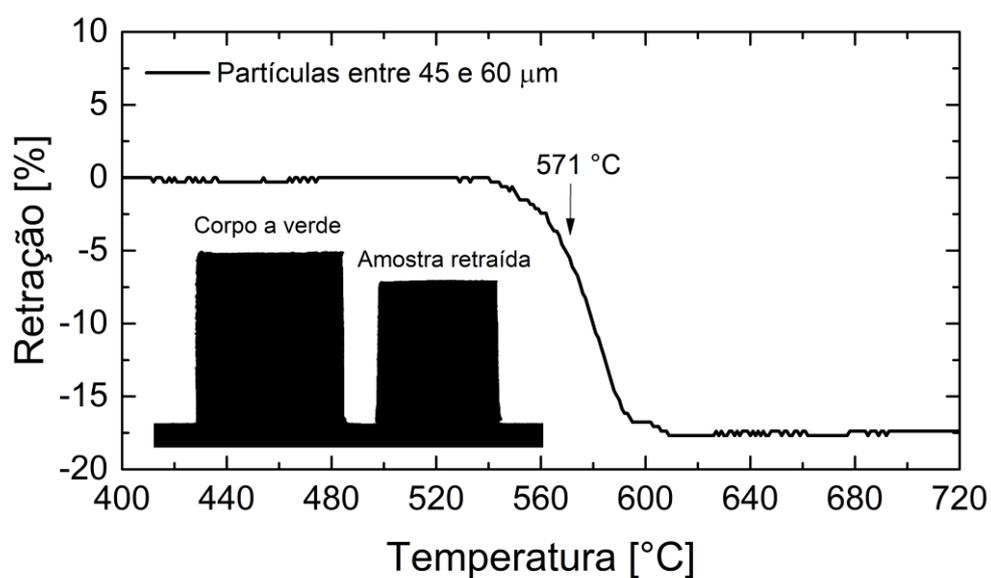


Figura 4.5 –Curva de retração em função da temperatura, obtida por dilatométrica óptica, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A inserção da figura é uma foto do perfil da amostra antes (corpo a verde) e depois (amostra retraída) da sinterização. O software indicou temperatura para sinterização igual à 571 °C.

Uma vez que a temperatura de sinterização foi determinada, a próxima etapa é a da obtenção da pastilha do pó de vidro, através de prensagem isostática a frio. A Figura 4.4a-c ilustra as etapas do processo de prensagem, começando com o preenchimento do molde (a), a prensagem em si (b) e a ejeção da peça (c), onde a seta vermelha indica o corpo a verde prensado. As pastilhas foram prensadas em um molde de 12mm de diâmetro, lubrificado com óleo oleico para reduzir o atrito, com 270 mg de vidro e através de prensagem em duas etapas. A primeira etapa de prensagem consiste em aplicar uma pressão de 130 MPa por 30 segundos e aliviar a pressão. Em seguida, a segunda etapa consiste em aplicar uma pressão de 267 MPa por 1 minuto e aliviar a pressão. Após ambas as etapas, o corpo a verde está pronto para ser ejetado e transferido para o forno de sinterização e cristalização.

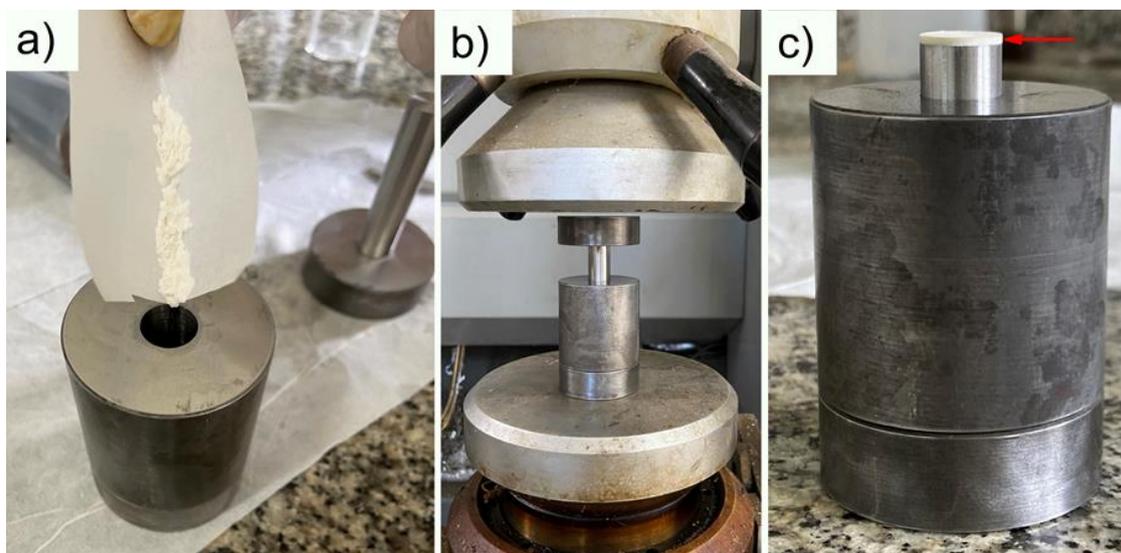


Figura 4.4 - Ilustração do processo de prensagem do pó de vidro do LAGP. (a) ilustra o preenchimento do molde com o pó de vidro. (b) ilustra o momento da prensagem. (c) ilustra o momento de ejeção do corpo a verde prensado indicado pela seta vermelha.

A rampa de cristalização dessas amostras seguiu o protocolo:

1. 30 a 571 °C – 10 °C/min.
2. Patamar em 573 °C – 0.5 horas.
3. 573 a 800 °C – 40 °C/min.
4. Patamar em 800 °C – 3 horas.
5. Resfriamento na taxa do forno.

A Figura 4.6 ilustra o resultado do processo descrito acima, onde claramente é possível notar trincas nas amostras após sinterização e cristalização. Essas trincas surgiram, pois, a pastilha de pó de vidro prensada não apresenta coesão, dessa forma, o corpo a verde prensado é extremamente frágil e difícil de ser manipulado, isto é, retirado da prensa e transferido para o forno. Durante o processo de retirar o corpo a verde da prensa, transferi-lo para uma barquinha de alumina e inserir essa barquinha dentro do forno, o corpo a verde sofreu deformações que foram o suficiente para afetar a homogeneidade de compactação das pastilhas, introduzindo defeitos na peça. É sabido que gradiente de densidade no corpo a verde resulta em gradiente de sinterização, que em outras palavras significa gradiente de retração, o que por sua vez induz empenamento e trinca nas amostras. Portanto, neste caso, como o corpo a verde tem baixa resistência mecânica devido à falta de coesão da pastilha de vidro, as amostras geraram defeitos durante o processo de retirada da prensa e inserção no forno, o que resultou em pastilhas com trincas. Vale lembrar que o sonho da sinterização é um corpo a verde denso e homogêneo. Ademais, o resíduo marrom nas trincas é resto de cera que não foi possível remover. A cera é proveniente do processo de embutir as amostras em anéis de polimento para garantir o paralelismo das faces da amostra após cristalização, tanto para realização de medidas de impedância complexa, quanto para montagem das baterias de estado sólido.



Figura 4.6 - Imagem das pastilhas de vidro prensadas, sinterizadas e cristalizadas. Para efeito de escala, o plano de fundo é um papel milimetrado, onde os menores quadrados têm dimensões 1x1 mm.

Devido à fragilidade do corpo a verde, foi necessário buscar por estratégias que aumentassem a resistência mecânica do corpo a verde para que ele resistisse às tensões solicitantes do processo de transferência da prensa para o forno. Nesse sentido, é de conhecimento de pesquisadores do Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) – UFSCar que a dextrina atua como aditivo para melhorar a resistência mecânica de corpo a verde. Portanto, foram realizadas novas sinterizações, porém dessa vez foi adicionado 10% em massa de dextrina ao pó de vidro LAGP. Também foi necessário adicionar um novo patamar em 200 °C por 1 hora para a remoção da dextrina. Portanto, a rampa de sinterização e cristalização para essas amostras é:

1. 30 a 200 °C – 5 °C /min.
2. Patamar em 300 °C – 1 horas.
3. 300 a 571 °C – 5 °C /min.
4. Patamar em 571 °C – 0.5 horas.
5. 571 a 800 °C – 40 °C /min.
6. Patamar em 800 °C – 3 horas.
7. Resfriamento na taxa do forno.

A Figura 4.7 ilustra a pastilha vitrocerâmica sinterizada e cristalizada a partir de um corpo a verde com adição de dextrina, o que resultou em uma maior

resistência mecânica. A adição de dextrina ao pó de vidro aumenta significativamente a coesão do pó, o que facilita a manipulação do prensado sem danificar o corpo a verde, portanto sem introduzir defeitos no mesmo. É evidente a superior qualidade das pastilhas sinterizadas com aditivo de sinterização em contraposição às pastilhas sinterizadas sem o aditivo - Figura 4.6. Dessa forma, esse é o processo otimizado para a produção de pastilhas de eletrólito sólido NASICON LAGP, o qual foi utilizado para fabricar as amostras empregadas nos ensaios eletroquímicos.



Figura 4.7 - Imagem da pastilha de vidro prensada com aditivo de sinterização, sinterizada e cristalizada. Para efeito de escala, o plano de fundo é um papel milimetrado, onde os menores quadrados têm dimensões 1x1 mm.

4.2 Caracterização elétrica e física da vitrocerâmica $L_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$

A Figura 4.8 ilustra o diagrama de Nyquist da amostra bulk cristalizada via tratamento térmico simples (TTS), da amostra sinterizada e cristalizada sem aditivo de sinterização e da amostra sinterizada e cristalizada com aditivo de sinterização, obtido por espectroscopia de impedância na temperatura de 35 °C. É importante notar que a ordem de magnitude máxima assinalada em literatura ($\sim 10^{-4} [\Omega\text{cm}]^{-1}$) [17] [51] para a condutividade iônica total da amostra foi alcançada. Como evidenciado, a amostra sinterizada sem aditivo de sinterização, a qual apresentou trincas, tem a menor condutividade iônica das três amostras, sendo igual à $1,76 \times 10^{-4} [\Omega\text{cm}]^{-1}$, o que é esperado uma vez que defeitos como poros e trincas diminuem a condutividade iônica dos materiais.

Por outro lado, em relação às amostras cristalizadas via TTS e a sinterizada com dextrina, surpreendentemente, obteve-se um resultado não esperado: condutividade iônica da pastilha sinterizada, a qual é suscetível de conter poros residuais, apresentou maior condutividade iônica do que a tratada via TTS, sendo $4,15 \times 10^{-4} [\Omega\text{cm}]^{-1}$ vs. $2,77 \times 10^{-4} [\Omega\text{cm}]^{-1}$. A explicação para essa observação é pautada na falta de homogeneidade química do vidro bulk, o que resultou em cristalização não homogênea como já discutido acima, resultando em uma condutividade iônica reduzida. Ademais, não foi realizado um estudo extremamente detalhado de tempos e temperaturas para cristalização e nem a reta de Arrhenius para determinação da energia de ativação, uma vez que a condutividade iônica máxima do sistema foi atingida. Estudos envolvendo diferentes tempos e temperaturas de cristalização, assim como valores de energia de ativação podem ser encontrados facilmente na literatura [53] [57] [52] [30].

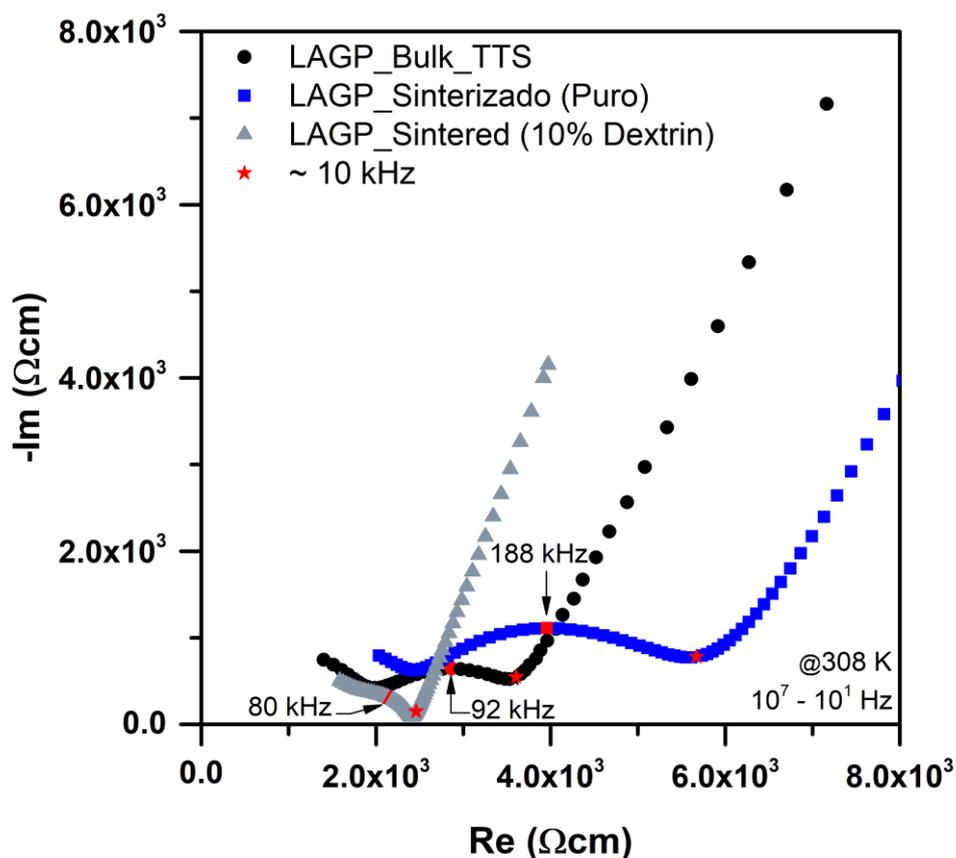


Figura 4.8 - Plano complexo de impedância (308 K) das vitrocerâmicas LAGP cristalizadas via tratamento térmico simples (TTS), LAGP cristalizado e sinterizado sem aditivo de sinterização e LAGP cristalizado e sinterizado com aditivo de sinterização (10% dextrina), conforme indicado na legenda.

A Figura 4.9 ilustra o difratograma da amostra para confirmação da fase formada. Os picos estão de acordo com os picos do $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ - PDF: 80-1924. Vale ressaltar que um ligeiro deslocamento dos picos para a esquerda é esperado, uma vez que os íons Al^{3+} (raio iônico: 0,535 Å) formam uma solução sólida substituindo os íons Ge^{4+} (raio iônico 0,53 Å), e apesar da pequena diferença entre os seus raios iônicos. Ademais, de acordo com o refinamento de Rietveld, o qual foi realizado pelo professor Dr. Francisco Carlos Serbena da Universidade Estadual de Ponta Grossa, uma porcentagem de 3,2% de AlPO_4 foi detectada como fase secundária. Além disso, o ajuste do refinamento indicou $x = 0,311$ para a fórmula $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, resultando em uma densidade teórica de $3,47 \text{ g cm}^{-3}$.

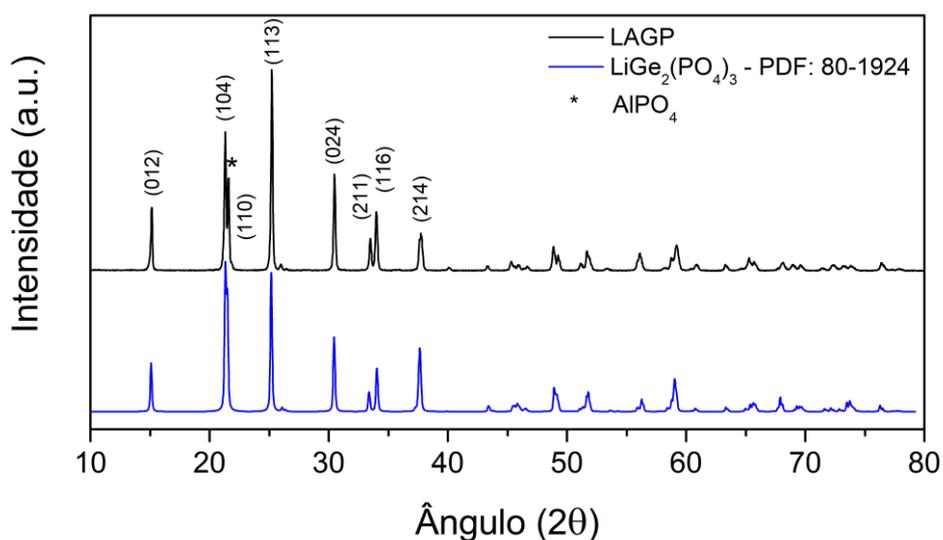


Figura 4.9 - Difratograma da vitrocerâmica LAGP.

A densidade de quatro pastilhas foi medida pelo princípio de Arquimedes, utilizando a seguinte expressão para materiais porosos:

$$\delta = \frac{A}{C - B} \times \rho_0$$

Onde,

δ = Densidade.

A = Massa Seca.

B = Massa lmersa saturada.

C = Massa saturada.

ρ_0 = Densidade da água na temperatura de medida.

A Tabela 4.1 compila os dados medidos para o cálculo da densidade experimental bem como a densidade relativa das pastilhas. Utilizando o resultado da densidade teórica obtido através do refinamento de Rietveld, é possível observar uma densidade relativa média de $78\% \pm 1$. Vale ressaltar que as amostras 1 e 2 foram polidas em ambas as superfícies, enquanto as amostras 3 e 4 não receberam nenhum tipo de tratamento após a sinterização e cristalização.

Tabela 4.1 - Dados coletados para o cálculo da densidade relativa das amostras baseado em uma densidade teórica de $3,47 \text{ g cm}^{-3}$.

Amostra	Massa Seca [g]	Massa lmersa saturada [g]	Massa Saturada [g]	δ - [g cm⁻³]	Densidade Relativa*
1	0,1327	0,0899	0,1380	2,755	79,39%
2	0,1284	0,0876	0,1347	2,722	78,45%
3	0,2445	0,1654	0,2562	2,689	77,49%
4	0,2430	0,1635	0,2555	2,638	76,01%

*Densidade relativa média: $78\% \pm 1$.

4.3 Caracterização eletroquímica

4.3.1 Preparação da pasta

A preparação da pasta de eletrodo é uma arte que envolve inúmeros detalhes que foram sendo constatados à medida que inúmeras falhas foram observadas. Serão descritos todos os erros e acertos com o objetivo de consolidar esse aprendizado e para que ele fique acessível a quem se interessar.

Basicamente são quatro componentes que constituem a elaboração da pasta de eletrodo, são eles: material ativo, aditivo de condução eletrônica, ligante e solvente para dispersão dos três componentes anteriores. O material ativo é a parte eletroquimicamente ativa que oxida e/ou reduz; o aditivo de condução eletrônica, geralmente o carbono, tem a função de aumentar a condutividade eletrônica do compósito; o ligante é o agente aglutinante que mantém material ativo e carbono juntos, e por fim, o solvente é utilizado para formar a pasta viscosa, sendo que ele é completamente evaporado após deposição da pasta em um coletor de corrente, usualmente cobre, alumínio ou platina. Essa é a base para elaboração dos eletrodos, sendo que existem variações nas proporções entre esses quatro constituintes, bem como na natureza de alguns deles. Por exemplo, Amaral et al. [72] utilizaram as proporções de 80:15:5 em massa, respectivamente, de material ativo (espinélio de manganês com diferentes dopantes), aditivo de condução eletrônica (carbono) e ligante (PVDF) dispersos em N-metil-2-pirrolidona (NMP). Um outro exemplo é o trabalho de Masquelier et al. [73], em que foi utilizado PTFE como ligante e proporções em massa de 70:25:5, respectivamente, de material ativo, carbono e ligante; não foi informado o solvente utilizado.

Dessa forma, como descrito anteriormente, para a avaliação da janela de estabilidade eletroquímica do LAGP foi necessário elaborar a pasta. Para isso, foi utilizada a proporção em massa de 45:45:10, respectivamente, de LAGP, carbono e PVDF dispersos em NMP. O uso de um excesso de carbono foi baseado no método proposto por Han et al. [16], onde, segundo os autores, a real janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito sólido pode ser detectada

ao aumentar a área de contato entre eletrólito sólido e condutores eletrônicos. Essa ideia será discutida à luz de nossos resultados.

Na primeira tentativa de preparar a pasta e depositar sobre um coletor de corrente de platina ocorreram inúmeras dificuldades, as quais foram superadas por inúmeras tentativas posteriores, mas que aqui serão relatadas de forma sucinta com objetivo didático e não será abordada a ordem cronológica das dificuldades.

A Figura 4.10a ilustra um frasco contendo 4mg de PVDF dispersos em 400 μ L de NMP que foram submetidos à agitação magnética por 15 minutos. Um erro foi ter adicionado ao frasco 18mg de LAGP e 18mg de carbono após 15 minutos de agitação, a fim de se obter a proporção em massa de 45:45:10 [LAGP:carbono:PVDF]. O problema é que 15 minutos de agitação do PVDF em NMP não é o suficiente para que se abram as cadeias poliméricas do PVDF e, portanto, a mistura não apresentou eficiência como ligante, resultando em craquelamento do filme fino após secagem, como ilustrado na Figura 4.10c.

O craquelamento do filme após secagem é um problema persistente que pode ter diversas causas. Uma delas é fazer a deposição da pasta sobre a platina em uma placa aquecida em $\approx 80^{\circ}\text{C}$, como ilustrado na Figura 4.10b. A evaporação rápida do solvente causa craquelamento do filme depositado. Uma outra causa de craquelamento é o uso de um excesso de solvente. A quantidade de solvente utilizada raramente é mencionada nos artigos, sendo que estes geralmente relatam “*proper amount of solvent was used*”. A Figura 4.10e ilustra um teste utilizando 400 μ L (1), 300 μ L (2), 200 μ L (3 e 4) de solvente NMP, para as mesmas proporções em massa de LAGP, carbono e PVDF [18:18:4 mg], sendo que todos esses filmes foram depositados com auxílio de uma pipeta multicanal, como ilustrado na Figura 4.10d. O de número 5 - Figura 4.10e - corresponde à 200 μ L de NMP, porém foi depositado com auxílio de um pincel. O substrato foi trocado por alumínio apenas para realizar esses testes de quantidade de solvente. É possível observar que conforme a quantidade de solvente foi reduzida, o nível de craquelamento também foi diminuindo. Para quantidades menores de 200 μ L de solvente, já não é mais possível fazer a deposição via pipeta multicanal nem fazer a homogeneização da pasta no frasco

mantido sob agitação magnética devido à alta viscosidade da pasta. É interessante notar que com a pipeta multicanal o filme descolou do papel alumínio (número 3 e 4 - Figura 4.10e), mas com o pincel não (número 5 - Figura 4.10e). No entanto, ainda houve craquelamento do filme, como é possível observar no centro da imagem de número 5.

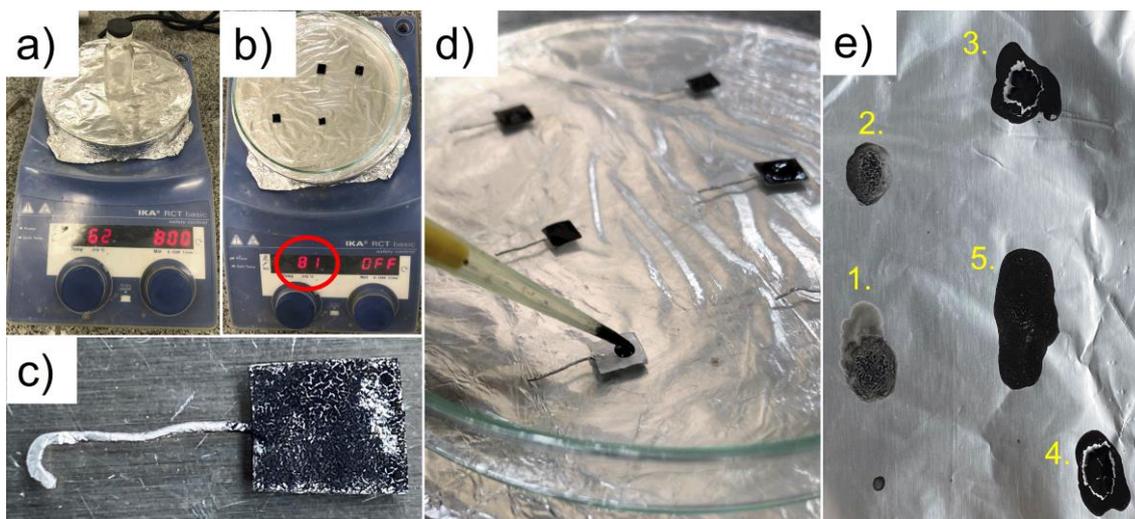


Figura 4.10 – Compilação de exemplos de como não se deve preparar a pasta de eletrodo. (a) ilustra agitação de PVDF em NMP por 15 min. (b) ilustra processo de evaporação do solvente NMP ocorrendo a 81 °C (c) ilustra o craquelamento do filme fino depositado. (d) ilustra a deposição do filme fino com auxílio de pipeta multicanal em uma chapa aquecida a 81 °C. (e) ilustra o resultado da secagem de filmes com diferentes volumes de NMP utilizado para a dispersão da pasta, sendo 400 µL (1), 300 µL (2), 200 µL (3 e 4) depositados com auxílio de pipeta multicanal; e 200 µL (5) depositado com auxílio de pincel.

Para abrir as cadeias poliméricas do PVDF em NMP é necessário manter a mistura sob lenta agitação por três dias. Com o intuito de otimizar o processo e não ter que aguardar três dias antes de ser fazer uma pasta de eletrodo, foi preparada uma “solução estoque 3,5% em massa de PVDF em NMP”. Essa solução estoque é preparada de antemão e fica armazenada até que seja necessário utilizá-la. Dessa forma, 50 ml de solução de PVDF 3,5% em massa em NMP foi preparada e deixada sob lenta agitação por três dias para que se

abrissem as cadeias poliméricas. É importante ressaltar a lentidão da agitação para que bolhas não sejam incorporadas na solução.

A estratégia utilizada para reduzir a quantidade de solvente foi realizar a homogeneização da pasta em almofariz de ágata. Dessa forma, 18 mg de carbono, 18 mg de LAPG pó e 155 μL da solução ($\approx 4\text{mg}$ de PVDF) foi utilizado. As Figura 4.11a-b ilustram a deposição com pincel tanto no alumínio como na platina, visto que as deposições com pipeta multicanal sempre causam craquelamento ou são impossíveis devido à alta viscosidade da pasta. Embora seja possível ver algumas falhas no eletrodo de platina, essas são devido às cerdas do pincel, e não ao craquelamento do filme depositado. A aderência da pasta no coletor de corrente de alumínio é melhor do que na platina. Por essa razão os estudos de estabilidade eletroquímica em eletrólito líquido foram iniciados com coletor de corrente de alumínio. Mas, como será abordado a seguir, o alumínio interferiu nos resultados. Dessa forma, novos eletrodos de platina foram pintados com bastante cuidado, a fim de minimizar o impacto das cerdas do pincel, e os ensaios prosseguiram.

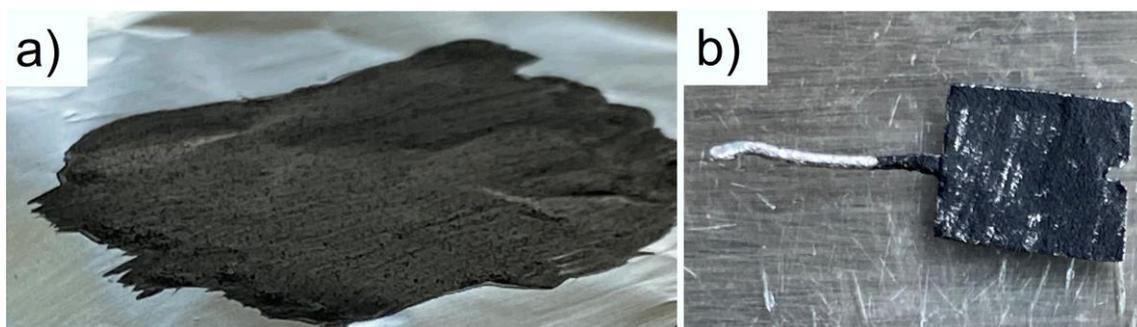


Figura 4.11 - Fotografia da deposição de filme fino homogeneizado em almofariz de ágata com quantidade de solvente reduzida. (a) ilustra a deposição em substrato de alumínio. (b) ilustra a deposição da pasta em substrato de platina. Ambos os filmes foram depositados com auxílio de pincel, secos em temperatura ambiente e depois em estufa a 120 °C.

4.3.2 Voltametria cíclica em eletrólito líquido

4.3.2.1 Coletor de corrente de alumínio

Para a realização do ensaio de voltametria cíclica com a célula de três eletrodos como descrito na seção materiais e métodos, o primeiro eletrodo de trabalho utilizado foi o filme depositado sobre alumínio, contendo LAGP, carbono e PVDF na proporção em massa de 45:45:10. Foi cortada uma tira da folha ilustrada na Figura 4.11a de maneira que o filme depositado tivesse uma área de aproximadamente 0,9 x 0,9 cm e restasse uma área descoberta para o contato elétrico. A Figura 4.12 ilustra o resultado da voltametria cíclica realizada com esse eletrodo de trabalho. O primeiro detalhe a ser observado nesse voltamograma situa-se na faixa de potencial entre 0,2 e 0,8 V vs ECS (eletrodo de calomelano saturado), onde os valores de corrente da varredura anódica são comparativamente menores em relação aos da varredura catódica. Esse comportamento é característico de um processo de corrosão por pites. A inserção (b) da Figura 4.12 revela a corrosão do alumínio na face posterior da tira onde não há filme depositado. A inserção (a) na Figura 4.12 mostra que a tira de alumínio “esfarelou” ao ser levemente tensionada, confirmando a corrosão do alumínio. Uma outra observação é que o início do processo de oxidação surge em $\sim 0,12$ V vs ECS para o primeiro ciclo e em $\sim 0,34$ V vs ECS para o segundo e terceiro ciclos. Esses valores de potenciais quando convertidos para o eletrodo de referência de Li/Li⁺ resultam em 3,33 e 3,62 V, respectivamente. É importante ressaltar que estudos termodinâmicos de simulação computacional do LAGP apontam para um potencial de oxidação igual a 4,27 V vs Li/Li⁺ [13]. Portanto, tal processo de oxidação não era esperado no voltamograma e, dessa forma, está relacionado à corrosão do alumínio e não à decomposição do LAGP em altos potenciais. Já em baixos valores de potencial, foram observados três picos de redução, sendo eles em $\sim -0,85$, $\sim -1,69$ e $\sim -2,40$ V vs ECS. Esses picos foram observados em todas as voltametrias seguintes e serão comentados mais adiante.

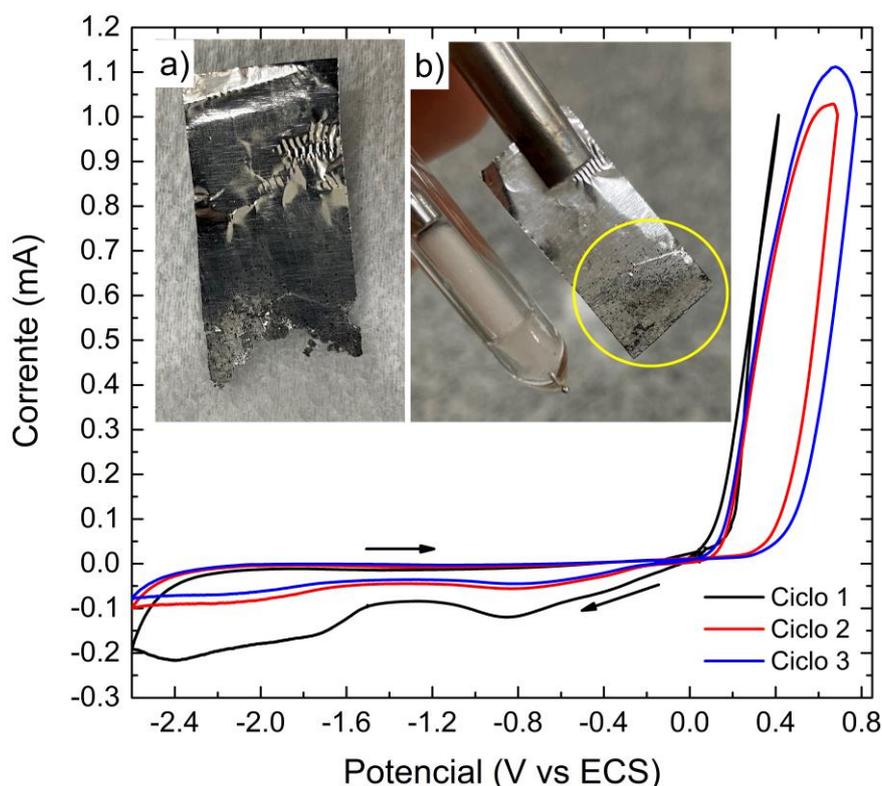


Figura 4.12 – Primeiro conjunto de voltametrias cíclicas obtidas a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ para o filme composto (LAGP, C e PVDF) depositado sobre alumínio em LiClO_4 1 mol L^{-1} dissolvido em uma mistura de EC e DMC 1:1 (V:V). (a) ilustra o eletrodo de trabalho após o ensaio ao ser levemente tensionado, evidenciando a fragilidade do alumínio. A inserção (b) ilustra o eletrodo de trabalho logo após o ensaio, com marcas de corrosão no lado oposto àquele em que foi depositado o filme LAGP:Carbono:PVDF e sem ter sido levemente tensionado.

Com o objetivo de confirmar o padrão encontrado nos voltamogramas exibidos na Figura 4.12, um segundo conjunto de voltametrias foi realizado nas mesmas condições experimentais. A Figura 4.13 ilustra os voltamogramas obtidos para um eletrodo de trabalho de igual área geométrica, onde um detalhe parecido no limite de potencial anódico foi observado. Na região de potencial entre $0,3$ e $0,8 \text{ V vs ECS}$, o valor da corrente da varredura catódica não é imediatamente superior, para um mesmo potencial, quando comparado com o da varredura anódica prévia, porém as correntes das varreduras catódicas superam as das varreduras anódicas para um mesmo potencial, isto é, existe um

cruzamento das linhas, como exibido na inserção da Figura 4.13. Não foi possível afirmar que esse comportamento estivesse associado à corrosão por pites, embora tenha sido detectada uma leve corrosão no eletrodo, como ilustrado na Figura 4.14, mas que é bem menos visível quando comparada à corrosão observada no primeiro ensaio. Ademais, os picos de corrente de oxidação apresentam valores cerca de dez vezes menores quando comparado com o primeiro ensaio. Em relação aos picos de corrente de redução, estes foram bem parecidos com os do primeiro ensaio, sendo o primeiro padrão encontrado. Os valores de potencial de pico são: -0,79, -1,74 e -2,49 V vs ECS. Esses valores serão comentados mais adiante após a apresentação do terceiro conjunto de voltametrias cíclicas.

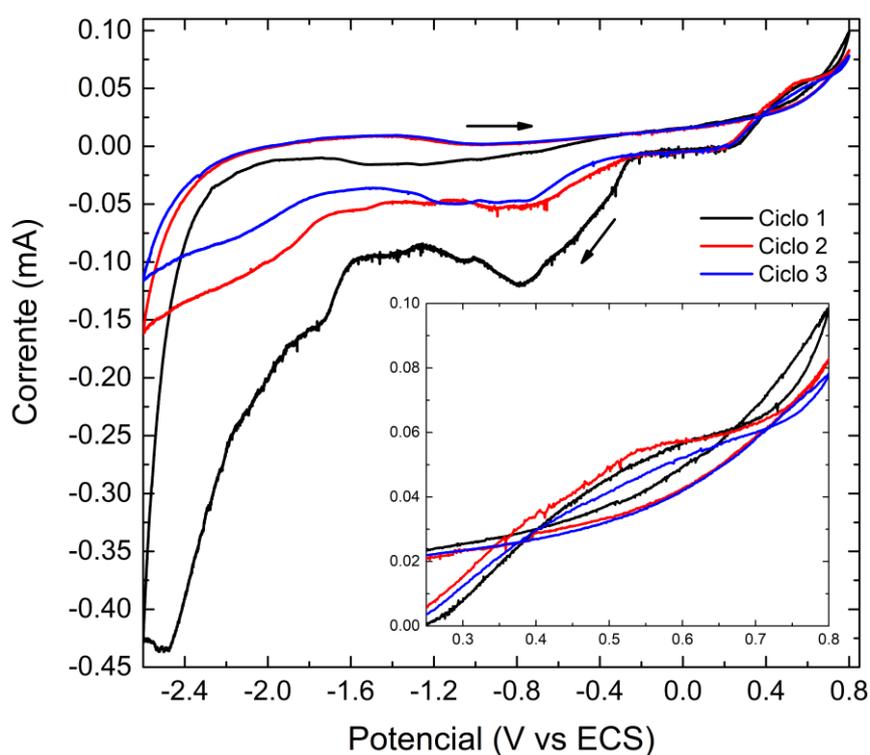


Figura 4.13 – Segundo conjunto de voltametrias cíclicas obtido nas mesmas condições experimentais que aquelas da Figura 4.13.

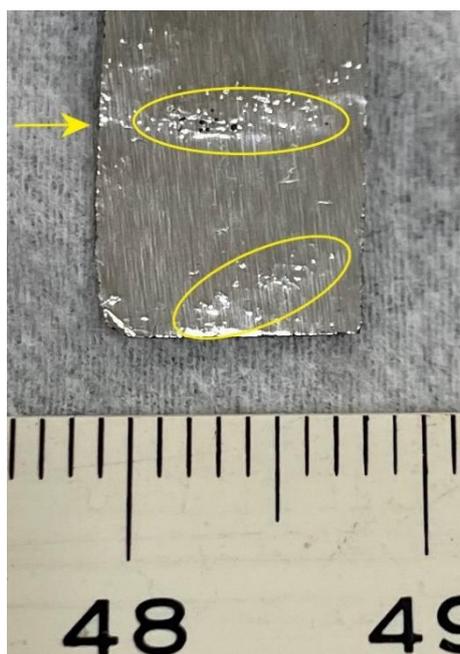


Figura 4.14 - Imagem ilustrando o ataque observado na face posterior do eletrodo de trabalho onde não há filme depositado - utilizado nos voltamogramas da Figura 4.14. A seta amarela indica a altura em que o eletrodo foi mergulhado no eletrólito. As elipses indicam as áreas mais atacadas.

Como o comportamento dos dois primeiros conjuntos de voltamogramas foi diferente na região de altos valores de potencial, um terceiro conjunto de voltametrias cíclicas foi realizado com o objetivo de detectar um padrão de comportamento. A Figura 4.15 ilustra o resultado obtido nesse terceiro ensaio, para o qual foi utilizado um eletrodo de trabalho de menor área (cerca de 0,3 x 0,3 cm), como mostra a inserção da Figura 4.15. O traço vermelho indica a altura em que o eletrodo foi mergulhado no eletrólito líquido. Nesse caso, ao se atingir o limite de potencial anódico do experimento em 0,80 V vs ECS, não houve o padrão de cruzamento das correntes das varreduras catódica e anódica, como exibido no segundo ensaio, nem correntes maiores para a varredura catódica do que para a anódica (retorno por cima), como observado no primeiro ensaio, sendo, portanto, um comportamento ainda diferente dos dois primeiros na região de altos valores de potencial. Por outro lado, não houve detecção de corrosão no eletrodo após o ensaio. No entanto, foram observados os mesmos picos de

redução, sendo eles: -0,74, -1,78 e -2,47 V vs ECS. Os picos em -1,52 e -2,03 V vs ECS foram considerados ruídos possivelmente proveniente da rede elétrica.

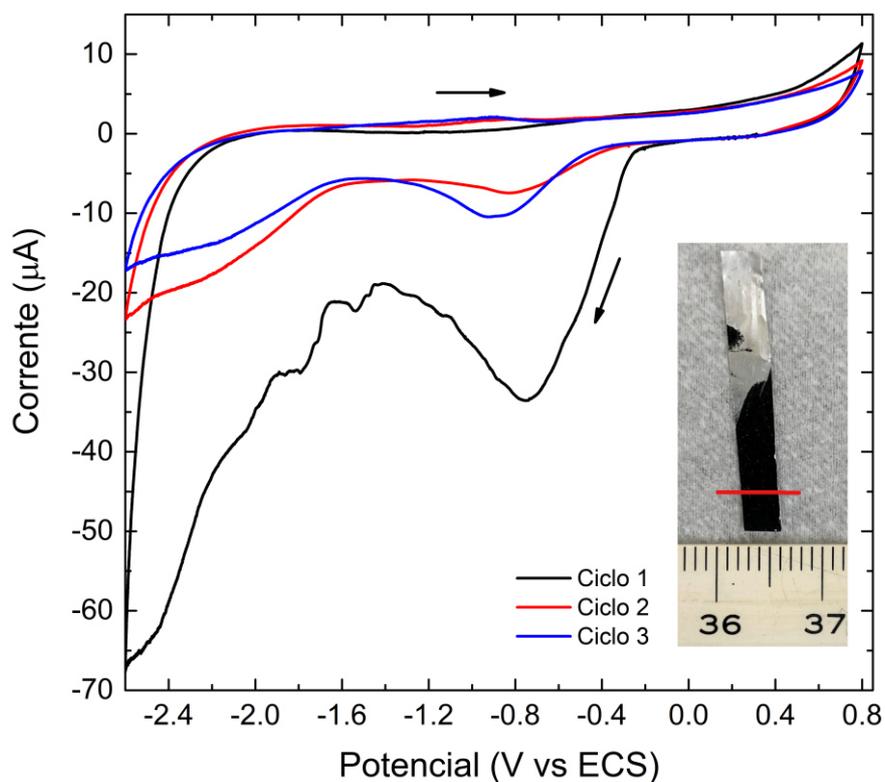


Figura 4.15 - Terceiro conjunto de voltametrias cíclicas obtidas nas mesmas condições experimentais que aquelas da Figura 4.13. O traço vermelho indica a altura em que o eletrodo foi mergulhado no eletrólito.

A Tabela 4.2 compila os valores de potencial de pico obtidos nos três ensaios para facilitar a visualização e comparação de dados.

Tabela 4.2 - Compilação dos valores de potencial de pico obtidos nos três ensaios de voltametrias cíclicas realizadas nas condições experimentais descritas na legenda da Figura 4.13 e conversão dos potenciais de ECS para Li/Li⁺.

Ensaio	Picos - Potencial de Redução [V vs ECS]		
	1	2	3
1	-0,85	-1,69	-2,40
2	-0,79	-1,74	-2,49
3	-0,74	-1,78	-2,47
Média [V vs ECS]	-0,79	-1,74	-2,45
Média [V vs Li/Li ⁺]	2,51	1,56	0,85

Como os três ensaios de voltametrias realizados apresentaram diferentes comportamentos na região de altos valores de potencial, muito provavelmente devido à influência do coletor de corrente de alumínio, apenas os valores de potencial de pico de redução observados serão comparados com os da literatura. Estudos adicionais na região de altos potenciais serão retomados mais adiante, porém com um coletor de corrente de platina. Ademais, há a necessidade de se converter os valores de potencial em relação ao eletrodo de Li/Li⁺, pois é o eletrodo de referência utilizado na grande maioria dos estudos de baterias de lítio ou íons lítio disponíveis na literatura.

Como apresentado na Tabela 4.2, três picos de redução característicos foram observados em todas as voltametrias em potenciais de ~2,5, ~1,5 e ~0,8 V vs Li/Li⁺. Ao revisar a literatura, foi possível encontrar um único estudo onde se empregou condições experimentais semelhantes. Feng et al. [18] realizaram voltametrias cíclicas de um eletrodo compósito (LAGP, C e PTFE na proporção em massa de 80:10:10) em contraposição ao eletrodo de LAGP, C e PVDF na proporção em massa de 45:45:10 utilizado no presente trabalho. O eletrólito

utilizado também foi diferente, sendo LiPF_6 1 mol L^{-1} dissolvido em EC e DEC 1:1 (V:V) em contraposição ao LiClO_4 1 mol L^{-1} dissolvido em EC:DMC 1:1 (V:V) usado neste trabalho. O substrato em que o eletrodo compósito foi depositado não foi informado pelos autores. Uma última diferença experimental foi o intervalo de potencial aplicado. Enquanto FENG et al. [18] utilizaram o intervalo entre 0 e 3,2 V vs Li/Li^+ , neste trabalho foi aplicado um intervalo de 0,7 a 4,1 V vs Li/Li^+ . Apesar destas diferenças, os autores também constataram três picos de redução para valores de potencial de: 1,0 V vs Li/Li^+ atribuído à redução do LAGP; 0,8 V vs Li/Li^+ atribuído à formação da SEI e $\leq 0,4$ V vs Li/Li^+ atribuído à formação da liga Li-Ge. Dessa forma, comparando os resultados obtidos no presente estudo como os obtidos por FENG et al [18], é possível inferir que apenas o pico em $\sim 0,8$ V vs Li/Li^+ está relacionado com a formação do filme de passivação (SEI), a partir da decomposição dos carbonatos de etileno (EC) e dimetileno (DMC) sobre a superfície do eletrodo compósito [42]. Uma outra evidência da formação da SEI é a observação de um pico de redução intenso no primeiro ciclo, que não mais aparece nos ciclos subsequentes. No que tange ao pico de redução em $\sim 1,5$ V vs Li/Li^+ , ele pode ser atribuído à decomposição do LAGP, pois sabe-se que é uma reação irreversível [18] [62], embora o potencial esteja em desacordo com o trabalho de FENG et. al [18]. A irreversibilidade é evidenciada nos voltamogramas, pois é observada uma corrente de redução na varredura catódica do primeiro ciclo sem que haja uma corrente de oxidação correspondente na varredura anódica seguinte. Já o pico de redução em $\sim 2,5$ V vs Li/Li^+ permanece inexplicável, estando presente em todos os ciclos. Ademais, não se observou um pico de oxidação que possa estar associado a esse pico de redução, o que dificulta ainda mais sua explicação.

Com o objetivo de eliminar a possibilidade de o coletor de corrente de alumínio interferir nos processos de redução observados e discutidos acima, a Figura 4.16 ilustra voltamogramas obtidos apenas para um eletrodo de alumínio nas mesmas condições experimentais do primeiro e segundo conjuntos de voltametrias, ou seja, com uma área submersa de aproximadamente $0,81 \text{ cm}^2$ ($0,9 \times 0,9 \text{ cm}$). Na varredura anódica, é possível observar correntes de oxidação surgindo em potenciais de 0,29 e 0,61 V vs ECS, que correspondem a 3,59 e

3,91 V vs Li/Li⁺, respectivamente. Essas podem ser atribuídas à corrosão por pites do alumínio, uma vez que se observa o padrão da corrente da varredura catódica ser maior do que a da varredura anódica prévia para um mesmo valor de potencial no intervalo entre 0,2 e 0,8 V vs ECS e, além disso, que a oxidação do eletrólito utilizado no experimento ocorre somente a partir de 4,5 V vs Li/Li⁺ (~1,1 V vs ECS) [74]. Por outro lado, não foram observadas correntes de redução significativas na região de potencial onde foram detectados os três picos de redução nos ensaios anteriores, o que permite concluir que os valores de potencial de pico listados na Tabela 4.2 são de fato relacionados ao eletrodo composto depositado no coletor de corrente de alumínio.

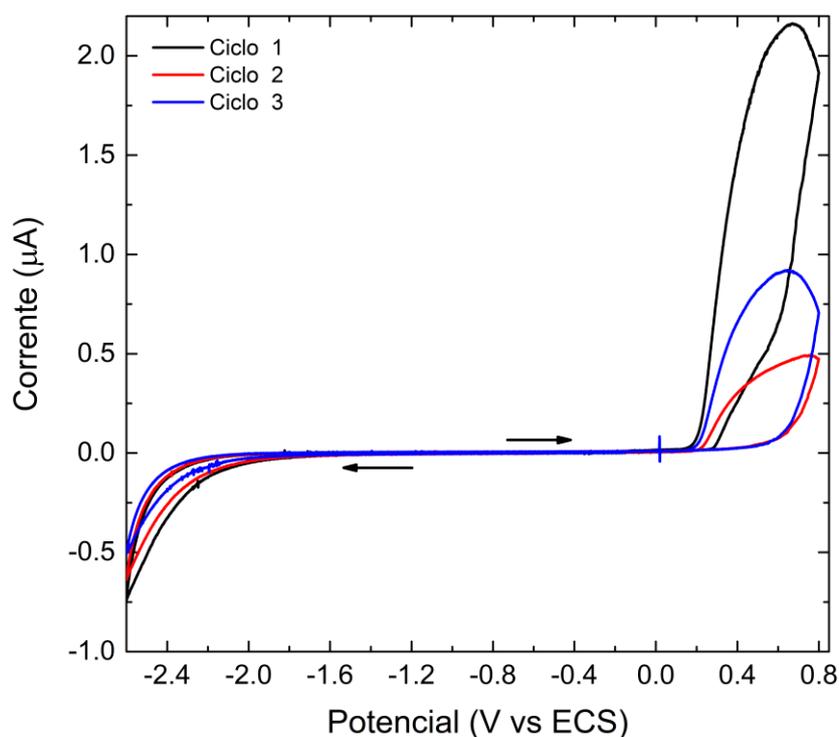


Figura 4.16 - Voltametrias cíclicas obtidas $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ para um eletrodo de alumínio em $\text{LiClO}_4 \text{ 1 mol L}^{-1}$ dissolvido em uma mistura de EC e DMC 1:1 (V:V).

Por fim, vale ressaltar que o coletor de corrente utilizado nos ensaios foi o papel alumínio da marca Wyda, que muito provavelmente contém impurezas em sua composição. Ensaios adicionais empregando-se folhas de alumínio de alta pureza não foram realizados, o que seria recomendado caso um coletor de corrente deste metal venha a ser utilizado novamente.

4.3.2.2 Coletor de corrente de platina

Os eletrodos de trabalho foram preparados da mesma maneira, isto é, filme (LAGP:Carbono:PVDF – 45:45:10 [%m]) depositado em substrato de platina, via pincel.

A Figura 4.17 ilustra o primeiro conjunto de voltametrias obtidas com coletor de corrente de platina para o mesmo intervalo de potencial aplicado às análises dos eletrodos com coletor de corrente de alumínio, isto é, no intervalo que compreende -2,6 e 0,8 V vs ECS. A inserção na Figura 4.17 exibe um único ciclo utilizando apenas a platina como eletrodo de trabalho a fim de se verificar a janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito líquido utilizado. Como é possível observar, a varredura catódica exibe alguns picos de redução, os quais foram atribuídos a traços de impurezas, água e oxigênio presentes no eletrólito [74]. De qualquer forma, ao se comparar a magnitude das correntes da varredura catódica obtida em platina pura com a das correntes da varredura catódica obtidas para o eletrodo de trabalho composto, i.e, com a deposição do filme em coletor de corrente de platina (a linha base roxa no voltamograma principal é o perfil exibido na inserção), fica claro que nem o coletor de corrente de platina nem o eletrólito estão envolvidos nos processos de oxirredução observados no intervalo analisado. Ainda é possível observar, na inserção, uma corrente de oxidação referente ao eletrólito líquido surgindo em valores de potencial próximo de 1,1 V vs ECS, o que corresponde à 4,4 V vs Li/Li⁺, estando em concordância com dados da literatura [74]. Dessa forma, as correntes detectadas nos voltamogramas da Figura 4.17 estão relacionadas apenas ao filme depositado na platina. Assim sendo, os voltamogramas exibem três picos de redução na varredura catódica nos seguintes potenciais: -0,56, -1,72 e -2,47 V vs ECS, os quais possuem valores próximos e, portanto, podem ser relacionados com os picos detectados nas voltametrias com o coletor de corrente de alumínio. O pico de redução em -2,47 V vs ECS é atribuído à formação da SEI, pois encontra-se em potenciais citados em literatura [42] e exibe corrente de redução intensa apenas no primeiro ciclo da varredura catódica, desaparecendo nos ciclos

subsequentes. O pico de redução em $-1,72$ V vs ECS pode ser atribuído à redução do LAGP devido à irreversibilidade da reação, ou seja, não existe uma corrente de oxidação correspondente a esse pico de redução nos ciclos subsequentes, embora esse valor esteja em desacordo com o trabalho de Feng et al. [18], que indica a redução do LAGP em $-2,30$ V ECS. Da mesma forma que ocorre com o ensaio com coletor de corrente de alumínio, o pico de redução em $-0,56$ V vs ECS continua sendo inexplicável, pois aparece em todos os voltamogramas, mas aparentemente não existe um par para ele, isto é, esse pico de redução é observado sem que haja um pico de oxidação correspondente. No que tange à região de altos valores de potencial, a varredura anódica revela o surgimento de correntes de oxidação em $0,60$ V vs ECS ($3,90$ V vs Li/Li⁺), o que não era esperado visto que o potencial de oxidação teórico do LAGP é igual a $4,27$ V vs Li/Li⁺ [13] e o detectado experimentalmente até o momento é maior que 6 V vs Li/Li⁺, como ilustrado na Tabela 2.1. Por essa razão, foi realizado um segundo conjunto de voltametrias, porém dessa vez aumentando o limite de potencial anódico do experimento.

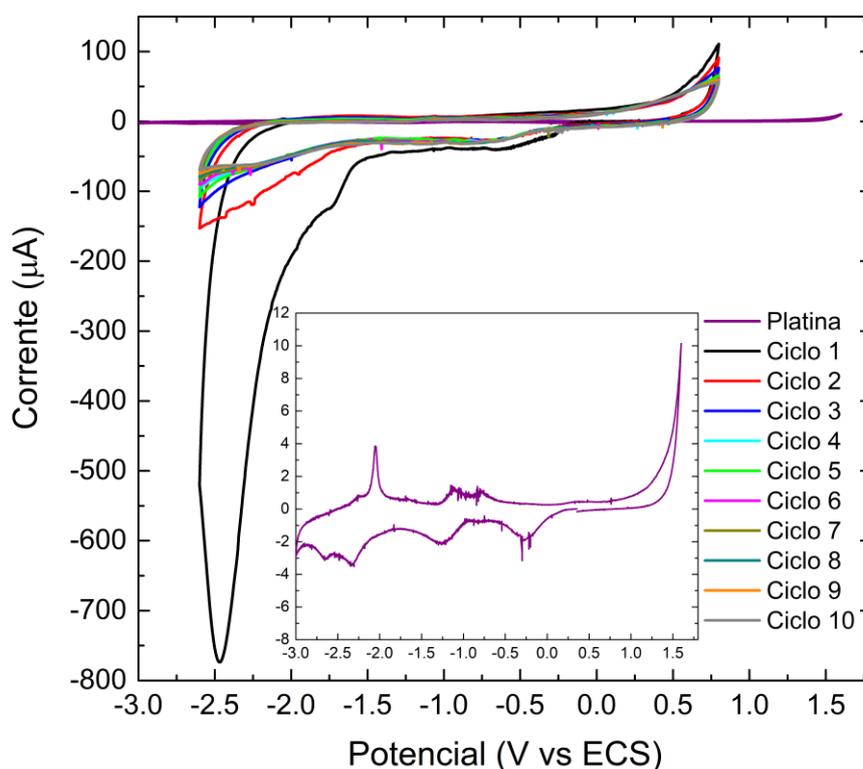


Figura 4.17 - Primeiro conjunto de voltametrias cíclicas obtidas a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ para o filme compósito (LAGP, C e PVDF) depositado sobre platina em LiClO_4 1 mol L^{-1} dissolvido em uma mistura de EC e DMC 1:1 (V:V). A inserção na figura representa a voltametria com eletrodo de trabalho constituído apenas por platina, para verificação da janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito líquido utilizado.

A Figura 4.18 ilustra o segundo conjunto de voltametrias obtidas com um maior valor de potencial para o limite anódico do experimento, tendo sido aumentado de 0,8 para 1,2 V vs ECS. Com o objetivo de fazer um estudo sistemático da relação entre os picos de redução e oxidação, o valor do potencial limite da varredura catódica foi sendo gradativamente diminuído ao longo dos ciclos, sendo igual à - 0,1 V vs ECS para o primeiro ciclo, -1,3 V vs ECS para o segundo ciclo e -2,6 V vs ECS a partir do terceiro ciclo. Como pode ser observado no primeiro ciclo, não foi observada nenhuma corrente de oxidação e redução para o intervalo de potencial entre -0,1 e 1,2 V vs ECS. Já no segundo ciclo, a varredura catódica exibe um pico de redução em -0,56 V vs ECS que aparece em todos os ciclos, permanecendo inexplicável como já discutido acima, bem como uma corrente de oxidação diminuta surgindo na varredura anódica em 0,60 V vs ECS. No entanto, ao diminuir o valor do potencial limite da varredura catódica até -2,60 V vs ECS, além dos picos de redução que sempre aparecem, como em -1,75 V vs ECS atribuído à possível decomposição do LAGP e em - 2,44 V vs ECS atribuído à formação da SEI, como discutido acima, foi possível observar um novo pico de oxidação surgindo na varredura anódica subsequente em 0,79 V vs ECS. Esse pico de oxidação parece estar relacionado com o pico de redução em $\sim -2,23 \text{ V vs ECS}$ que começa a ficar mais bem definido a partir do quarto ciclo.

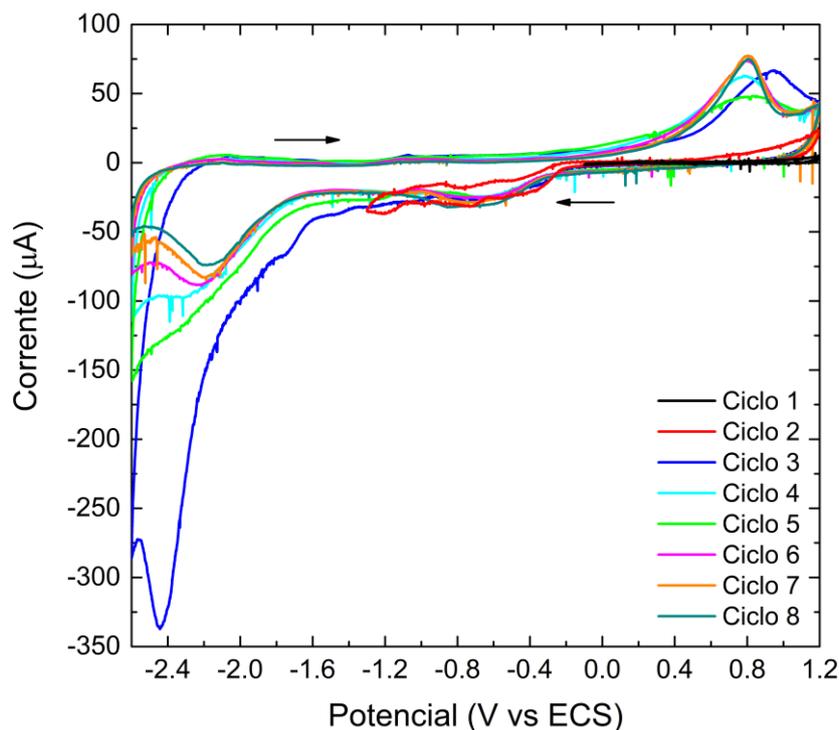


Figura 4.18 - Segundo conjunto de voltametrias cíclicas obtidas com a mesma configuração descrita na legenda da Figura 4.18. Porém nesse ensaio, o valor limite do potencial anódico do experimento passou de 0,8 para 1,2 V vs ECS; e o valor limite do potencial catódico foi sendo diminuído ao longo dos ciclos, sendo -0,1 V para o primeiro ciclo, -1,3 V para o segundo ciclo e -2,6 V a partir do terceiro ciclo.

Com o intuito de verificar a relação entre o novo pico de oxidação observado em 0,79 V vs ECS e o pico de redução em -2,23 V vs ECS, foi realizado um terceiro conjunto de voltametrias utilizando o mesmo eletrodo de trabalho empregado nos voltamogramas exibidos na Figura 4.18. A Figura 4.19 ilustra esse terceiro experimento, onde o eletrodo de trabalho foi observado em um intervalo de potencial reduzido onde esses picos não devem surgir, isto é, entre -1,3 e 1,2 V vs ECS. Posteriormente, foi aumentado esse intervalo de potencial para valores onde devem ser observados esses picos, ou seja, entre -2,6 e 1,2 V vs ECS. Por fim, após quatro ciclos nesse intervalo mais amplo, o intervalo foi reduzido novamente para -1,3 e 1,2 V vs ECS com o objetivo de observar se os picos desaparecem. O resultado foi exatamente como esperado.

É possível observar que para os primeiros três ciclos no intervalo reduzido apenas o pico de redução desconhecido da varredura catódica em $-0,70$ V vs ECS é observado, assim como uma corrente de oxidação diminuta na varredura anódica subsequente surgindo em $-0,70$ V vs ECS. No entanto, quando o intervalo de potencial analisado foi aumentado nos ciclos de quatro a sete, foi possível observar o surgimento tanto de um pico de redução na varredura catódica em $-2,10$ V vs ECS quanto um novo pico de oxidação na varredura anódica subsequente em $\sim 0,73$ V vs ECS. Por fim, ao se reduzir o intervalo de potencial novamente nos ciclos de oito a dez, é observado o desaparecimento dos picos de oxidação e redução discutidos acima. Dessa maneira, claramente é possível afirmar que existe uma relação entre o pico de oxidação em $\sim 0,73$ V vs ECS e do de redução em $\sim -2,10$ V vs ECS. Ainda, assumindo que o potencial de redução do LAGP ocorre em $\sim -1,75$ V vs ECS como discutido anteriormente, esses processos de oxidação e redução observados não são atribuídos ao LAGP, e sim aos produtos formados pela sua decomposição, os quais, de acordo com estudo teórico computacional [21], baseado na estabilidade termodinâmicas das fase em função do potencial aplicado, podem ser: $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, GeO_2 , AlPO_4 , LiPO_3 , Li_9Al_4 , Ge , Li_3P , Li_2O_2 , Li_2O , O_2 , $\text{Ge}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ e GeP_2O_7 .

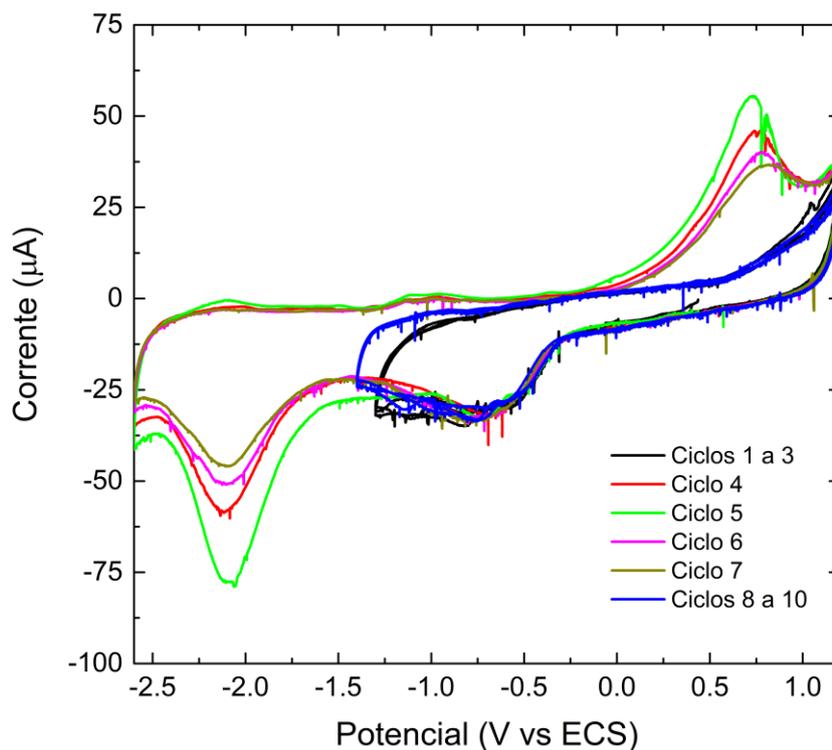


Figura 4.19 - Terceiro conjunto de voltametrias cíclicas obtidas utilizando o mesmo eletrodo de trabalho da análise da Figura 4.18 e mesma configuração descrita na Figura 4.18, porém em diferentes faixas de potencial, sendo de -1,3 a 1,2 V vs ECS para os primeiros três ciclos; -2,6 a 1,2 V vs ECS do quarto ao sétimo ciclos; e -1,3 a 1,2 V vs ECS para os ciclos de oito a dez.

4.3.3 Voltametria cíclica em eletrólito sólido

Para a realização dos ensaios de voltametria cíclica em eletrólito sólido, duas configurações de célula distintas foram utilizadas como descrito na seção materiais e métodos. Em suma, as configurações das células correspondem à Li/LAGP/LAGP+C/Au e Li/LAGP/Au, ou seja, células com e sem um eletrodo compósito de LAGP + C.

4.3.3.1 Configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au

A Figura 4.20 apresenta os perfis de voltametria cíclica obtidos para o eletrodo de trabalho LAGP+C/Au na célula montada com a configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au. Enquanto o primeiro ciclo foi realizado na faixa de potencial entre 0 e 6 V vs Li/Li⁺, o segundo e o terceiro ciclo foram realizados aumentando o limite anódico para 7 V vs Li/Li⁺. Analisando o perfil do primeiro ciclo, observa-se claramente o início de um processo de redução em ~1,70 V vs Li/Li⁺. Isso pode possivelmente estar associado à redução de Ge⁴⁺ a Ge^{x+} ($0 \leq x \leq 3$). Tal processo de redução está de acordo com os trabalhos de HARTMANN et al. [44] e CHUNG e KANG [62] que apontaram que o germânio sofre uma redução quando em contato com o lítio, bem como uma distribuição de estados de oxidação do germânio distribuídos ao longo da interfase formada no contato. Embora o presente trabalho seja um pouco diferente daquele dos autores referenciados, uma vez que o material compósito LAGP+C está em contato com o LAGP, espera-se que o LAGP contido no eletrodo compósito se torne instável à medida que os valores do potencial de eletrodo diminuem. Assim, o Ge⁴⁺ na superfície do eletrodo LAGP+C/Au possivelmente começa a reduzir para Ge³⁺ em ~1,70 V vs Li/Li⁺, formando inicialmente um LAGP com uma estequiometria modificada [62], isto é, LAGP com íons Ge³⁺ em sua rede cristalina, antes de se decompor em outras fases. À medida que o potencial diminui para além de 1,70 V vs Li/Li⁺, Ge³⁺ pode se reduzir a estados de oxidação ainda mais baixos levando à formação de outros compostos de germânio, bem como a outras fases contendo os outros componentes do LAGP, como Li, Al e P. De acordo com a literatura [21] [62] [75], os possíveis produtos de decomposição de LAGP que podem ser formados na faixa de potencial entre 1,70 e 0 V vs Li/Li⁺ são: Li₄P₂O₇, GeO₂, AlPO₄, LiPO₃, Li₉Al₄, Ge, ligas de Li-Ge, Li₃P, Li₂O₂ e Li₂O. Na região de baixos potenciais, isto é, próximo de 0 V vs Li/Li⁺, a curva de correntes catódicas da varredura anódica (reversa) cruza a curva de correntes catódicas da varredura catódica somente para o segundo e terceiro ciclos. Este comportamento pode estar associado a um processo de nucleação de novas

fases [76] que ocorre somente depois que os processos de redução em $\sim 4,26$ V e $\sim 2,80$ V vs Li/Li⁺ aparecem nas subseqüentes varreduras catódicas.

Em relação às correntes de oxidação, a Figura 4.20 ilustra processos sendo observados na faixa de potencial de 0,82 e 1,50 V vs Li/Li⁺ em todos os três ciclos, o que pode estar relacionado à oxidação de fases como Ge e ligas Li-Ge. O início de outro processo de oxidação também é claramente observado em 5,25 V vs Li/Li⁺ para todos os ciclos. Embora apontado por outros autores [21] [22] [47] que esse processo deva ser atribuído à oxidação dos ânions de oxigênio presentes na fase LAGP, neste caso, é mais provável que essas correntes estejam relacionadas com as oxidações dos produtos de redução formados em valores mais baixos de potencial na varredura catódica anterior, como óxidos e fosfatos, conforme descrito acima. O ensaio exibido na Figura 4.21 elucidada essa diferença. Ademais, em valores de potencial mais elevados, as seguintes fases podem ser formadas: O₂, Ge₅O(PO₄)₆, AlPO₄, GeP₂O₇ e GeO₂ [21] [22].

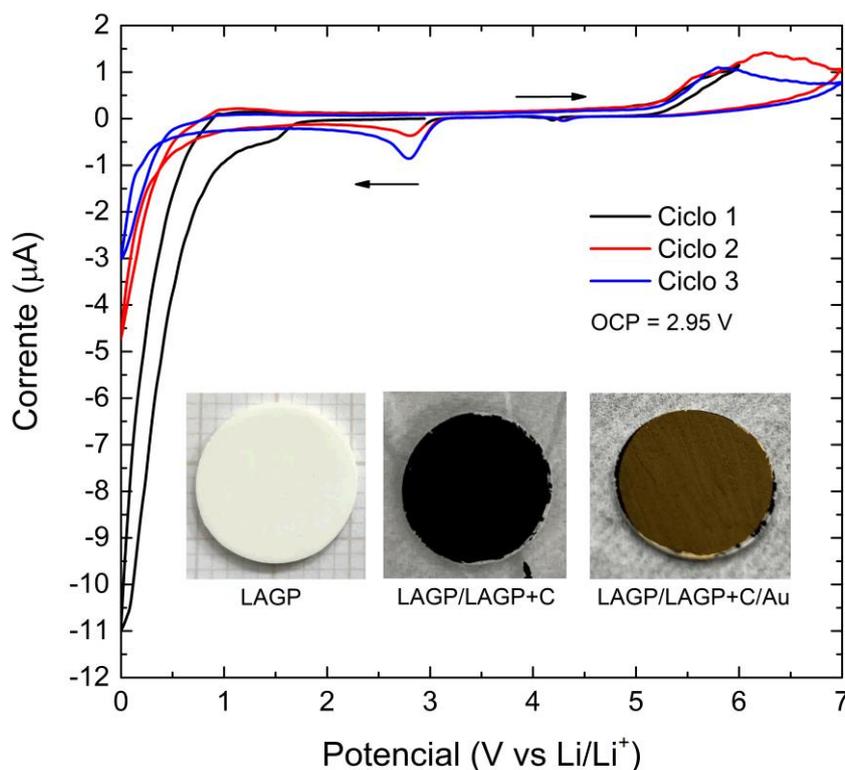


Figura 4.20 - Voltametrias cíclicas obtidas a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ no primeiro ensaio com a célula de configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au. A inserção representa o processo de obtenção passo a passo do contato entre o material compósito e o eletrólito sólido, sendo o compósito depositado primeiramente sobre a pastilha de LAGP e, em seguida, o ouro depositado sobre o compósito após sua secagem.

A partir do segundo e terceiro ciclos, é interessante notar que as varreduras catódicas de potencial na Figura 4.20 revelam outros dois processos de redução em $\sim 4,26 \text{ V}$ e $\sim 2,80 \text{ V}$ vs Li/Li⁺, bem como o desaparecimento do processo de redução observado no primeiro ciclo em $1,70 \text{ V}$ vs Li/Li⁺. A ausência de um processo de oxidação correspondente ao processo de redução em $1,70 \text{ V}$ vs Li/Li⁺ indica a decomposição irreversível da fase LAGP. Como os outros dois processos de redução na Figura 4.20 parecem estar associados aos produtos de oxidação formados em altos valores de potencial na varredura anódica anterior, um outro ensaio de voltametria cíclica utilizando o eletrodo compósito LAGP+C/Au em uma segunda célula foi realizado para verificar essa possível relação. Para isso, os dois primeiros ciclos foram realizados em um intervalo entre 2 V e 7 V vs Li/Li⁺, como mostrado na inserção da Figura 4.21. Em seguida, o intervalo de potencial foi estendido para 0 e 7 V vs Li/Li⁺ para a varredura do terceiro e quarto ciclos. Nos primeiros dois ciclos, apenas um processo de oxidação começando em $\sim 5,20 \text{ V}$ vs Li/Li⁺ é observado na varredura de potencial anódico, sendo que nenhum processo de redução é evidente nas varreduras de potencial catódico subsequentes. Essas observações indicam a irreversibilidade do processo de oxidação e, portanto, podem realmente ser atribuídas à oxidação dos ânions oxigênio na rede cristalina do LAGP, conforme mencionado anteriormente por outros autores [21] [22] [47]. Ademais, o processo de redução observado na varredura de potencial catódico do terceiro ciclo em $\sim 1,53 \text{ V}$ vs Li/Li⁺ pode estar relacionado à redução do LAGP, porém seu potencial deve ter sido deslocado devido ao dois ciclos prévios atingirem o potencial de limite anódico do material. Por outro lado, a

ausência de processos de redução nos dois primeiros ciclos juntamente com o aparecimento de dois processos de redução no terceiro e quarto ciclos, bem como a maior corrente de oxidação observada em $\sim 5,50$ V vs Li/Li⁺ confirmam que os processos em $\sim 4,26$ V e $\sim 2,80$ V estão relacionados às reduções de produtos de oxidação formados em valores mais elevados de potencial somente depois que a varredura catódica anterior atingiu o potencial de 0 V vs Li/Li⁺.

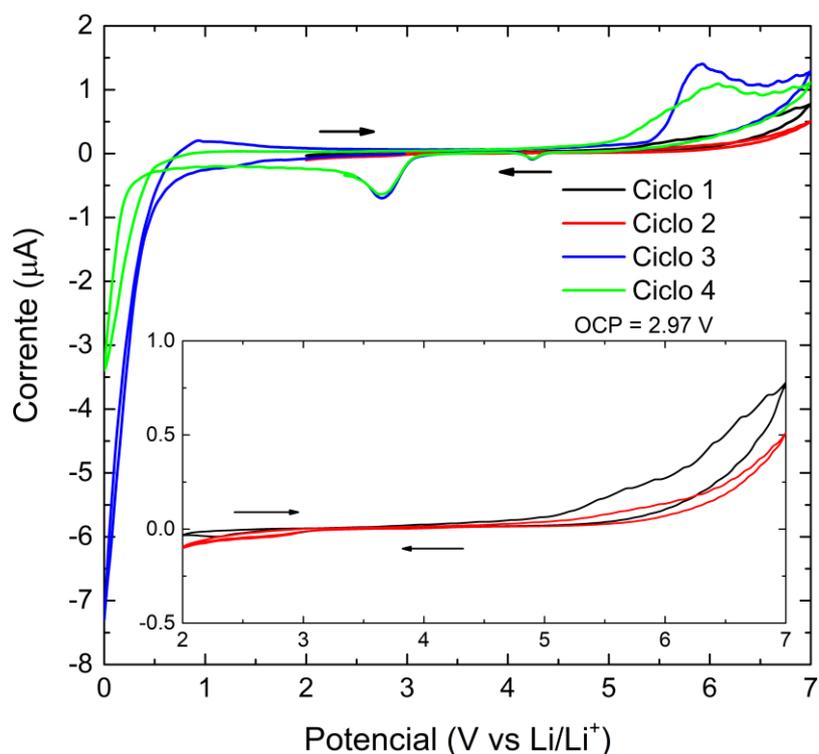


Figura 4.21 - Voltametrias cíclicas obtidas $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ no segundo ensaio com a célula de configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au. A inserção representa as curvas voltamétricas realizadas em um intervalo de potencial entre 2 e 7 V para os primeiros dois ciclos.

4.3.3.2 Configuração Li/LAGP/Au

A título de comparação, a Figura 4.22 mostra os perfis de voltametria cíclica obtidos para a célula de configuração sem o eletrodo compósito de LAGP+C, isto é, Li/LAGP/Au. Os ciclos foram realizados em um intervalo de potencial de 0 - 7 V vs Li/Li⁺. À primeira vista, é possível observar na varredura

catódica o início de um processo de redução em $\sim 0,80$ V vs Li/Li⁺, o qual foi atribuído à redução de LAGP por Feng et al. [18]. No entanto, a inserção mostra uma corrente de redução surgindo em $\sim 1,95$ V vs Li/Li⁺ que está oculta no voltamograma principal porque a célula Li/LAGP/Au exibe, na faixa de potencial entre 0 e 1 V vs Li/Li⁺, valores de corrente de redução cerca de doze vezes maiores do que aqueles registrados para a célula Li/LAGP/LAGP+C/Au. Como resultado, a célula com configuração Li/LAGP/Au parece não detectar as pequenas correntes de decomposição relacionadas à lenta cinética da reação de estado sólido. No entanto, uma ampliação na região de interesse, como ilustra a inserção da Figura 4.22, revela as correntes relacionadas ao processo de redução do LAGP em $\sim 1,95$ V vs Li/Li⁺. Em relação às varreduras de potencial anódico, processos de oxidação também são observados na faixa de potencial entre 0,45 e 1,50 V vs Li/Li⁺ em todos os três ciclos, o que pode estar relacionado à oxidação de fases como Ge e ligas Li-Ge. Assim como foi observado na configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au, processos de oxidação são claramente observados em $\sim 5,25$ V vs Li/Li⁺, como ilustrado na inserção. Esse processo de oxidação é atribuído à oxidação dos ânions de oxigênio presentes em óxidos e fosfatos formados em baixos valores de potencial na varredura catódica anterior.

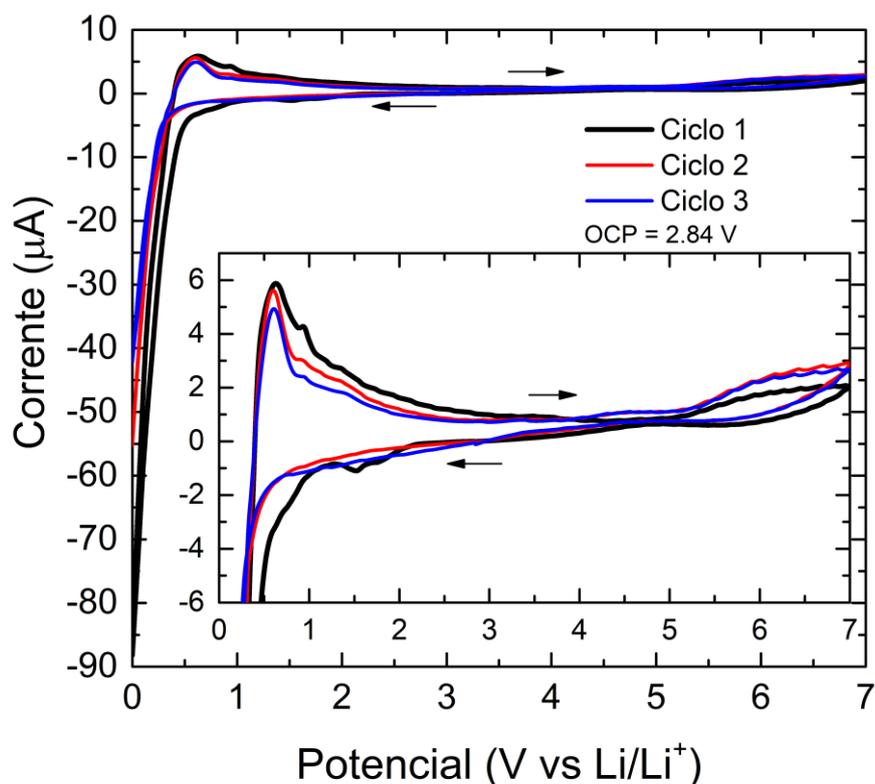


Figura 4.22 - Voltametrias cíclicas obtidas a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ para a célula de configuração Li/LAGP/Au. A inserção é uma ampliação do voltamograma no intervalo de corrente de -6 a $6 \mu\text{A}$.

Com o objetivo de verificar o potencial de oxidação da fase LAGP, a Figura 4.23 ilustra os perfis de voltametria cíclica obtidos para uma segunda célula de configuração Li/LAGP/Au, sendo que nesse ensaio a varredura de potencial anódico foi realizado primeiro. Partindo de OCP em direção a potenciais anódicos, é possível observar processo de oxidação ocorrendo em $\sim 5,42 \text{ V}$ vs Li/Li^+ no primeiro ciclo, o qual é atribuído à oxidação dos ânions de oxigênio presentes na rede cristalina do LAGP, conforme apontado por outros autores [21] [22] [47]. Já no segundo ciclo, o processo de oxidação surgindo em $\sim 5,25 \text{ V}$ vs Li/Li^+ corrobora com resultados anteriores, sendo que essas correntes são atribuídas à oxidação dos ânions de oxigênio presentes em óxidos e fosfatos

formados em baixos valores de potencial na varredura catódica anterior. Em relação à varredura de potencial catódico, é possível observar para o primeiro ciclo um processo de redução iniciando em $\sim 1,67$ V vs Li/Li⁺, o qual pode estar relacionado à redução do LAGP, porém seu potencial deve ter sido deslocado devido à varredura anódica prévia atingir o limite de potencial anódico do material. Ainda em relação a varredura catódica, é possível observar para o segundo ciclo um processo de redução em $\sim 3,00$ V vs Li/Li⁺, o qual já foi observado e discutido anteriormente, sendo atribuído às reduções de produtos de oxidação formados em valores mais elevados de potencial somente depois que a varredura catódica anterior atingiu o potencial de 0 V vs Li/Li⁺.

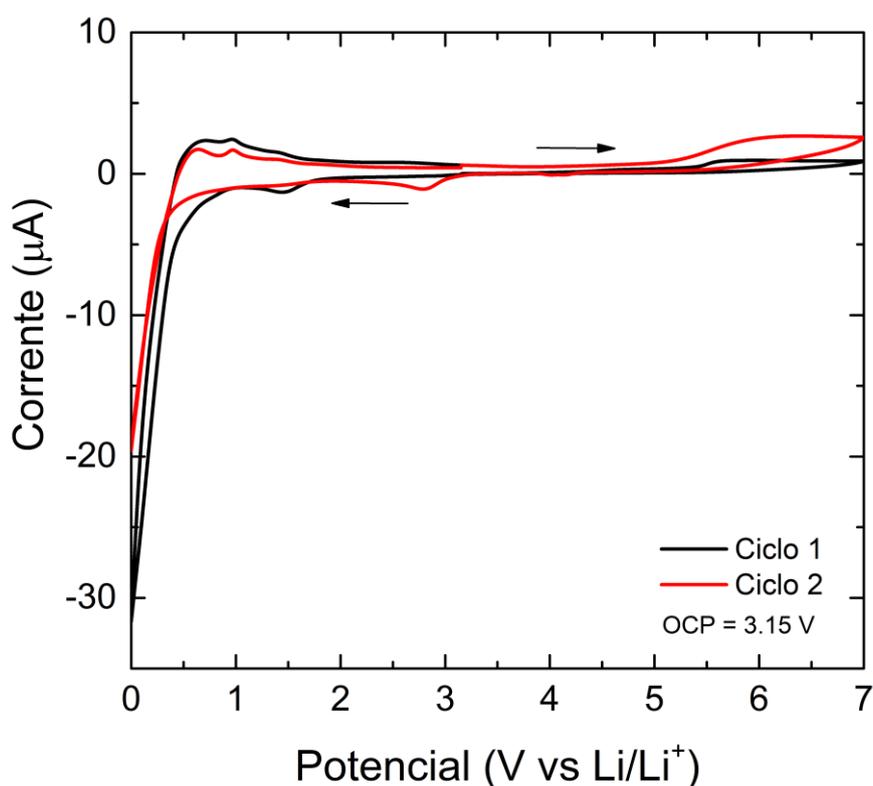


Figura 4.23 - Voltametrias cíclicas obtidas a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ para uma segunda célula de configuração Li/LAGP/Au.

Em ambas as configurações, isto é, Li/LAGP/Au e Li/LAGP/LAGP+C/Au, as correntes de redução e oxidação do LAGP são muito pequenas ($\sim 1 \text{ µA}$) devido à lenta cinética da reação, mas foram detectadas. Não foi observada diferença significativa entre os resultados das duas configurações, sendo que a

configuração Li/LAGP/Au exibe potencial de redução do LAGP em $\sim 1,95$ V vs Li/Li⁺, ao passo que a configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au revela um potencial de redução do LAGP em $\sim 1,70$ V vs Li/Li⁺. Já em relação ao processo oxidativo do LAGP em altos valores de potencial, a configuração Li/LAGP/Au exibe potencial de redução do LAGP em $\sim 5,45$ V vs Li/Li⁺, ao passo que a configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au revela um potencial de redução do LAGP em $\sim 5,25$ V vs Li/Li⁺. Ademais, os processos de oxidação no intervalo entre 0,45 e 1,50 V vs Li/Li⁺ relacionados ao Li e às ligas Li-Ge são melhor observados para a configuração Li/LAGP/Au.

Com base nas observações oriundas dos ensaios de voltametria cíclica descritas anteriormente, uma ilustração esquemática foi elaborada (ver Figura 4.24) a fim de esclarecer os processos que ocorrem na interface entre LAGP bulk e eletrodo compósito (LAGP+C/Au) e, assim, reunir informações importantes relacionadas ao eletrólito sólido LAGP e sua aplicação em baterias de estado sólido. Em primeiro lugar, a imagem indica a janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito sólido, estando na faixa de potencial entre 1,70 e 5,25 V vs Li/Li⁺. Uma vez que o eletrólito sólido tem uma alta condutividade iônica ($\sim 10^{-4}$ S cm⁻¹) (conforme resultados deste trabalho) e baixa condutividade eletrônica ($\sim 10^{-9}$ S cm⁻¹) [18] e o eletrodo de trabalho compósito (LAGP+C/Au) tem baixa condutividade iônica, mas alta condutividade eletrônica devido ao excesso de carbono adicionado a ele, os portadores de carga (Li⁺ e e⁻) devem ser redistribuídos e concentrados na interface sob influência de uma determinada polarização catódica/anódica. Essa interface é representada na ampliação ilustrada em 1,70 V vs Li/Li⁺, pois, neste potencial, os íons de germânio serão reduzidos. Apenas os íons de germânio na interface podem se combinar com os elétrons devido à baixa condutividade eletrônica da fase LAGP, o que explica os baixos valores de corrente detectados nas varreduras catódicas dos perfis voltamétricos além da lenta cinética de reação associada ao estado sólido; íons de germânio longe da interface LAGP/LAGP + C e, portanto, no volume do LAGP deve manter seu estado de oxidação (Ge⁴⁺).

À medida que o potencial diminui além de 1,70 V vs Li/Li⁺, LAGP continua se decompondo formando uma interfase denominada MCI (*mix conducting*

interface), conforme proposto pelo grupo de Janek [43] [44], pois esta interface tem condutividade eletrônica substancial [62] [44] e não passiva adequadamente a interface. Como resultado, a interface cresce continuamente para o interior do eletrólito sólido, alterando assim suas propriedades. A composição e as quantidades relativas das interfaces formadas variam em função do potencial aplicado. Por exemplo, a liga Li-Ge só poderia ser formada em potenciais menores do que 0,4 V vs Li/Li⁺ [75] e, portanto, esta fase não pode ser detectada, por exemplo, em 1,2 V vs Li/Li⁺, embora LAGP já tenha sido decomposto.

Por outro lado, em relação ao potencial limite anódico, o LAGP torna-se instável em ~5,25 V vs Li/Li⁺. Ânions oxigênio (O²⁻) presentes na rede cristalina da fase LAGP se oxidam produzindo oxigênio gasoso e, conseqüentemente, os íons lítio migram em direção ao eletrodo de lítio (delitiação do LAGP) a fim de manter a neutralidade elétrica. Como resultado, fases sem lítio são formadas em valores de potencial mais elevados, como já mencionado anteriormente. Finalmente, a identificação experimental de fases formadas tanto em baixos quanto em elevados valores de potencial pode contribuir para a elucidação do mecanismo de formação da interface MIC, que não é totalmente compreendido, e deve ser o foco de estudos futuros.

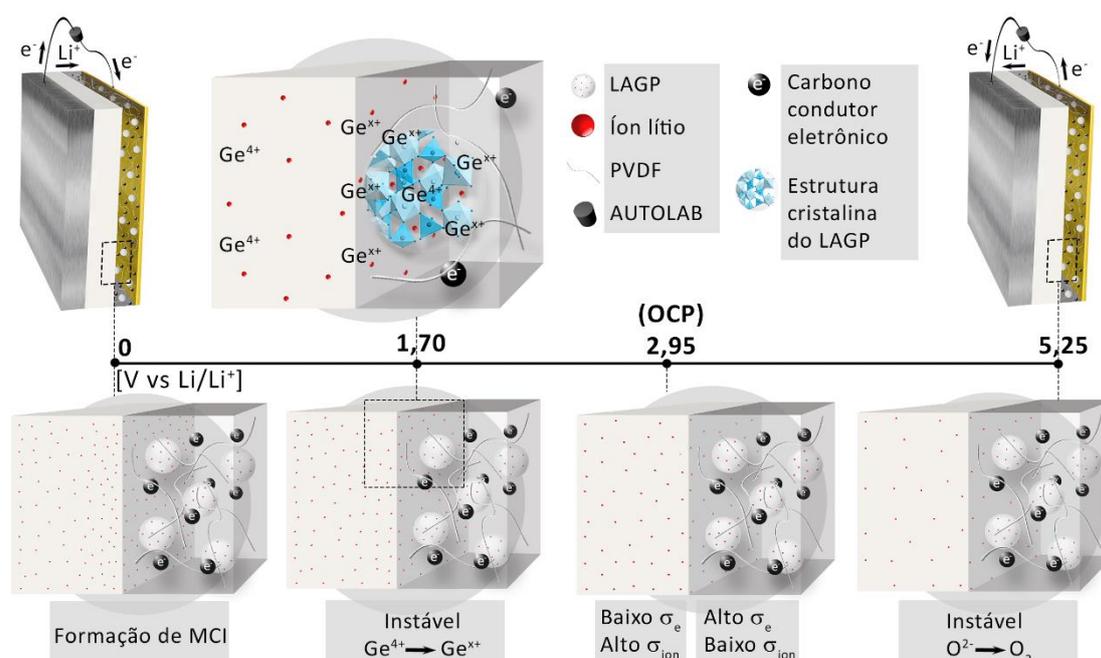


Figura 4.24 - Ilustração esquemática dos possíveis processos que ocorrem na interface LAGP/eletrodo compósito na configuração de célula Li/LAGP/LAGP + C/Au em função do potencial aplicado. A formação da MCI indica que a interface não é estável.

Um estudo teórico baseado na avaliação termodinâmica das fases formadas em função do potencial aplicado apontou uma janela de estabilidade eletroquímica do LAGP entre 2,70 e 4,27 V vs Li/Li⁺ [21]. No caso do LAGP, a diferença entre a análise experimental e a teórica é originada possivelmente por uma polarização cinética (por ativação) e, portanto, um sobrepotencial é necessário no estudo experimental a fim de se detectar as correntes de decomposição devido à lenta cinética das reações em estado sólido. Embora o resultado experimental indique uma janela de estabilidade eletroquímica entre 1,70 e 5,25 V vs Li/Li⁺, é importante ressaltar que a decomposição do LAGP é termodinamicamente favorável neste intervalo de potencial, levando à uma lenta deterioração ao longo de um período de tempo prolongado [21]. Como resultado, baterias de estado sólido que operam neste intervalo de potencial têm grande probabilidade de aumentar sua resistência interna ao longo do tempo.

5 CONCLUSÕES

Por fim, pode-se concluir que as pastilhas vitrocerâmicas LAGP foram sintetizadas com sucesso através do método de sinterização e cristalização concorrente com uma melhor condutividade em comparação àquelas obtidas por tratamento térmico único do vidro *bulk*. Esse fato é atribuído à melhor homogeneização química que o vidro apresenta ao ser triturado mecanicamente. As medidas eletroquímicas em eletrólito líquido apontaram para um potencial de redução do LAGP $\sim 1,56$ V vs Li/Li⁺ com coletor de corrente de alumínio e $\sim 1,72$ V vs Li/Li⁺ com coletor de corrente de platina, sendo que em ambos os casos não foi possível interpretar ou atribuir algum processo ao pico de redução detectado em $\sim 2,51$ V vs Li/Li⁺. Por outro lado, o potencial de início da oxidação do LAGP não foi detectado, pois muito provavelmente está situado para além do potencial de oxidação do eletrólito líquido utilizado, isto é, para além de 4,5 V vs Li/Li⁺. Em relação à voltametria cíclica em eletrólito sólido, foi detectado um potencial de início de redução (limite catódico) em 1,70 V vs Li/Li⁺ para a configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au e de 1,95 V vs Li/Li⁺ para a configuração Li/LAGP/Au. Já em relação ao potencial de oxidação (limite anódico) do material, a configuração Li/LAGP/LAGP+C/Au indica 5,25 V vs Li/Li⁺, ao passo que a configuração Li/LAGP/Au indica 5,42 V vs Li/Li⁺. Dessa forma, os resultados revelam uma janela de estabilidade eletroquímica de aproximadamente 3,5 V, em contraposição aos resultados disseminados na literatura que apontam para uma janela eletroquímica maior que 6 V. Este resultado se aproxima mais dos resultados obtidos por estudos teóricos onde os limites catódico e anódico são calculados em 2,70 V e 4,27 V vs Li/Li⁺, respectivamente, exibindo, portanto, uma janela de estabilidade eletroquímica de 1,57 V. A diferença dos valores experimentais e teóricos é atribuída à polarização cinética devido à lenta taxa da reação no estado sólido, a qual exige um sobrepotencial para ser detectada experimentalmente. Além disso, não foi observada diferença significativa nos resultados obtidos com ambas as configurações de célula em estado sólido empregadas, isto é, Li/LAGP/LAGP+C/Au e Li/LAGP/Au.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Realizar medidas experimentais para detectar fases formadas em função do potencial aplicado. Será interessante fazer essas medidas para o LAGP na região de potencial entre 0 e 2 V vs Li/Li⁺, assim como na região entre 5 e 7 V vs Li/Li⁺.

Realizar estudos a respeito da sinterização do LAGP vítreo em diferentes temperaturas, por exemplo, na faixa de 540 e 590 °C, e em diferentes tempos, por exemplo, na faixa de 10 minutos à 120 minutos, procurando reduzir a porosidade. Analisar o possível efeito da redução de porosidade na condutividade iônica e na energia de ativação de condução iônica.

Utilizar substrato de alumínio com alta pureza para fazer a deposição do filme de eletrodo, caso seja necessário utilizar esse metal.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Nações Unidas, “Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODM),” 2015. [Online]. Available: <https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/>.
- [2] J.-M. Tarascon and M. Armand, “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries,” *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 359–367, 2001, doi: 10.1038/35104644.
- [3] A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang, “Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 1–16, 2017.
- [4] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai, and L. Lu, “Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 389, pp. 198–213, 2018.
- [5] R. Chen, Q. Li, X. Yu, L. Chen, and H. Li, “Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces,” *Chem. Rev.*, 2019.
- [6] S. Randau *et al.*, “Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries,” *Nat. Energy*, vol. 5, no. 3, pp. 259–270, 2020.
- [7] K. Takada, “Progress and prospective of solid-state lithium batteries,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 759–770, 2013.
- [8] M. Hou, F. Liang, K. Chen, Y. Dai, and D. Xue, “Challenges and perspectives of NASICON-type solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 13, p. 132003, 2020.
- [9] T. Famprikis, P. Canepa, J. A. Dawson, M. S. Islam, and C. Masquelier, “Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries,” *Nat. Mater.*, vol. 18, no. 12, pp. 1278–1291, 2019.
- [10] Y.-C. Jung, S.-M. Lee, J.-H. Choi, S. S. Jang, and D.-W. Kim, “All solid-state lithium batteries assembled with hybrid solid electrolytes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 4, pp. A704–A710, 2015.
- [11] W. Zhou, S. Wang, Y. Li, S. Xin, A. Manthiram, and J. B. Goodenough, “Plating a Dendrite-Free Lithium Anode with a Polymer/Ceramic/Polymer Sandwich Electrolyte,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 30, pp. 9385–9388, Aug. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b05341.

- [12] Z. Zhang *et al.*, "An advanced construction strategy of all-solid-state lithium batteries with excellent interfacial compatibility and ultralong cycle life," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 32, pp. 16984–16993, 2017.
- [13] S. Yu, A. Mertens, H. Tempel, R. Schierholz, H. Kungl, and R.-A. Eichel, "Monolithic All-Phosphate Solid-State Lithium-Ion Battery with Improved Interfacial Compatibility," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 26, pp. 22264–22277, Jul. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b05902.
- [14] E. Kobayashi, L. S. Plashnitsa, T. Doi, S. Okada, and J. I. Yamaki, "Electrochemical properties of Li symmetric solid-state cell with NASICON-type solid electrolyte and electrodes," *Electrochem. commun.*, 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2010.04.014.
- [15] J. P. Robinson, P. D. Kichambare, J. L. Deiner, R. Miller, M. A. Rottmayer, and G. M. Koenig Jr, "High temperature electrode-electrolyte interface formation between $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 3, pp. 1087–1094, 2018.
- [16] F. Han, Y. Zhu, X. He, Y. Mo, and C. Wang, "Electrochemical stability of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 8, p. 1501590, 2016.
- [17] X. Xu, Z. Wen, X. Wu, X. Yang, and Z. Gu, "Lithium ion-conducting glass-ceramics of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3-x\text{Li}_2\text{O}$ ($x=0.0-0.20$) with good electrical and electrochemical properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 9, pp. 2802–2806, 2007.
- [18] J. K. Feng, L. Lu, and M. O. Lai, "Lithium storage capability of lithium ion conductor $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$," *J. Alloys Compd.*, vol. 501, no. 2, pp. 255–258, 2010.
- [19] N. Kamaya *et al.*, "A lithium superionic conductor," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 9, pp. 682–686, 2011.
- [20] X. Yan, Z. Li, Z. Wen, and W. Han, "Li/Li₇La₃Zr₂O₁₂/LiFePO₄ all-solid-state battery with ultrathin nanoscale solid electrolyte," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 3, pp. 1431–1435, 2017.
- [21] Y. Zhu, X. He, and Y. Mo, "Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: insights from thermodynamic analyses based on first-

- principles calculations,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 42, pp. 23685–23693, 2015.
- [22] W. D. Richards, L. J. Miara, Y. Wang, J. C. Kim, and G. Ceder, “Interface stability in solid-state batteries,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 266–273, 2016.
- [23] Z. Liu *et al.*, “Anomalous high ionic conductivity of nanoporous β -Li₃PS₄,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 3, pp. 975–978, 2013.
- [24] A. Hayashi, S. Hama, F. Mizuno, K. Tadanaga, T. Minami, and M. Tatsumisago, “Characterization of Li₂S–P₂S₅ glass-ceramics as a solid electrolyte for lithium secondary batteries,” *Solid State Ionics*, vol. 175, no. 1–4, pp. 683–686, 2004.
- [25] S. Ohta, T. Kobayashi, and T. Asaoka, “High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide Li_{7–X}La₃(Zr_{2–X}Nb_X)O₁₂ (X= 0–2),” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 3342–3345, 2011.
- [26] M. S. Michael, M. M. E. Jacob, S. R. S. Prabaharan, and S. Radhakrishna, “Enhanced lithium ion transport in PEO-based solid polymer electrolytes employing a novel class of plasticizers,” *Solid State Ionics*, vol. 98, no. 3–4, pp. 167–174, 1997.
- [27] J. Fu, “Superionic conductivity of glass-ceramics in the system Li₂O–Al₂O₃–TiO₂–P₂O₅,” *Solid State Ionics*, vol. 96, no. 3–4, pp. 195–200, 1997.
- [28] M. Monchak *et al.*, “Lithium diffusion pathway in Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP) superionic conductor,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 6, pp. 2941–2945, 2016.
- [29] E. Zhao, F. Ma, Y. Guo, and Y. Jin, “Stable LATP/LAGP double-layer solid electrolyte prepared via a simple dry-pressing method for solid state lithium ion batteries,” *Rsc Adv.*, vol. 6, no. 95, pp. 92579–92585, 2016.
- [30] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, “Electrical Properties and Sinterability for Lithium Germanium Phosphate Li_{1+x}M_xGe_{2–x}(PO₄)₃, M= Al, Cr, Ga, Fe, Sc, and In Systems,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 65, no. 8, pp. 2200–2204, 1992.
- [31] B. Scrosati, “History of lithium batteries,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, no. 7, pp. 1623–1630, 2011, doi: 10.1007/s10008-011-1386-8.

- [32] F. Orsini *et al.*, "In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells," *J. Power Sources*, vol. 81, pp. 918–921, 1999.
- [33] M. S. Whittingham, "Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry," *Science (80-.)*, vol. 192, no. 4244, pp. 1126 LP – 1127, Jun. 1976, doi: 10.1126/science.192.4244.1126.
- [34] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, "Li_xCoO₂ (0 < x ≤ 1): A new cathode material for batteries of high energy density," *Solid State Ionics*, vol. 3, pp. 171–174, 1981.
- [35] K. M. Abraham, "Prospects and Limits of Energy Storage in Batteries," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 830–844, Mar. 2015, doi: 10.1021/jz5026273.
- [36] M. H. Braga, J. A. Ferreira, V. Stockhausen, J. E. Oliveira, and A. El-Azab, "Novel Li₃ClO based glasses with superionic properties for lithium batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 15, pp. 5470–5480, 2014.
- [37] R. Chen, Q. Li, X. Yu, L. Chen, and H. Li, "Approaching Practically Accessible Solid-State Batteries: Stability Issues Related to Solid Electrolytes and Interfaces," *Chem. Rev.*, Nov. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00268.
- [38] J. B. Goodenough, H. -P. Hong, and J. A. Kafalas, "Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures," *Mater. Res. Bull.*, vol. 11, no. 2, pp. 203–220, 1976, doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5).
- [39] N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu, B. Vijaya Kumar, V. Radha, and M. Vithal, "A wide-ranging review on Nasicon type materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 9, pp. 2821–2837, 2011, doi: 10.1007/s10853-011-5302-5.
- [40] A. Rossbach, F. Tietz, and S. Grieshammer, "Structural and transport properties of lithium-conducting NASICON materials," *J. Power Sources*, vol. 391, pp. 1–9, 2018.
- [41] B. E. Francisco, C. R. Stoldt, and J.-C. M'Peko, "Lithium-Ion Trapping from Local Structural Distortions in Sodium Super Ionic Conductor (NASICON) Electrolytes," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 16, pp. 4741–4749, Aug. 2014, doi: 10.1021/cm5013872.

- [42] J. B. Goodenough and Y. Kim, "Challenges for rechargeable Li batteries," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 587–603, 2010.
- [43] S. Wenzel, T. Leichtweiss, D. Krüger, J. Sann, and J. Janek, "Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy," *Solid State Ionics*, vol. 278, pp. 98–105, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.06.001>.
- [44] P. Hartmann *et al.*, "Degradation of NASICON-Type Materials in Contact with Lithium Metal: Formation of Mixed Conducting Interphases (MCI) on Solid Electrolytes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 41, pp. 21064–21074, Oct. 2013, doi: 10.1021/jp4051275.
- [45] Y. Cui, M. Rohde, T. Reichmann, M. Mahmoud, C. Ziebert, and H. Seifert, "Ionic Conductivity and Stability of the Lithium Aluminum Germanium Phosphate," *ECS Trans.*, vol. 72, pp. 139–146, Oct. 2016, doi: 10.1149/07208.0139ecst.
- [46] Y. Liu, J. Chen, and J. Gao, "Preparation and chemical compatibility of lithium aluminum germanium phosphate solid electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 318, pp. 27–34, 2018.
- [47] R. B. Nuernberg, A. C. M. Rodrigues, M. Ribes, and A. Pradel, "Electrochemical properties of NASICON-structured glass-ceramics of the $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x(\text{GeTi}_{1-y})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ system," *Electrochim. Acta*, vol. 283, pp. 1835–1844, 2018.
- [48] H. Robson, M. Reinhardt, and C. Bracher, "Cyclic Voltammetry: Basic Principles & Set Up," *Cyclic Voltammetry: Basic Principles & Set Up*. [Online]. Available: <https://www.ossila.com/pages/cyclic-voltammetry>.
- [49] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A practical beginner's guide to cyclic voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, 2018.
- [50] S. Li, J. Cai, and Z. Lin, "Phase relationships and electrical conductivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ systems," *Solid State Ionics*, vol. 28–30, pp. 1265–1270, 1988, doi: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90368-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90368-2).
- [51] J. Fu, "Fast Li^+ ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-$

- GeO₂–P₂O₅,” *Solid State Ionics*, vol. 104, no. 3–4, pp. 191–194, 1997.
- [52] B. V. R. Chowdari, G. V. S. Rao, and G. Y. H. Lee, “XPS and ionic conductivity studies on Li₂O–Al₂O₃–(TiO₂ or GeO₂)–P₂O₅ glass–ceramics,” *Solid state ionics*, vol. 136, pp. 1067–1075, 2000.
- [53] C. J. Leo, B. V. R. Chowdari, G. V. S. Rao, and J. L. Souquet, “Lithium conducting glass ceramic with Nasicon structure,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 37, no. 8, pp. 1419–1430, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00793-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00793-6).
- [54] A. M. Cruz, E. B. Ferreira, and A. C. M. Rodrigues, “Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO₄ glass–ceramic,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 45–47, pp. 2295–2301, 2009.
- [55] J. K. Feng, B. G. Yan, J. C. Liu, M. O. Lai, and L. Li, “All solid state lithium ion rechargeable batteries using NASICON structured electrolyte,” *Mater. Technol.*, vol. 28, no. 5, pp. 276–279, 2013.
- [56] M. Illbeigi, A. Fazlali, M. Kazazi, and A. H. Mohammadi, “Effect of simultaneous addition of aluminum and chromium on the lithium ionic conductivity of LiGe₂(PO₄)₃ NASICON-type glass–ceramics,” *Solid State Ionics*, vol. 289, pp. 180–187, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.03.012>.
- [57] M. Illbeigi, A. Fazlali, M. Kazazi, and A. H. Mohammadi, “Ionic conduction and crystal structure of aluminum doped NASICON-type LiGe₂(PO₄)₃ glass-ceramic crystallized at different times and temperatures,” *J. Electroceramics*, vol. 40, no. 3, pp. 180–189, 2018.
- [58] J. S. Thokchom and B. Kumar, “The effects of crystallization parameters on the ionic conductivity of a lithium aluminum germanium phosphate glass–ceramic,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2870–2876, 2010.
- [59] C. R. Mariappan, C. Yada, F. Rosciano, and B. Roling, “Correlation between micro-structural properties and ionic conductivity of Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ ceramics,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 15, pp. 6456–6464, 2011.
- [60] D. H. S. Tan, A. Banerjee, Z. Chen, and Y. S. Meng, “From nanoscale interface characterization to sustainable energy storage using all-solid-

- state batteries,” *Nat. Nanotechnol.*, pp. 1–11, 2020.
- [61] L. He *et al.*, “Failure Mechanism and Interface Engineering for NASICON-Structured All-Solid-State Lithium Metal Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 23, pp. 20895–20904, 2019.
- [62] H. Chung and B. Kang, “Mechanical and thermal failure induced by contact between a $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte and Li metal in an all solid-state Li cell,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 20, pp. 8611–8619, 2017.
- [63] Y. Liu *et al.*, “Germanium Thin Film Protected Lithium Aluminum Germanium Phosphate for Solid-State Li Batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 16, p. 1702374, 2018.
- [64] S. Yu *et al.*, “An advanced all Phosphate lithium-ion battery providing high electrochemical stability, high rate capability and long-term cycling performance,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 2, p. A370, 2017.
- [65] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, “Li-ion transport in all-solid-state lithium batteries with LiCoO_2 using NASICON-type glass ceramic electrolytes,” *J. Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 365–370, 2009.
- [66] J. Xie *et al.*, “Electrochemical performance of all-solid-state Li batteries based $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathode and NASICON-type electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 8341–8346, 2010.
- [67] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, “An amorphous $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ thin film deposited on NASICON-type electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 17, pp. 5780–5783, 2010.
- [68] L. Miara *et al.*, “About the compatibility between high voltage spinel cathode materials and solid oxide electrolytes as a function of temperature,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 40, pp. 26842–26850, 2016.
- [69] K. Nagata and T. Nanno, “All solid battery with phosphate compounds made through sintering process,” *J. Power Sources*, vol. 174, no. 2, pp. 832–837, 2007.
- [70] K. Park *et al.*, “Electrochemical nature of the cathode interface for a solid-state lithium-ion battery: interface between LiCoO_2 and garnet-

- Li₇La₃Zr₂O₁₂,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 21, pp. 8051–8059, 2016.
- [71] T. Kato *et al.*, “In-situ Li₇La₃Zr₂O₁₂/LiCoO₂ interface modification for advanced all-solid-state battery,” *J. Power Sources*, vol. 260, pp. 292–298, 2014.
- [72] F. A. Amaral, N. Bocchi, R. F. Brocenschi, S. R. Biaggio, and R. C. Rocha-Filho, “Structural and electrochemical properties of the doped spinels Li_{1.05}M_{0.02}Mn_{1.98}O_{3.98}N_{0.02} (M= Ga³⁺, Al³⁺, or Co³⁺; N= S²⁻ or F⁻) for use as cathode material in lithium batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 10, pp. 3293–3299, 2010.
- [73] C. Masquelier, A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, “New cathode materials for rechargeable lithium batteries: the 3-D framework structures Li₃Fe₂(XO₄)₃ (X= P, As),” *J. Solid State Chem.*, vol. 135, no. 2, pp. 228–234, 1998.
- [74] R. Marom, O. Haik, D. Aurbach, and I. C. Halalay, “Revisiting LiClO₄ as an electrolyte for rechargeable lithium-ion batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 8, p. A972, 2010.
- [75] J. S. Peña, I. Sandu, O. Joubert, F. S. Pascual, C. O. Areán, and T. Brousse, “Electrochemical reaction between lithium and β-quartz GeO₂,” *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 7, no. 9, p. A278, 2004.
- [76] S. B. Emery, J. L. Hubble, and D. Roy, “Voltammetric and amperometric analyses of electrochemical nucleation: electrodeposition of copper on nickel and tantalum,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 568, pp. 121–133, 2004.