

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

**SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS AVANÇADOS  
PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS DE ÍONS Li: OTIMIZAÇÃO NA  
OBTENÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS A BASE DE  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$**

Danilo Biazon Janes

São Carlos-SP  
2023



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

**SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS AVANÇADOS  
PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS DE ÍONS Li: OTIMIZAÇÃO NA  
OBTENÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS A BASE DE  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$**

Daniilo Biazon Janes

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

Orientador: Dr. Edson Roberto Leite

Agência Financiadora: CAPES – Processo: 88887.612763/2021-00

São Carlos-SP  
2023



## DEDICATÓRIA

Esta dissertação é dedicada ao que mais me importa na vida. Minha família. A qual, em breve, dedicarei minha tese de doutorado.





# 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 Danilo Biazon Janes, realizada em 27/02/2023.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edson Roberto Leite (UFSCar)

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli (UFSCar)

Profa. Dra. Içamira Costa Nogueira (UFAM)



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha família. Meus pais, Abilio e Gisleine e minha irmã, Beatriz, por todo apoio e motivação nessa trajetória. São a razão de todo meu esforço.

Agradeço também ao meu professor, orientador e amigo Edson Leite, pela oportunidade que me deu, pelos ensinamentos, pelas conversas e por compartilhar comigo a vontade de fazer ciência.

Também agradeço aos amigos do CNPEM pela parceria no desenvolvimento das pesquisas.

Gostaria de agradecer a minha namorada, Bia, por estar ao meu lado sempre.

Agradeço a CAPES, por ter sido bolsista (Processo: 88887.612763/2021-00) ao longo desse mestrado.

Agradeço ao Programa De Pós-Graduação e Ciência e Engenharia De Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

Por fim, agradeço a UFSCar, ao CNPEM, ao LNNano e as agências de fomento CNPq, FAPESP e CAPES pelo suporte financeiro.

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



## RESUMO

O crescimento da demanda de dispositivos eletrônicos e veículos elétricos, buscando a utilização de fontes de energia renováveis, tem acelerado o desenvolvimento tecnológico nesse segmento. Uma das necessidades constantes de melhoria é a eficiência dos sistemas de baterias para o armazenamento de energia. Diante das variedades de baterias desenvolvidas e aperfeiçoadas, as baterias de estado sólido de íon-lítio de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO), têm mostrado ser uma das mais promissoras por possuir uma alta condutividade iônica e uma boa estabilidade eletroquímica. Devido ao grande interesse nesse material, estudos vêm sendo direcionados buscando entender os desafios no processamento para alcançar tais propriedades. Grande parte da performance do LLZO é dada pela sua configuração cristalográfica e sua morfologia, as quais são controladas em sua síntese e processamento. Desde a preparação do pó, passando pela conformação até a sinterização, muitos parâmetros são estabelecidos e podem impactar tanto na qualidade do produto obtido, como no tempo e custo de produção. Portanto, o objetivo deste trabalho é analisar as variáveis do processo de produção de eletrólitos sólidos a base de LLZO e apresentar uma otimização em sua síntese e processamento.

**Palavras-chave:** LLZO; Eletrólito sólido; Baterias de íon-lítio; Síntese; Reação de estado sólido.



## ABSTRACT

### **SYNTHESIS AND PROCESSING OF ADVANCED CERAMIC MATERIALS FOR APPLICATION IN LITHIUM-ION BATTERIES: OPTIMIZATION IN THE OBTAINING OF SOLID ELECTROLYTES BASED ON $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$**

The growth in demand for electronic devices and electric vehicles, seeking to use renewable energy sources, has accelerated the technological development in this segment. One of the constant needs for improvement is the efficiency of battery systems for energy storage. Given the varieties of batteries developed and improved,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) solid-state lithium-ion batteries have shown to be one of the most promising for having high ionic conductivity and good electrochemical stability. Due to the great interest in this material, studies have been directed to understand the challenges in the manufacture of LLZO seeking to achieve such properties. A large part of the LLZO's performance is given by the crystallographic configuration and morphology, which are controlled in the synthesis and processing. From powder preparation, through forming process to the sintering stage, many parameters are established and can impact both the quality of the product obtained, as well as the time and cost of production. Therefore, the objective of this work is to analyze the variables of the production process of solid electrolytes based on LLZO and to present an optimization of its synthesis and processing.

**Keywords:** LLZO; Solid electrolytes; solid-state lithium-ion batteries; Synthesis; Solid-State Reaction.



## PUBLICAÇÕES

### Apresentação de Trabalho em Congresso

- Apresentação em forma de pôster no congresso internacional *XX Brazil MRS Meeting 2022* do trabalho intitulado como: *How crucible materials interfere in  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) phase formation*;
- Apresentação em forma de pôster no congresso internacional *XXI Brazil MRS Meeting 2023* do trabalho intitulado como: *Production of Transparent Ceramics Based on YAG: Ce ( $\text{Y}_3\text{-xCeAl}_5\text{O}_{12}$ ) for Use as X-rays Detectors Using Colloidal Process*.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Justificativa .....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Eletrólitos de estado sólido .....	3
2.2 Estrutura cristalina do LLZO .....	3
2.3 Métodos de síntese do LLZO.....	4
2.4 Reação de estado sólido .....	5
2.5 Técnicas de sinterização do LLZO .....	6
2.5.1 Sinterização em forno convencional .....	6
2.5.2 Sinterização por prensagem a quente .....	7
3 OBJETIVO .....	9
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	11
4.1 Síntese de estado sólido.....	12
4.1.1 Preparação do pó .....	13
4.1.2 Conformação .....	16
4.1.3 Sinterização.....	17
4.2 Caracterização.....	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	21
5.1 Matéria-prima.....	21
5.2 Moagem Preliminar.....	24

5.3	Calcinação .....	27
5.4	Moagem Secundária.....	33
5.5	Prensagem .....	34
5.6	Sinterização em forno convencional .....	35
5.7	Sinterização em prensa quente .....	40
6	DISCUSSÃO GERAL.....	43
7	CONCLUSÃO .....	45
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	47
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	49

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Métodos de síntese utilizados para obtenção de eletrólitos sólidos de LLZO .....	5
Tabela 2.2 – Parâmetros adotados e propriedades alcançadas em sinterização em forno convencional .....	7
Tabela 2.3 - Parâmetros adotados e propriedades alcançadas em sinterização por prensagem a quente .....	7
Tabela 4.1 - Primeira etapa de variação de parâmetros para teste de calcinação .....	15
Tabela 4.2 - Segunda etapa de variação de parâmetros para teste de calcinação .....	15
Tabela 4.3 - Pressão e força peso aplicadas durante a conformação do material .....	17
Tabela 4.4 - Variação de parâmetros na sinterização em forno convencional .	18
Tabela 4.5 - Variação de parâmetros na sinterização em prensa quente .....	19
Tabela 4.6 - Caracterizações e seus objetivos após cada etapa do processo .	20
Tabela 5.1 - Concentração de fases após calcinação .....	32
Tabela 5.2 - Variação de massa após a sinterização a 1100°C .....	36



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - (a) Estrutura tetragonal do LLZO e (b) Estrutura cúbica do LLZO ..	4
Figura 4.1 - Etapas do processamento da síntese de estado sólido .....	12
Figura 4.2 – Equação estequiométrica.....	13
Figura 4.3 - Sistema de moagem em moinho de bolas .....	14
Figura 4.4 - Projeto de molde utilizado para a prensagem dos corpos cerâmicos. .....	16
Figura 4.5 - Preparação de pastilhas de LLZO para sinterização: a) adição de camada de pó de LLZO em uma barquinha de alumina, b) posicionamento das pastilhas, c) cobertura das pastilhas com pó de LLZO, d-e) posicionamento de uma barquinha de alumina cobrindo as pastilhas, f) posicionamento de uma terceira barquinha de alumina cobrindo todo o sistema. ....	18
Figura 5.1 – DRX para o reagente correspondente ao óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) .....	21
Figura 5.2 - DRX para o reagente correspondente ao carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) .....	22
Figura 5.3 - DRX para o reagente correspondente ao dióxido de zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) .....	22
Figura 5.4 – Imagem de elétrons secundários de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), do carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) .....	23
Figura 5.5 – Imagem de elétrons secundários de MEV, do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) .....	23
Figura 5.6 - Imagem de elétrons secundários de MEV do dióxido de zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) .....	24
Figura 5.7 - Difração de raios X do pó obtido após moagem preliminar.....	25
Figura 5.8 - TG/DSC do pó obtido após a moagem preliminar.....	26
Figura 5.9 - Difração de raios X para o pó calcinado a $900^\circ\text{C}$ por 1,3 e 6 horas em cadinho de zircônia .....	28
Figura 5.10 - Difração de raios X para o pó calcinado a $900^\circ\text{C}$ por 1,3 e 6 horas em cadinho de magnésio .....	28

Figura 5.11 - Difração de raios X para o pó calcinado a 900°C por 1,3 e 6 horas em cadinho de aluminato de magnésio.....	29
Figura 5.12 - Difração de raios X para o pó calcinado em cadinho de aluminato de magnésio por 3 horas para 700, 800, 900 e 1000°C.....	30
Figura 5.13 - Análise de DRX para amostras de LLZO calcinadas a 900°C durante 3 horas nos cadinhos de ZrO <sub>2</sub> , MgO e MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	31
Figura 5.14 - Refinamento de Rietveld para calcinações a 900°C durante 3 horas nos diferentes cadinhos .....	32
Figura 5.15 - Interação durante calcinação do LLZO no cadinho de ZrO <sub>2</sub> .....	33
Figura 5.16 - EDS do pó após a moagem secundária.....	34
Figura 5.17 - densidade alcançada com prensagem uniaxial para diferentes pressões.....	35
Figura 5.18 - DRX das pastilhas após etapa de sinterização em forno convencional .....	36
Figura 5.19 – MEV realizado na pastilha sinterizada a 900°C por 3 horas .....	37
Figura 5.20 - EDS realizado na pastilha sinterizada a 900° por 3 horas .....	37
Figura 5.21 – MEV realizado na pastilha sinterizada a 1000°C por 3 horas ....	38
Figura 5.22 - EDS realizado na pastilha sinterizada a 1000° por 3 horas .....	38
Figura 5.23 – MEV realizado na pastilha sinterizada a 1100°C por 3 horas ....	39
Figura 5.24 - EDS realizado na pastilha sinterizada a 1100° por 3 horas .....	39
Figura 5.25 - Densidade das pastilhas sinterizadas em forno convencional a 900, 1000 e 1100°C por 3 horas. ....	40
Figura 5.26 - Densidade das pastilhas sinterizadas em prensa quente a 900 e 1000°C por 3 horas. ....	41
Figura 5.27 - Falhas ocorridas no processo de sinterização em prensa quente .....	41

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**LLZO:**  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

**MEV:** microscopia eletrônica de varredura

**EDS:** Espectroscopia de energia dispersiva

**TG:** termogravimetria

**DSC:** calorimetria diferencial por varredura

**RPM:** rotações por minuto

**COD:** *crystallography open database*



# 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

## 1.1 Introdução

O crescente avanço no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos móveis e veículos de transporte elétrico, tem atraído muita atenção para os sistemas de armazenamento de energia, em especial com elevada densidade energética e segurança[1, 2].

Diante dos dispositivos de armazenamento de energia desenvolvidos, as baterias de íon-lítio têm sido amplamente utilizadas por apresentarem uma alta densidade energética comparada aos demais sistemas de baterias[3]. Contudo, os eletrólitos convencionais (líquido e polimérico) utilizados em baterias de íon-lítio, responsáveis por garantir a alta condutividade iônica, apresentam preocupações, principalmente quanto a sua segurança[4]. Com isso, as baterias de íon-lítio de estado sólido têm ganhado grande destaque e despertado grande interesse por serem uma opção eficiente e segura.

Comparado aos demais materiais utilizados em eletrólitos sólidos, o  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  do tipo garnet, apresenta uma alta condutividade iônica e, assim, muitos estudos vêm sendo conduzidos devido a possibilidade de desenvolvimento de um eletrólito ideal[5].

Na estrutura cristalina  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  do tipo garnet, a fase cúbica apresenta as melhores características para aplicação em eletrólitos sólidos, desta forma, para produzir tal fase, o controle da síntese e processamento do material é fundamental[6]

A reação de estado sólido é o método de síntese mais comumente empregado para obtenção de eletrólitos sólidos a base de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  e seu processamento possui diversas variáveis que devem ser controladas para que a fase desejada seja obtida. Parâmetros como o tempo e a temperatura, nas etapas de calcinação e sinterização, podem ser fatores não só importantes na obtenção da fase, mas também na viabilidade do preparado, devido ao tempo e o custo do processo. Outro parâmetro que pode impactar no resultado obtido, é o material dos cadinhos utilizados durante o tratamento térmico, pois devido à alta temperatura e ao tempo de exposição durante o processamento do eletrólito,

reações entre os precursores e o material do cadinho podem contaminar o material e prejudicar a obtenção da fase de interesse[7].

Sendo assim, este estudo busca analisar as variáveis de processo nas etapas da síntese de reação de estado sólido aplicada a obtenção de eletrólitos a base de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  do tipo garnet.

## 1.2 Justificativa

A utilização do  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  como eletrólitos sólidos em baterias de íons lítio tem despertado o interesse crescente da comunidade científica nas últimas décadas[3, 5].

Porém, produzir o eletrólito desde sua síntese até o processamento requer atenção em suas etapas. Diversas formas de se chegar a esse produto podem ser utilizadas e cada uma apresenta suas particularidades.

Portanto, o entendimento da influência de cada variável nas diferentes etapas estabelecidas para produção desse eletrólito é fundamental para o desenvolvimento das pesquisas, e por consequência, os avanços tecnológicos desse segmento.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Eletrólitos de estado sólido

Os eletrólitos possuem um papel importante nas baterias de íon-lítio e são fatores responsáveis por determinar sua performance, podendo ser divididos em 4 categorias: eletrólitos líquidos, eletrólitos poliméricos, eletrólitos iônicos e eletrólitos de estado sólido.

Comparada as demais categorias e combinando suas características, os eletrólitos de estado sólido apresentam uma série de vantagens que despertam o interesse na utilização desse tipo de eletrólito, como uma maior segurança e vida útil, além de possuir uma boa estabilidade química e térmica[8, 9].

Tendo em vista este interesse, alguns tipos de eletrólitos sólidos foram estudados buscando encontrar uma melhor performance para aplicação em baterias de estado sólido. São alguns dos eletrólitos sólidos estudados os do tipo LISICON ( $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ ), NASICON ( $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ ), LIPON ( $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$ ) e perovskita ( $(\text{Li},\text{La})\text{TiO}_3$ ), porém, estes apresentam alguns problemas que afetam seu desempenho, como a baixa condutividade iônica e a alta dificuldade de preparo[10–13].

Em contrapartida, apresentando um melhor resultado em relação aos problemas encontrados nos outros eletrólitos sólidos, o eletrólito do tipo garnet tem ganhado bastante destaque e tem mostrado ser uma forma promissora de melhorar a performance das baterias de íon-lítio de estado sólido. A composição utilizada para o desenvolvimento dos eletrólitos sólidos do tipo garnet é a  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , mais conhecida como LLZO, considerada como um dos eletrólitos sólidos mais promissores e capazes de alcançar as características ideais para sistemas de armazenamento de energia[2, 14, 15].

### 2.2 Estrutura cristalina do LLZO

A estrutura cristalina do LLZO do tipo garnet pode ser tetragonal ou cúbica, as quais variam a distribuição de lítio em sua rede, afetando o mecanismo de condutividade iônica e conseqüentemente sua performance eletroquímica. Na estrutura cristalina do LLZO, a fase cúbica possui mais sítios

disponíveis para migração de íons de lítio do que na fase tetragonal e por isso é a fase que desperta maior interesse para aplicação em eletrólitos sólidos de LLZO. A fase tetragonal possui uma geometria ordenada e apresenta uma boa estabilidade em temperatura ambiente, enquanto, a estrutura desordenada da fase cúbica é mais instável. Deste modo, a utilização de dopantes, como  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ga}^{+3}$  e  $\text{Ta}^{+5}$ , buscando estabilizar a fase cúbica sem prejudicar a condutividade iônica pode ser necessária. A Figura 2.1 ilustra a estrutura tetragonal e cúbica para o LLZO da esquerda para direita respectivamente. A transição de fase ocorre com a redistribuição de lítio pelos sítios da estrutura com o aumento da temperatura em relação a temperatura ambiente, que pode variar de  $176^{\circ}\text{C}$  a  $726^{\circ}\text{C}$  ( $450\text{K}$  a  $1000\text{K}$ )[4, 16, 17].

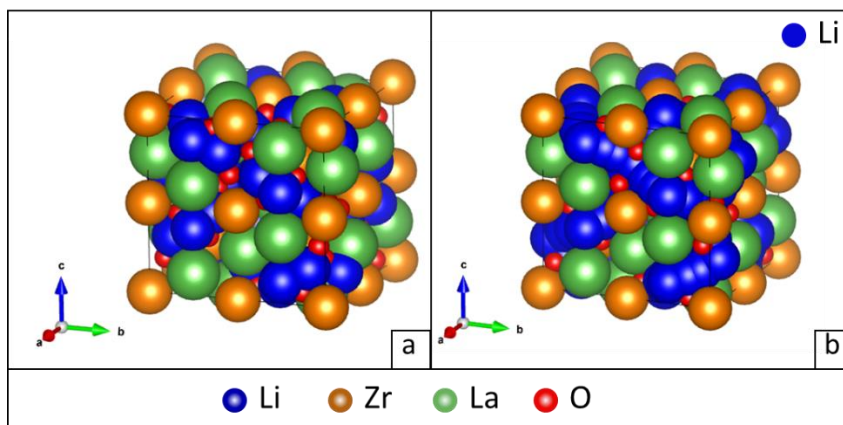


Figura 2.1 - (a) Estrutura tetragonal do LLZO e (b) Estrutura cúbica do LLZO

### 2.3 Métodos de síntese do LLZO

A fase cúbica de LLZO pode ser obtida através de diversos métodos de sínteses. Estão entre os métodos de síntese o de reação no estado sólido [18,19], método sol-gel[20] e Pechini[21]. A Tabela 2.1 mostra alguns autores que utilizaram diferentes métodos de síntese para a obtenção de eletrólitos sólidos de LLZO, assim como o resultado alcançado por eles.

Tabela 2.1 - Métodos de síntese utilizados para obtenção de eletrólitos sólidos de LLZO

Método de Síntese	Parâmetros de Sinterização (°C; horas)	Condutividade Iônica de Li (mS/cm)	Ano	Autor
Reação de Estado Sólido	1140; 16	1,0	2012	[18]
Reação de Estado Sólido	1230; 15	0,8	2018	[19]
Método sol-gel	600; 4	0,4	2013	[20]
Pechini	1200; 6	0,2	2011	[21]

Apesar de métodos como Pechini e sol-gel possuírem algumas vantagens em relação a outros métodos, como a baixa temperatura e tempo durante tratamento térmico para formação de fase por exemplo, o método de síntese mais utilizado para esta aplicação desde o primeiro LLZO produzido é a reação de estado sólido, por apresentar uma série de vantagens comparada as demais sínteses, citadas no próximo tópico.[15, 22].

## 2.4 Reação de estado sólido

Por apresentar um processo simples de preparação combinado com um baixo custo além da possibilidade de produção em larga escala, a reação de estado sólido é uma técnica amplamente utilizada para a produção de eletrólitos sólidos de LLZO.

O método é basicamente constituído pela reação entre os constituintes induzida por difusão, onde a mistura homogeneizada dos precursores sólidos é aquecida para a formação de um novo sólido. Desta forma, a reação de estado sólido consiste basicamente na mistura dos elementos através da moagem e da calcinação em altas temperaturas permitindo a difusão entre os íons. Além de realizar a homogeneização da mistura, a moagem também tem o papel de diminuir o tamanho de partícula, já que a reação se inicia com o contato entre os precursores, o que faz da moagem uma etapa importante no processo podendo ocorrer mais de uma vez durante a rota.

Apesar das vantagens e da vasta aplicação comparada as demais técnicas, alguns cuidados devem ser tomados durante a síntese, como: a dificuldade de alcançar a estequiometria desejada, a presença de contaminantes durante a moagem e a contaminação causada pela introdução de elementos através dos cadinhos durante o tratamento térmico em altas temperaturas[23, 24].

Devido as contaminações e a perda de lítio causada pelo alto tempo e a alta temperatura de calcinação, ajustes devem ser realizados na escolha das matérias-primas, na adição de excesso de lítio, na alteração dos parâmetros dos processos e na adição de dopantes, para possibilitar e viabilizar a produção de eletrólitos sólidos de LLZO que possuam uma boa performance comparado as demais sínteses[18, 25, 26].

## **2.5 Técnicas de sinterização do LLZO**

A sinterização é responsável por promover a densificação do eletrólito sólido produzido. Através da densificação, a diminuição da porosidade implica numa maior condutividade iônica e um aumento de resistência mecânica. Uma sinterização falha no material, pode condenar a performance do eletrólito, seja na fragilidade causada pelos poros ou a diminuição da condutividade iônica.

Algumas técnicas de sinterização são utilizadas para produção de eletrólitos sólidos de LLZO. A técnica de sinterização em forno convencional e a sinterização por prensagem a quente são detalhadas ainda nesse capítulo.

### **2.5.1 Sinterização em forno convencional**

A sinterização em forno convencional é a técnica mais utilizada para produção de eletrólitos sólidos de LLZO. Nesta técnica o pó deve ser colocado em um cadinho e levado ao forno onde é submetido a uma alta temperatura por um determinado tempo. Ambos os parâmetros controlados. Na Tabela 2.2, são demonstrados alguns exemplos de parâmetros utilizados na produção de eletrólitos sólidos de LLZO e as algumas propriedades alcançadas.

Tabela 2.2 – Parâmetros adotados e propriedades alcançadas em sinterização em forno convencional

Temperatura de Sinterização (°C)	Tempo de Sinterização (horas)	Condutividade Iônica de Li (mS/cm)	Autor
1100	24	1,46	[27]
1200	12	0,44	[28]
1100	24	0,77	[29]

Na sinterização em forno convencional a atmosfera utilizada (como oxigênio, ar, nitrogênio e etc.) durante a queima também é um parâmetro que pode ser controlado impactando nas propriedades da cerâmica sinterizada[26].

### 2.5.2 Sinterização por prensagem a quente

Neste método, além de submetido a uma alta temperatura, o pó sofre simultaneamente a aplicação de uma pressão. Este processo é utilizado buscando um aumento da densificação do eletrólito, e conseqüentemente uma melhora nas propriedades desejadas. Na Tabela 2.3 são demonstrados os parâmetros utilizados nesse método por alguns autores para obtenção de eletrólitos sólidos de LLZO.

Tabela 2.3 - Parâmetros adotados e propriedades alcançadas em sinterização por prensagem a quente

Temperatura de Sinterização (°C)	Tempo de Sinterização (horas)	Densidade Relativa	Condutividade Iônica de Li (mS/cm)	Autor
1180	127	99,1%	0,99	[30]
1000	40	91,0%	0,35	[6]
1000	40	98,0%	0,40	[24]



### **3 OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho é realizar uma análise sobre as influências dos parâmetros pressão de conformação, temperatura e tempo de calcinação, na síntese e no processamento de eletrólitos sólidos a base de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  dopado com Tântalo para aplicação em baterias de íons lítio, e desta forma, apresentar um processo otimizado para sua produção.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Dentre as diferentes técnicas utilizadas para a produção de eletrólitos sólidos de LLZO, a técnica escolhida para esta pesquisa foi a síntese de estado sólido. Na rota de processamento estabelecida, a primeira etapa foi a seleção da matéria prima, seguida pela moagem preliminar dos precursores como segunda etapa; a terceira etapa foi a calcinação, buscando a formação e estabilização da fase de interesse; a quarta etapa foi definida pela moagem secundária, a qual tem por objetivo diminuir o tamanho de grão do material e grau de aglomeração das partículas; na quinta etapa do processamento a conformação do material foi dada pela prensagem; como última etapa a sinterização foi realizada determinando as características do produto final. Para este trabalho duas técnicas de sinterização foram utilizadas: a sinterização em forno convencional e a sinterização em prensa a quente.

Todas as etapas da rota de processamento da síntese de estado sólido são detalhadas dentro deste capítulo e o fluxograma demonstrando a sequências do processo, assim como os equipamentos e a técnica de caracterização utilizada em cada etapa é demonstrado na Figura 4.1.

Para a realização desta pesquisa, tanto na síntese como na caracterização, a estrutura do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pertencente ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) foi utilizada.

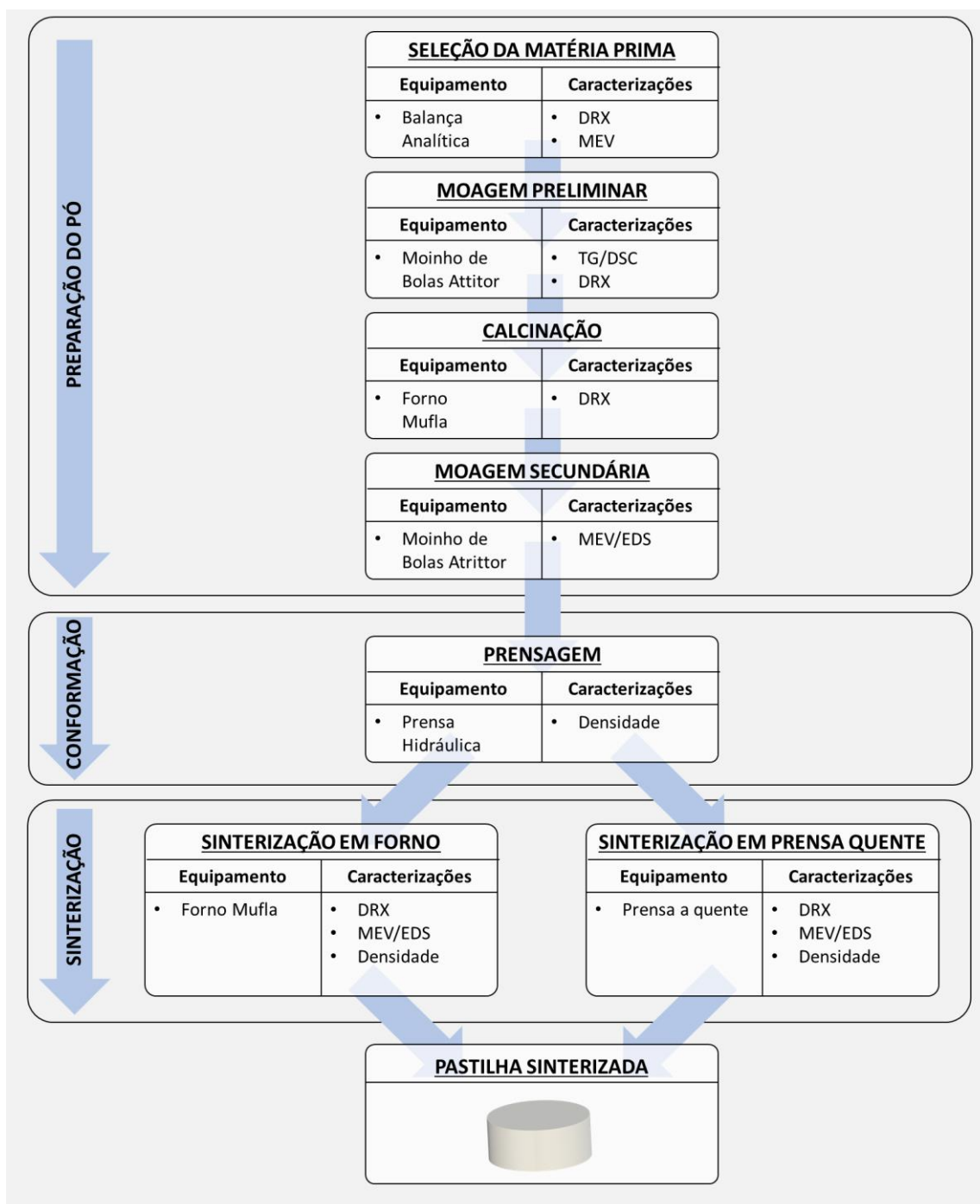


Figura 4.1 - Etapas do processamento da síntese de estado sólido

#### 4.1 Síntese de estado sólido

No processamento escolhido para a produção de eletrólitos sólidos de LLZO deste trabalho, os parâmetros e variáveis que foram controlados na etapa

de preparação do pó, conformação e sinterização, assim como sua metodologia, são detalhados a seguir.

#### 4.1.1 Preparação do pó

Na síntese de estado sólido do LLZO proposta para esta pesquisa, o cálculo estequiométrico foi realizado e a quantidade dos precursores que foram pesados com a ajuda de uma balança analítica foi estabelecida buscando atingir a estequiometria  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . O Tântalo foi utilizado como dopante buscando estabilizar a fase cúbica do material. O Ta entra no sítio do Zr, e foi utilizado uma concentração de  $x=0,5$ , que é a mais usual da literatura. Sendo assim, os precursores utilizados na síntese de LLZO foram o carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), dióxido de zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) e pentóxido de tântalo ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) conforme esquema ilustrado na Figura 4.2. O balanceamento foi modificado de modo que a síntese apresentasse excesso de lítio.

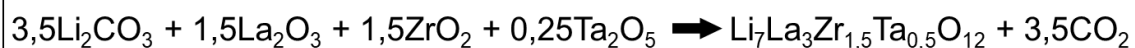


Figura 4.2 – Equação estequiométrica

Desta forma, os precursores, já pesados, foram homogeneizados com a ajuda da moagem. Nesta etapa, um moinho de bolas do tipo atritor foi utilizado. Os parâmetros de tempo de moagem e velocidade angular do moinho, dada em rotações por minuto (rpm), foram ajustados de modo que permitisse a homogeneização dos precursores de forma otimizada. Para esta etapa de homogeneização a velocidade angular do moinho foi de 400 RPM por 3 horas.

Um outro fator que foi considerado no processo de moagem foi a concentração de sólido e líquido dentro do recipiente. O formato do jarro também foi levado em consideração, de tal forma que os reagentes, o solvente e as esferas de zircônia de 5mm (responsáveis pela moagem) apresentassem a proporção ideal para homogeneizar a suspensão. Nesta mistura a concentração de carga sólida foi 33% da massa do solvente. O solvente utilizado na mistura foi álcool isopropílico. A utilização de aditivos foi necessária para auxiliar na

formação da suspensão. O dispersante utilizado foi o Triton X-100 aplicado em uma dosagem de 4% do volume do solvente.

A Figura 4.2, ilustra todas as variáveis que envolvem o processo de moagem na síntese de estado sólido de LLZO deste estudo.

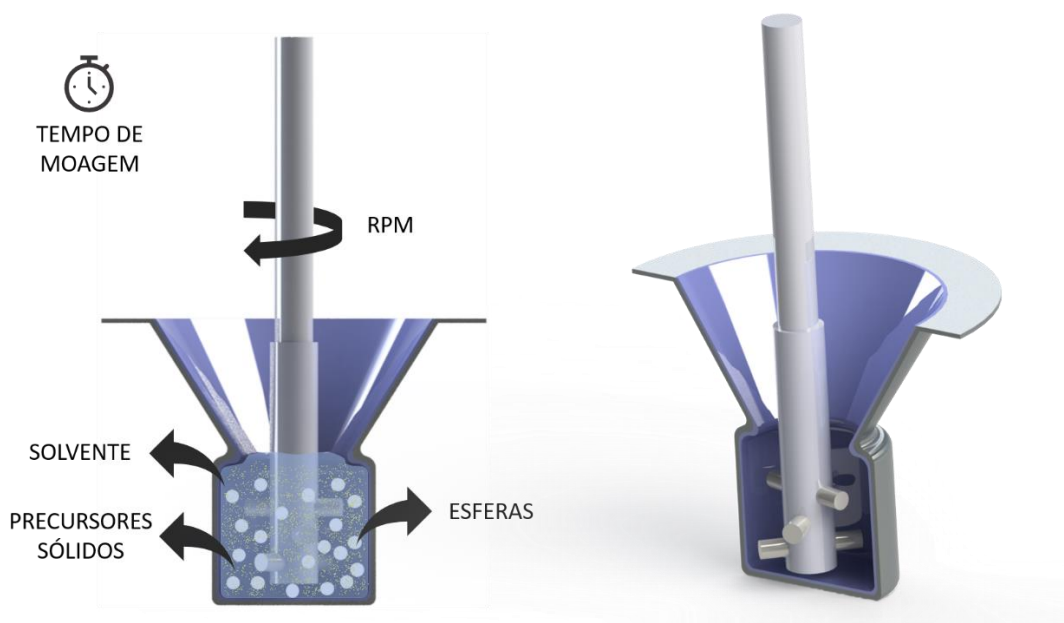


Figura 4.3 - Sistema de moagem em moinho de bolas

Após a moagem preliminar, a suspensão foi levada a uma estufa e aquecida por 12 horas até que o solvente evaporasse por completo e resultasse somente no produto da síntese de estado sólido.

Na calcinação, etapa em que a fase de interesse é estabilizada, algumas variáveis impactam no resultado final, são elas: a temperatura do forno, tempo de queima e material do cadinho utilizado. O forno utilizado nesta etapa foi um forno do tipo mufla modelo 1800, fabricado pela EDG.

Foram utilizados cadinhos de diferentes materiais, como zircônia ( $ZrO_2$ ), magnésio (MgO) e aluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ), também chamado de espinélio, buscando entender o impacto que cada material iria trazer na formação da fase de interesse. Os parâmetros de temperatura do forno e tempo de queima também foram variados, buscando a combinação mais otimizada que alcançasse a fase desejada. Na Tabela 4.1 e 4.2 são descritas as duas etapas

de combinações de variáveis que foram testadas durante a calcinação do material de estudo deste trabalho.

Tabela 4.1 - Primeira etapa de variação de parâmetros para teste de calcinação

Cadinho	Temperatura (°C)	Tempo Queima (hrs)
zircônia	900	1
zircônia	900	3
zircônia	900	6
magnésio	900	1
magnésio	900	3
magnésio	900	6
aluminato de magnésio	900	1
aluminato de magnésio	900	3
aluminato de magnésio	900	6

Tabela 4.2 - Segunda etapa de variação de parâmetros para teste de calcinação

Cadinho	Temperatura (°C)	Tempo Queima (hrs)
Melhor resultado da etapa 1	700	Melhor resultado da etapa 1
Melhor resultado da etapa 1	800	Melhor resultado da etapa 1
Melhor resultado da etapa 1	1000	Melhor resultado da etapa 1

Na primeira etapa da calcinação os diferentes cadinhos foram utilizados variando o tempo de queima e fixando a temperatura. Após a avaliação através das caracterizações das amostras calcinadas, o melhor resultado das combinações dos parâmetros foi definido e conduzido para a segunda etapa de calcinação. Na segunda etapa a combinação do material do cadinho e o tempo foi fixada e a calcinação foi realizada para temperaturas de 700, 800 e 1000°C.

Após a calcinação do material, o pó foi submetido a uma nova moagem, buscando romper os aglomerados e diminuir o tamanho de grão. Na etapa de

moagem secundária, a velocidade angular e os demais fatores já estabelecidos na primeira moagem foram repetidos.

Após a moagem, o solvente deve ser evaporado novamente como na etapa de moagem preliminar e o produto obtido deve seguir para a etapa de conformação.

#### 4.1.2 Conformação

Nesta etapa da rota de processamento da síntese de estado sólido desta pesquisa o pó calcinado e moído foi pastilhado com a ajuda de uma matriz e uma prensa hidráulica. A matriz foi fabricada conforme projeto ilustrado na Figura 4.4, possuindo um diâmetro interno de 6mm.

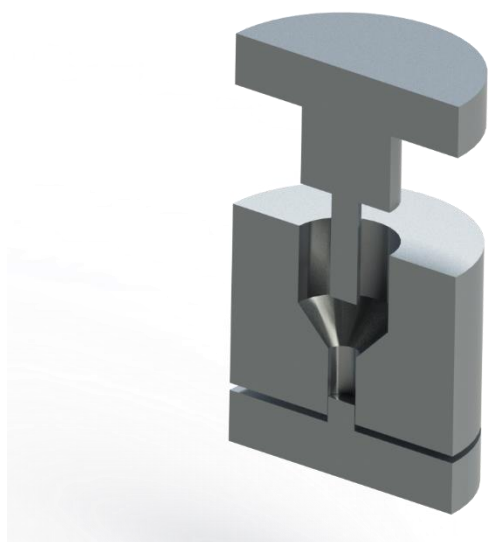


Figura 4.4 - Projeto de molde utilizado para a prensagem dos corpos cerâmicos.

A pressão utilizada no pastilhamento foi variada, de modo que a pressão ideal fosse encontrada buscando uma elevada densidade a verde e uma resistência mecânica suficiente para não apresentar defeitos antes de ser sinterizada. A Tabela 4.3 apresenta os valores de pressão que foram testados e tendo em vista o diâmetro da matriz que foi utilizada, estabelece qual força peso que foi aplicada pela prensa para atingir determinada pressão.

Tabela 4.3 - Pressão e força peso aplicadas durante a conformação do material

Pressão (MPa)	Força Peso (kgf)
100	288
150	432
200	577
225	649
250	721
275	793
300	865
325	937
350	1009

### 4.1.3 Sinterização

Na etapa de sinterização, duas técnicas foram escolhidas para a realização desse processo, a sinterização em forno convencional e a sinterização por prensagem a quente. Ambas as metodologias serão demonstradas a seguir.

#### 4.1.3.1 Sinterização em forno convencional

Para realização da sinterização de LLZO em forno convencional as variáveis que envolvem o processo são a temperatura e o tempo de queima. Desta forma, como mostra a Tabela 4.4, a temperatura foi alterada buscando obter a pastilha com maior densidade. O forno utilizado nesse processo foi o mesmo utilizado na etapa de calcinação.

Tabela 4.4 - Variação de parâmetros na sinterização em forno convencional

Temperatura (°C)	Tempo de Queima (horas)
900	3
1000	3
1100	3

A pastilhas foram sinterizadas de forma que durante o processo de queima o contato com a atmosfera fosse minimizado. Portanto, as amostras foram dispostas em uma barquinha de alumina com a base coberta com o pó obtido da moagem do mesmo processo. A pastilha também foi coberta com o mesmo pó e a barquinha foi tampada com a ajuda de outra. Já no forno, uma outra barquinha maior foi colocada por cima; A Figura 4.4 apresenta a sequência de montagem desse arranjo utilizada para sinterização das pastilhas de LLZO.

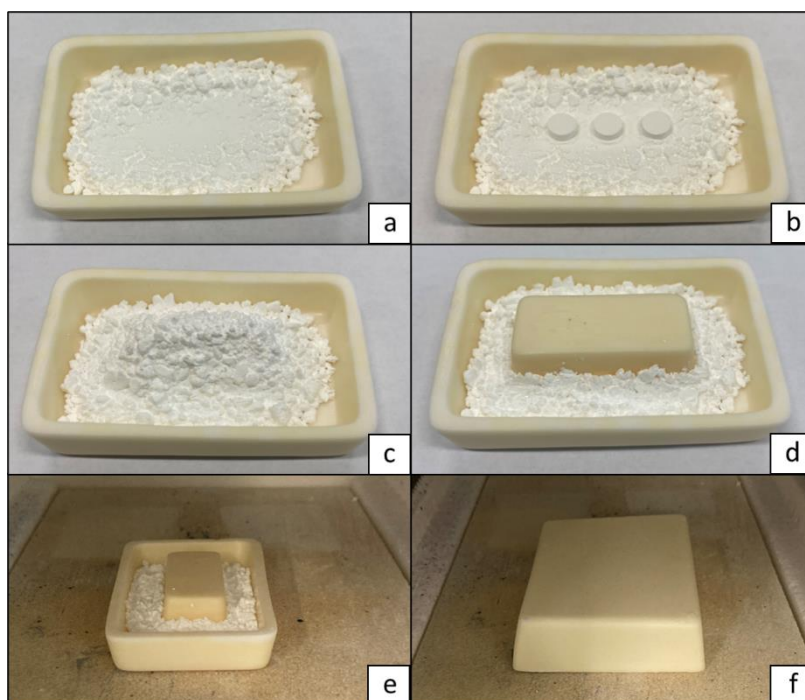


Figura 4.5 - Preparação de pastilhas de LLZO para sinterização: a) adição de camada de pó de LLZO em uma barquinha de alumina, b) posicionamento das pastilhas, c) cobrimento das pastilhas com pó de LLZO, d-e) posicionamento de uma barquinha de alumina cobrindo as pastilhas, f) posicionamento de uma terceira barquinha de alumina cobrindo todo o sistema.

#### 4.1.3.2 Sinterização em prensa quente

Para a realização da sinterização em prensa quente foi utilizado um equipamento de capacidade de carga máxima de até 6000kg, 1200W de potência e temperatura máxima de 1000°C. A prensa quente, de modelo YLJ-HP6, foi fabricada pela MTI Corporation.

Nesta técnica, diferente da sinterização em forno convencional, além da temperatura e tempo de queima, a pressão aplicada na pastilha durante a queima é um outro parâmetro a ser controlado.

Deste modo, a temperatura, o tempo de tratamento térmico e a pressão foram estabelecidos buscando encontrar a pastilha de maior densidade. As combinações dos parâmetros a serem testados estão descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Variação de parâmetros na sinterização em prensa quente

Temperatura (°C)	Tempo de Queima (°C)	Pressão (Mpa)
900	3	50
1000	3	50

## 4.2 Caracterização

As caracterizações foram realizadas para a validação de todas as etapas da síntese de estado sólido definida para esta pesquisa como mostrado na Figura 4.1. As técnicas utilizadas foram a difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial por varredura (DSC), cálculo da densidade geométrica e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a presença de um detector de energia dispersiva para análise de EDS. Na Tabela 4.6 é demonstrado o objetivo da utilização de cada técnica após todas as etapas do processamento do material.

Tabela 4.6 - Caracterizações e seus objetivos após cada etapa do processo

Etapa	Técnica	Objetivo
Seleção da matéria prima	DRX	Conhecer as fases dos reagentes
	MEV	Mostrar a morfologia das partículas
Moagem Preliminar	TG/DSC	Entender como irá ocorrer a formação das fases
	DRX	Conhecer as fases obtidas
Calcinação	DRX	Conhecer as fases obtidas
Moagem Secundária	MEV/EDS	Estudar a morfologia (poros e tamanho de grão) e a presença de contaminantes no processo
Prensagem	Densidade Relativa	Avaliar se a compactação está próxima da ideal para sinterização
Sinterização	MEV/EDS	Estudar a morfologia (poros e tamanho de grão) e a presença de contaminantes no processo
Sinterização	Densidade Relativa	Avaliar o grau de densidade alcançado com a sinterização comparando a densidade calculada com a teórica do material

Os equipamentos utilizados para a realização de cada técnica de caracterização foram disponibilizados pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). Para a realização da técnica de difração de raios X (DRX) o equipamento utilizado foi o D8 Advance ECO, fabricado pela Bruker. Para a realização da técnica de termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial por varredura (DSC) o equipamento foi o STA 449 F3 Jupiter, fabricado pela Netzsch. A densidade foi calculada através de dois métodos, a partir da coleta das dimensões com um micrômetro digital, fabricado pela Mitutoyo, e com a utilização de uma balança a partir do princípio de Arquimedes. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a presença de um detector de energia dispersiva (EDS), foi realizada em equipamento produzido pela Thermo Fischer Scientific, de modelo QUANTA 650 FEG equipado com um detector Oxford instruments X-Max de 80 mm<sup>2</sup>.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nesta pesquisa. Para cada etapa do processamento as caracterizações realizadas são apresentadas.

### 5.1 Matéria-prima

As análises de difração de raios X foram realizadas nas amostras dos reagentes que foram utilizados na síntese de estado sólido do LLZO.

As difrações das amostras de carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) e dióxido de zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) foram indexadas e seus resultados corresponderam aos compostos desejados. A difração de raios X obtida para a amostra de óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) indicou a presença de fases secundárias e implicou na necessidade de ser tratado termicamente para alcançar a fase desejada e pudesse ser utilizado na síntese da pesquisa. Desta forma, o reagente de óxido de lantânio foi tratado à  $900^\circ\text{C}$  durante 12 horas. A Figura 5.1 mostra a difração de raios X para o reagente de óxido de lantânio e destaca os principais picos de fases secundárias obtidas. A difração de raios X para o carbonato de lítio e o dióxido de zircônio são apresentados nas Figuras 5.2 e 5.3 respectivamente e indicam a correspondência com a fase de interesse. As difrações foram indexadas pelas fichas cristalográficas no. 2002286 para óxido de lantânio, no. 9007485 para dióxido de zircônia e no. 9008283 para carbonato de lítio, ambos pertencentes ao banco de fichas *Crystallography Open Database (COD)*.

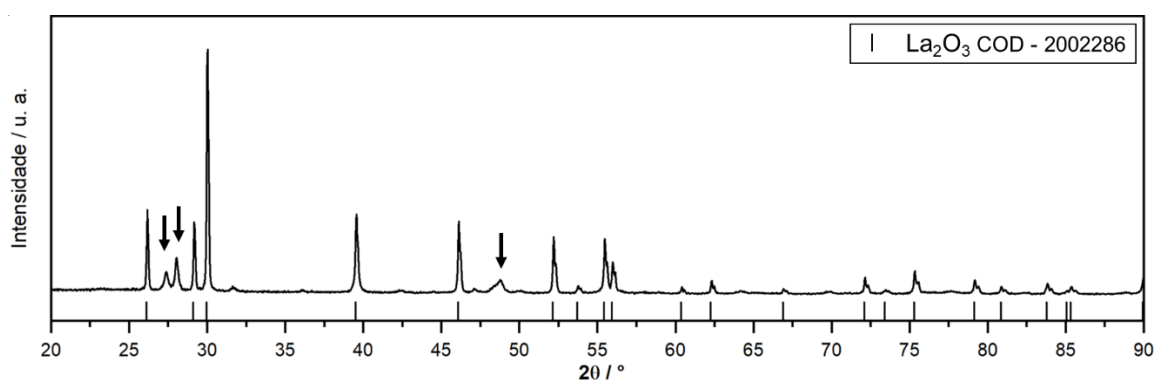


Figura 5.1 – DRX para o reagente correspondente ao óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )

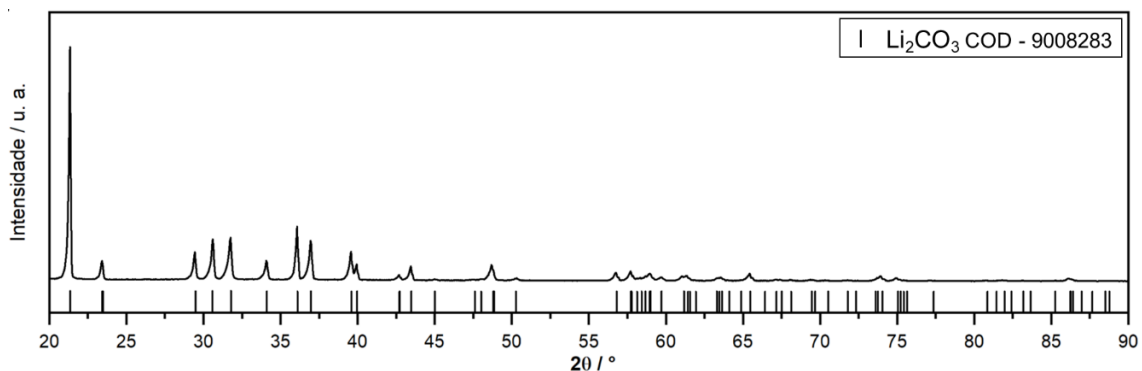


Figura 5.2 - DRX para o reagente correspondente ao carbonato de lítio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

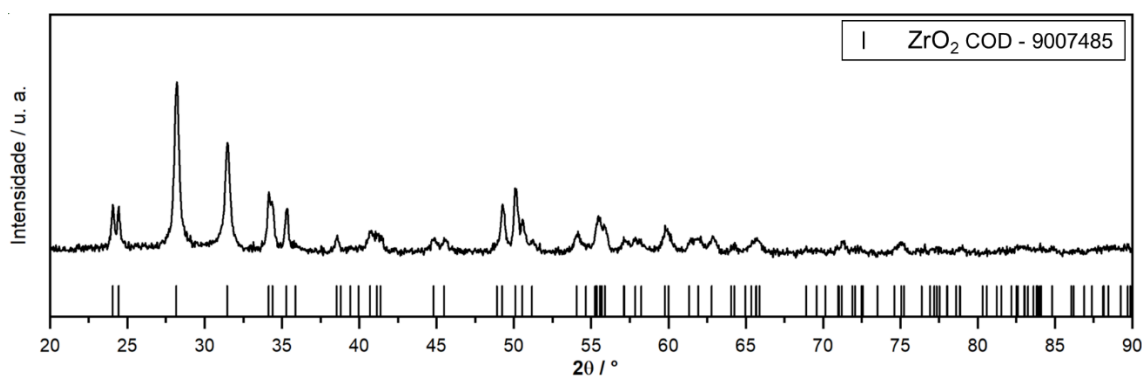


Figura 5.3 - DRX para o reagente correspondente ao dióxido de zircônia (ZrO<sub>2</sub>)

A microscopia eletrônica de varredura utilizando imagens de elétrons secundários é apresentada nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 e revelou a morfologia das partículas dos reagentes (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>). As partículas de carbonato de lítio são as menores, as de óxido de lantânio as intermediárias e as partículas de dióxido de zircônia são as que apresentam maior tamanho. Também foi verificado nas imagens que o pó de óxido lantânio e zircônia são compostos por fortes aglomerados de partículas menores enquanto o carbonato de lítio possui uma dispersão maior de suas partículas.

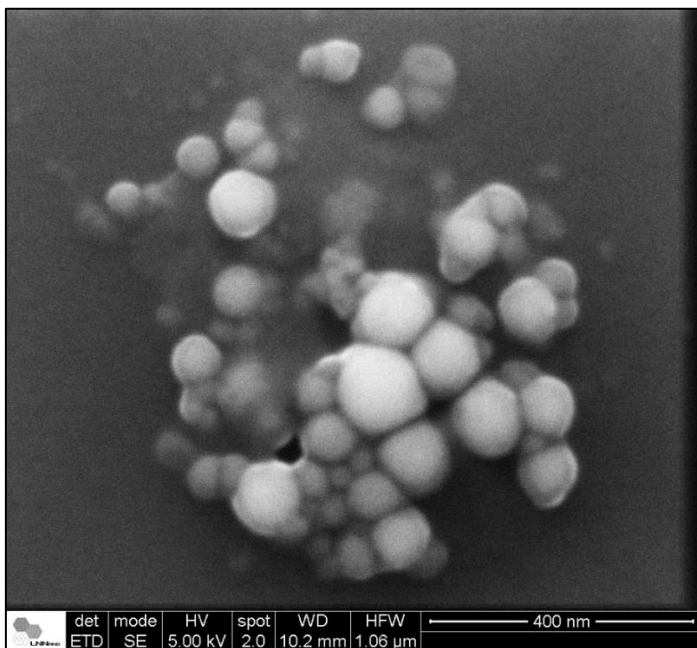


Figura 5.4 – Imagem de elétrons secundários de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), do carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )

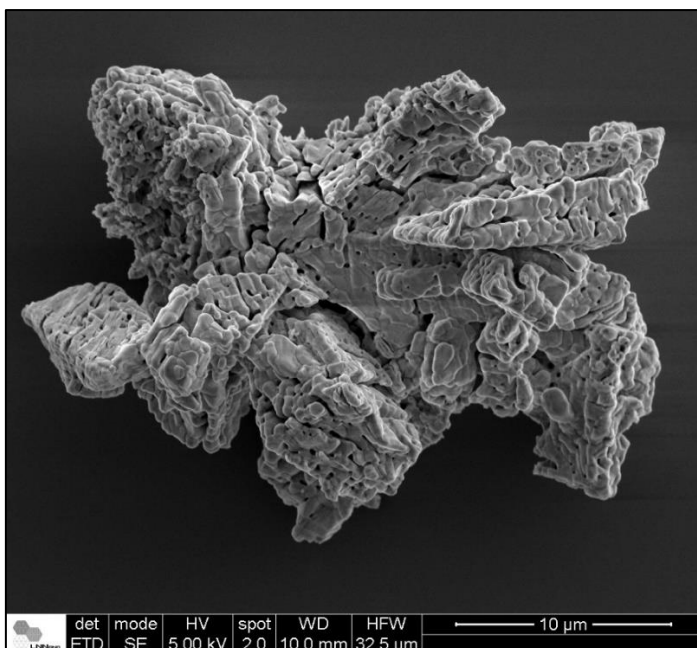


Figura 5.5 – Imagem de elétrons secundários de MEV, do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )



Figura 5.6 - Imagem de elétrons secundários de MEV do dióxido de zircônia (ZrO<sub>2</sub>)

## 5.2 Moagem Preliminar

A difração de raios X foi realizada no pó obtido após a moagem preliminar. Na Figura 5.7 é possível observar que além da presença dos picos dos reagentes da síntese, também existem indícios da presença da fase de interesse, identificada a partir dos principais picos, destacados na imagem, da fase de LLZO cúbica dopada com Tântalo, indexada pela ficha no. 1552153 do banco de fichas *Crystallography Open Database (COD)*. Este resultado por indicar que já ocorreria a reação durante a moagem, porém estudos futuros serão realizados para verificar esta hipótese.

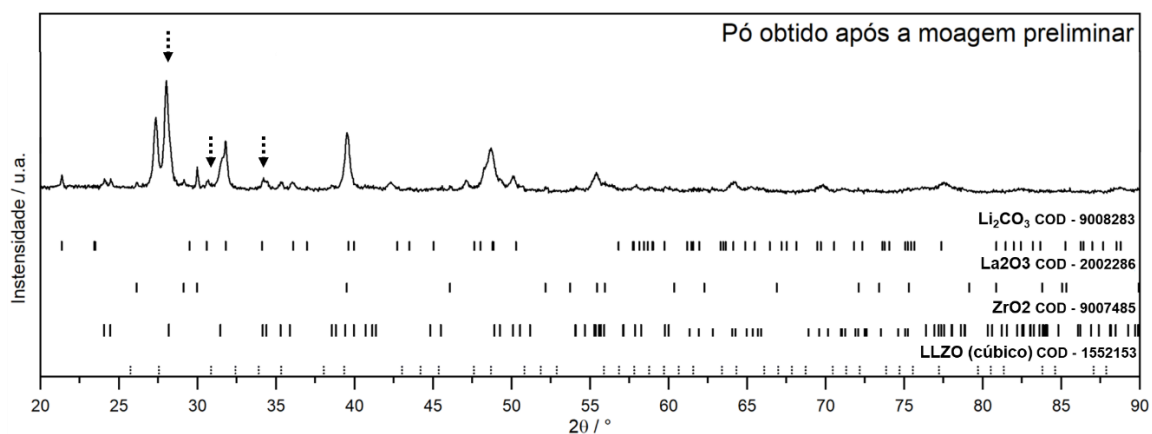


Figura 5.7 - Difração de raios X do pó obtido após moagem preliminar

A técnica de análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial por varredura (DSC) foi realizada buscando entender quais seriam as transformações térmicas do pó obtido com a moagem preliminar na etapa de calcinação. A Figura 5.8 apresenta a curva TG na linha mais escura (eixo da esquerda) e DSC na linha mais clara (eixo da direita).

A curva termogravimétrica indica três variações de perda de massas diferentes em três patamares de temperatura: de 240 a 320°C, 320 a 460°C e 520 a 850°C. É possível também notar que não existe mais variação de massa após a temperatura de 850°C e que desde o início da análise, dada em temperatura ambiente, até a o final em 1000°C a amostra perdeu 20,8% de sua massa inicial.

O DSC mostra a presença de eventos endotérmicos em 250, 400, 700, 730 e 760°C.

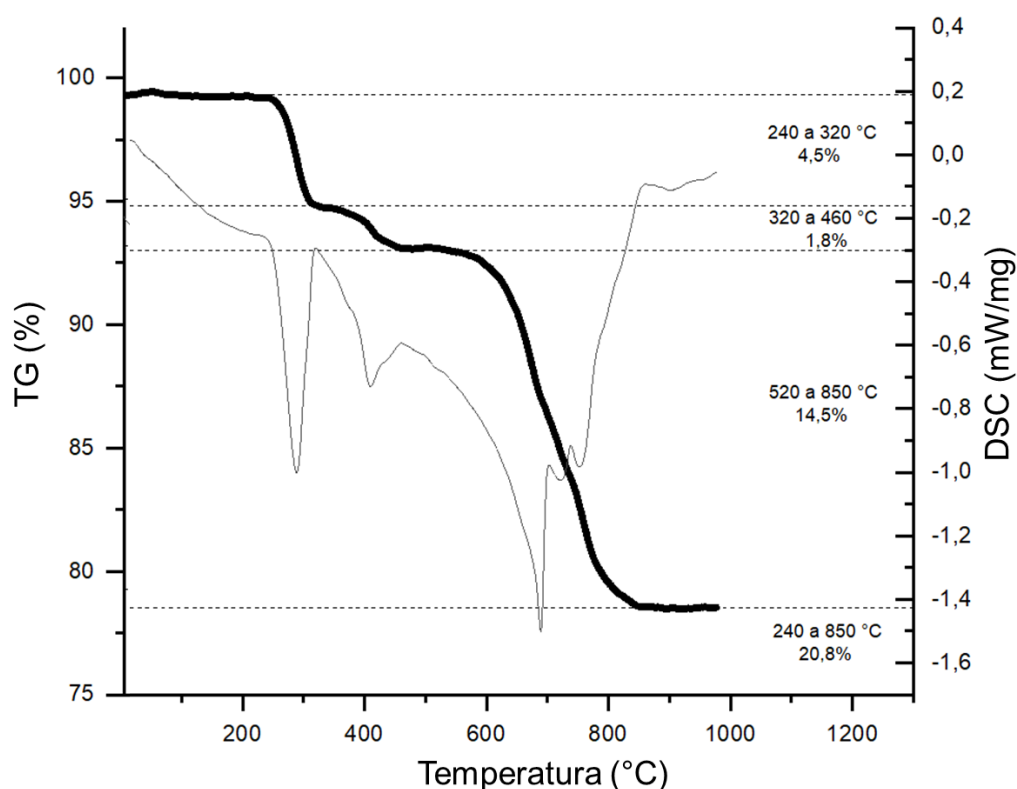
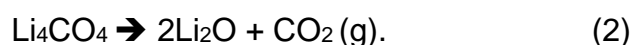


Figura 5.8 - TG/DSC do pó obtido após a moagem preliminar

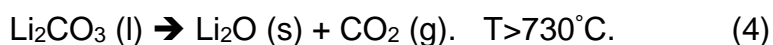
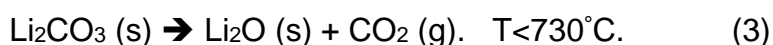
As perdas de massas ocorridas na termogravimetria até a temperatura de 600°C são referentes a incorporação do solvente (álcool isopropílico) no material durante a moagem primária e correspondem a 6,3% da massa total.

O intervalo que apresenta a maior perda de massa (de 520 a 850°C) correspondente a 14,5% da massa total é referente à decomposição do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Esta decomposição aparentemente ocorre em duas etapas, como mostra a curva de TG e os picos endotérmicos a 700, 730 e 760°C. Este resultado pode estar em concordância com a literatura, que sugere as seguintes reações de decomposição[31].



As reações 1 e 2 foram observadas para o carbonato no estado líquido e em atmosfera de ar.

Porém, a temperatura de decomposição está menor que a reportada. Segundo a literatura, a perda de massa ocorre geralmente na faixa de 670-800°C. No presente estudo, foi observado que a decomposição ocorre de 520-800°C. Este resultado pode indicar que a presença dos óxidos de zircônio, lantânio e tântalo pode auxiliar o processo de decomposição. O pico endotérmico observado a 730°C pode estar relacionado à fusão do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Isso indica que parte do carbonato é decomposto antes da fusão, ou seja, no estado sólido, e que parte é decomposto com o carbonato no estado líquido. Este fato também pode levar à decomposição do carbonato em duas etapas. Assim a decomposição reportada poderia ser descrita por:



### 5.3 Calcinação

Para a primeira etapa de calcinação, o pó obtido através da moagem preliminar foi tratado termicamente nos cadinhos de zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), magnésio ( $\text{MgO}$ ) e aluminato de magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) por 1, 3 e 6 horas.

As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, apresentam o resultado de difração de raios X para os tratamentos térmicos variando o tempo de calcinação em cada tipo de cadinho. Na legenda das Figuras, os símbolos representam as posições dos principais picos de fases secundárias na difração das amostras calcinadas. As indexações para as fases de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_7\text{Zr}_2$  e LLZO (tetragonal e cúbico) dopados com tântalo, foram feitas através das fichas cristalográficas no. 2002286, no. 1528994, no. 1545085 e no. 1545083 respectivamente, ambos pertencentes ao banco de fichas *Crystallography Open Database (COD)*.

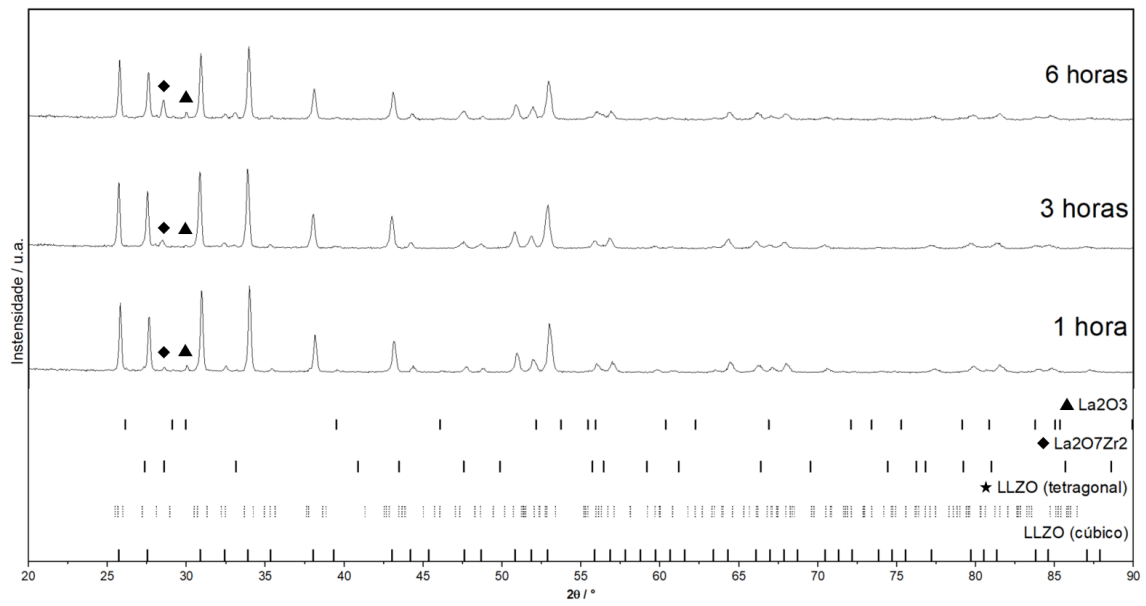


Figura 5.9 - Difração de raios X para o pó calcinado a 900°C por 1,3 e 6 horas em cadinho de zircônia

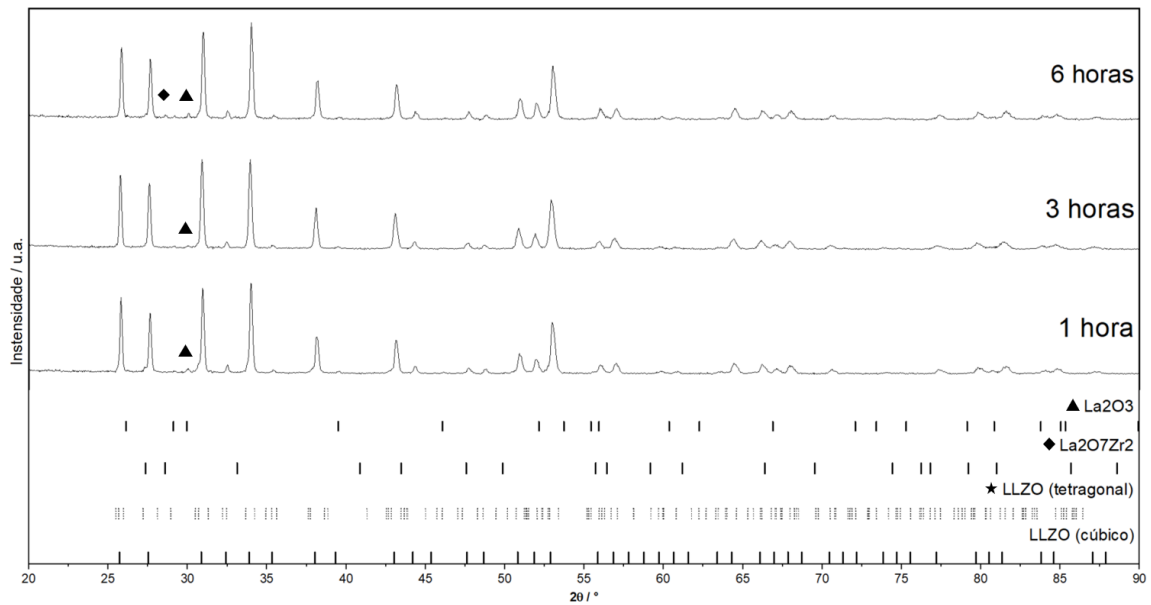


Figura 5.10 - Difração de raios X para o pó calcinado a 900°C por 1,3 e 6 horas em cadinho de magnésio

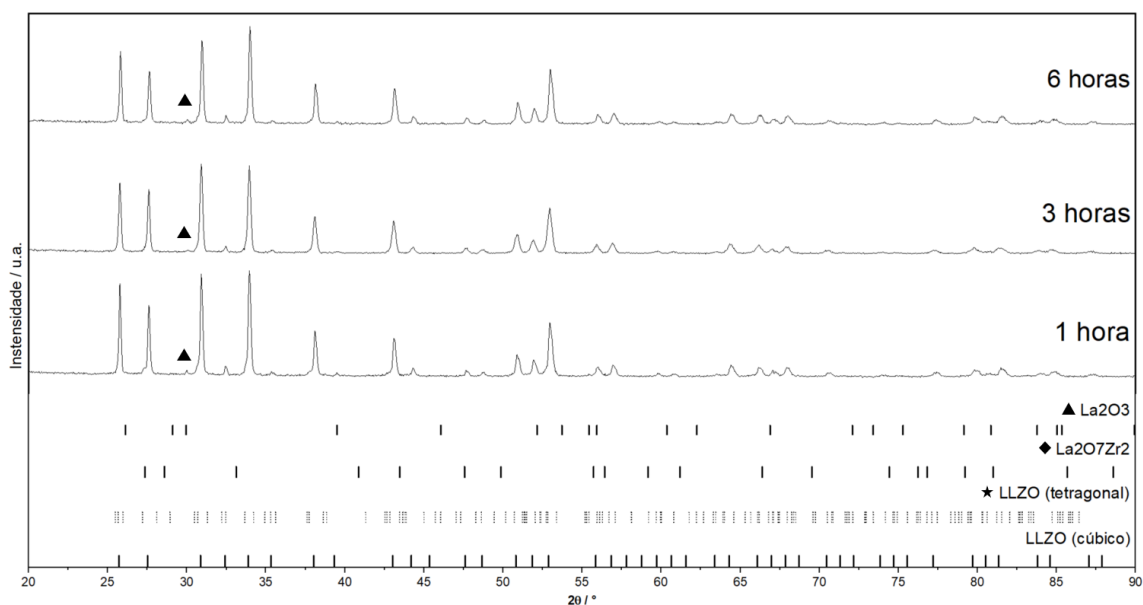


Figura 5.11 - Difração de raios X para o pó calcinado a 900°C por 1,3 e 6 horas em cadinho de aluminato de magnésio

O tratamento térmico realizado no cadinho de aluminato de magnésio por 3 horas foi a combinação que apresentou melhor resultado, obtendo poucos resquícios de fases secundárias.

Desta forma, esta combinação seguiu para a próxima etapa onde as temperaturas de tratamento foram variadas. A Figura 5.12, apresenta o difratograma da segunda etapa de calcinação para esta condição estabelecida na primeira etapa variando a temperatura de tratamento em 700, 800, 900 e 1000°C.

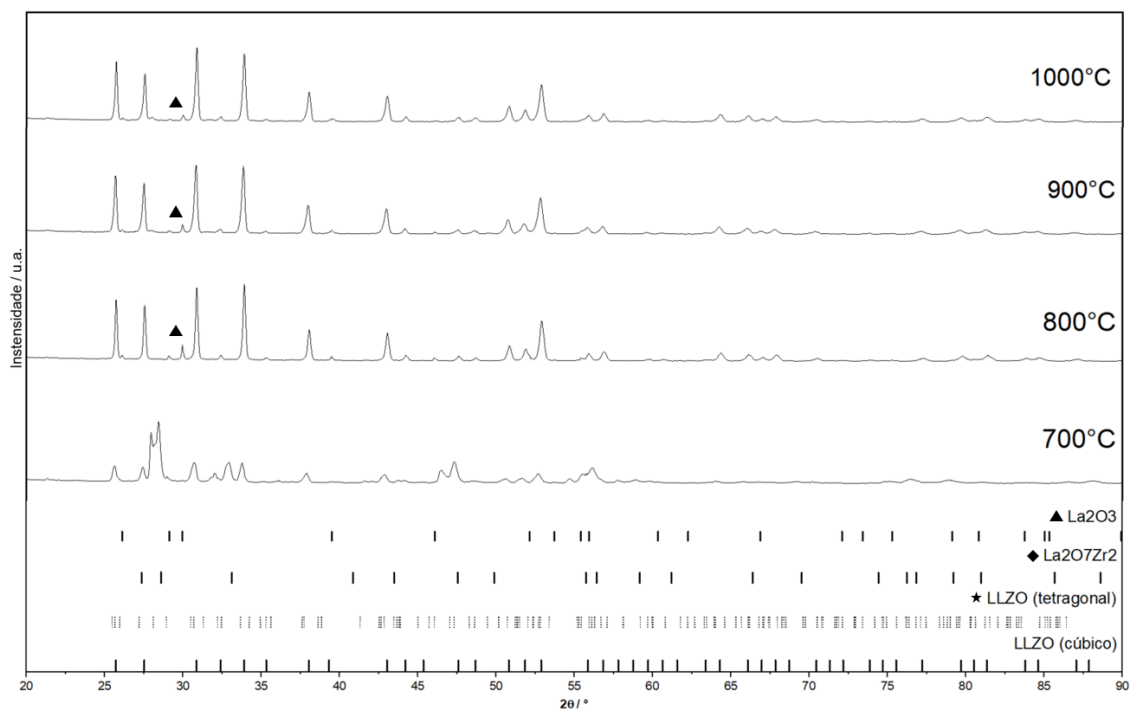


Figura 5.12 - Difração de raios X para o pó calcinado em cadinho de aluminato de magnésio por 3 horas para 700, 800, 900 e 1000°C.

A formação da fase de interesse (LLZO cúbica) é dada a partir 900°C e não apresenta melhora significativa quando está temperatura é elevada a 1000°C.

Desta forma, mesmo contendo ainda a presença de fase secundária na calcinação realizada a 900°C em cadinho de aluminato de magnésio, o resultado foi superior comparado as calcinações realizadas nesta mesma temperatura em cadinhos de magnésio e zircônia. Esta comparação direta pode ser vista na Figura 5.13.

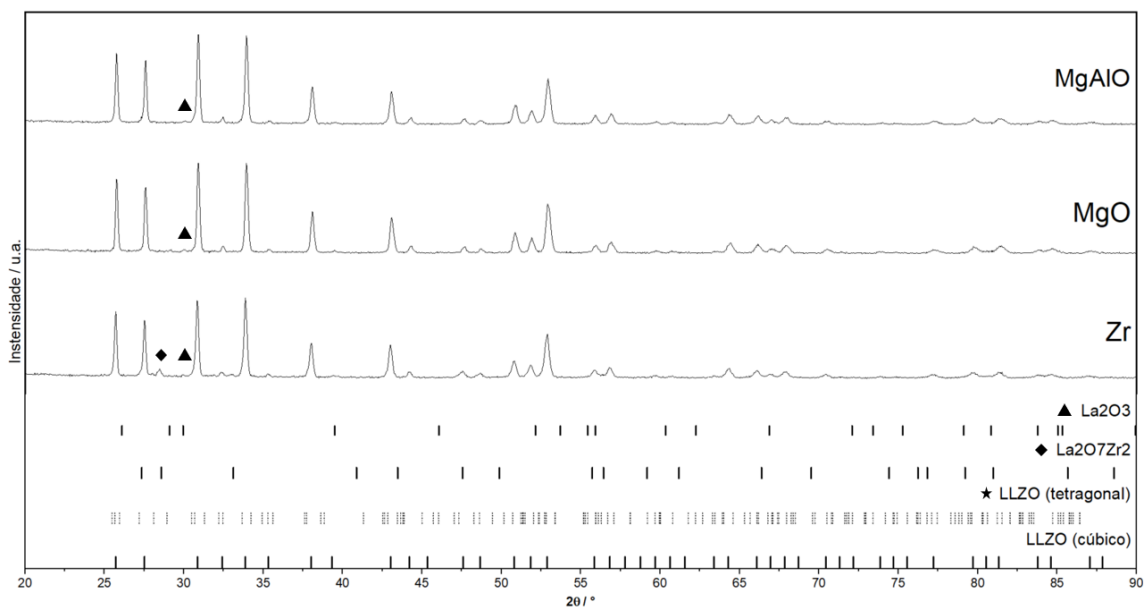


Figura 5.13 - Análise de DRX para amostras de LLZO calcinadas a 900°C durante 3 horas nos cadinhos de ZrO<sub>2</sub>, MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Através do refinamento de Rietveld, calculado pelo software de análise de dados cristalográficos G-SAS II, foram encontradas as concentrações da fase primária e das fases secundárias dos pós calcinados a temperatura de 900°C nos três diferentes cadinhos. A Figura 5.14 demonstra o resultado do refinamento para cada calcinação, assim como os fatores de Chi<sup>2</sup>, indicando a confiabilidade do refinamento realizado.

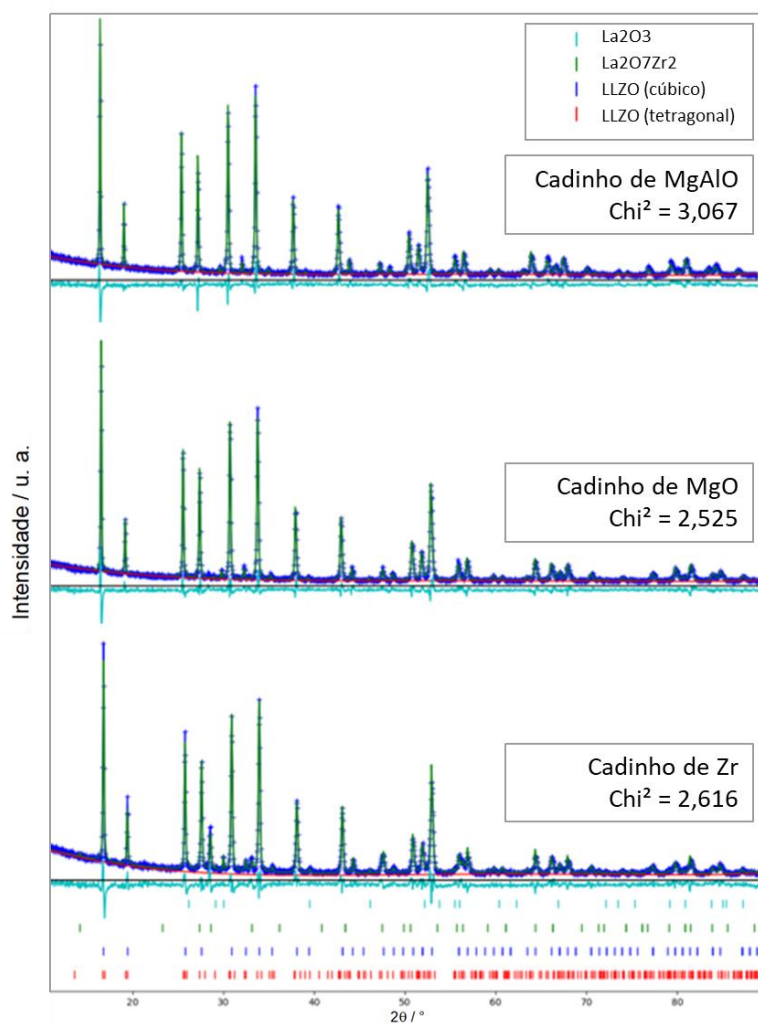


Figura 5.14 - Refinamento de Rietveld para calcinações a 900°C durante 3 horas nos diferentes cadinhos

Os valores para a concentração das fases das calcinações nos diferentes cadinhos são apresentados Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Concentração de fases após calcinação

Cadinho	Concentração fase primária	Concentração fase secundária
Zircônia	72%	28%
Magnésio	95%	5%
Aluminato de Magnésio	98%	2%

A concentração maior de fases secundárias no cadinho de zircônia pode ser explicada devido interação do lítio com o material do cadinho. A Figura 5.15 mostra o aspecto da base do cadinho após a calcinação destacando a mudança na coloração após a interação com o material durante o tratamento térmico realizado. Também é destacado na Figura 5.15 a imagem de MEV realizada na sessão transversal da base do cadinho onde é observado a reação do material próxima a superfície que esteve em contato com a amostra durante a calcinação.

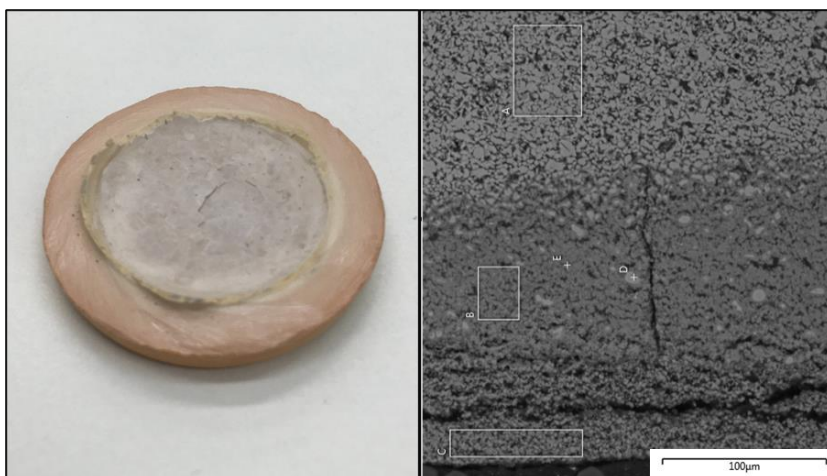


Figura 5.15 - Interação durante calcinação do LLZO no cadinho de  $ZrO_2$

#### 5.4 Moagem Secundária

Com a realização da moagem após a calcinação, o pó foi submetido a uma análise química através da microscopia eletrônica de varredura com ajuda do detector de energia dispersiva (EDS). A análise teve como objetivo entender a distribuição dos elementos no pó e a presença de possíveis contaminantes. O resultado da microscopia pode ser observado na Figura 5.16.

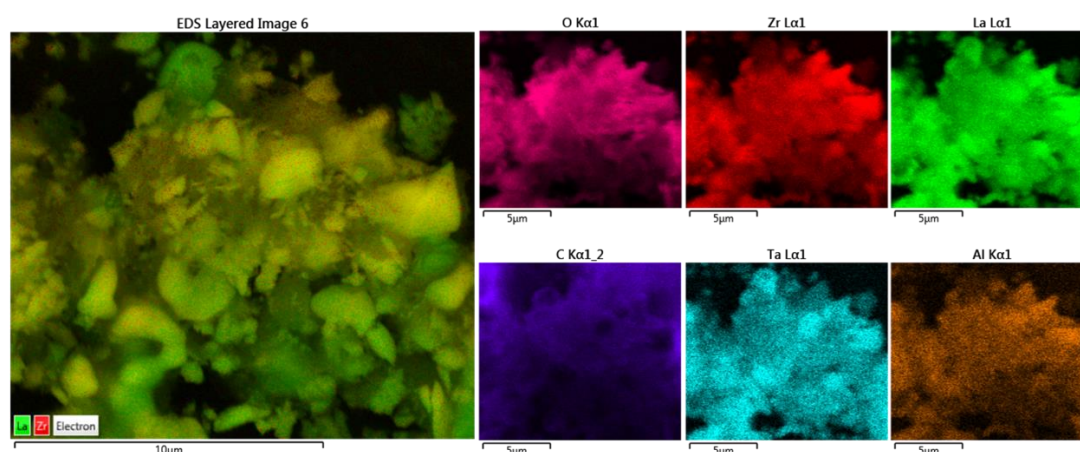


Figura 5.16 - EDS do pó após a moagem secundária

É observado que apesar da distribuição bastante homogênea dos elementos no material, existe além dos elementos de interesse da pesquisa, uma outra elemento contaminante. O Alumínio é destacado na cor laranja e indica a possível contaminação nesta etapa do processamento. Esta contaminação pode estar atribuída a impurezas deixadas no moinho por outras moagens realizadas. O lítio não foi destacado na análise devido ao seu peso atômico que impossibilita a detecção pelo detector de energia dispersiva (EDS).

## 5.5 Prensagem

As pastilhas obtidas a partir da prensagem para as diferentes pressões propostas na metodologia desta pesquisa foram analisadas através do cálculo da densidade. A densidade geométrica foi calculada a partir das dimensões e a massa de cada amostra. O resultado da densidade para cada pressão aplicada pode ser visualizado na Figura 5.17. Conforme indicado pela diferença na inclinação das linhas tracejadas, entre 150 e 200MPa houve o rompimento dos aglomerados do pó permitindo a maior compactação. A partir desse intervalo até a pressão de 350MPa a maiores densidades são alcançadas sem que existam presença de quebras ou trincas na pastilha. Tendo em vista o esforço aplicado na matriz de compactação e facilidade de extração das pastilhas a pressão definida como ideal para a conformação do material foi de 250MPa.

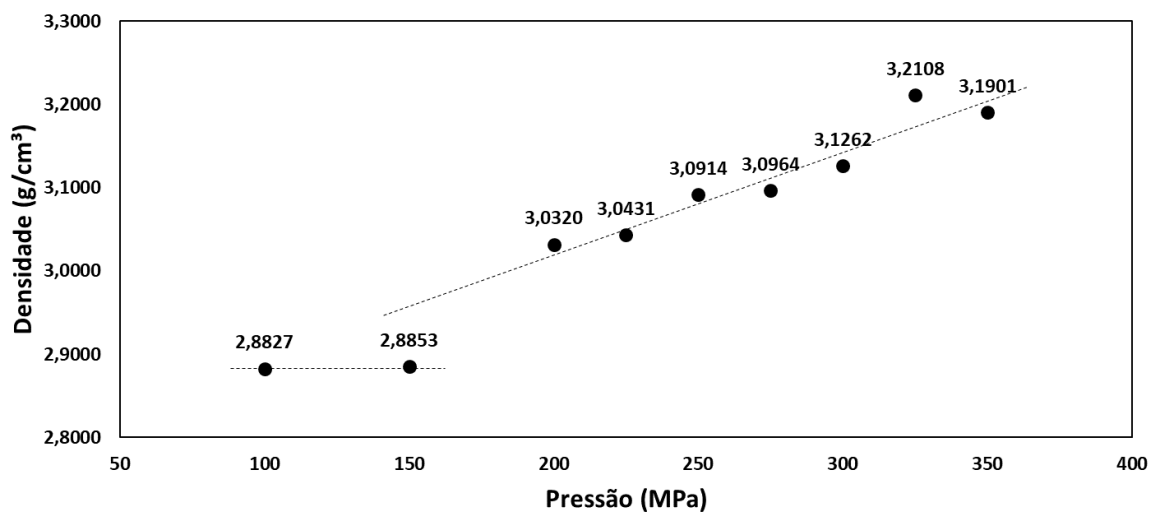


Figura 5.17 - densidade alcançada com prensagem uniaxial para diferentes pressões

## 5.6 Sinterização em forno convencional

Para as pastilhas sinterizadas em forno convencional a 900, 1000 e 1100°C por 3 horas a difração de raios X é apresentada na Figura 5.18. Os símbolos indicados na legenda correspondem aos principais picos de fase secundária encontrados. É possível notar o aumento da presença de fases secundárias conforme o aumento de temperatura.

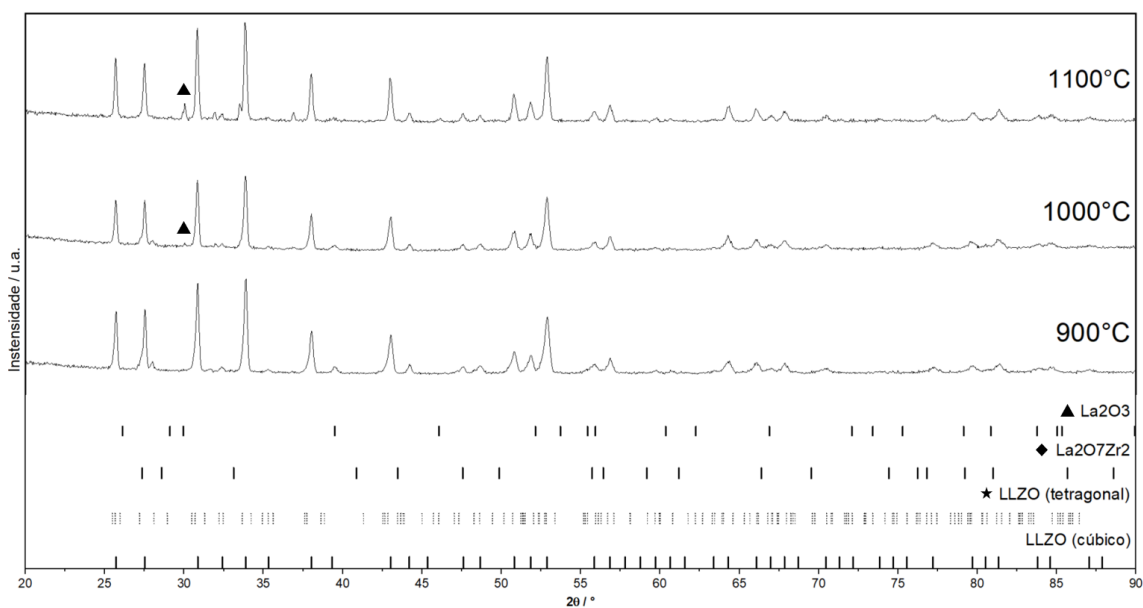


Figura 5.18 - DRX das pastilhas após etapa de sinterização em forno convencional

Esse aumento de fases secundárias para sinterizações em temperaturas mais elevadas pode ser explicado através da eliminação do lítio na composição do material mesmo com a metodologia adotada para minimizar a perda de massa da pastilha conforme indicado na metodologia. Outro fator que reforça essa análise é a diferença de massa das pastilhas antes e após a sinterização em 1100°C indicando que houve a expulsão desse elemento. A Tabela 5.2 mostra essa diferença de massa após o tratamento térmico de sinterização.

Tabela 5.2 - Variação de massa após a sinterização a 1100°C

Etapa	Massa (g)	Porcentagem
Conformação	0,1701	100%
Sinterização	0,1531	90%
Diferença	0,02	10%

Foi realizado também a caracterização através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a presença de um detector de energia dispersiva (EDS), onde a análise da morfologia e a distribuição dos elementos nas pastilhas obtidas foi realizada. A morfologia foi estudada através de imagens realizadas pelo

detector de elétrons retroespalhados mostrando a distribuição das partículas no pó em 3 magnificações

Para as pastilhas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C por 3 horas, as Figuras 5.19, 5.20, 5.21, 5.22, 5.23 e 5.24 apresentam respectivamente as imagens das análises morfológicas e químicas obtidas através da microscopia realizada nas amostras fraturadas.

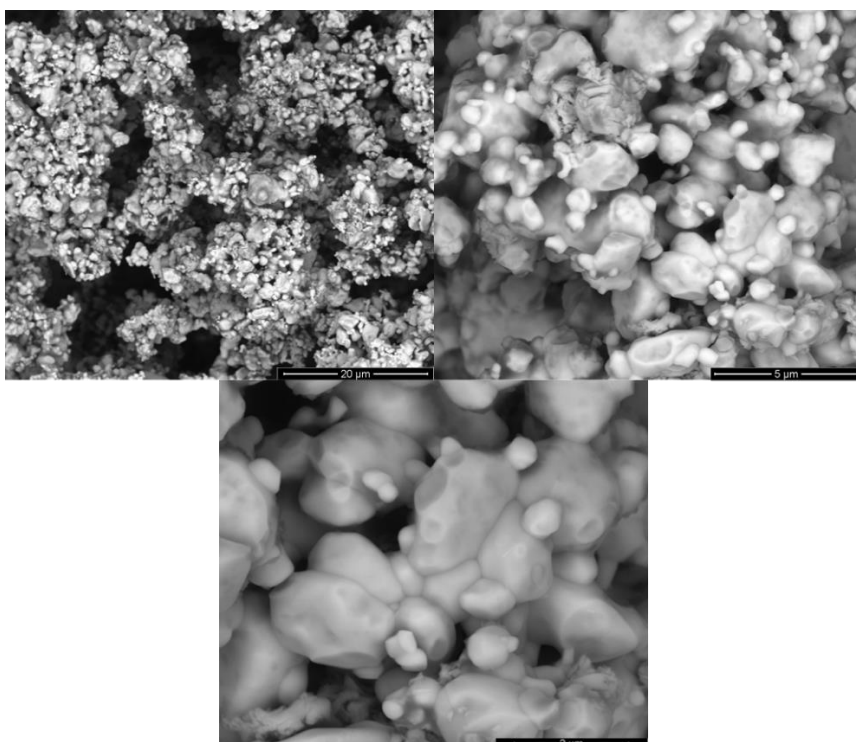


Figura 5.19 – MEV realizado na pastilha sinterizada a 900°C por 3 horas

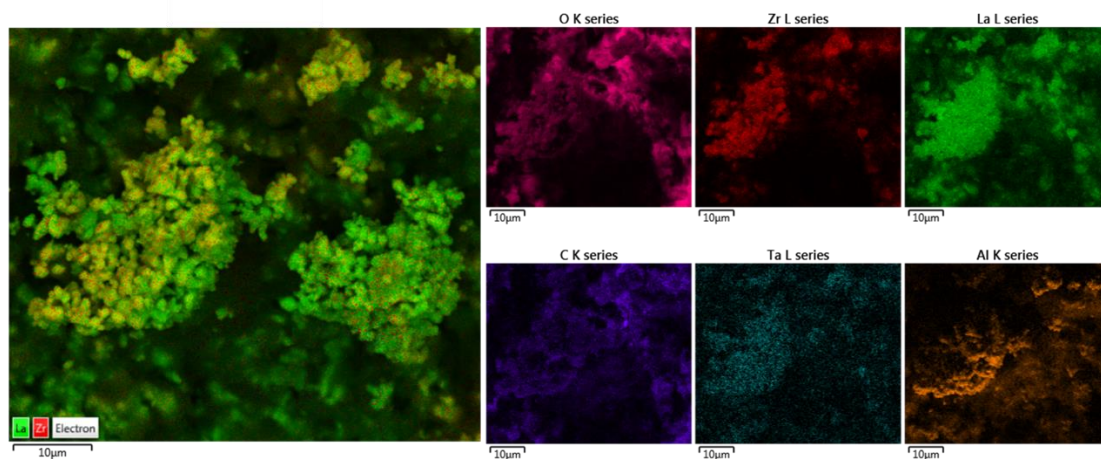


Figura 5.20 - EDS realizado na pastilha sinterizada a 900° por 3 horas

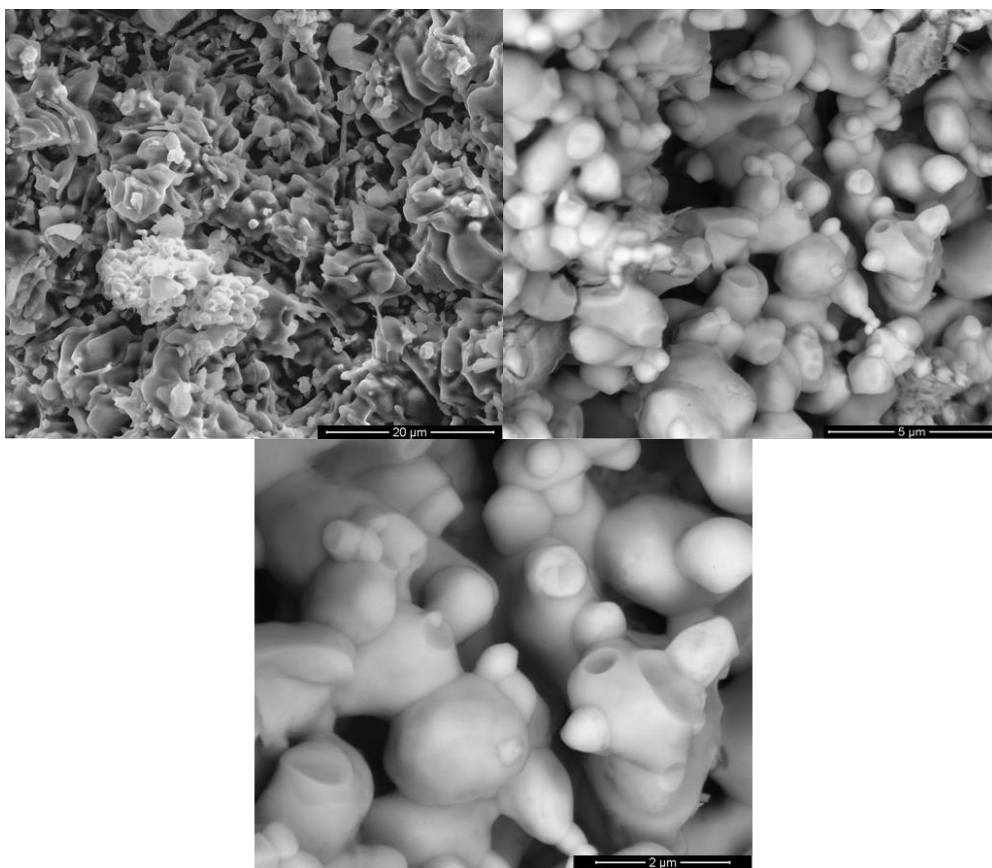


Figura 5.21 – MEV realizado na pastilha sinterizada a 1000°C por 3 horas

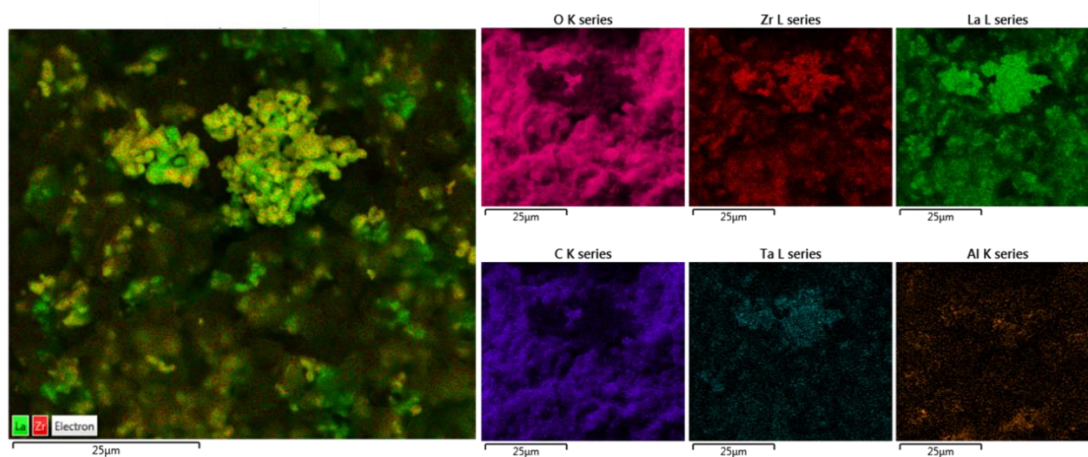


Figura 5.22 - EDS realizado na pastilha sinterizada a 1000° por 3 horas

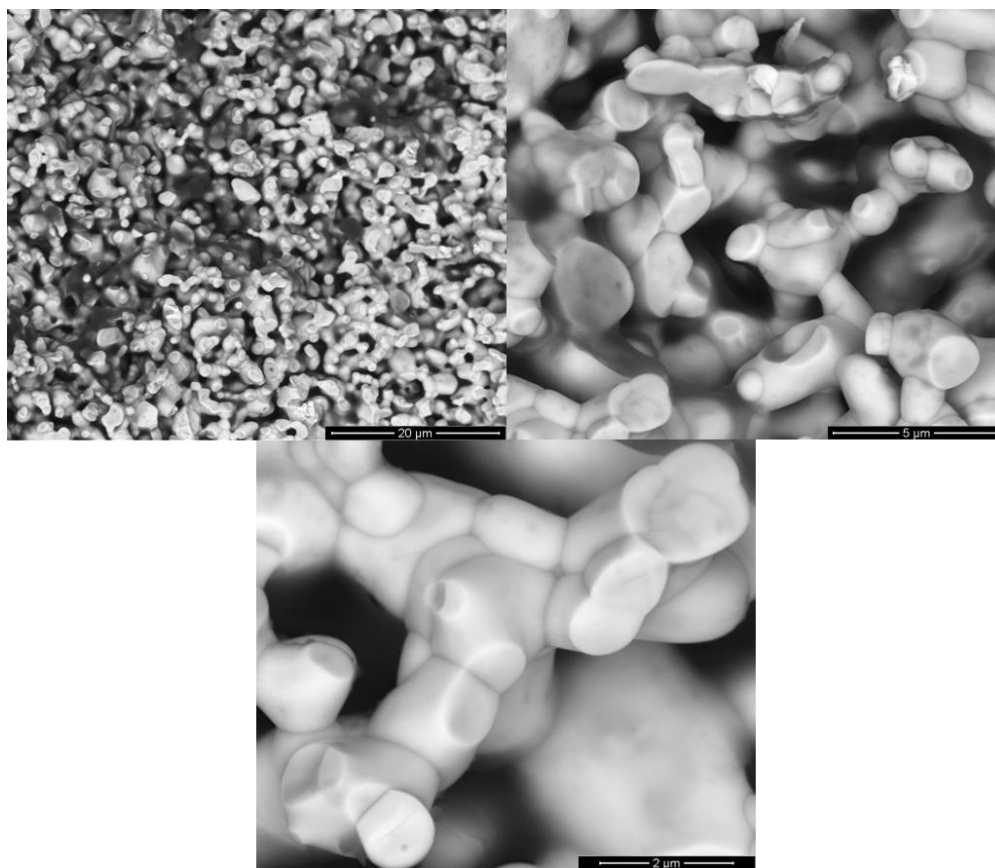


Figura 5.23 – MEV realizado na pastilha sinterizada a 1100°C por 3 horas

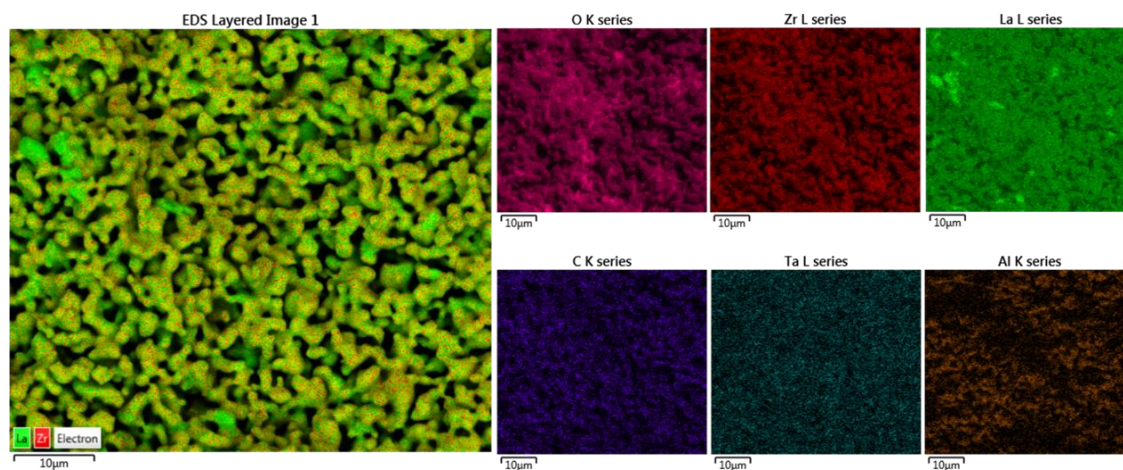


Figura 5.24 - EDS realizado na pastilha sinterizada a 1100° por 3 horas

Nas análises químicas apresentadas nas Figuras 5.18, 5.20 e 5.22 existem a indicativos da presença de regiões com maiores concentrações de

determinados elementos como o Lantânio (La) por exemplo. Além disso, outros elementos também foram encontrados na pastilha, como o alumínio (Al).

A densidade das pastilhas obtidas foi analisada através do cálculo realizado com a ajuda da balança utilizando princípio de Arquimedes. Os valores de densidade obtidos para as pastilhas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C por 3 horas são indicados na Figura 5.25.

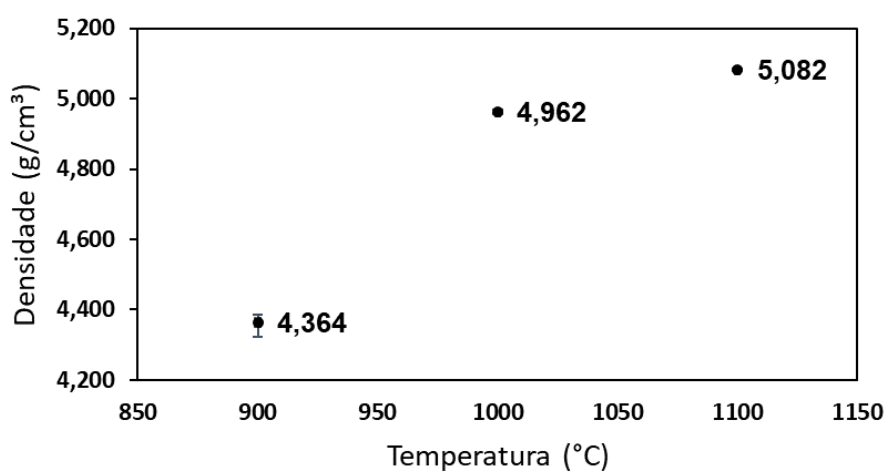


Figura 5.25 - Densidade das pastilhas sinterizadas em forno convencional a 900, 1000 e 1100°C por 3 horas.

Para sinterizações realizadas a 1100°C, é possível encontrar resultados de densidade relativa na literatura que variam de 90 a 95%, utilizando densidade teórica do LLZO como 5,108g/cm³, conforme mostrado na revisão bibliográfica desta pesquisa. A densidade relativa alcançada para sinterizações a 1100°C neste trabalho foi de 99%. Contudo, deve ser levado em conta que a pastilha sinteriza nessa temperatura apresentou fases secundárias, além de contaminantes na sua composição que acabam interferindo no cálculo da densidade relativa.

## 5.7 Sinterização em prensa quente

Para a sinterização em prensa a quente os parâmetros estabelecidos pela metodologia foram adotados com a utilização de um molde de alumina, porém, em diversos testes realizados apesar da amostra indicar um aumento de

densidade com o aumento da temperatura não foi possível obter uma pastilha sem que ela quebrasse. A Figura 5.26 apresenta os valores de densidade para as pastilhas obtidas e a Figura 5.27 ilustra as quebras ocorridas após o processo de tratamento térmico.

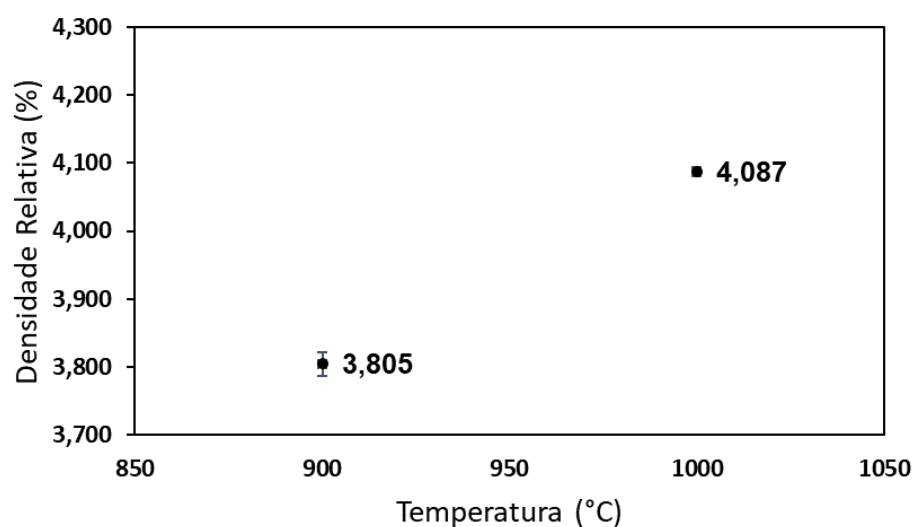


Figura 5.26 - Densidade das pastilhas sinterizadas em prensa quente a 900 e 1000°C por 3 horas.



Figura 5.27 - Falhas ocorridas no processo de sinterização em prensa quente



## 6 DISCUSSÃO GERAL

Na etapa de calcinação, um ponto interessante observado foi a influência dos cadinhos na formação da fase de interesse do material. Mesmo utilizando parâmetros iguais de temperatura e tempo de queima, somente alterando o material do cadinho em que o pó está alocado, a formação de fases secundárias após o tratamento térmico acontece. Isso pode ser explicado devido a interação do material do cadinho com a amostra calcinada. O cadinho de aluminato de magnésio apresentou o melhor resultado para todos os testes de calcinação do material.

A microscopia realizada no pó obtido com após a moagem secundária mostrou uma boa dispersão dos elementos pela amostra. Porém, um ponto também observado foi a presença de contaminantes. Após a realização da moagem foi observado através das imagens de microscopia a presença de regiões ricas em alumínio distribuídas homogeneamente por toda amostra. Este contaminante certamente foi inserido através de moagens realizadas anteriormente pelo equipamento e mesmo com o processo de limpeza realizado, foi capaz de contaminar a moagem de LLZO.

Na sinterização em forno convencional o aumento da temperatura resultou no aumento da densidade. Entretanto, foi observado o aumento de fases secundárias que foi explicado devido a evaporação do lítio em altas temperaturas. Sendo assim, de acordo com os testes realizados e as análises feitas, a temperatura ideal para sinterização desta pesquisa foi definida como 900°C.

A sinterização em prensa quente utilizando parâmetros iguais ao utilizados na sinterização em forno convencional, como tempo e temperatura de queima, apresentou uma densidade inferior, além da presença de quebras e trincas na pastilha obtida. Uma série de fatores podem ter ocasionado esse resultado, como a lubrificação do molde no contato entre o pó e a matriz, a relação entre a aplicação da pressão e o processo de tratamento térmico e a até mesmo, a ausência do domínio da utilização dos controladores do equipamento, além da possibilidade de divergência na aferição dos parâmetros. Para um melhor resultado, cada possibilidade citada deve ser cuidadosamente analisada.



## 7 CONCLUSÃO

É indiscutível que a preocupação com o meio ambiente e a busca por utilização de fontes de energias renováveis é uma realidade. Desta forma, parte da comunidade científica tem como foco o desenvolvimento de dispositivos que apresentem avanços tecnológicos com o objetivo de minimizar os impactos causados ao planeta.

Tendo em vista essa procura por dispositivos com maior viés ecológico e o crescente aumento por pesquisas relacionadas a esse seguimento, este trabalho buscou apresentar um estudo sobre o processo de produção de eletrólitos sólidos a base de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .

Cada etapa do processamento através da síntese de estado sólido foi descrita e seus parâmetros de controle foram variados buscando entender a interferência de cada um no processo. Esta interferência pode implicar em um aumento de tempo de produção, limitação de desenvolvimento de pesquisa relacionado aos equipamentos necessários no processo e até mesmo o encarecimento do custo de fabricação. Tais implicações podem reduzir o número de pesquisa na área e conseqüentemente atrasar os avanços tecnológicos no setor.

Deste modo, esta pesquisa apresentou uma forma otimizada de se produzir LLZO, mencionando a importância do controle de alguns parâmetros, além dos desafios que podem ser encontrados durante as etapas. Onde se destacam:

- A interferência do material do cadinho utilizado no processo de estabilização da fase de interesse;
- O controle de contaminantes durante o processo de moagem;
- A relação entre o aumento de temperatura na sinterização buscando uma maior densidade e o aumento da presença de fases secundária em consequência disso.



## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Explorar ainda mais os parâmetros de controle dos processos buscando apresentar um processamento mais otimizado para fabricação de eletrólitos sólidos a base de LLZO para baterias de íons lítio.



## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kun R, Langer F, Delle Piane M, Ohno S, Zeier WG, Gockeln M, Colombi Ciacchi L, Busse M, Fekete I. Structural and Computational Assessment of the Influence of Wet-Chemical Post-Processing of the Al-Substituted Cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2018;10(43):37188–37197. doi:10.1021/acsami.8b09789
- [2] Yu S, Siegel DJ. Grain Boundary Contributions to Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO). *Chemistry of Materials*. 2017;29(22):9639–9647. doi:10.1021/acs.chemmater.7b02805
- [3] Etacheri V, Marom R, Elazari R, Salitra G, Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. *Energy and Environmental Science*. 2011;4(9):3243–3262. doi:10.1039/c1ee01598b
- [4] Ramakumar S, Janani N, Murugan R. Influence of lithium concentration on the structure and  $\text{Li}^+$  transport properties of cubic phase lithium garnets. *Dalton Transactions*. 2015;44(2):539–552. doi:10.1039/c4dt02861a
- [5] Cao S, Song S, Xiang X, Hu Q, Zhang C, Xia Z, Xu Y, Zha W, Li J, Gonzalez PM, et al. Modeling, preparation, and elemental doping of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnet-type solid electrolytes: A review. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2019;56(2):111–129. doi:10.4191/kcers.2019.56.2.01
- [6] Wolfenstine J, Ratchford J, Rangasamy E, Sakamoto J, Allen JL. Synthesis and high Li-ion conductivity of Ga-stabilized cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Materials Chemistry and Physics*. 2012;134(2–3):571–575. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.03.054
- [7] Tietz F, Wegener T, Gerhards MT, Giarola M, Mariotto G. Synthesis and Raman micro-spectroscopy investigation of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Solid State Ionics*. 2013;230(C):77–82. doi:10.1016/j.ssi.2012.10.021
- [8] Tarascon J-M, Armand M. WSPC-MATERIALS FOR SUSTAINABLE ENERGY-Reprint Volume Book-Trim Size:-11in x 8.5in Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. 2001. www.nature.com
- [9] Sun C, Liu J, Gong Y, Wilkinson DP, Zhang J. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy*. 2017;33:363–386. doi:10.1016/j.nanoen.2017.01.028

- [10] Kanno R, Murayama M. Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$  System. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001;148(7):A742. doi:10.1149/1.1379028
- [11] Knauth P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics*. 2009;180(14–16):911–916. doi:10.1016/j.ssi.2009.03.022
- [12] Wolfenstine J, Allen JL, Sumner J, Sakamoto J. Electrical and mechanical properties of hot-pressed versus sintered  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . *Solid State Ionics*. 2009;180(14–16):961–967. doi:10.1016/j.ssi.2009.03.021
- [13] Harada Y, Ishigaki T, Kawai H, Kuwano J. Lithium ion conductivity of polycrystalline perovskite  $\text{LaLiTiO}$  with ordered and disordered arrangements of the A-site ions. 1998.
- [14] Thangadurai V, Kaack H, Weppner WJF. Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M Nb, Ta). 2007.
- [15] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Angewandte Chemie - International Edition*. 2007;46(41):7778–7781. doi:10.1002/anie.200701144
- [16] Bernstein N, Johannes MD, Hoang K. Origin of the structural phase transition in  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Physical Review Letters*. 2012;109(20). doi:10.1103/PhysRevLett.109.205702
- [17] Adams S, Rao RP. Ion transport and phase transition in  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$  (M = Ta<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, x = 0, 0.25). *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(4):1426–1434. doi:10.1039/c1jm14588f
- [18] Li Y, Han JT, Wang CA, Xie H, Goodenough JB. Optimizing Li<sup>+</sup> conductivity in a garnet framework. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(30):15357–15361. doi:10.1039/c2jm31413d
- [19] Gai J, Zhao E, Ma F, Sun D, Ma X, Jin Y, Wu Q, Cui Y. Improving the Li-ion conductivity and air stability of cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  by the co-doping of Nb, Y on the Zr site. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018;38(4):1673–1678. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.002
- [20] Sakamoto J, Rangasamy E, Kim H, Kim Y, Wolfenstine J. Synthesis of nano-scale fast ion conducting cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Nanotechnology*. 2013;24(42). doi:10.1088/0957-4484/24/42/424005

- [21] Jin Y, McGinn PJ. Al-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  synthesized by a polymerized complex method. *Journal of Power Sources*. 2011;196(20):8683–8687. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.05.065
- [22] Kokal I, Somer M, Notten PHL, Hintzen HT. Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with garnet-related type structure. *Solid State Ionics*. 2011;185(1):42–46. doi:10.1016/j.ssi.2011.01.002
- [23] Liu K, Ma JT, Wang CA. Excess lithium salt functions more than compensating for lithium loss when synthesizing  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{O}_{12}$  in alumina crucible. *Journal of Power Sources*. 2014;260:109–114. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.065
- [24] Rangasamy E, Wolfenstine J, Sakamoto J. The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Solid State Ionics*. 2012;206:28–32. doi:10.1016/j.ssi.2011.10.022
- [25] Allen JL, Wolfenstine J, Rangasamy E, Sakamoto J. Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Journal of Power Sources*. 2012;206:315–319. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.131
- [26] Li Y, Wang Z, Li C, Cao Y, Guo X. Densification and ionic-conduction improvement of lithium garnet solid electrolytes by flowing oxygen sintering. *Journal of Power Sources*. 2014;248:642–646. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.140
- [27] Wu JF, Chen EY, Yu Y, Liu L, Wu Y, Pang WK, Peterson VK, Guo X. Gallium-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnet-type electrolytes with high lithium-ion conductivity. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2017;9(2):1542–1552. doi:10.1021/acsami.6b13902
- [28] Deviannapoorani C, Ramakumar S, Janani N, Murugan R. Synthesis of lithium garnets from  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore. *Solid State Ionics*. 2015;283:123–130. doi:10.1016/j.ssi.2015.10.006
- [29] Ramakumar S, Satyanarayana L, Manorama S V., Murugan R. Structure and  $\text{Li}^+$  dynamics of Sb-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  fast lithium ion conductors. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(27):11327–11338. doi:10.1039/c3cp50991e

- [30] Suzuki Y, Kami K, Watanabe K, Watanabe A, Saito N, Ohnishi T, Takada K, Sudo R, Imanishi N. Transparent cubic garnet-type solid electrolyte of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. *Solid State Ionics*. 2015;278:172–176. doi:10.1016/j.ssi.2015.06.009
- [31] Shi L, Qu T, Liu D, Deng Y, Yang B, Dai Y. Process of Thermal Decomposition of Lithium Carbonate. In: *Minerals, Metals and Materials Series*. 2020. doi:10.1007/978-3-030-36556-1\_10