Projeto para o Programa PIBIC/CNPEM

Filmes finos de eletrólitos sólidos cerâmicos do tipo LLZO para baterias de lítio de estado sólido

Pesquisador responsável: Dr. Mathias Strauss

Laboratório Nacional de Nanotecnologia

INTRODUÇÃO

Baterias de lítio de estado sólido são tidas como a próxima geração das fontes de armazenamento de energia e pretendem resolver problemáticas e possuir vantagens sobre as baterias de Li baseadas em eletrólitos líquidos ou poliméricos. Neste contexto, o desenvolvimento de eletrólitos sólidos com alta condutividade de íons Li é fundamental. Dos eletrólitos sólidos descobertos até o momento o mais promissor, experimental e teoricamente, são as estruturas do tipo *garnet* $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. A fase cúbica possui maior condutividade iônica comparada a fase tetragonal, no entanto a segunda é a mais estável termodinamicamente. Uma das estratégicas de estabilização da fase cúbica da LLZO é a substituição de íons por cátions como Al^{3+}, Ta^{5+} e Nb^{5+}. Além da boa condutividade iônica ($\sim 10^{-3}$ S/cm) este óxido apresenta boa estabilidade eletroquímica, altas estabilidade frente ao lítio metálico e boas estabilidade química e mecânica, que são características críticas para seu emprego como eletrólitos em baterias de Li.

ESTADO DA ARTE

A estratégia predominante para a preparação da LLZO é na forma de pastilhas via síntese em estado sólido e sinterização em temperaturas acima de 1050 ^{o}C e longos tempos reação seguidos por processos de corte e polimento. Uma alternativa para a melhoria de performance é a redução da espessura do eletrólito sólido das pastilhas na escala de milímetro a centenas de micrometros para filmes finos micro e sub-micrométricos. A redução da espessura dos eletrólitos sólidos apresenta algumas vantagens das quais: i) Ainda que a condutividade iônica de filmes finos de LLZO seja ainda até duas ordens de grandeza menor que os materiais na forma de pastilha a redução de espessura traz ganhos na redução da resistência iônica total já que essa é diretamente proporcional a espessura ($R = l/\sigma.A$); ii) A temperatura de processamento de filmes finos de LLZO ocorre em geral a temperaturas menores do que o necessário para o processamento das pastilhas; e iii) A redução em espessura do eletrólito sólido aumenta a quantidade de material ativo por volume da bateria e, portanto, aumenta a capacidade de armazenamento delas.

As principais desvantagens dos eletrólitos sólidos na forma de filmes finos, e que precisam ser vencidas são: i) Alta perdas de Li durante o processamento térmico devido à alta razão área superficial/volume dos filmes finos o que dificulta o controle da estequiometria do material; ii) Resistência mecânica e estabilidade dos filmes formados; e iii) As principais rotas de preparação dos filmes finos de LLZO envolvem processos complexos.

OBJETIVOS

Desenvolver rotas de preparação de filmes finos de eletrólitos sólidos cerâmicos do tipo LLZO por rotas de decomposição de metalorgânicos.

Desafios e objetivos específicos

São desafios a serem vencidos durante a execução dos projetos de pesquisa desta proposta:
i) Desenvolver rotas de preparação que possam ser empregadas na construção de baterias de estado sólido usando, por exemplo, eletrodos de Li metálico (ânodo) e $LiCoO_2$ (cátodo); ii) Controlar e garantir a homogeneidade em espessura dos filmes finos; iii) Controlar a estequiometria dos filmes finos privilegiando composições de maior condutividade iônica, bem como garantir a homogeneidade química e morfológica dos filmes finos em todo seu volume; iv) Desenvolver rotas de tratamento térmico e de dopagem que privilegiem a formação da fase cúbica da LLZO. Desenvolver rotas que evitem misturas de fases; v) Obter filmes finos de baixa rugosidade que aumentem as interfaces entre o eletrólito e os eletrodos; e vi) Desenvolver rotas de decomposição e de transformação de fase que resultem em filmes finos de alta densidade e sem porosidade.

MÉTODOS

Uma rota sintética simples e empregada para a produção de filmes finos de óxidos de diferentes composições é via decomposição de compostos metalorgânicos. Nesta rota, os precursores metalorgânicos contendo os metais de interesse para o composto final são depositados sobre substratos na forma de filmes finos por *dip* ou *spin-coating*, que é seguida pela evaporação do solvente e tratamento térmico para a formação do óxido de interesse. A classe dos precursores mais empregados são os 2-etilhexanoatos que além destas características são comercialmente disponíveis para uma ampla gama de metais.

A preparação dos filmes finos de LLZO baseiam-se em 3 etapas consecutivas: i) deposição (por *dip* ou *spin-coating*) de soluções de metalorgânicos precursores (2-etilhexanoatos dos metais da LLZO) em concentrações que resultem nas estequiometrias desejadas da LLZO; ii) Evaporação controlada do solvente a fim de garantir a homogeneidade do filme; e iii) Tratamentos térmicos

para a decomposição dos metalorgânicos precursores nos óxidos da LLZO e formação da fase cúbica; tal qual ilustrado genericamente na Figura 1.

Nesta rota para controlar as características críticas como homogeneidade, espessura, densidade, estequiometria, fase cristalina, porosidade, entre outras deverão ser ajustadas e controladas as concentrações total e relativa dos precursores metalorgânicos, as condições dos tratamentos térmicos (temperatura, rampa e tempos) de decomposição e recozimento, a adição de metalorgânicos com íons estabilizantes de fase (Al^{3+}, Ta^{5+}, and Nb^{5+}.) e as condições de deposição das soluções dos metalorgânicos nos substratos. Serão desenvolvidas rotas baseadas nesta rota base para controle de espessura e mitigar a perda de Li.

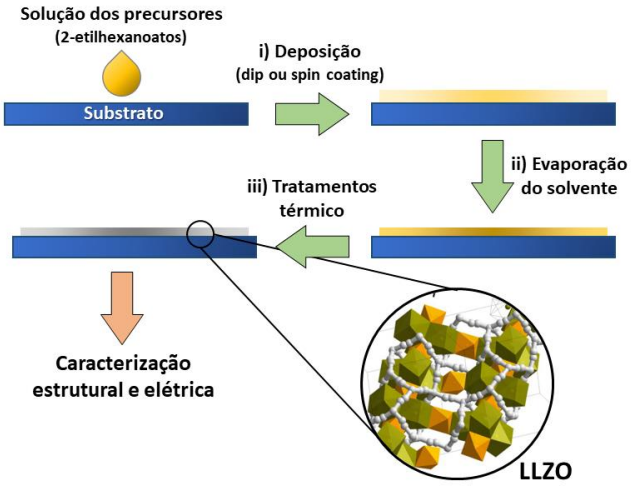

Figura 1. Rotas experimental a ser explorada para a preparação dos filmes finos de LLZO.

Os precursores metalorgânicos, intermediários e filmes finos de LLZO produzidos nesta proposta serão avaliados pelas mais diferentes técnicas de caracterização disponíveis no LNNano e futuramente no Sirius. O comportamento térmico dos precursores metalorgânicos e transições de fase dos óxidos serão avaliados por termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC), a formação da fase cristalina será avaliada por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman incluindo ensaios *in situ* com variação de temperatura, a espessura dos filmes finos será avaliada por microscopia de varredura por sondas (AFM) e confocal a laser, a estequiometria será obtida a partir de espectroscopia de fotoelétrons espalhados por raios-X (XPS) e energia dispersiva (EDS) acoplada a microscópios eletrônicos de varredura (SEM) e transmissão (TEM), análises morfológicas serão executadas por SEM, TEM e AFM. Além disto, os eletrólitos sintetizados serão caracterizados quanto a sua condutividade iônica por técnicas eletroquímicas.

REFERÊNCIAS

[1] V. Thangadurai, S. Narayanan, and D. Pinzaru, “Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: Critical review,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 13, pp. 4714–4727, 2014.

[2] Y. Meesala, A. Jena, H. Chang, and R. S. Liu, “Recent Advancements in Li-Ion Conductors for All-Solid-State Li-Ion Batteries,” *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 12, pp. 2734–2751, 2017.

[3] J. S. Park *et al.*, “Effects of crystallinity and impurities on the electrical conductivity of Li-La-Zr-O thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 576, pp. 55–60, 2015.

[4] D. J. Kalita, S. H. Lee, K. S. Lee, D. H. Ko, and Y. S. Yoon, “Ionic conductivity properties of amorphous Li-La-Zr-O solid electrolyte for thin film batteries,” *Solid State Ionics*, vol. 229, pp. 14–19, 2012.