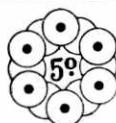




ANAIS

**5º Congresso Brasileiro  
de Engenharia e  
Ciência dos Materiais**

Porto Alegre/RS - Dezembro de 1982



**CBECIMAT**

Trabalho/Paper N.º 73

PP 761-766

**MÉTODOS PARA OBTENÇÃO DOS COMPONENTES E MEDIDAS ELETROQUÍMICAS**

**DA CÉLULA PARA BATERIA AUTOMOTIVA  $\text{LiAl/Li}_4\text{SiO}_4:\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}_2\text{S}$**

**R. Muccillo e E. N. dos S. Muccillo**

**Centro de Metalurgia Nuclear**

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, S. Paulo**

**SUMÁRIO** - A técnica de titulação galvanostática intermitente foi usada para o estudo da célula de combustível para bateria elétrica automotiva tendo como anodo a liga  $\text{LiAl,Al}$ , como catodo a cerâmica  $\text{Li}_2\text{S}$  e como eletrólito sólido ortosilicato de lítio dopado com fosfato de lítio. Anodo e catodo são preparados em dry-box com atmosfera de argônio, o primeiro por titulação coulométrica e o segundo por compactação e sinterização; o eletrólito sólido é preparado por prensagem a quente ( $900^\circ\text{C}$ ) em atmosfera de argônio. Foram determinados os potenciais de equilíbrio para  $\text{Li}_{2+\delta}\text{S}$  à temperatura de  $400^\circ\text{C}$  para valores de  $\delta$  entre  $-2,00 \times 10^{-5}$  e  $+1,50 \times 10^{-5}$ .

**SUMMARY** - The galvanostatic intermittent titration technique has been used to study a galvanic cell having  $\text{LiAl,Al}$  alloy as anode, ceramic  $\text{Li}_2\text{S}$  as cathode and lithium phosphate-doped lithium orthosilicate as solid electrolyte. Both anode and cathode were prepared inside an argon dry-box, the former by coulometric titration and the latter by cold-pressing; the solid electrolyte was prepared by hot pressing in argon atmosphere. Equilibrium potentials for  $\text{Li}_{2+\delta}\text{S}$  at  $400^\circ\text{C}$  for  $\delta$  values in the  $-2.00 \times 10^{-5}$  —  $+1.50 \times 10^{-5}$  range were determined.

## 1. Introdução

Alguns dos problemas a serem resolvidos no projeto de baterias de eletrólitos sólidos para tração automotiva e para nivelamento de carga referem-se à compatibilidade de materiais para anodo e para catodo com o eletrólito sólido. Sendo o lítio um dos elementos mais leves e o mais eletronegativo, ligas de lítio tem sido pesquisadas para a formação de anodos, sendo a liga LiAl a melhor candidata e a mais utilizada como eletrodo negativo em baterias experimentais secundárias de sal fundido [1,2]. Neste trabalho descrevemos a preparação de anodos de LiAl por meio da técnica de titulação coulométrica, a preparação de eletrólitos sólidos de ortossilicato de lítio dopado com fosfato de lítio por compactação a quente e a preparação de catodos sólidos de  $\text{Li}_2\text{S}$  por compactação sob atmosfera de argônio, bem como a determinação de potenciais de equilíbrio para  $\text{Li}_{2+d}$  à temperatura de  $400^\circ\text{C}$  por meio da técnica de titulação galvanostática intermitente.

## 2. Métodos de preparação

### Anodos de LiAl

Ligas do tipo LiAl,Al foram preparadas por meio da técnica de titulação coulométrica (v. diagrama de blocos do equipamento experimental na Fig. 1) sob atmosfera de argônio em glove-box. As condições experimentais foram: anodo Li, eletrólito líquido eutético KCl-LiCl a  $400^\circ\text{C}$ , e catodo Al. Tanto os eletrodos de lítio como os de alumínio foram montados em suportes de alumina, usando-se molibdênio para os contatos elétricos. O eutético KCl-LiCl foi preparado dentro da própria dry-box sob atmosfera de argônio.

Eletrólitos sólidos de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{Li}_3\text{PO}_4$

Soluções sólidas do tipo  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - 40\% \text{Li}_3\text{PO}_4$  foram preparadas a partir de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  com teor de

pureza igual ou superior a 99 %. A reação do carbonato de lítio com o óxido de silício é feita a 1000°C durante várias etapas de 14 h cada, até que se processe por completo. A dopagem com fosfato de lítio (40%) garante uma condutividade otimizada [3]. Após a dopagem, as amostras são prensadas ou a frio em matriz de aço inox sob pressão de 3000 bar ou a quente em matriz de grafite sob pressão de 15 bar à temperatura de 900°C. Amostras prensadas a frio são a seguir sinterizadas ao ar a 1000°C / 4h conseguindo-se 70 % da densidade teórica.

Catodos de  $\text{Li}_2\text{S}$

Foram preparados por simples compactação a frio em dry box sob atmosfera de argônio; pressão: 2 bar,  $\phi$ : 10 mm.

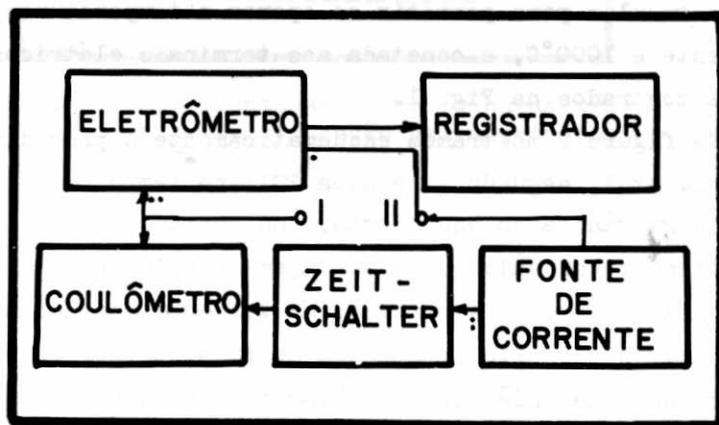
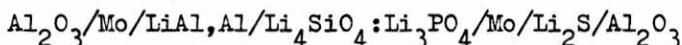


Fig. 1 : Esquema da montagem experimental para titulação coulométrica. I e II - terminais para dry-box ou para célula TGI; eletrômetro - Keithley 616; registrador - Hewlett Packard 7132A; fonte de corrente - Knick (1 nA a 20 mA); Zeit-schalter - interruptor de circuito com controle de tempo; coulômetro - Jaissle CM50T.

### 3. Titulação galvanostática intermitente

Para a medida de potenciais de equilíbrio por meio da técnica de titulação galvanostática intermitente (TGI), foram montadas em dry-box sob atmosfera de argônio células especiais de quartzo com flanges de alumínio e de aço inox com guarnições de teflon, válvulas de vácuo e conetores tipo bnc para contatos elétricos, segundo a configuração



sendo que a alumina é usada como suporte em ambas as extremidades da montagem e o molibdênio como contato elétrico.

A célula, após a montagem, é vedada e transferida para laboratório com linha de argônio, onde é envolvida por um forno tubular para permitir se operar a temperaturas entre ambiente e 1000°C, e conetada aos terminais elétricos I e II já mostrados na Fig. 1.

Na figura 2 mostramos esquematicamente o procedimento experimental, segundo a técnica TGI: no tempo  $t=t_0$  com a célula galvânica em equilíbrio, uma corrente constante  $I_0$  é aplicada, enquanto que a voltagem transiente  $E_t$  é medida em função do tempo. A variação na voltagem estacionária  $\Delta E_s$ , que se observa em seguida ao pulso de corrente  $I_0 t'$ , determina a dependência da voltagem da célula com a concentração de espécies eletroativas. A queda de potencial  $IR$  é constante e não tem conseqüentemente influência no método [3].

Na tabela I na página seguinte damos os valores de treze pulsos de corrente durante a titulação coulométrica de  $\text{Li}_2\text{S}$ . Nessa tabela são detalhados os valores de corrente, os tempos de duração dos pulsos, as quantidades de carga e equivalentes, os incrementos de valores de  $\delta$ , os potenciais de equilíbrio atingidos e, finalmente, as variações totais conseguidas na estequiometria do composto.

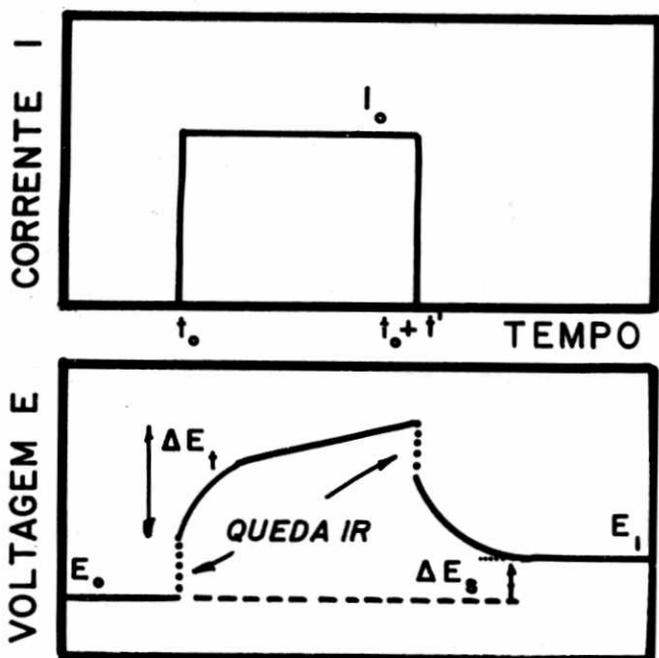


Fig. 2 : Representação esquemática da técnica de titulação galvanostática intermitente (TGI).

I ( $\mu A$ )	t (min)	Q (mC)	$d\delta$	E (V)	$\sum d\delta$ ( $10^{-6}$ )
-1	53	3,18	$+1,00 \times 10^{-5}$	1,489	-89,6
-1	53	3,18	$+1,00 \times 10^{-5}$	1,203	-79,6
+1	5,3	0,318	$-1,00 \times 10^{-6}$	1,200	-80,6
+1	53	3,18	$-1,00 \times 10^{-5}$	1,432	-90,6
-1	5,3	0,318	$+1,00 \times 10^{-6}$	1,427	-89,6
-1	5,3	0,318	$+1,00 \times 10^{-6}$	1,423	-88,6
-1	5,3	0,318	$+1,00 \times 10^{-6}$	1,419	-87,6
-1	5,3	0,318	$+1,00 \times 10^{-6}$	1,415	-86,6
-1	5,3	0,318	$+1,00 \times 10^{-6}$	1,412	-85,6
-1	50,4	3,024	$+0,95 \times 10^{-5}$	1,321	-79,1
-1	21	1,26	$+3,98 \times 10^{-6}$	1,223	-75
-1	8	0,48	$+1,51 \times 10^{-6}$	1,111	-73,5
+1	53	3,18	$-1,00 \times 10^{-5}$	1,283	-83,5

Tab. I : Valores de potencial de equilíbrio em função do desvio na estequiometria em  $Li_{2+\delta}S$ .

#### 4. Conclusões

Foram descritos os métodos de preparação de anodos do tipo  $\text{LiAl,Al}$ , catodos do tipo  $\text{Li}_2\text{S}$ , eletrólitos sólidos do tipo  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{Li}_3\text{PO}_4$ , a montagem de uma célula galvânica experimental para bateria automotiva do tipo  $\text{LiAl,Al}/\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}_2\text{S}$ , bem como medidas preliminares de titulação galvanostática intermitente para o estudo de potenciais de equilíbrio em  $\text{Li}_2\text{S}$ .

Os resultados experimentais mostrados na tabela I poderão ser utilizados para uma posterior determinação do coeficiente de difusão de íons  $\text{Li}^+$  na matriz  $\text{Li}_2\text{S}$ .

Agradecimentos - Os autores agradecem a colaboração do Dr. Jorge Schmidt na realização deste trabalho, bem como a hospitalidade do Prof. Albrecht Rabenau durante o estágio no Max-Planck Institut für Festkörperforschung em Stuttgart.

#### Bibliografia

- (1) James, S. D., The lithium aluminum electrode, *Electrochim. Acta*, Vol. 21, pp. 157-158, (1976).
- (2) Wen, C. J., Boukamp, B. A., Huggins, R. A., Thermodynamic and mass transport properties of  $\text{LiAl}$ , *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 126, p.2258, (1979).
- (3) Weppner, W., Huggins, R. A., Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in  $\text{Li}_3\text{Sb}$  and  $\text{Li}_3\text{Bi}$ , *J. Solid State Chem.*, Vol. 22, pp. 297-308 (1977).