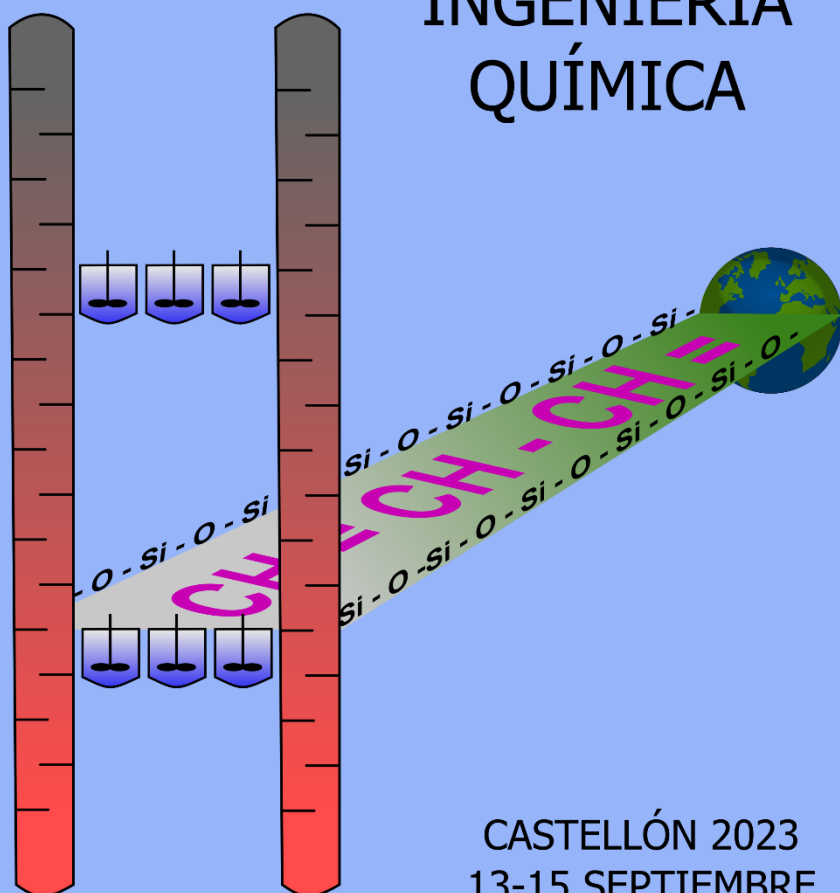


XXXVII

JORNADAS
NACIONALES
DE
INGENIERÍA
QUÍMICA



CASTELLÓN 2023
13-15 SEPTIEMBRE

**INGENIERÍA QUÍMICA:
EL PUENTE HACIA UN
FUTURO SOSTENIBLE**

LIBRO DE ACTAS



**UNIVERSITAT
JAUME I**

ISBN: 978-84-09-54675-6

COMITÉ DE ORGANIZACIÓN

Copresidentes: Prof. Dr. Sergio Mestre Beltrán y Prof. Dr. Enrique Javier Sánchez Vilches.

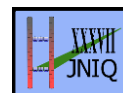
Organizadores: Prof. Dra. María José Orts Tarí y Prof. Dra. Carolina Clausell Terol.

SESIONES CIENTÍFICAS

- 1) Energía y sostenibilidad.
- 2) Materiales avanzados.
- 3) Procesos innovadores.

PATROCINADORES





Temática: Materiales Avanzados

Referencia: MA03

PREPARACIÓN DE ELECTROLITOS SÓLIDOS DE X-BI₂O₃:(1-X)Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ POR SINTERIZACIÓN EN FRÍO

Andrés Mormeneo-Segarra^{1,2(*)}, Sergio Ferrer-Nicomedes^{1,2}, Nuria Vicente-Agut^{1,2},

Antonio Barba-Juan^{1,2}

(*) Autor principal. E-mail: amormene@uji.es

¹Departamento de Ingeniería Química, Universitat Jaume I, 12071, Castelló, España

²Instituto de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, 12071, Castelló, España

Palabras clave: proceso de sinterización en frío, in operando, impedancia, electrolitos sólidos

1 Introducción

Actualmente el mundo afronta graves problemas energéticos derivados de la escasez de recursos así como del elevado impacto ambiental que presentan los combustibles fósiles. Como alternativa, el uso de energías renovables destaca sobre el resto, pero se sigue teniendo un problema, el almacenamiento de la energía producida. Desde su comercialización en 1991¹, las baterías de ion litio (*Lithium Ion Batteries*, LIB) han ayudado a aumentar la eficacia de este almacenamiento, pero el uso de electrolitos líquidos altamente contaminantes e inflamables hace que sea necesaria la incorporación de electrolitos en estado sólido (*Solid-State Electrolyte*, SSE), pues son estables bajo condiciones extremas.

Los principales tipos de electrolitos sólidos presentan estructuras tipo LISICON, perovskita, granate o NASICON², siendo este último uno de los mejores candidatos al ser estable en condiciones ambientales, destacando, entre ellos, el Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP). Tradicionalmente los electrolitos sólidos se han obtenido por sinterización convencional, haciendo uso de temperaturas superiores a los 1000 °C, lo que conlleva unas elevadas emisiones de gases como el CO₂. Con tal de reducir las temperaturas de fabricación, el proceso de sinterización en frío (*Cold Sintering Process*, CSP), introducido en 2016 por el profesor Randall³, hace uso de una fase líquida transitoria (*Transient Liquid Phase*, TLP) que disuelve los bordes de grano y hace que el producto precipite logrando la sinterización a elevadas presiones y bajas temperaturas (inferiores a 300 °C). Además, el proceso permite la introducción de dopantes que ayuden en la propia sinterización o a mejorar las propiedades finales deseadas. Recientemente, Hérisson de Beauvoir⁴ ha propuesto un nuevo método de caracterización *in situ* mediante el análisis de impedancias en continuo a lo largo del CSP con tal de elucidar los mecanismos que tienen lugar en el proceso y las variables más relevantes.

Haciendo uso conjunto del CSP y las medidas de impedancia *in situ* se ha logrado la sinterización en frío de electrolitos sólidos de LATP dopados con un 2% de óxido de bismuto (Bi₂O₃) así como elucidar qué variables son más importantes. Para ello, se ha hecho uso de ácido acético 3M como TLP a 700 MPa, 150 °C y 90 minutos de tiempo de sinterización. Con ello se ha obtenido una conductividad iónica de 4.5·10⁻⁵ S cm⁻¹ con una energía de activación de 0.329 eV y densidades relativas de hasta el 95%.

2 Procedimiento experimental

El LATP se ha obtenido a partir de la mezcla estequiométrica de Al₂O₃, TiO₂, NH₄(H₂PO₄) y Li₂CO₃. Las materias primas se han molturado y calcinado a 350 °C durante 2 horas. Posteriormente, se lleva a cabo la síntesis a 900 °C y se moltura de nuevo el producto final, que es secado a vacío durante 12 horas a 80 °C. Para preparar las piezas, en primer lugar, el 2% de Bi₂O₃ se mezcla con distintos contenidos de TLP (5, 10, 15, 20 y 25%) hasta disolverlo, tras esto, se añade el LATP correspondiente y se homogeniza la mezcla (todos los porcentajes son en peso). Una vez preparada la muestra, se coloca en un molde de 10 mm de diámetro y se inicia el CSP a 700 MPa, 150 °C y 90 minutos junto con las medidas de impedancia *in situ* a lo largo del proceso.

3 Resultados y discusión

La evolución de la conductividad iónica a lo largo del proceso se puede ver en la **Figura 1a** así como la dependencia de la misma con el contenido en TLP a temperatura ambiente (**Figura 1b**) y la dependencia de la conductividad iónica con la temperatura para los distintos contenidos de LTP empleados (**Figura 1c**).

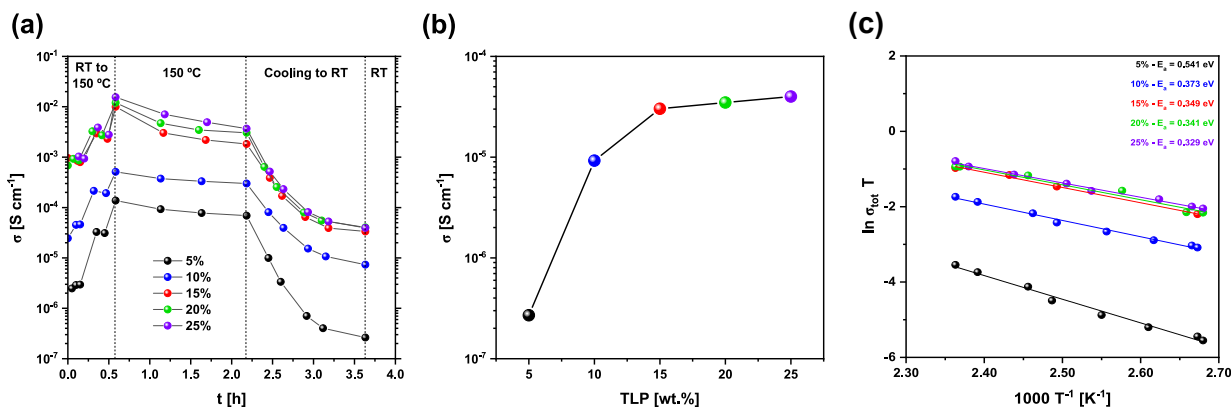


Figura 1: (a) Variación de la conductividad iónica *in situ* durante el CSP para los diferentes contenidos de TLP. (b) Evolución de la conductividad iónica temperatura ambiente con el contenido de TLP utilizado. (c) Representaciones de Arrhenius para los diferentes contenidos de TLP empleados.

Como se puede apreciar, a medida que aumenta el contenido en TLP también lo hace la conductividad iónica, esto se debe a una mejor sinterización de las partículas al tener una mayor capacidad para disolverse y precipitar en los bordes de grano haciendo que el 25% de TLP sea la cantidad adecuada, ya que con ella se obtiene una conductividad iónica de $4.5 \cdot 10^{-5}$ S cm⁻¹. Del mismo modo, valores de contenido de TLP superiores al 25% hacen que sea imposible trabajar con las piezas pues estas fluyen a través del molde al ser excesivamente líquidas. Como se ve en la Figura 1c, al igual que pasa con la conductividad iónica, la energía de activación también alcanza un valor mínimo para un 25% de TLP con 0.329 eV.

4 Conclusiones

En este estudio se ha evaluado la dependencia de la conductividad iónica de electrolitos sólidos de $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ dopados con Bi_2O_3 (densificados mediante CSP a 150 °C, 90 min y 700 MPa) del contenido de TLP, obteniendo una elevada conductividad iónica a temperatura ambiente ($4.5 \cdot 10^{-5}$ S cm⁻¹) y baja energía de activación (0.329 eV), así como una elevada densidad relativa (~95%), mayor que otras obtenidas mediante CSP y con sinterización convencional a altas temperaturas. El CSP se ha estudiado mediante impedancias *in situ* del proceso pudiendo distinguir cada parte del CSP y correlacionarla con el espectro correspondiente. Esta técnica de medida permite dilucidar las diferentes etapas y variables que intervienen en el CSP y los valores óptimos para cada caso, que pueden encontrarse fácilmente, como en este estudio con el mejor contenido de TLP de ácido acético 3M en el **25 % en peso**. Además, con este procedimiento se ha podido ver la dependencia de la conductividad iónica con variables del CSP como la presión, la temperatura y/o el tiempo y explicar los resultados con una gran exactitud.

Referencias

1. Y. Li, M. Li, Z. Sun, Q. Ni, H. Jin, Y. Zhao, Recent advance on NASICON electrolyte in solid-state sodium metal batteries, *Energy Storage Mater.* 56 (2023) 582–599.
2. J.A. Dias, S.H. Santagneli, Y. Messaddeq, Methods for Lithium Ion NASICON Preparation: From Solid-State Synthesis to Highly Conductive Glass-Ceramics, *Journal of Physical Chemistry C.* 124 (2020) 26518–26539.
3. Guo, J., Guo, H., Baker, A. L., Lanagan, M. T., Kupp, E. R., Messing, G. L., & Randall, C. A. (2016). Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics. *Angewandte Chemie*, 128(38), 11629–11633.
4. T. Hérisson De Beauvoir, P.-L. Taberna, P. Simon, C. Estournès, Cold Sintering Process characterization by in operando electrochemical impedance spectroscopy, *J Eur Ceram Soc.* 42 (2022) 5747–5755.