

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: MA01

IN-SITU IMPEDANCE SPECTROSCOPY TO IDENTIFY MECHANISMS IN COLD SINTERING PROCESS OF $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) SOLID ELECTROLYTE

Nuria Vicente-Agut^{1, 2}, Andrés Morneneu-Segarra^{1, 2}, Sergio Ferrer-Nicomedes^{1, 2}, Antonio Barba-Juan^{1, 2}

(vicenten@uji.es)

¹Department of Chemical Engineering, Universitat Jaume I, 12071, Castelló de la Plana, Spain

²Institute of Ceramic Technology, Universitat Jaume I, 12071, Castelló de la Plana, Spain

Palabras clave: cold sintering process, LATP composite solid electrolyte, ionic conductivity, *in-operando* impedance

1 Introducción

En 2021, sólo el 30 % de energía consumida mundialmente procedía de fuentes renovables. El almacenamiento de energía permitiría compensar la intermitencia a la que está sujeta la generación de energía limpia y, por tanto, las baterías pueden potencialmente contribuir a la transición energética de descarbonización propuesta por la Comisión Europea de aquí a 2050.

Actualmente, las baterías de ion litio (Li-ion Batteries, LIBs), las más extendidas comercialmente, se ven condicionadas por los problemas de seguridad relacionados con el electrolito líquido, y su limitada capacidad (250 Wh kg^{-1}) frente al crecimiento exponencial de demanda que existe. Una estrategia de mejora es sustituir el electrolito líquido por uno sólido (Solid Electrolyte, SE), cabe esperar que presenten densidades energéticas superiores, sean más seguras, evitando el riesgo de explosión, y estables en una ventana potencial y rango de temperatura amplios, así como una mayor vida útil. Los óxidos cerámicos inorgánicos, los cuales presentan buena conductividad de los iones de litio y estabilidad química son uno de los candidatos a satisfacer las exigencias que deben cumplir los SEs.

La estrategia radicalmente novedosa que se propone en esta investigación es la sinterización en frío (Cold Sintering Process, CSP) de los óxidos cerámicos, concretamente, el desarrollo de materiales con estructura cristalina tipo NASICON, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) porque presenta las mejores conductividades de la familia¹⁻³. Este proceso de sinterización innovador a bajas temperatura (inferiores a $200 \text{ }^\circ\text{C}$) permite la sinterización de composites o combinación de materiales. Como consecuencia de lo novedoso del tema, muy poco se conoce tanto sobre las variables que influyen en el CSP, y que determinan una microestructura adecuada a la propiedad final deseada, así como sobre los mecanismos de transferencia de materia que, a escala molecular, intervienen en la sinterización en frío de materiales. Por ello, en este estudio se ha diseñado un *setup* que permite la monitorización *in operando* del proceso de sinterización mediante impedancia electroquímica.

2 Procedimiento experimental

El LATP se obtuvo mediante reacción en estado sólido, con tamaño de partícula inferior a $1 \text{ } \mu\text{m}$. Para la sinterización en frío de las muestras se mezcló LATP con Bi_2O_3 como fundente, en un rango de composiciones entre 0 y 5 % en peso, y un contenido constante (20 % en peso) de fase líquida transitoria, disolución ácida 3 M. Después de 15 min de mezclado manual, se introdujo en el molde de 10 mm de diámetro. Con el fin de tener un buen contacto eléctrico, se colocó un colector eléctrico entre el punzón y la pieza, y también entre la pieza y la base. Por otro lado, se aisló eléctricamente el interior del molde con una lámina de poliimida.

EL proceso de sinterización para todas las composiciones se realizó manteniendo una presión uniaxial constante de 700 MPa y una temperatura de 150 °C durante 90 min. Durante todo el proceso se monitorizó la evolución de la sinterización con impedancias en el rango de frecuencias 1 MHz a 10 Hz bajo una perturbación potencioestática de 100 mV con un potencioestado Multi Autolab M204 de Autolab equipado con un módulo de impedancia. Los datos fueron ajustados con el software ZView (de Scribner Associates) utilizando un circuito equivalente en serie R-CPE.

Tras la sinterización, los colectores eléctricos fueron retirados para llevar a cabo la caracterización químico-física (MEB, DRX). La compactación fue determinada mediante el método de Arquímedes (usando mercurio). Los datos proporcionados corresponden a un valor promedio de las tres réplicas realizadas para cada composición.

3 Resultados y discusión

El seguimiento de la variación de la impedancia durante el proceso permite relacionarlo con cambios microestructurales que ocurren durante la sinterización. El tramo que aporta mayor información es el periodo a máxima temperatura y el enfriamiento. A medida que evoluciona puede determinarse cuándo se ha evaporado la totalidad de la fase líquida, la conductividad iónica se estabiliza.

Se observa que no hay prácticamente crecimiento de grano mediante la caracterización microestructural, y relacionando la morfología y propiedades del material de partida, con las variables de proceso y las propiedades eléctricas, se puede definir las relaciones existentes entre ellos con el fin de determinar las condiciones óptimas de operación que permitan obtener los materiales con mejores prestaciones.

Por lo tanto, es posible determinar 2 etapas de sinterización en base a las observaciones realizadas:

- Etapa I: Inicialmente, los granos entran en contacto bajo presión. Están en contacto con agua y acetatos disueltos. A medida que la temperatura aumenta, el agua se elimina lentamente y el acetato comienza a disolver las superficies de LATP. En esta etapa los límites de grano aún no están formados.
- Etapa II: al alcanzar la temperatura de sinterización máxima, se ha eliminado la mayor parte del agua y comienzan a formarse los límites de grano. Esto probablemente esté relacionado con la generación de defectos como vacantes o intersticiales, lo que resulta en un aumento de la resistencia del borde de grano.

4 Conclusiones

El desarrollo de técnicas para la caracterización *in operando* es determinante para la comprensión de los mecanismos implicados durante el proceso. Particularmente, en procesos donde se trabaja a altas presiones es complejo, ya que no es posible tener una observación directa. En este estudio se desarrolló por primera vez una monitorización de la evolución de la sinterización mediante espectroscopia de impedancia electroquímica de un electrolito sólido sinterizado a baja temperatura.

Mediante esta técnica es posible discernir el momento de la eliminación por completo de la fase líquida transitoria, gracias al estudio de la variación de la conductividad iónica total del sistema y su energía de activación. Permite una mejor comprensión de las etapas de sinterización y determinar las condiciones de óptimas de proceso para obtener la propiedad deseada. Esta técnica puede ser aplicable a numerosas familias de materiales y abre las puertas al estudio de composites donde la temperatura de sinterización es un limitante.

Referencias

1. K. Kwatek, W. Ślubowska, J. Trébosc, O. Lafon, J. L. Nowiński, J Eur Ceram Soc. 40, 85–93 (2020).
2. M. Vinnichenko et al., Li-Ion Conductive $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) Solid Electrolyte Prepared by Cold Sintering Process with Various Sintering Additives. *Nanomaterials*. 12 (2022), , doi:10.3390/nano12183178.
3. P. Wu et al., *Adv Energy Mater.* n/a, 2203440 (2022).
4. J. T. Dudley et al., *J Power Sources*. 35, 59–82 (1991).
5. S.-P. Shen et al., *Ceram Int.* 48, 36961–36967 (2022).