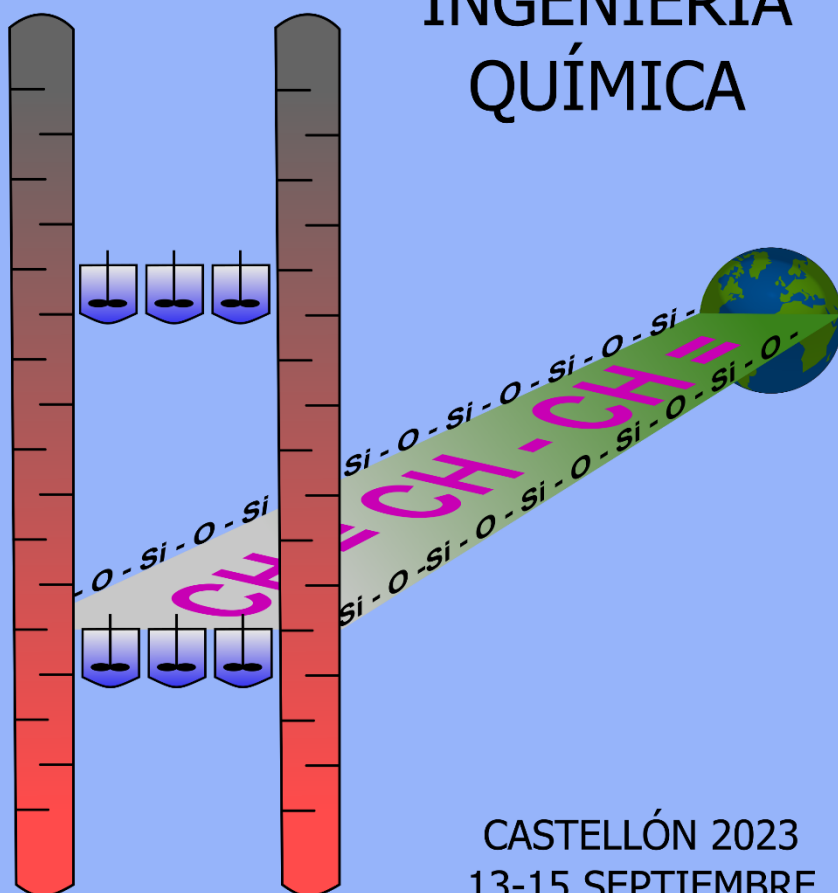


XXXVII

JORNADAS  
NACIONALES  
DE  
INGENIERÍA  
QUÍMICA



CASTELLÓN 2023  
13-15 SEPTIEMBRE

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

**LIBRO DE ACTAS**



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: MA02

## MEJORA DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL ELECTROLITO SÓLIDO HÍBRIDO BASADO EN LATP/PEO<sub>2</sub>LITFSI

**Sergio Ferrer-Nicomedes<sup>1,2(\*)</sup>, Andrés Mormeneo-Segarra<sup>1,2</sup>, Nuria Vicente-Agut<sup>1,2</sup>, Antonio Barba-Juan<sup>1,2</sup>**

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

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universitat Jaume I, 12071, Castelló, España

<sup>2</sup>Instituto de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, 12071, Castelló, España

**Sinterización en frío, electrolitos sólidos híbridos, *in operando*, espectroscopía de impedancia eléctrica**

### 1 Introducción

Tradicionalmente las baterías de iones de litio (LIB) han demostrado una alta densidad energética y una buena ciclabilidad, aunque recientemente han surgido algunas dudas relacionadas con su seguridad, ya que el electrolito líquido orgánico es inflamable y tóxico para los seres humanos y el medio ambiente. Por lo tanto, el almacenamiento seguro y limpio de la energía se considera hoy en día un reto para la comunidad científica, tal y como se manifiesta en los Objetivos de Desarrollo Sostenible presentados por la UNESCO.<sup>[1]</sup>

En este contexto, una de las soluciones más apoyadas se basa en la sustitución del electrolito líquido por un electrolito sólido (*Solid Electrolyte*, SE), con el fin de producir baterías de litio de estado sólido (*All-Solid-State Lithium Batteries*, *ASSLB*) a gran escala. Algunos de los materiales más conocidos y estudiados son los óxidos inorgánicos con diferentes estructuras cristalinas, como las perovskitas, los óxidos de tipo *Garnet*, o los óxidos de tipo NASICON. Entre ellos, el  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) se considera un candidato idóneo, ya que presenta una elevada conductividad iónica, estabilidad al aire y alta procesabilidad.

Respecto a su producción, la forma tradicional de obtener electrolitos sólidos es mediante reacciones en estado sólido, que requieren elevadas temperaturas (superiores a 1000 °C) para alcanzar el grado de sinterización deseado. Como consecuencia, la sinterización tradicional implica grandes cantidades de energía, así como la emisión de CO<sub>2</sub> debido a la naturaleza del proceso. Para hacer frente a los problemas de la sinterización tradicional, el profesor Clive A. Randall introdujo en 2016 una nueva técnica de sinterización de baja temperatura, llamada *Cold Sintering Process* (CSP).<sup>[2]</sup> Sus principales características son la drástica reducción de la temperatura de sinterización (inferior a 300 °C) y el uso de altas presiones para la obtención de una elevada compactación. Además, el uso de esta técnica permite la incorporación de otros elementos dopantes, tales como moléculas orgánicas, que permiten mejorar las características de la cerámica final, desde la densidad relativa hasta las propiedades eléctricas.<sup>[3]</sup>

En este trabajo, se evalúa el efecto de la cantidad de ácido acético 3M empleado como fase líquida transitoria (*Transient Liquid Phase*, TLP) variando su concentración. También se estudia la respuesta del electrolito de LATP cuando este es dopado con una matriz polimérica orgánica de composición variable. Además, las propiedades eléctricas son monitorizadas *in operando* durante la sinterización.

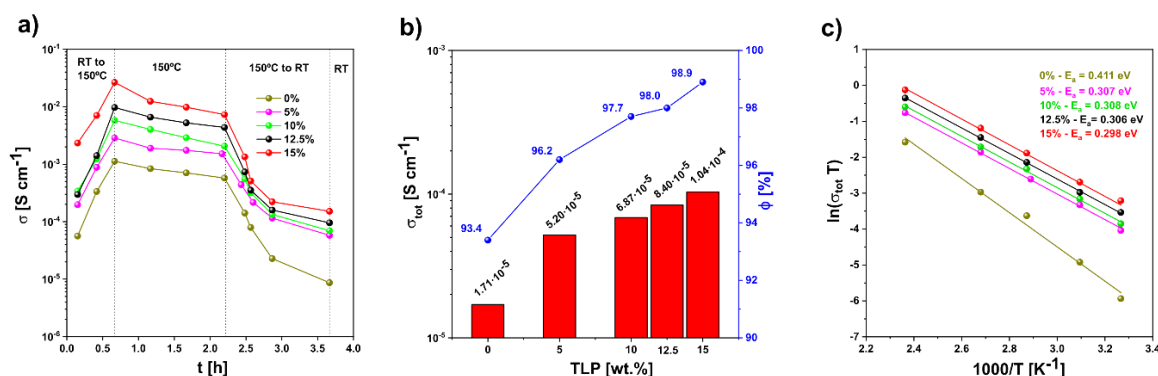
### 2 Procedimiento experimental

El LATP de partida se obtiene a partir de la mezcla estequiométrica de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Dichas materias primas se molturan con etanol absoluto y jarras de ágata, se calcinan a 350 °C y posteriormente el LATP se sintetiza a 900 °C. Tras ello, se incorpora el óxido de polietileno (PEO) y la bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI). en proporciones estequiométricas al polvo de LATP y se

moltura de nuevo para obtener el tamaño de partícula deseado y una correcta distribución de la matriz. El producto híbrido se obtiene finalmente tras el secado a 80 °C y vacío. Para la sinterización en frío por CSP, se prueban diferentes cantidades de fase líquida transitoria desde 0% a 15% y diferentes ratios molares de (EO:Li<sup>+</sup>) desde (1:1) hasta (8:1). La CSP se lleva a cabo a 700 MPa y 150 °C durante 90 minutos, y la evolución de la conductividad iónica se estudia *in operando* durante el procesado.

### 3 Resultados y discusión

La **Figura 1** representa las principales características de los electrolitos sólidos evaluadas en este estudio. La composición de estos es 90% LAMP y 10% matriz polimérica, siendo esta de ratio molar (2:1) de (EO:Li<sup>+</sup>). En la Figura 1 (a) se muestra la dependencia de la conductividad iónica en función del contenido en TLP empleado durante el proceso de sinterización en frío. Además, la Figura 1 (b) muestra la conductividad iónica total de las diferentes series evaluadas en condiciones ambientales, así como la densidad relativa de los electrolitos. Se puede comprobar que un mayor contenido en TLP produce electrolitos de mayor compacidad y mejor conductividad iónica. Finalmente, la Figura 1 (c) muestra que un mayor contenido en TLP permite una reducción notable de la energía de activación ( $E_a$ ) de la transferencia iónica.



**Figura 1:** Efecto del porcentaje de fase líquida transitoria en las propiedades eléctricas de los electrolitos sólidos. **(a)** Evolución de la conductividad iónica durante la sinterización. **(b)** Conductividad iónica a temperatura ambiente y sin presión (rojo) y densidad relativa de los electrolitos (azul) **(c)** Ajuste de tipo Arrhenius para el cálculo de las energías de activación.

Dichos resultados se obtienen para el estudio de la composición de la matriz polimérica y se concluye que la mejor de ellas es la que corresponde a un (2:1) de ratio molar, mostrado en la Figura 1.

### 4 Conclusiones

En el presente trabajo se emplea la técnica del CSP para producir electrolitos sólidos híbridos, de composición 90% LAMP y 10% de una matriz polimérica compuesta por PEO y la LiTFSI. En concreto, la composición de LAMP/PEO<sub>2</sub>-LiTFSI (siendo el ratio molar de EO:Li<sup>+</sup> de 2:1), producida por CSP con un 15% de ácido acético (HAc) 3M como fase líquida transitoria, posee una conductividad iónica superior al LAMP estándar, siendo esta de 1.04·10<sup>-4</sup> S/cm, además de una energía de activación inferior (0.298 eV) y una densidad relativa superior al 98%.

### Referencias

- [1] UNESCO, "Sustainable Development Goals," **n.d.**
- [2] J. Guo, H. Guo, A. L. Baker, M. T. Lanagan, E. R. Kupp, G. L. Messing, C. A. Randall, *Angewandte Chemie - International Edition* **2016**, *55*, 11457.
- [3] L. Chen, Y. Li, S.-P. Li, L.-Z. Fan, C.-W. Nan, J. B. Goodenough, *Nano Energy* **2018**, *46*, 176.