UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES

FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES

CARRERA DE CIENCIAS QUIMICAS

OBTENCIÓN DE MATERIALES CON FASE $LiTi_2(PO_4)_3$ TIPO CONDUCTOR IÓNICO NaSICON CON LA INCORPORACIÓN DE VITRIFICANTES (Si y B) A TRAVÉS DE LA RUTA DE LOS ATRANOS.

TRABAJO PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIATURA EN CIENCIAS QUIMICAS

POSTULANTE: IVAN LOPEZ TITO

La Paz – Bolivia
2017

Dedicatoria

A mí querida Mamá
Eres una mujer que simplemente me hace llenar de orgullo, te amo y no habrá manera de devolverte todo lo que me has brindado desde que nací. Este trabajo es un logro que llevo a cabo, y sin lugar a dudas ha sido en gran parte gracias a ti; no sé qué hubiera sido de mí de no ser por tus ayudas, tu compañía, tu amor y comprensión.

Te doy mis sinceras gracias, mamita Felisa…

AGRADECIMIENTOS

Con estas palabras quiero expresar mi más profunda gratitud a los que me han guiado y ayudado a realizar el presente trabajo.

A mi tutor el Dr. Saúl Cabrera Medina por darme la oportunidad y por guiarme en este inmenso mundo de la investigación; por sus consejos y comentarios útiles, por ser un ejemplo de dedicación y apoyo en todo momento y circunstancia.

Un agradecimiento al Laboratorio de Química Inorgánica y del Estado Sólido que me ha permitido realizar mi labor de investigador y formar parte de él.

A la DIRECCIÓN DE ELECTROQUÍMICA Y BATERÍAS, al Ing. Juan Ronandt Carballo Fernández por abrir las puertas de esta prestigiosa institución que forma parte de la GERENCIA NACIONAL DE RECURSOS EVAPORÍTICOS de la COMIBOL. Al “IGEMA”, Dr. Mario Blanco en la parte de caracterización estructural DRX.

A mis queridos padres Felisa Tito y Felipe López quienes me brindaron todo su apoyo incondicional, siempre estuvieron ahí junto a mí.

ÍNDICE

Resumen…….…….5
Capítulo 1. Introducción…….…….…6
1.1 Introducción……...……7
Capítulo 2. Antecedentes y Objetivos……..……9
2.1. Antecedentes……..…..…10
2.1.1 Fosfato de titanio como electrolito solido $LiTi_2(PO_4)_3$……..17
2.2 Justificación……17
2.3 Objetivo general…….……18
2.4 Objetivos específicos……18

Capítulo 3. Marco Teórico…….…..19
3.1 Baterías……..……...…..20
3.2. Baterías de Litio……...…..21
3.3 Funcionamiento General de una Batería Recargable de Ion - Litio……..…23
3.4 Materiales Catódicos…….……25
3.5 Materiales Anódicos……...…..…...…25
3.6 Electrolitos Solidos……25
3.6.1 Generalidades……...…25
3.6.2 Materiales tipo Nasicon…….…… 29
3.6.4 Ruta de los atranos……..…...30
3.6.5 Conductividad Iónica……32
3.6.6 Vitrificantes……..……34
3.6.7 Conductores Iónicos vítreos y vitroceramicos……35

Capítulo 4. Metodología……..……..36
4.1. Preparación de los complejos atranos……...……37
4.1.1 Diagrama de referencia de flujo……38
4.2 Desarrollo experimental……..39
4.2.1 SERIE 1.Preparación del material con fase tipo $LiTi_2(PO_4)_3$ de tipo Nasicon por la ruta de los Atranos……39

4.2.2 SERIE 2. Preparación de la serie $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$ (x=0.2, 0.4,0.6) y la serie $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$ (y=0.1, 0.2, 0.3) por la ruta de los atranos……...41
4.2.3 SERIE 3. Regulación de las fases presentes en el material con estequiometria $Li_{4,11}Ti_{2,17}P_{2,91}SiB_3$ por la adición de Ti y P a través de la ruta de los atranos……43
4.2.5 Caracterización estructural de los productos obtenidos por espectroscopia de difracción de rayos X……...……...44

Capítulo 5. Resultados y discusiones…….……..45
5.1 SERIE 1.Proceso de elaboración del material con fase $LiTi_2(PO_4)_3$ de tipo Nasicon por la ruta de los Atranos……46
5.1.1 SERIE 1. Caracterización estructural del conductor iónico con fase $LiTi_2(PO_4)_3$ de tipo Nasicon…….…….……49
5.2 SERIE 2. Si: Proceso de elaboración de la serie 2 $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$ por la ruta de los atranos…… ……51
5.2.1 SERIE 2. Si: Caracterización estructural de la serie 2 $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$ ……..52
5.3 SERIE 2. B: Proceso de elaboración de la serie 2 $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$ por la ruta de los atranos……53
5.3.1 SERIE 2. B: Caracterización estructural de la serie 2 $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$ ……..……..……..55
5.4 SERIE 3. Proceso de regulación de las fases presentes en el material con estequiometria $Li_{4,11}Ti_{2,17}P_{2,91}SiB_3$ por la adición de Ti y P a través de la ruta de los atranos…….…56
5.4.1 SERIE 3. Caracterización estructural de la serie $Li_{4,11}Ti_{2,17}P_{2,91}SiB_3$ …….…….57

Capítulo 6. Conclusiones y recomendaciones……..61
6.1 Conclusiones……..…….62
6.2 Recomendaciones…….63
Capítulo 7. Referencias……64

Resumen

Durante las últimas décadas, se han realizado muchos esfuerzos en el desarrollo de electrolitos sólidos para baterías recargables de litio para sustituir a los electrolitos líquidos utilizados actualmente. Los electrolitos sólidos presentan muchas ventajas con respecto a los líquidos, ya que no son tóxicos, no contienen compuestos orgánicos inflamables y no precisan de un separador para evitar el contacto físico entre electrodos.

En el siguiente trabajo se realizó la obtención de materiales con fases tipo conductor iónico NaSICON *(Na Super Ionic Conductor)* en el que se sustituye el Na por Li en el sistema $LiTi_2(PO_4)_3$ a través de la ruta de los atranos. Dicha ruta consiste en la formación de los complejos atrano de: Titanatrano, Fosfatrano y Litioatrano como precursores de partida y posteriormente llevarlas a un tratamiento térmico adecuado para la obtención del conductor iónico $LiTi_2(PO_4)_3$.

Posteriormente se realizó la obtención del material conductor iónico mencionado con la incorporación de vitrificantes (Si y B) en forma de complejos atranos, en las series $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$ y $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$ por la de la ruta de los atranos.

Finalmente se reguló las fases presentes en el material con la estequiometria $Li_{4,11}Ti_{2,17}P_{2,91}SiB_3$ por la adición de Ti y P, estas dos fases identificadas presentan en sus posiciones tetraédricas la sustitución de Si o B, lo que favorece un buen comportamiento de la resistividad en función de la temperatura, consistente con materiales conductores iónicos.

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas estructuralmente por espectroscopia de difracción de rayos X (DRX).

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

Las energías renovables tienen gran impacto y desarrollo al tratarse de energías limpias, inagotables y seguras. A pesar de ello, las energías de mayor consumo son todavía las no renovables como la energía nuclear, el petróleo, el gas natural y el carbón. Las energías no renovables son altamente contaminantes, dando lugar a efectos negativos en el medioambiente; además son energías limitadas en el tiempo debido al agotamiento de los recursos fósiles, por lo que es imperioso desarrollar energías alternativas para sustituirlas. En la figura 1 se indica la evolución del consumo energético mundial y el aumento en el porcentaje de energías renovables consumidas entre 2000 y 2010, así como las previsiones de consumo hasta 2100 [1].

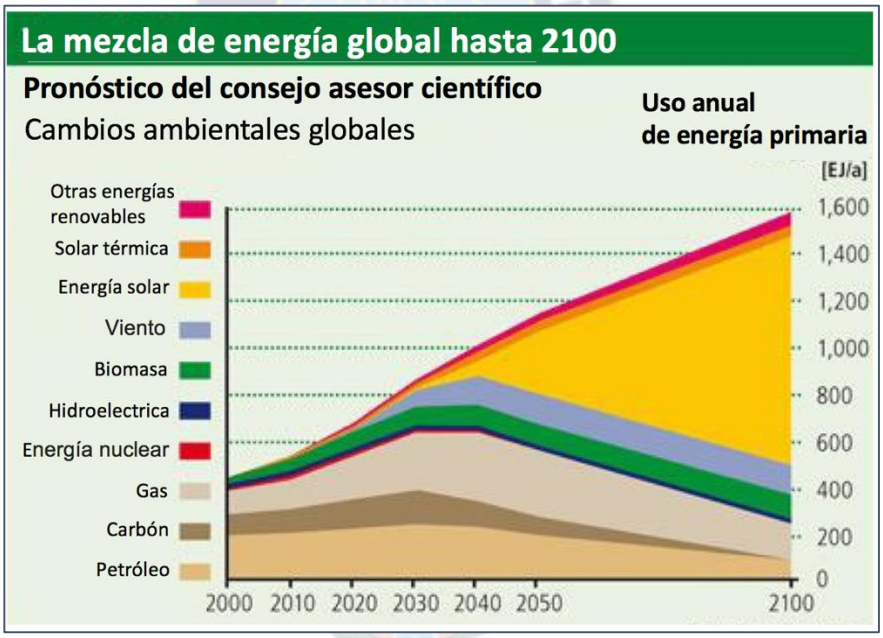


Figura 1. Evolución del consumo final de energía en el mundo entre 2000 y 2100 [1].

En el camino hacia la búsqueda de nuevas fuentes de energía que reemplacen a los hidrocarburos, se ha hecho necesario el desarrollo de nuevas baterías y celdas de combustible que permitan el almacenamiento y posterior utilización de la energía. El diseño de las nuevas baterías de litio va a jugar un papel fundamental en el

desarrollo energético del siglo XXI. Sin embargo, pese a que las características de las baterías son relativamente satisfactorias para dispositivos portátiles, no lo son desde el punto de vista de la autonomía en términos de densidad de energía, ciclabilidad y seguridad.

En los últimos años se han propuesto distintos esquemas de clasificación de las baterías de litio en función de la naturaleza de los electrodos y del electrolito y de su estado físico. De este modo, el término batería de litio es el nombre común dado a los dispositivos originales que poseen como ánodo litio metálico o un compuesto de litio. Se denominan baterías de ion litio a toda una familia de baterías secundarias que son recargables, y en las que ambos electrodos son compuestos de intercalación y el electrolito es una sal de litio disuelta en una mezcla de disolventes orgánicos. Una batería polimérica de litio es un dispositivo recargable en el que la sal de litio del electrolito se encuentra atrapada en una membrana polimérica, el ánodo se compone de litio metálico o de un compuesto de intercalación y el cátodo es un óxido. Por último, se denominan baterías de litio de estado sólido a los dispositivos cuyos componentes son todos sólidos, los electrodos son ambos compuestos de intercalación y el electrolito es un material vítreo, un vítreo-cerámico o un cerámico conductor de litio.

Bolivia tiene una de las mayores reservas de Litio del mundo en el salar de Uyuni, ubicado en el departamento de Potosí, todo esto conlleva a la necesidad de desarrollar alternativas de transformación de productos con valor agregado, una opción altamente potencial y de interés mundial es la transformación del litio para la obtención de baterías de ion Li, es muy importante que el ánodo, el electrolito (conductor iónico) y el cátodo se encuentren en fase sólida, se ensamblen con muy bajas impedancias de contacto y sean químicamente compatibles.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 Antecedentes

El incesante y continuo desarrollo de equipos electrónicos portátiles y su “miniaturización” conllevan una necesidad creciente de fuentes de energía fiables, ligeras, económicas y no contaminantes. Entre los sistemas más estudiados destacan las denominadas baterías “todo sólido” o “all solid state rocking-chair batteries”. En dichas baterías para tener un optimas densidades de carga, estabilidad y durabilidad, es muy importante que el ánodo, el electrolito y el cátodo se encuentren en fase sólida, se ensamblen con muy bajas impedancias de contacto y sean químicamente compatibles. [2]

Ciertamente, todo esto requiere electrolitos que sean buenos conductores iónicos a temperatura ambiente y que sean aislantes electrónicos. En el campo de las baterías, son muchas las ventajas que los electrolitos solidos presentan obre sus análogos líquidos. [2]

- Gran resistencia y amplio dominio de temperaturas de utilización, ya que el electrolito solido inorgánico no congela, ni hierve ni sufre ignición.
- Eliminación de fugas de electrolito por goteo.
- Ausencia de corrosión.
- Fácil miniaturización.
- Ausencia de escapes de gases del electrodo.
- Excelentes propiedades en los ciclos de carga y descarga de la batería, ya que no ocurren reacciones laterales y solo migra un tipo de portador. [2]

Los electrolitos sólidos son materiales que permiten el movimiento reversible de una especie predominante de iones por la red cristalina, presentando una conductividad iónica elevada. Desde hace años, su estudio ha atraído la atención de la comunidad científica en base a sus potenciales aplicaciones tecnológicas en dispositivos tales como sensores de gases, células de combustible y baterías sólidas de ion litio. Los

electrolitos sólidos también han resultado útiles en la determinación de variables termodinámicas fundamentales como son la energía de Gibbs, la entropía o la entalpía, entre otras. [4-8]

En la actualidad se conoce una amplia variedad de materiales con alta conductividad iónica que incluye monocristales, materiales policristalinos, cerámicos, amorfos, materiales compuestos y mezclas poliméricas.

Aunque el estudio de los electrolitos sólidos empezó a finales de la década de los 60, tras el descubrimiento de una alta conductividad a temperatura ambiente en la β-alúmina (Yao y Kummer, 1967) y en el $RbAg_4I_5$ (Bradley y Green, 1966), la existencia de este fenómeno en los sólidos había sido observada mucho antes.

Estos primeros experimentos pioneros de conductividad iónica en sólidos son sólo curiosidades a escala de laboratorio puesto que sólo se llevaron a cabo a alta temperatura. En los años 60 y 70, diferentes grupos de investigación descubrieron, de forma independiente, materiales que presentaban una alta conductividad iónica a temperatura ambiente. Entre ellos destacan los ya mencionados *(Nakano, Dokko, Hara, Isshiki, & Kanamura, 2008)*, así como *Owens y Argue (1967)* por sus trabajos sobre $RbAg_4I_5$*; Yao y Kummer (1967)* y sus investigaciones sobre la β-alúmina, y el grupo de *Takahashi (1972 y 1973)* y sus estudios sobre otras sales de Ag+. Las investigaciones sobre electrolitos sólidos iónicos Li comenzaron con materiales cristalinos como los haluros de litio, nitruro de litio, oxisales y sulfuros.

El principal atractivo de los compuestos tipo Nasicon reside en su estructura cristalina que, dependiendo de la composición, puede adoptar simetrías romboédrica, monoclínica, triclínica u ortorrómbica. También en función del tamaño de los cationes A, M y M´ y del valor de x, los compuestos de fórmula $AXMM´(PO_4)_3$ pueden cristalizar con estructuras distintas a la Nasicon.

Los electrolitos sólidos poseen una estructura cristalina rígida en la que existe una subred de iones móviles. En relación a los electrolitos líquidos, presentan la ventaja de permitir la migración de un único tipo de ion, mientras en sus análogos líquidos pueden migrar otro tipo de especies como moléculas o impurezas. Para que un material pueda presentar conductividad iónica elevada se deben cumplir dos requisitos estructurales: por una parte, deben existir en su estructura posiciones vacías accesibles a las que los iones móviles puedan saltar; y por otra, es necesario que el valor de la barrera energética que posibilita el salto entre estas posiciones es decir, el valor de la energía de activación (Ea), sea pequeño. El empleo de un material como electrolito exige también de la existencia de una conductividad electrónica despreciable.

El fosfato de litio de fórmula $LiTi_2(PO_4)_3$, que constituye el objeto de estudio de este trabajo, cristaliza con el tipo estructural NaSICON y con una simetría romboédrica de grupo espacial $R\bar{3}c$.

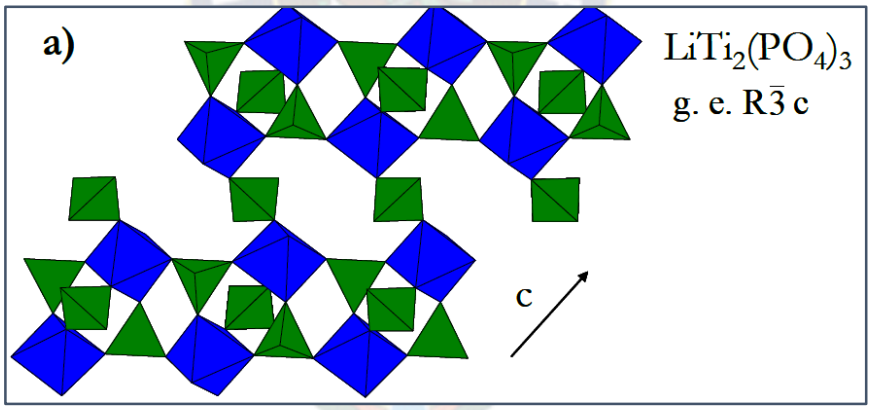


Figura 2. Detalle de la unión entre unidades “lanternes” en la estructura de $Li_{1+x}Ti_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) [3].

Su estructura cristalina está basada en un esqueleto de octaedros (TiO_6) y tetraedros (PO_4) que se unen compartiendo todos sus vértices y forman unidades de composición $[Ti_2(PO_4)_3]^-$ (véase Figura 3). Este esqueleto genera canales interconectados que forman el camino de conducción tridimensional de los iones móviles. En general, en estos túneles existen dos tipos de cavidades intersticiales

en las que pueden localizarse los iones Li^+ denominadas cavidades M1 y M2. Las cavidades M1 se encuentran sobre un centro de inversión en la posición especial 6*b*, estando localizadas entre los octaedros (TiO_6) a lo largo del eje *c.* En estas posiciones los iones se encuentran rodeados de seis oxígenos dando lugar a cadenas $O_3TiO_3LiO_3TiO_3$ que se unen por medio de tetraedros (PO_4). Por su parte, las cavidades M2 coinciden con las posiciones especiales 18*e* y están situadas entre las cadenas y orientadas perpendicularmente al eje *c*. En ellas los iones móviles están coordinados a 8-10 átomos de oxígeno a distancias alrededor de 2.25Å. No obstante, en la bibliografía también se han descrito situaciones en las que los iones A se encuentran localizados en posiciones intermedias entre las cavidades M1 y M2. [11]

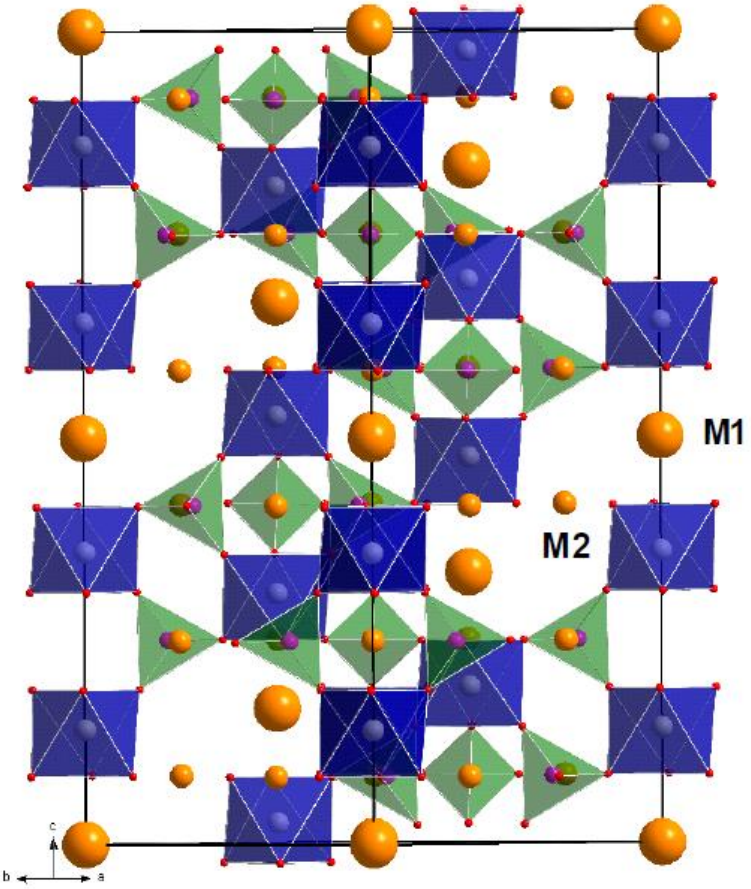


Figura 3. Vista esquemática de la estructura tipo Nasicon de simetría romboédrica en la que se muestran las cavidades M1 y M2. [11]

En la actualidad, los electrolitos solidos se pueden clasificar de acuerdo a distintos criterios, algunos de ellos se muestran en la figura.

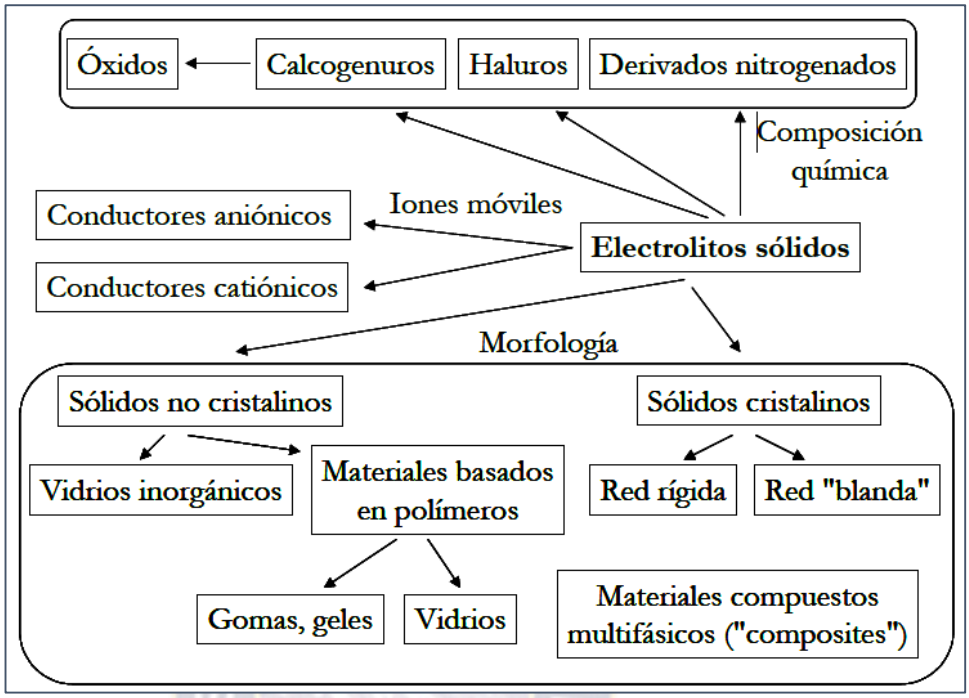


Figura 4. Tipos de conductores iónicos sólidos según diversos criterios [2].

En este sentido, la búsqueda de electrolitos sólidos que muestren mejores propiedades se encuentra hoy dirigida hacia dos vertientes. Por una parte, se persigue la transformación de electrolitos líquidos en electrolitos sólidos por adición de plastificantes, tales como el TiO_2 o el Al_2O_3, y por otra parte, se ensaya la obtención de electrolitos sólidos que muestren las propiedades deseadas. En la actualidad, los sólidos inorgánicos conductores de litio presentan ventajas relacionadas con su estabilidad electroquímica y térmica, su alta resistencia a las vibraciones, la ausencia de fugas y polución, así como con su gran facilidad para la miniaturización, especialmente cuando se utilizan en forma de capas delgadas[8].

Una gran cantidad de los estudios sobre los electrolitos sólidos de litio se ha realizado sobre materiales vítreos, debido a que éstos presentan ventajas muy significativas entre los conductores sólidos [9].

Dado que el rendimiento de una batería Li ion depende de la difusión de los iones Li dentro del electrolito, para los electrolitos sólidos se requiere que tengan una alta conductividad iónica, baja conductividad eléctrica, ser químicamente estable, mientras está en contacto con los electrodos positivo y negativo.

Como se ha señalado anteriormente, el compuesto $LiTi_2(PO_4)_3$, denominado comúnmente en la bibliografía como LTP, posee una estructura cristalina tipo Nasicon de simetría romboédrica y grupo espacial *R*3c en todo el rango de temperaturas. Sin embargo, cuando el titanio es sustituido en su totalidad por otros metales se han observado transiciones estructurales. Así, en los compuestos $LiZr_2(PO_4)_3$, $LiSn_2(PO_4)_3$ y $LiHf_2(PO_4)_3$ se produce una transición a simetría triclínica a baja temperatura [2-6]. Para estas fases se ha comprobado que tanto la composición como la simetría cristalina adoptada, van a depender no sólo de la composición sino también del método de preparación. En particular, el compuesto $LiZr_2(PO_4)_3$ presenta uno de los polimorfismos más complejos. Cristaliza con una estructura tipo Nasicon romboédrica cuando se sintetiza por reacción en estado sólido a 1200ºC; sin embargo, su síntesis a baja temperatura (<900ºC) da lugar a una fase ortorrómbica de grupo espacial Pbna que a su vez sufre una distorsión a monoclínica de grupo espacial P21/n a T > 300ºC [2].

Para un buen electrolito sólido inorgánico, sólo los iones de Li son móviles pueden moverse libremente a través de espacios intersticiales o vacantes. Las características más atractivas de electrolito sólido son: que no sean corrosivos o explosivos que no haya fugas, la posibilidad de un cortocircuito interno es menor y por lo tanto es más seguro [11]. En la actualidad, el más común electrolito sólido Fósforo litio electrolito oxinitruro es (LIPON). La Tabla 1 muestra un resumen de los sólidos inorgánicos clases Li conductores iónicos [8].

Nombre corto	Tipo	Composición típica	RT conductividad iónica (S/cm)	Energía de activación (eV)
LLTO	Cristalino	$Li_{3X}La_{(2/3)-X}M_{(1/3)-2X}TiO_3$	10^{-3}	0.3-0-4
NASICON	Cristalino	$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$	3×10^{-3}	0.4-0-5
LISICON	Cristalino	$Li_{14}ZnGe_4O_{16}$	10-6	0.4-0-6
TIO-LISICON	Cristalino	$Li_{3.4}Si_{0.4}P_{0.6}S_4$	6.4×10^{-4}	0.5-0-6
Gamet	Cristalino	$Li_6La_2BaTa_2O_{12}$	4×10^{-5}	0.4-0-6
Oxido mesoporoso conductor de Li-ion	Composite	$LiI-Al_2O_3$	2.6×10^{-4}	0.4-0-5
Vidrio en base a Sulfuros	Amorfo	$GeS_2+Li_2S+LiI+Ga_2S_3$ y La_2S_3	10^{-3}	0.4-0-5
LiPON	Amorfo	$Li_{2.88}PO_{3.73}N_{0.14}$	3.3×10^{-6}	0.45-0-55

Tabla 1. Características de distintos tipos de electrolitos sólidos. [8]

Esta tabla muestra el gráfico de la conductividad iónica de Arrhenius, de conductores sólidos de iones de litio cristalinos y amorfos inorgánicos importantes. Aunque el LIPON es el electrolito más utilizado, hay muchos electrolitos de conductividad iónica superior, y hoy por hoy muchos electrolitos sólidos nuevos que son todavía objeto de estudio [8].

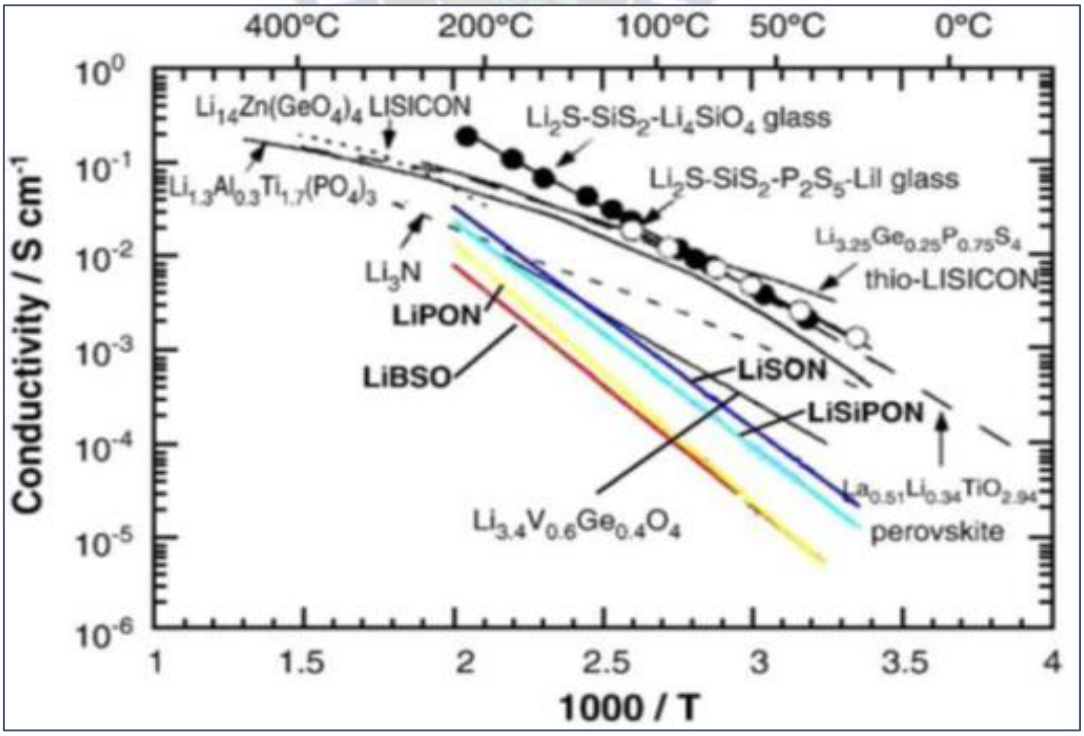


Figura 5. Gráfico de Arrhenius de la conductividad iónica significativa de conductores sólidos de iones litio cristalinos y amorfos [9].

2.1.1 Fosfato de Titanio como electrolito sólido $LiTi_2(PO_4)_3$

Recientemente, el $LiTi_2(PO_4)_3$ está siendo considerado para el uso como electrolito, porque este material tiene una conductividad iónica prometedora cuando se tiene una densidad muy alta. $LiTi_2(PO_4)_3$ tiene una estructura tipo Nasicon (Na-Super-Ionic-Conductor) la estructura, corresponde a una familia de electrólitos sólidos con potencial aplicación tecnológica en baterías de alta densidad de energía. La estructura NaSICON puede ser descrito como un esqueleto covalente [A_2 (PO_4) $_3$] que consta de tetraedros de PO_4 y octaedros AO_6, que forman muchos canales 3D interconectados y dos tipos de sitios intersticiales (M1 y M2) donde los iones Li se distribuyen [12] (Figura. 3).

Para la obtención de los conductores iónicos se utilizará la ruta de los atranos, para la cual se utiliza un alcohol polifuncional Trietanolamina "$TEAH_3$", cuya fórmula química es $N(CH_2CH_2OH)_3$, el cual tiene una habilidad quelante, la $TEAH_3$ forma de manera general estructuras tricíclicas robustas denominadas Atranos.

El precursor Atrano {$N(CH_2CH_2O)_3$ M – Z} está formado por un metal en coordinación con tres oxígenos provenientes de la trietanolamina $N(CH_2CH_2OH)_3$ y un sustituyente tipo variable Z (Z = alcoxi OR, OH, CH_3, entre otros); M es el metal de coordinación (B, Si, Li, P, Ti, entre otros). [34]

En este marco, es necesario desarrollar investigación sobre la síntesis de materiales tipo conductor iónico NaSICON $LiTi_2(PO_4)_3$ con la incorporación de vitrificantes (Si y B), en este sentido se utilizara una nueva ruta de síntesis en base a precursores tipo atranos. [34]

2.2 Justificación

En este marco, es necesario desarrollar investigación sobre la síntesis de materiales tipo conductor iónico NaSICON $LiTi_2(PO_4)_3$ con la incorporación de vitrificantes

(Si y B), en este sentido se utilizara una nueva ruta de síntesis en base a precursores tipo atranos.

Los llamados compuestos de estructura NaSICON son materiales solidos que presentan alta conductividad iónica a temperatura ambiente, y son llamados a ser los reemplazantes de los electrolitos orgánicos en el futuro.

El método tradicional de obtención de estos materiales electrolíticos, es por reacciones en estado sólido a alta temperatura, pero en este trabajo se obtendrá los conductores iónicos por la "ruta de los atranos" y la adición de silicio y boro, que actuaran como vitrificantes y el boro como fundente para así contar con la ventaja de que este puede obtenerse a temperaturas inferiores a las comúnmente utilizadas y de una alta resistencia a la fractura.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo General

- Obtener materiales con fase $LiTi_2(PO_4)_3$ de tipo conductor iónico NaSICON con la incorporación de vitrificantes (Si y B) a través de la ruta de los atranos.

2.3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar el material con fase $LiTi_2(PO_4)_3$ tipo NaSICON por la ruta de los atranos.
- Sintetizar los materiales obtenidos en las series $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$ (x=0.2, 0.4, 0.6) y $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$ (y=0.1, 0.2, 0.3) por la ruta de los atranos.
- Regular las fases presentes en el material con estequiometria $Li_{4,11}Ti_{2,17}P_{2,91}SiB_3$ por la adición de Ti y P a través de la ruta de los atranos.
- Caracterizar estructuralmente los productos obtenidos mediante la técnica de DRX (Difracción de Rayos X).

CAPÍTULO 3

MARCO TEÓRICO

3.1. Baterías

Una batería es un dispositivo que transforma la energía química contenida en los materiales activos en energía eléctrica mediante reacciones de oxidación y reducción espontaneas. Está constituida normalmente por la asociación, en serie y/o paralelo, de unidades básicas denominadas celdas electrolíticas. Cada celda está constituida por unos componentes básicos que son los electrodos, el electrolito y el separador. [13]

Los electrodos consisten en una placa soporte sobre la que está depositado el material activo. En el electrodo negativo o ánodo tiene lugar la oxidación durante la descarga, liberando los electrones que circulan por el circuito exterior.
En el electrodo positivo o cátodo ocurre la reducción durante la descarga, recibiendo los electrones a través del circuito externo.

El electrolito es un conductor iónico que permite el movimiento de iones entre el cátodo y el ánodo. Puede ser una disolución acuosa, no acuosa o bien un polímero conductor con buena estabilidad térmica, alta conductividad iónica e impermeabilidad electrónica.

El separador es un elemento aislante entre los electrodos que impide que se cortocircuiten y, a la vez, su porosidad permite la conducción iónica.

En general, las baterías se pueden clasificar en baterías primarias o pilas, las cuales tras su montaje son capaces de suministrar energía de forma inmediata, en una sola descarga y, en baterías secundarias o acumuladoras, que pueden ser recargadas varias veces a través de una fuente externa de alimentación eléctrica. [13-14]

Entre los acumuladores de mayor importancia destacan los de plomo-acido, los de níquel-cadmio, los de níquel metal-hidruro, o los más recientes de litio y de ion litio.

3.2. Baterías de Litio.

Los principales inconvenientes de las baterías secundarias más comunes (Pb-ácido, Ni-Cd, Ni-MH), aparte de la toxicidad de sus materiales activos (el cadmio y el plomo son dos metales muy tóxicos), son sus bajas capacidades y energías específicas. En la búsqueda de nuevos materiales menos contaminantes y más eficientes aparece el litio, el más ligero de los metales, que no es tóxico y, además, posee un elevado potencial de reducción (–3.045 V en disolución acuosa a 25ºC, medido respecto al electrodo normal de hidrógeno) y una capacidad específica muy elevada de 3860 $mAhg^{-1}$. [16]

En los años 80 fueron llevados a cabo varios intentos de desarrollo de baterías recargables de litio. Estas baterías estaban constituidas por un ánodo de litio metal, y por un cátodo de un material capaz de insertar en su estructura el litio de una manera reversible, denominado sólido anfitrión. Los materiales empleados como cátodo fueron óxidos (MnO_2, V_6O_{13} y V_2O_5) y sulfuros metálicos (MoS_2 y TiS_2). El voltaje que suministran estas baterías es función del material utilizado como cátodo, así por ejemplo, cuando se emplea MnO_2 es de 3 V, y cuando se emplea MoS_2 de 2.4 V. [17]

Las reacciones electroquímicas parciales en estas baterías son:

$$\text{Ánodo: } x\,Li \Leftrightarrow x\,Li^+ + x\,e^-$$
$$\text{Cátodo: } A + x\,e^- + x\,Li^+ \Leftrightarrow LixA$$

Donde A representa al sólido anfitrión. La reacción global en la celda de litio es:

$$x\,Li + A \Leftrightarrow LixA$$

A pesar de su alto voltaje, estas baterías presentaban dos graves inconvenientes. El primero, el desordenado depósito de litio en el ánodo durante el proceso de carga, apareciendo un crecimiento dendrítico de los cristales de litio. Estas dendritas de litio metálico producidas durante los sucesivos ciclados pueden atravesar el separador (lámina que separa los dos electrodos) y cortocircuitar la celda, lo que

provoca un aumento de la temperatura y de la presión interna con grave riesgo de fusión del litio ($P_{fusión\ Li}$= 180.5ºC) e ignición del disolvente orgánico. El segundo inconveniente es la alta reactividad del litio, que provoca reacciones paralelas con los disolventes orgánicos que forman parte del electrolito, lo que origina una rápida pérdida de la capacidad de la batería. Es por ello que hoy sólo se fabrican baterías primarias de litio. No obstante, las baterías secundarias de litio se continúan estudiando debido a su alta capacidad. La investigación está enfocada a la utilización de polímeros como electrolitos.

Una batería de ion litio clásica contiene $LiCoO_2$ como electrodo positivo, un material basado en carbono como electrodo negativo, y un electrólito no acuoso, teniendo un voltaje medio de aproximadamente 3,7 V.

La figura 6 muestra la capacidad frente al potencial de algunos de los materiales más representativos para electrodos positivos y negativos que se utilizan actualmente o se consideran para su uso en baterías recargables de ión litio. Se representan los voltajes de celda tanto para las baterías de ión litio como para las baterías de litio metal ya que la enorme diferencia en la capacidad entre el litio metal y otros electrodos negativos es la razón por la cual sigue habiendo un gran interés en buscar una solución del problema de crecimiento de dendritas en el caso de las baterías de litio. Se puede observar que la sustitución del electrodo de grafito, el cual opera por debajo de 1.0 V, por otros materiales anódicos implica el uso de materiales para cátodos que presenten potenciales mayores a LiCoO2 con el fin de no disminuir el potencial global de la batería. [18]

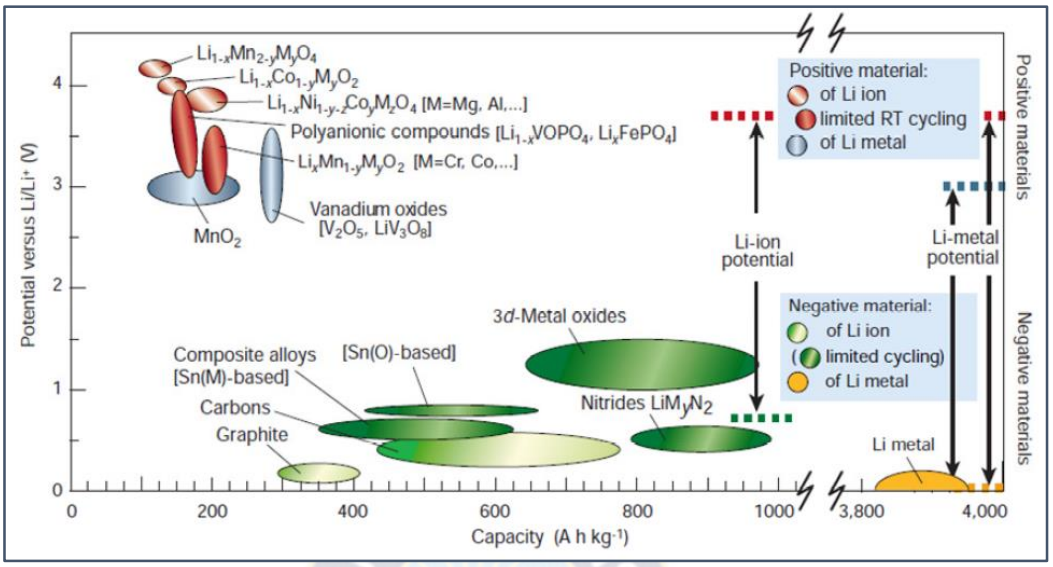


Figura 6. Esquema que muestra los principales tipos de materiales usados o potencialmente utilizables como materiales activos de electrodos en baterías de ión litio. [19]

3.3. Funcionamiento General de una Batería Recargable de Ión –Litio

La necesidad de mejorar las condiciones de seguridad de las baterías recargables de litio fue el motivo de que se planteara la sustitución del ánodo de litio metálico por otro material, sin mermar su densidad de energía. El ánodo de litio se sustituyó por un material capaz de intercalar y desintercalar los iones litio de una manera reversible, por lo que este tipo de baterías están constituidas por dos sólidos anfitriones como electrodos. Los materiales de carbono son los compuestos de inserción anódica más utilizados, mientras que los cátodos son óxidos de litio y un metal de transición. Puesto que se parte de un cátodo con litio en su composición, mientras que el ánodo carece del metal alcalino, la celda se encuentra originalmente descargada y antes de poder suministrar energía debe ser cargada.

En la Figuras 7 y 8 aparecen los esquemas de una batería de ion-litio. Los iones litio insertados en el ánodo durante la carga se mueven hacia el cátodo a través del separador y electrolito insertándose dentro de su estructura. Debido al movimiento de vaivén de los iones litio entre el ánodo y el cátodo en los sucesivos ciclados a este tipo de baterías se les denomina baterías mecedora (rocking-chair) o de ion-litio (lithium-ion). [20]

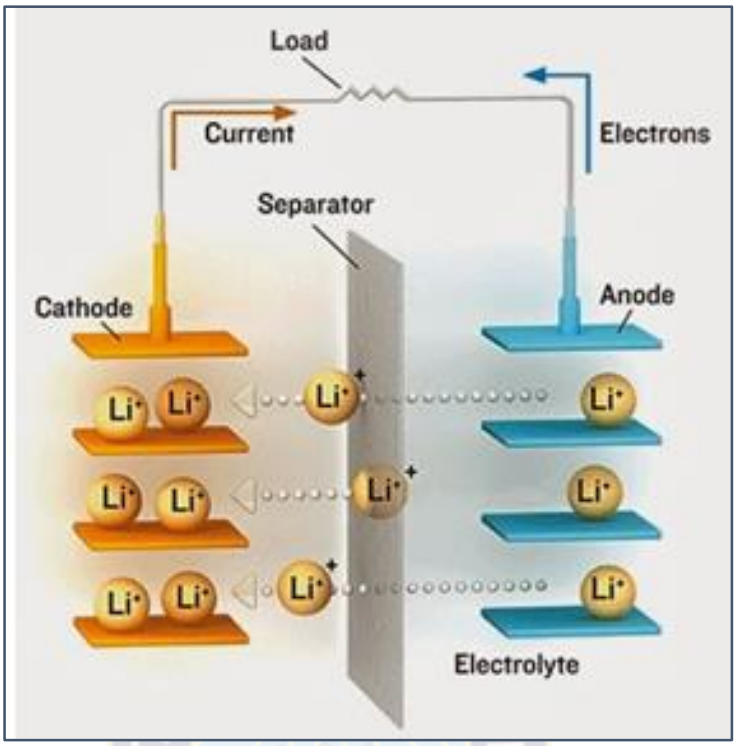


Figura 7. Esquema del funcionamiento de una batería de ion-litio. [20]

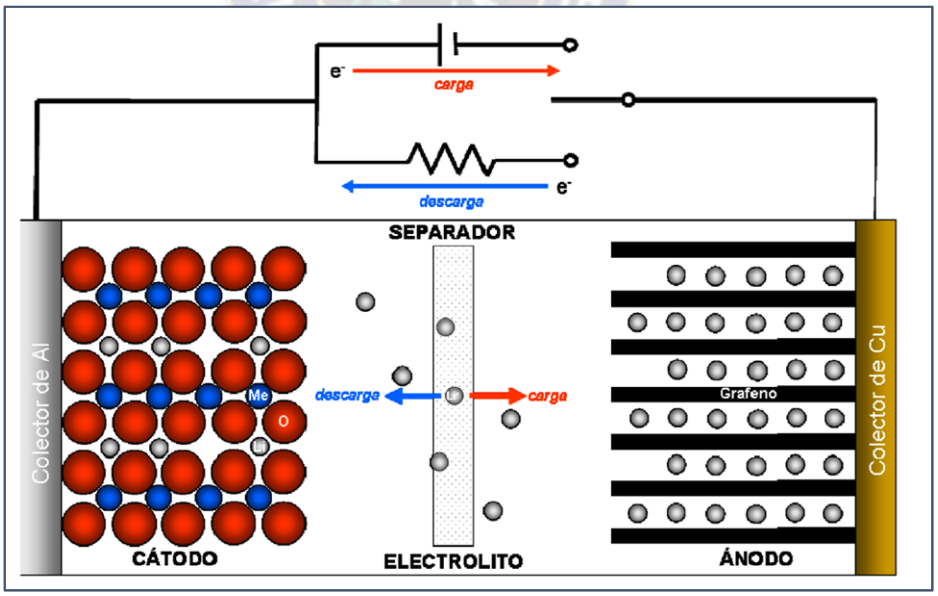


Figura 8. Otro esquema del funcionamiento de una batería de ion-litio. [20]

3.4 Materiales Catódicos

El material que se usa generalmente como electrodo positivo es un óxido de metal de transición con una estructura en capas, es decir, una estructura laminar como puede ser $LiMO_2$ dónde M= Co, Ni, Mn. $LiCoO_2$ es el más ampliamente utilizado en las baterías de ión litio comerciales. [21]

Entre otros materiales también utilizados como cátodos en baterías ion litio son los óxidos mixtos laminares y los de estructura tipo espinela. Además de estos, se están estudiando otros óxidos con distintas estructuras (olivino, perovskita, etc.), fosfatos, y algunos polímeros orgánicos. [22]

3.5 Materiales Anódicos

Los materiales más utilizados como ánodos en baterías ion litio son los materiales de carbono, aunque los materiales inorgánicos, capaces de formar compuestos intermetalicos con el litio, o llevar a cabo reacciones de conversión, abren nuevos campos de investigación y, parecen ser una buena alternativa ya que proporcionan elevadas capacidades y buena retención de la misma. [23]

3.6 Electrolitos solidos

3.6.1 Generalidades

Los electrolitos que comúnmente se utilizan en las baterías de litio son líquidos. Sin embargo, los electrolitos sólidos presentan muchas ventajas con respecto a los líquidos: no son tóxicos, no presentan componentes orgánicos, por lo que no hay riesgo de explosión, y no precisan de un separador que evite el contacto físico directo entre los electrodos y el electrolito. Todas estas ventajas han aumentado la necesidad de desarrollar y estudiar diversos electrolitos sólidos.

Los requisitos principales que deben poseer los materiales empleados como electrolitos sólidos son:

- Alta conductividad iónica a temperatura ambiente.
- Nula conductividad electrónica.
- Buena estabilidad química y mecánica dentro del intervalo de potencial de trabajo.
- Compatibles con los electrodos. [24-25]

Los electrolitos sólidos se pueden clasificar en función del tipo de material, en electrolitos poliméricos, híbridos, vítreos, cerámicos y vitrocerámicos.

Los electrolitos sólidos poseen una estructura cristalina rígida en la que existe una subred de iones móviles. En relación a los electrolitos líquidos, presentan la ventaja de permitir la migración de un único tipo de ión, mientras en sus análogos líquidos pueden migrar otro tipo de especies como moléculas o impurezas. Para que un material pueda presentar conductividad iónica elevada se deben cumplir dos requisitos estructurales: por una parte, deben existir en su estructura posiciones vacías accesibles a las que los iones móviles puedan saltar; y por otra, es necesario que el valor de la barrera energética que posibilita el salto entre estas posiciones es decir, el valor de la energía de activación (Ea), sea pequeño.

El empleo de un material como electrolito exige también de la existencia de una conductividad electrónica despreciable. En el caso de electrolitos elaborados con materiales policristalinos, existe una nueva interfase en las fronteras de grano en donde pueden existir fenómenos de polarización de carga y que normalmente reducen la conductividad del sistema. Para la aplicación de este tipo de materiales se necesita, por tanto, que la resistencia a la conductividad en las fronteras de grano sea pequeña. Otras características deseables en los electrolitos sólidos son una alta estabilidad química, que sean respetables con el medio ambiente, no tóxicos, no higroscópicos, fáciles de preparar y de bajo coste. Los electrolitos sólidos que pueden ser de aplicación en la actualidad presentan valores de conductividad iónica comprendidos entre 10^{-1} y 10^{-5} S cm^{-1}, valores que resultan ser intermedios entre los que poseen los metales y los aislantes, y del mismo orden de magnitud que el

de los semiconductores y los electrolitos líquidos. [26-27]

Dentro de una batería son los electrodos, y fundamentalmente el cátodo, los componentes limitantes de la capacidad (densidad de energía y ciclabilidad). Por su parte, el electrolito va a determinar la densidad de corriente y la estabilidad y seguridad de la batería. Mientras que los electrodos han sido objeto de numerosos estudios, los electrolitos sólo han captado una atención limitada. En este campo han ido emergiendo de forma paulatina algunos conceptos nuevos y nuevos materiales, sobretodo en relación con las técnicas de procesado del electrolito, la seguridad de las baterías y su impacto ambiental. [28]

En las actuales baterías de ión litio (BIL) el electrolito posee una naturaleza orgánica y está basado en sales de litio disueltas en carbonatos polares. En particular, se utilizan concentraciones adecuadas de $LiPF_6$ en una mezcla de carbonato de etileno (CE) y un carbonato alquílico lineal. El éxito de este tipo de electrolitos se asocia a la alta capacidad del CE para disolver las sales de litio incluso a altas concentraciones, a la baja viscosidad de los carbonatos lineales y a su alta conductividad iónica (> 10^{-3} S cm^{-1} a temperatura ambiente). Por su parte, el electrolito líquido se encuentra absorbido en una membrana porosa, denominada separador, que protege al dispositivo de cortocircuitos. Este separador juega un importante papel en el funcionamiento de la batería, por lo que se han estudiado distintos materiales que presentan una estructura porosa y en los que se han podido analizar parámetros tales como su espesor, morfología y microestructura de poros. Actualmente los separadores más comunes son capas porosas de polipropileno o polietileno que son estables en las baterías primarias y secundarias respectivamente. La investigación de membranas inorgánicas basadas en matrices porosas recubiertas de materiales nanométricos, ha logrado mejorar los requerimientos de seguridad y estabilidad incluso a altas temperaturas. [29]

No obstante, a pesar de las prometedoras características físico-químicas ofrecidas por los electrolitos líquidos, su uso conlleva el deterioro progresivo de la batería

como consecuencia de reacciones irreversibles con los electrodos y que por lo general provocan su degradación, particularmente del ánodo, produciéndose una pérdida de capacidad. Además, la descomposición de los electrodos es generalmente exotérmica y genera productos gaseosos que pueden provocar incrementos de presión y causar la explosión del dispositivo. Por otra parte, se ha de señalar que el uso de electrolitos líquidos requiere el sellado de la batería, lo que complica también su fabricación.

Durante las últimas dos décadas se ha trabajado en la búsqueda de electrolitos alternativos para su uso en baterías. Una de las soluciones más aceptadas está basada en la fabricación de baterías de litio de estado sólido (MB) que utilicen electrolitos poliméricos o cerámicos. En este sentido, la búsqueda de electrolitos sólidos que muestren mejores propiedades se encuentra hoy dirigida hacia dos vertientes. Por una parte, se persigue la transformación de electrolitos líquidos en electrolitos sólidos por adición de plastificantes, tales como el TiO_2 o el Al_2O_3, y por otra parte, se ensaya la obtención de electrolitos sólidos que muestren las propiedades deseadas. En la actualidad, los sólidos inorgánicos conductores de litio presentan ventajas relacionadas con su estabilidad electroquímica y térmica, su alta resistencia a las vibraciones, la ausencia de fugas y polución, así como con su gran facilidad para la miniaturización, especialmente cuando se utilizan en forma de capas delgadas. [30]

Hasta los años 60 solamente se conocían electrolitos sólidos conductores de O^{2-} como la zircona estabilizada con calcio o itrio, y de Ag^+ como el α-AgI. En 1961 Reuter y colaboradores encontraron en el Ag_3SI un valor de conductividad de Ag^+ a temperatura ambiente del orden de 10^{-2} S cm^{-1}. Desde entonces, han sido muchos los materiales conductores de Ag^+ basados en AgI que se han investigado. A mitad de los años 60 se descubrió un excelente conductor de Na^+, la β-alúmina ($Na_2O{\cdot}11Al_2O_3$), que presenta una estructura laminar y que permite el movimiento bidimensional de los iones Na^+ entre bloques de planos espinela, Al_2O_3. Más tarde, en 1976, Goodenough y Hong propusieron una estructura cristalina tridimensional

para el material de composición $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$), en la que existía una red de túneles accesibles para la migración de los iones Na+. Este material fue llamado Nasicon (acrónimo de Na+ Super Ionic CONductor). Hoy en día se conoce con este nombre a toda una familia de compuestos que presentan el mismo tipo estructural y que poseen una conductividad iónica elevada, con independencia de que contengan o no sodio en su composición. Los compuestos tipo Nasicon presentan además otras propiedades interesantes que les han hecho ser objeto de numerosos estudios. Entre ellas se pueden mencionar su bajo coeficiente de expansión térmica, su capacidad para atrapar elementos radiactivos, y su relativamente alta área superficial.

Desde el descubrimiento del Nasicon, se han preparado un gran número de conductores iónicos tridimensionales. El mejor conductor de litio conocido en la actualidad responde a la fórmula $Li_3La_{(2/3)-x}TiO_3$ (LLTO) y presenta una estructura tipo perovskita. Los valores de conductividad iónica que se han medido en monocristales de tal composición, a temperatura ambiente, son del orden de 10^{-3} S cm^{-1}. También se ha encontrado una conductividad iónica elevada en materiales compuestos del tipo LiI-Al_2O_3 y en materiales amorfos como $LiTaO_3$ o LiPON. [31-32]

3.6.2 Materiales tipo NaSICON

Son bastantes las publicaciones sobre materiales tipo NaSICON con litio como ion móvil en lugar de sodio. Una de las familias de Li-Nasicones mas estudiadas es la de formula general $LiM_2(PO_4)_3$ sobre la que se han llevado a cabo muchas investigaciones con diferentes cationes.

Varios estudios muestran que las propiedades de los compuestos con dicha fórmula general dependen fuertemente de la estequiometria y del tratamiento térmico. Así, ocurre que no siempre son iguales la composición nominal de partida y la composición final de la muestra. El catión Litio es volátil y a temperaturas de síntesis

superiores a 1000ºC es posible la pérdida por volatilización de Li_2O, así como de P_2O_5. Esto provoca ligeras diferencias en la estequiometria, lo cual puede explicar diferentes propiedades. [33]

El sistema $LiTi_2(PO_4)_3$ probablemente sea el Li-NaSICON mas estudiado ya que es uno de los mejores conductores de la familia $LiM_2(PO_4)_3$. El menor tamaño del titanio adecua el hueco de los sitios al ion litio.

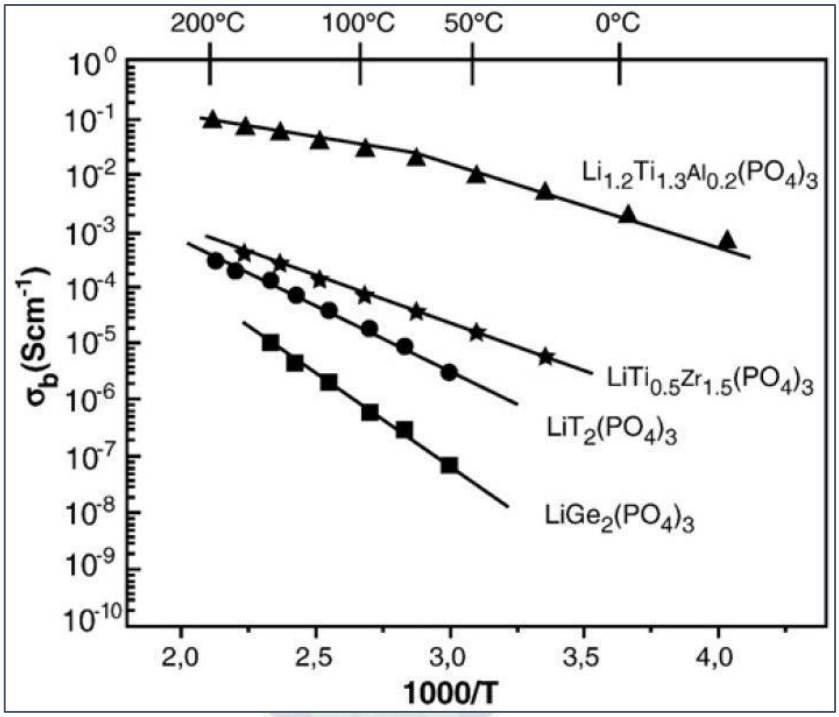


Figura 9. Gráfico de Arrhenius de la conductividad iónica de diferentes conductores sólidos de ion de litio con estructura NaSICON [33]

El principal atractivo de los compuestos tipo NaSICON reside en su estructura cristalina que, dependiendo de la composición, puede adoptar simetrías romboédrica, monoclínica, triclínica u ortorrómbica.

3.6.4 Ruta de los Atranos

Debido a la necesidad de un mayor control en la velocidad de hidrolisis como también en la velocidad de condensación para procesos Sol-Gel ha generado nuevas rutas empleando alcóxidos metálicos convencionales del tipo M(OR)x,

ultimadamente un mayor énfasis se hecho sobre compuestos derivados el tipo de alcoholes polifuncionales. Los precursores empleados a diferencia de los alcóxidos comunes presentan una gran estabilidad a las reacciones de hidrolisis y condensación, lo cual permite un mayor control de las velocidades de reacción de hidrolisis y condensación.

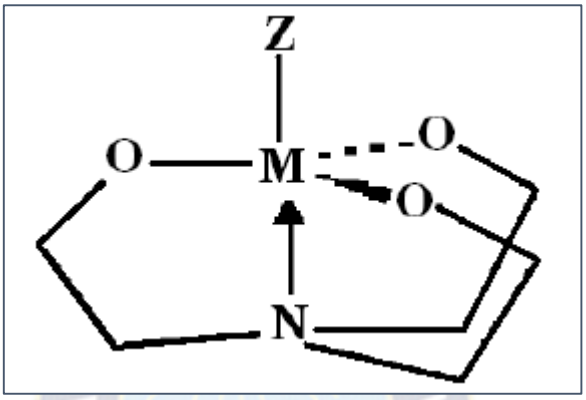


Figura 10. Estructura básica de complejos tipo Atrano [34]

En la ruta de los atranos se utiliza un alcohol polifuncional Trietanolamina “$TEAH_3$”, cuya fórmula química es $N(CH_2CH_2OH)_3$, el cual tiene una habilidad quelante, la $TEAH_3$ forma de manera general estructuras tricíclicas robustas denominadas Atranos.

El precursor Atrano {$N(CH_2CH_2O)_3$ M – Z} está formado por un metal en coordinación con tres oxígenos provenientes de la trietanolamina $N(CH_2CH_2OH)_3$ y un sustituyente tipo variable Z (Z = alcoxi OR, OH, CH_3, entre otros); M es el metal de coordinación (B, Si, Li, P, Ti, entre otros), además se presenta en enlace M←:N dando una estructura de complejo tricíclico pentacoordinado. [34]

Una de las ventajas de la trietanolamina frente a los reactivos tradicionales en la síntesis de materiales es la gran influencia sobre los factores cinéticos en las diversas reacciones llevadas a cabo dentro de los diferentes procesos vía Sol-Gel.

3.6.5 Conductividad Iónica

Los electrolitos sólidos o conductores iónicos poseen una estructura cristalina rígida en la que existe una subred de iones móviles. En relación a los electrolitos líquidos, presentan la ventaja de permitir la migración de un único tipo de ión, mientras en sus análogos líquidos pueden migrar otro tipo de especies como moléculas o impurezas. Para que un material pueda presentar conductividad iónica elevada se deben cumplir dos requisitos estructurales: por una parte, deben existir en su estructura posiciones vacías accesibles a las que los iones móviles puedan saltar; y por otra, es necesario que el valor de la barrera energética que posibilita el salto entre estas posiciones es decir, el valor de la energía de activación (Ea), sea pequeño. El empleo de un material como electrolito exige también de la existencia de una conductividad electrónica despreciable. En el caso de electrolitos elaborados con materiales policristalinos, existe una nueva interfase en las fronteras de grano en donde pueden existir fenómenos de polarización de carga y que normalmente reducen la conductividad del sistema.

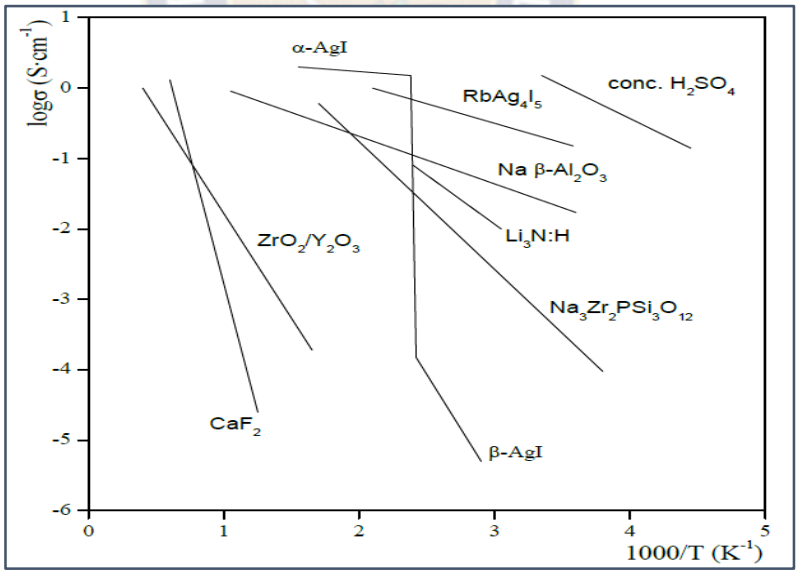


Figura 11. Gráfico de Arrhenius de algunos electrolitos sólidos en comparación con H_2SO_4 concentrado.

La conductividad eléctrica se produce por un fenómeno de migración, ya sea de iones o de electrones. Normalmente, predomina una de los dos tipos de portadores

de carga, aunque existen algunos materiales donde se producen una contribución significativa de ambos (conductores iónicos mixtos). En estos materiales interesa conocer el valor de la conductividad especifica σ, que es el conductividad de un cristal o pastilla que tiene un factor geométrico igual a la unidad, es decir una sección y espesor unitarios. Las unidades más utilizadas para expresar la conductividad son Ω^{-1} cm^{-1} o S cm^{-1} (1 Siemens = 1 Ω^{-1}). Un punto de partida simple pero valido para estudiar la conductividad específica de cualquier material viene dado por la expresión:

$$\sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i$$

Donde n_i es el número de portadores de carga, e_i y μ_i la carga y movilidad de los mismos. Para electrones e iones monovalentes, e_i es la carga del electrón, $1.6*10^{-9}$ C. en la tabla que se muestra a continuación se dan algunos valores típicos de conductividad.

	MATERIAL	**σ (S cm^{-1})**
CONDUCTIVIDAD IÓNICA	Cristales iónicos	$<10^{-18} – 10^{-4}$
	Electrolitos solidos	10^{-3} - 10
	Electrolitos líquidos fuertes	10^{-3} - 10
CONDUCTIVIDAD ELECTRÓNICA	Metales	10^{-1} - 10^{5}
	Semiconductores	10^{-5} - 10^{2}
	Aislantes	$<10^{-12}$

Tabla 3. Valores típicos de conductividad eléctrica [West, 1999]

Estas divisiones están descritas para temperatura ambiente; sin embargo, la conductividad depende de la temperatura, por lo que un mismo material puede inscribirse en distintas categorías según la temperatura de estudio. De forma general, la conductividad iónica aumenta con la temperatura, dándose casos de materiales que, siendo aislantes a temperatura ambiente, exhiben buenas conductividades a altas temperaturas. En cambio, en los metales se da el caso contrario, ya que la conductividad aumenta cuando la temperatura disminuye, produciéndose en algunos casos, el fenómeno de superconductividad a temperaturas cercanas al cero absoluto. En la gran mayoría de los sólidos, tanto cristalinos como vítreos, a temperatura ambiente los iones están confinados en posiciones fijas de la estructura y los únicos movimientos posibles son a través de defectos de la red.

En contraste, existe un pequeño grupo de sólidos, denominados electrolitos sólidos, conductores iónicos rápidos o conductores superiónicos, que presentan valores de conductividad excepcionalmente altos a temperaturas moderadas e incluso cercanas a la temperatura ambiente. Estos materiales poseen estructuras con cavidades o láminas donde los iones se mueven fácilmente. [2]

3.6.6 Vitrificantes

Los llamados vitrificantes, que corresponden a los óxidos formadores, son los que constituyen la red del vidrio y, por lo tanto, los que le proporcionan sus características principales y le prestan su denominación genérica (vidrios de silicato, de fosfato, de borosilicato, etc.). Las propiedades del vidrio están en gran parte determinadas por la naturaleza del ion formador y por el tipo de coordinaciones que adopte. [5] Los principales óxidos vitrificantes que entran en la composición de los vidrios industriales son el SiO_2, B_2O_3. [35]

El SiO_2 Constituye la red vítrea de los vidrios de silicato formando una estructura continua de tetraedros [SiO_4] unidos entre sí por sus vértices oxigenados. Cuanto

mayor sea la proporción en que intervenga el SiO2 en la composición del vidrio, mayor será la cohesión del retículo y mejores serán las características del vidrio.

El B_2O_3 ejerce una influencia favorable tanto en el proceso de elaboración como en las propiedades del vidrio, rebaja la temperatura de fusión, mejora el afinado, reduce la viscosidad y la tensión superficial.[35]

3.6.7 Conductores iónicos vítreos y vitroceramicos

Se podría esperar que en materiales amorfos donde no hay ordenación a largo alcance, la estructura sea más abierta y facilite el movimiento de los iones. Los conductores iónicos vítreos y vitrocerámicos son materiales probados con éxito y tienen muchas posibilidades de desarrollo en esta área. Los sistemas de los electrolitos vítreos son similares a los estudiados en los cerámicos, con el fin de comparar y mejorar sus propiedades eléctricas, así como evitar el problema de la disminución de la conductividad iónica total como consecuencia del borde de grano. Dentro de los electrolitos vítreos, se encuentran sistemas de silicatos, fosfatos, y sulfuros, modificados con otros elementos formadores, intermedios o modificadores.

Los electrolitos sólidos, tanto cerámicos, como vítreos y vitrocerámicos, tienen ventajas y desventajas. Los electrolitos cerámicos, a pesar de su alta conductividad ($<10^{-4}$ S/cm a 25ºC) y alta estabilidad química, tienen posiciones intersticiales que pueden ser bloqueadas por el agua al estar expuestos a la humedad y bordes de grano con conductividades menores a 10^{-5} S/cm, que hace que la conductividad total del material disminuya. [36]

Dentro de los electrolitos vítreos se encuentran los superconductores iónicos, que como su nombre indica, tienen altas conductividades iónicas ($<10^{-3}$ S/cm a 25ºC), pero aquellos materiales que están basados en sulfuros o halogenuros tienden a ser altamente higroscópicos con muy baja durabilidad química. [37]

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

4.1 Preparación de los complejos atranos.

La síntesis de los precursores en una primera etapa fueron: titanatrano, fosfatrano y litioatrano fue realizado de acuerdo al método patentado por S. Cabrera et. al. Dicha síntesis de los precursores titatrano, fosfatrano y litioatrano, se realizó con los siguientes precursores: Butoxido de Titanio (IV) $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ (97% Sigma - Aldrich), H_3PO_4 concentrado (85.7% J.T. Baker), Li_2CO_3 (99% Sigma - Aldrich), y trietanolamina $(HOCH_2CH_2)_3N$ ($TEAH_3$, 100% J.T. Baker), utilizando una relación molar de 7:2.

Titanatrano: 2 Ti: 7 $TEAH_3$

Fosfatrano: 2 P: 7 $TEAH_3$

Litioatrano: 2 Li: 7 $TEAH_3$.

En una segunda etapa se sintetizó los precursores: titatrano, fosfatrano, litioatrano y se sintetizó también los precursores: silatrano y boratrano. La síntesis de estos últimos atranos se realizó utilizando: Tetra Etil Orto Silicato $C_8H_{20}O_4Si$ (TEOS, 98% Sigma – Aldrich), H_3BO_3 (99.5% Sigma - Aldrich) y trietanolamina ($TEAH_3$, 100% J.T. Baker), utilizando una relación molar de 7:2.

Titanatrano: 2 Ti: 7 $TEAH_3$

Fosfatrano: 2 P: 7 $TEAH_3$

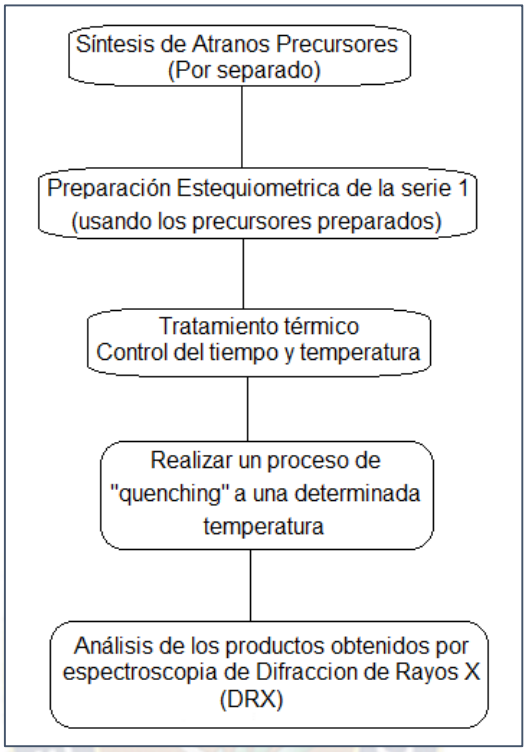
Litioatrano: 2 Li: 7 $TEAH_3$

Silatrano: 2 Si: 7 $TEAH_3$

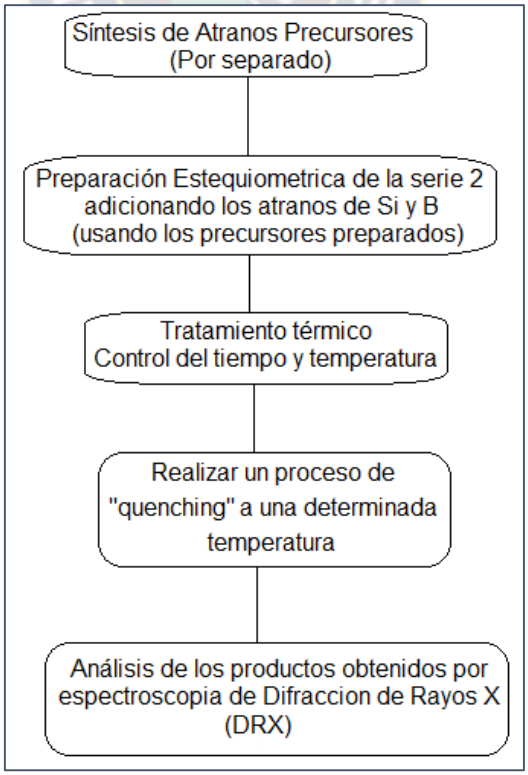
Boratrano: 2 B: 7 $TEAH_3$.

4.1.1 Diagrama de referencia de flujo

Serie 1



Serie 2



4.2 Desarrollo Experimental

El proceso experimental fue realizado en tres series:

- La primera serie fue la síntesis del material con fase $LiTi_2(PO_4)_3$ de tipo Nasicon por la ruta de los atranos.
- En la segunda serie se sintetizó la serie $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$ (x=0.2, 0.4, 0.6) y la serie $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$ (y=0.1, 0.2, 0.3) por la ruta de los atranos.
- En la tercera serie se reguló las fases presentes en el material con estequiometria $Li_{4,11}Ti_{2,17}(PO_4)_{2,91}SiB_3$ por la adición de Ti y P a través de la ruta de los atranos.

4.2.1 SERIE 1. Preparación de la serie tipo Nasicon $LiTi_2(PO_4)_3$ por la ruta de los atranos.

Se sintetizo el conductor iónico, utilizando Trietanolamina ($TEAH_3$ 100%) por la ruta de los atranos, a partir de reactivos analíticos: Titanio a partir de Butoxido de Titanio (IV) $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ (97% Sigma - Aldrich), Fosforo a partir de H_3PO_4 concentrado (85.7% J.T. Baker), Litio a partir de Li_2CO_3 (99% Sigma - Aldrich), la relación con la Trietanolamina fue una relación molar de 7:2.

En el procedimiento general se utilizaron los siguientes reactivos analíticos: Titanio a partir de Butóxido de Titanio (IV), Fosforo a partir de H_3PO_4 (c), Litio a partir de Li_2CO_3, entonces, se midió un volumen de 9.3 mL de TEAH3 el cual se calentó hasta 140°C, luego se añadió un volumen de 6.8 mL de butoxido de titanio, se repitió el proceso para la preparación del fosfatrano, se midió un volumen de 11.8 mL de $TEAH_3$ el cual se calentó hasta 140°C, se agregó 1.8 mL de H_3PO_4, luego se trabajó con el Li_2CO_3, se disolvió 0.9536 g con 1 mL de HNO_3, se calentó 12 mL $TEAH_3$ hasta 140°C y se agregó el Li_2CO_3 disuelto, todos estos atranos, bajo una agitación magnética constante, durante 1 hora. Se dejaron enfriar y se midieron los volúmenes obtenidos, para luego calcular la concentración del de los atranos

obtenidos. Se sintetizaron los materiales según la relación molar de la tabla 3 en cantidades estequiometrias, para obtener 2 g de la fase tipo Nasicon $LiTi_2(PO_4)_3$.

Serie 1. $LiTi_{2+x}(PO_4)_{3+2x}$	**x**
$LiTi_2(PO_4)_3$	0
$LiTi_{2,1}(PO_4)_{3,2}$	0.1
$LiTi_{2,2}(PO_4)_{3,4}$	0.2
$LiTi_{2,3}(PO_4)_{3,6}$	0.3

Tabla 4. Serie 1 ($LiTi_{2+x}(PO_4)_{3+2x}$)

Se sigue el tratamiento térmico (ver Figura N° 11) siguiendo un tratamiento térmico a 1000ºC durante 1 hora para favorecer la formación de la matriz sólida cerámica y retirada del horno a 400ºC.

Figura 12. Termograma para la serie $LiTi_{2+x}(PO_4)_{3+2x}$ (Serie 1).

4.2.2 SERIE 2. Preparación de la serie $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$ (x=0.2, 0.4, 0.6) y la serie $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$ (y=0.1, 0.2, 0.3) por la ruta de los atranos.

Se sintetizó el conductor iónico, utilizando Trietanolamina ($TEAH_3$ 100%) por la ruta de los atranos, a partir de reactivos analíticos: Titanio a partir de Butoxido de Titanio (IV) $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ (97% Sigma - Aldrich), Fosforo a partir de H_3PO_4 concentrado (85.7% J.T. Baker), Litio a partir de Li_2CO_3 (99% Sigma - Aldrich), Tetra Etil Orto Silicato $C_8H_{20}O_4Si$ (TEOS, 98% Sigma – Aldrich), H_3BO_3 (99.5% Sigma - Aldrich) y trietanolamina, utilizando una relación molar de 7:2.

La preparación del titanatrano, fosfatrano y litioatrano se realizó de la misma forma, detallada en el anterior inciso. En esta parte describiremos la preparación del silatrano y boratrano, se midio un volumen de 9.3 mL de $TEAH_3$ el cual se calentó hasta 140°C, luego se añadió un volumen de 4.5 mL de TEOS, por ultimo medimos 5.2 mL de $TEAH_3$ el cual se calentó hasta 140°C, luego se disolvió 1.38 g de H_3BO_3 con 10mL de agua destilada, todos estos atranos, bajo una agitación magnética constante, durante 1 hora. Se dejaron enfriar y se midieron los volúmenes obtenidos, para luego calcular la concentración del de los atranos obtenidos. Se sintetizaron los materiales según las relación molares de las tablas 4 y 5 en cantidades estequiometrias, para obtener 2 g de la fase tipo $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$ y la serie $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$.

x	SERIE 2. Si $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$
0	$LiTi_{2,1}(PO_4)_{3,2}$
0,2	$Li_{1,2}Ti_{2,1}(PO_4)_3Si_{0,2}$
0,4	$Li_{1,4}Ti_{2,1}(PO_4)_{2,8}Si_{0,4}$
0,6	$Li_{1,6}Ti_{2,1}(PO_4)_{2,6}Si_{0,6}$

Tabla 5. Serie 2 con Adición de Si

y	SERIE 2. B $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$
0	$LiTi_{2,1}(PO_4)_{3,2}$
0,1	$Li_{1,2}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,1}B_{0,1}$
0,2	$Li_{1,4}Ti_{2,1}(PO_4)_3B_{0,2}$
0,3	$Li_{1,6}Ti_{2,1}(PO_4)_{2,9}B_{0,3}$

Tabla 6. Serie 2 con Adición de B

Se siguieron el tratamiento térmico (ver Figura N° 12) siguiendo un tratamiento térmico a 1000ºC durante 1 hora para favorecer la vitrificación de la matriz sólida cerámica y retirada del horno a 400ºC.

Figura 13. Termograma para la serie 2 Si: $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$ y la serie 2. B: $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$. (Serie 2).

4.2.3 SERIE 3. Regulación de las fases presentes en el material con estequiometria $Li_{4,11}Ti_{2,17}(PO_4)_{2,91}SiB_3$ por la adición de Ti y P a través de la ruta de los atranos.

Se sintetizó el conductor iónico, utilizando Trietanolamina ($TEAH_3$ 100%) por la ruta de los atranos, a partir de reactivos analíticos: Titanio a partir de Butoxido de Titanio (IV) $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ (97% Sigma - Aldrich), Fosforo a partir de H_3PO_4 concentrado (85.7% J.T. Baker), Litio a partir de Li_2CO_3 (99% Sigma - Aldrich), Tetra Etil Orto Silicato $C_8H_{20}O_4Si$ (TEOS, 98% Sigma – Aldrich), H_3BO_3 (99.5% Sigma - Aldrich) y trietanolamina, utilizando una relación molar de 7:2.

La preparación del titanatrano, fosfatrano, litioatrano, silatrano y boratrano se realizó de la misma forma, detallada en el anterior inciso 4.2.3. Se sintetizaron los materiales según la relación molar de la tabla 2 en cantidades estequiometrias, para obtener 2 g de la fase tipo $Li_{4.11}Ti_{2.17}$ $(PO_4)_{2.91}SiB_3$, como se puede observar en la formula estequiometrica, se ve la presencia del conductor iónico con la adición de Si y B. Posteriormente regularemos la fases presentes en la cual se adicionará un exceso de Ti y P (en forma de atranos) para aumentar la cantidad de la fase de interés.

Se hizo los respectivos cálculos para la adición de P y Ti (en forma de atranos) incluyendo el % de pureza de LiTi2(PO4)3. Se calcinó a 1000ºC por una hora, a una velocidad de (2ºC/min).

Se siguió el mismo tratamiento térmico que su utilizo en el anterior inciso (ver Figura 13.) siguiendo un tratamiento térmico a 1000ºC durante 1 hora para favorecer la vitrificación de la matriz sólida cerámica vitrificada y retirada del horno a 400ºC.

4.2.5 Caracterización estructuralmente los productos obtenidos por espectroscopia de difracción de rayos X.

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas estructuralmente por DRX y los espectros fueron analizados por el programa Philips X'pert Pro-Difractometer de los compuestos:

- $LiTi_{2+x}(PO_4)_{3+2x}$ (Serie 1)
- $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$ -- $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$ (Series 2 Si y Serie 2 B)
- $Li_{4,11}Ti_{6,13}(PO_4)_{7,96}SiB_3$ (Serie 3, adición de Ti y P)

Equipo de difracción de Rayos X (DRX):
Rigaku Geigerflex
Marca: Rigaku - Geigerflex
Tubo de Cu (Kα-1 = 1.5418 Å).
Energia R-X30 KV – 10 mA.
Goniómetro 2θ = 3º a 60º.
Velocidad 2º/min.
Slits 1º - 03 mm - 1º.
Interface para computadora

Figura 14. Equipo de difracción de Rayos X (DRX): Rigaku Geigerflex

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 SERIE 1. Proceso de elaboración del material con fase $LiTi_2(PO_4)_3$ de tipo Nasicon por la ruta de los Atranos.

La idea principal de partida consiste en que las características y propiedades de los conductores iónicos van a depender de las condiciones de obtención y de las especies presentes en las disoluciones de partida.

En el ruta de los atranos se trabajó con la relación molar $2Ti:7TEAH_3$, el producto de la reacción es una solución amarilla, aceitosa y ligeramente densa.

El titanio es un átomo de radio iónico 0,68 A, que de acuerdo con su configuración electrónica ([Ar] $3d^2 4s^2$), se encuentra preferentemente en los estado de oxidación (IV), con un índice de coordinación VI (hibridación sp^3 a sp^3d^2).

La trietanolamina $N(CH_2CH_2OH)_3$ se comporta como un agente quelante de tal manera que se forman especies monómeras, dímeras, tetrámeras con el ion (ver Figura 14).

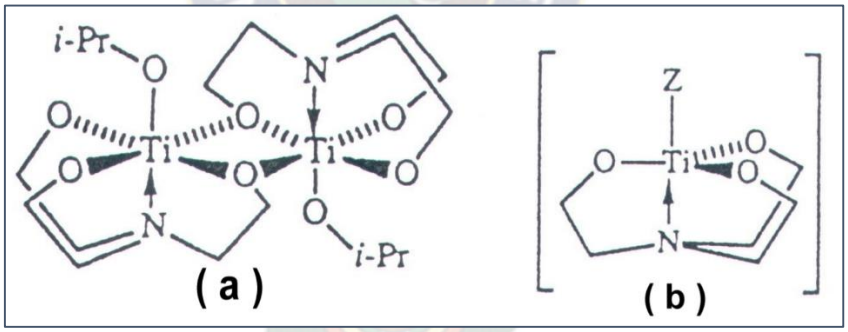


Figura 15. Titranatrano **(a)** especie dímera - **(b)** especie monómera [38]

Entre los precursores se encuentra el "fosfatrano" el fosforo es un átomo de radio iónico 0,34 A, que de acuerdo con su configuración electrónica ([Ne] $3s^2 3p^3$), se encuentra preferentemente en el estado de oxidación (V), posee una estructura tricíclica típica de los atranos, con el consiguiente enlace N:→P, y coordinación tetraédrica entorno al P. La resolución estructural de los compuestos donde la posición apical del fosforo, confirma estas conclusiones, y plantean que el fosfatrano

se encuentra siempre en forma de complejos monómeros, lo que asocian a la robustez de los enlaces P-O.

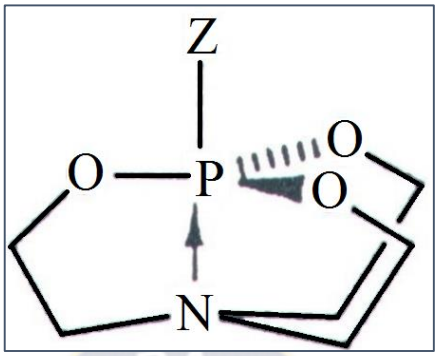


Figura 16. “Fosfatrano” especie monómera. [38]

A la solución de partida (con los dos precursores ya presentes, Titanatrano y Fosfatrano) se añadió como último reactivo el Li^{+}. El litio es un átomo de tamaño medio (radio iónico 0,60 A) comparado con el Ti^{4+} y P^{5+} que, de acuerdo con su configuración electrónica, se encuentra preferentemente en el estado de oxidación (I), con hibridación sp^3.

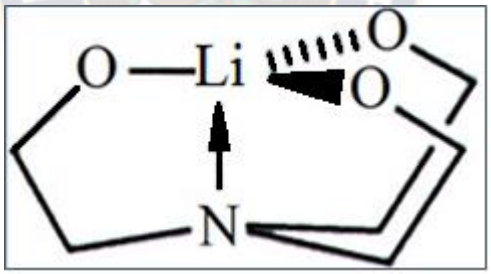


Figura 17. Estructura del Litioatrano. [38]

Los anteriores atranos son las especies posibles que se formarían si solamente fueran síntesis separadas de cada atrano. Sin embargo en la solución de partida de la síntesis del conductor iónico $LiTi_2(PO_4)_3$ de tipo Nasicon, se encuentra una combinación de los tres iones (Li^{+} , Ti^{4+} y P^{5+}), por lo tanto se podrían formar diferentes complejos heterometálicos como se ven a continuación:

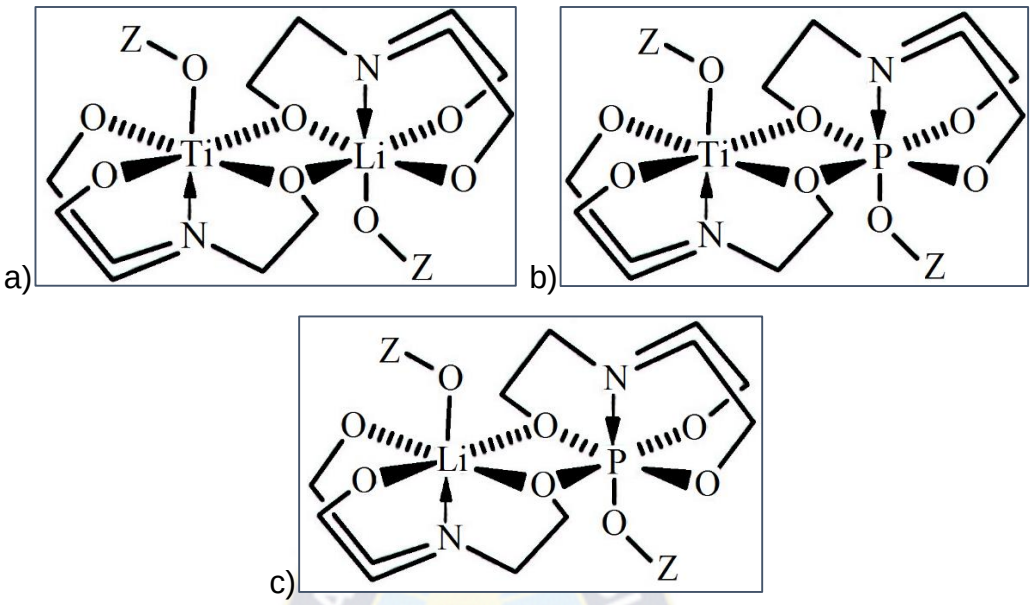


Figura 18. Especies posiblemente formadas como productos de la distribución homogénea de los metales para formar complejos heterometálicos (a) dímero Ti-Li (b) dímero Ti-P y (c) dímero Li-P. [38]

Como se puede observar esta síntesis se basa en la versatilidad que tiene la $TEAH_3$ para formar complejos atrano con una gran variedad de iones metálicos monoméros, diméros, y heterometálicos y en el uso de estos como precursores moleculares para la formación de óxidos metalicos.

5.1.1 SERIE 1. Caracterización Estructural del conductor iónico con fase $LiTi_2(PO_4)_3$ de tipo Nasicon.

Se analizaron las muestras obtenidas de la Serie 1 ($LiTi_{2+x}(PO_4)_{3+2x}$), y se obtuvieron los siguientes difractogramas:

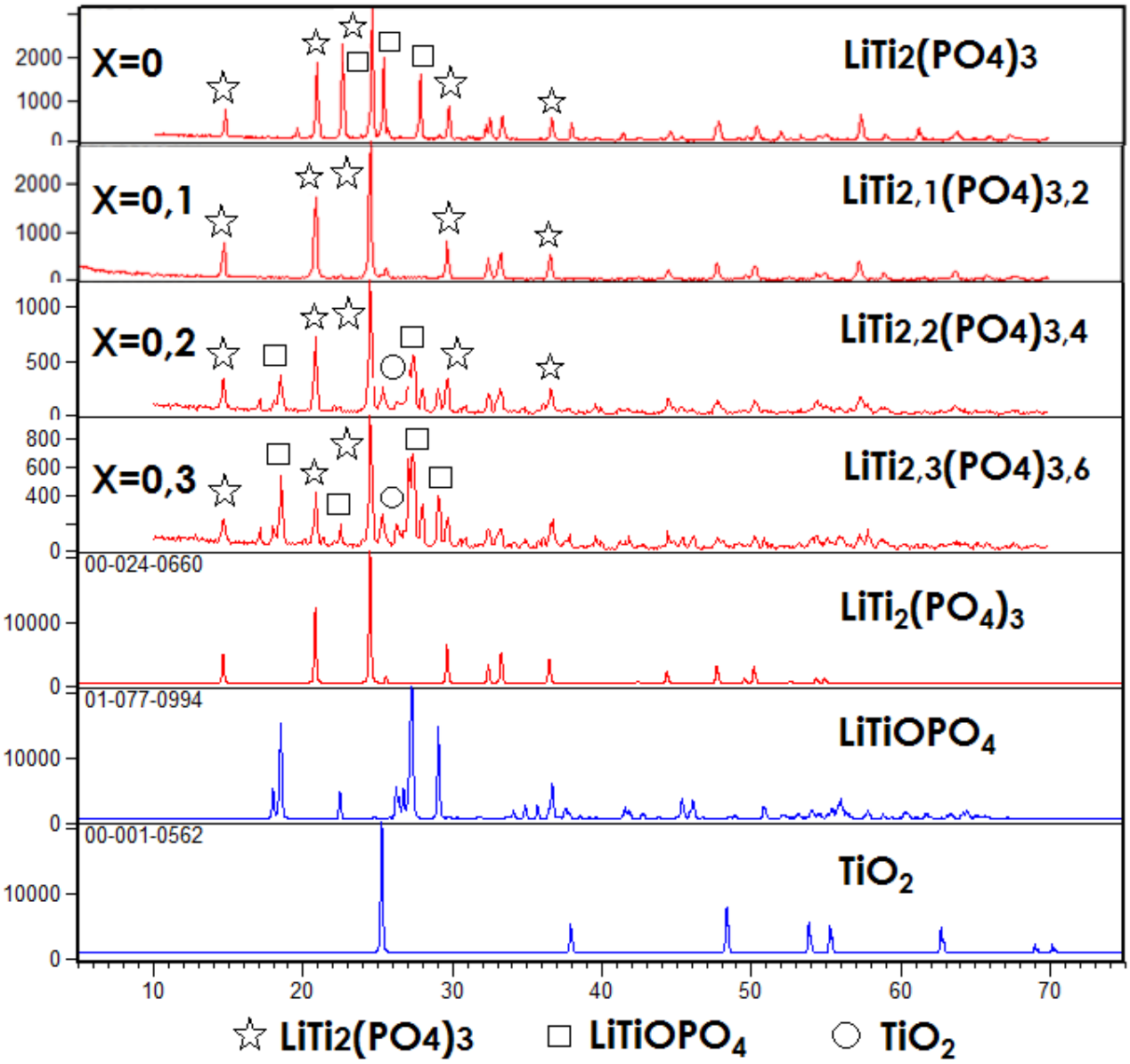


Figura 19. Espectros de difracción de rayos x para la Serie 1 $LiTi_{2+x}(PO_4)_{3+2x}$ con x=0, 0.1, 0.2 y 0.3, comparados con patrones de $LiTi_2(PO_4)_3$, $LiTiOPO_4$ y TiO_2.

Los espectros de difracción de DRX para la serie 1 (Figura 19.) muestran la variación de la fase $LiTi_2(PO_4)_3$ tipo NASICON con respecto al incremento en el número de moles de cada serie (x=0, 0.1, 0.2 y 0.3), sinterizados a 800ºC, donde se muestra que la fase de interés se obtiene cuando el valor de x=0.1, con una buena cristalinidad y un porcentaje mínimo de impurezas.

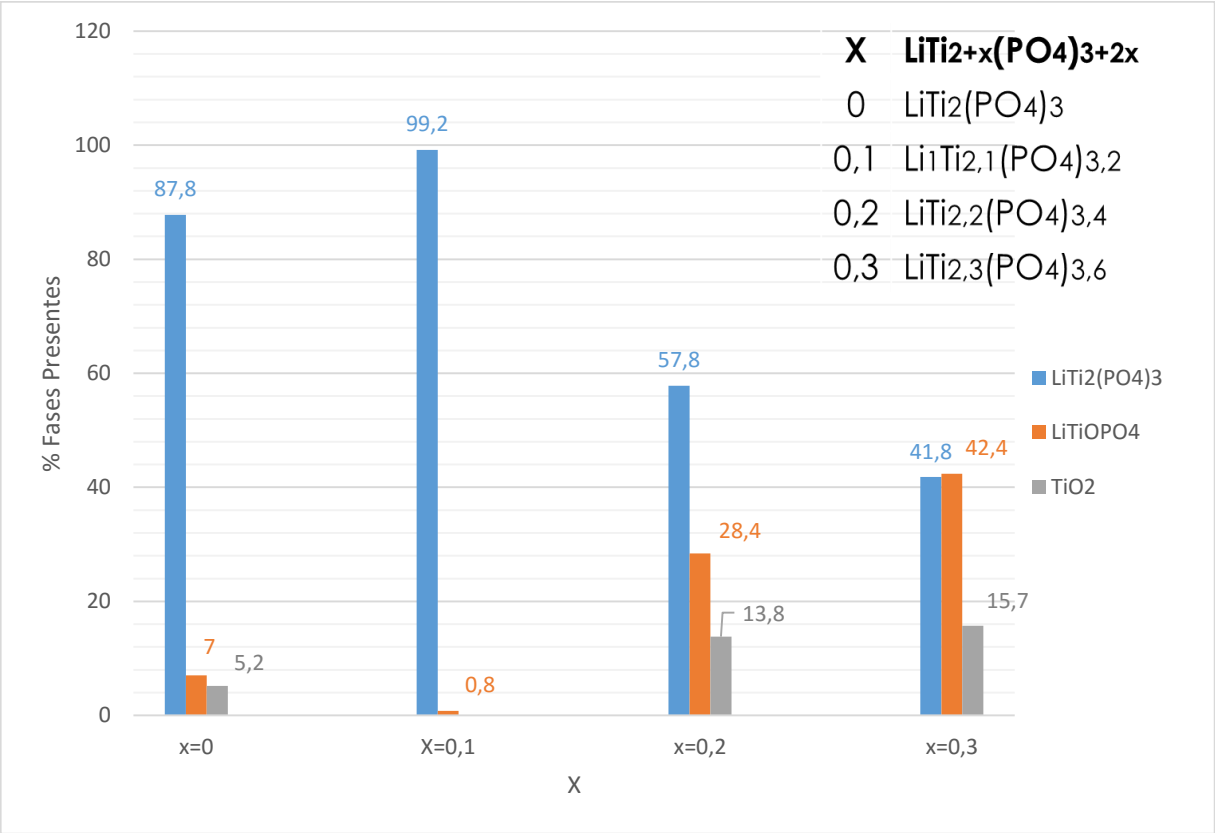


Figura 20. Diagrama de barras % fases presentes (serie 1) vs. X

En la figura 20. Se observa cómo van cambiando las fases a medida que el valor de "x" se va incrementando, es decir vamos aumentando el número de moles tanto de titanio como de fosforo, vemos mayor formación de otras fases ($LiTiOPO_4$ y TiO_2). Por lo cual para la preparación de las siguientes fases partiremos de la fase con mayor pureza [$LiTi_{2.1}(PO_4)_{3.2}$].

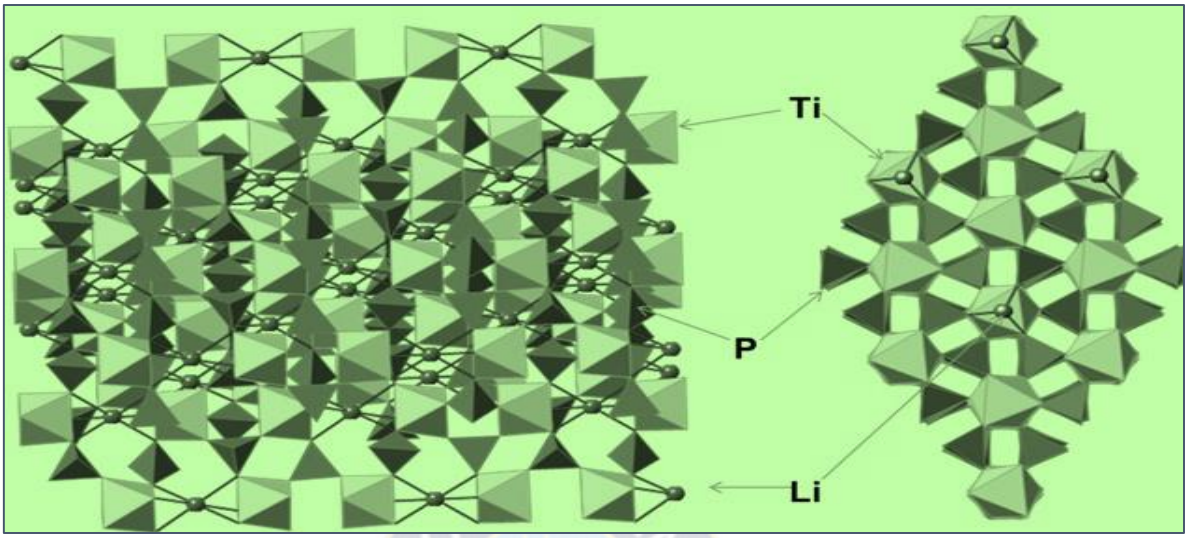


Figura 21. Estructura tipo NaSICON de $LiTi_2(PO_4)_3$, productos obtenidos en la serie 1 a 800ºC, se identifica la estructura covalente de octaedros y tetraedros[Leiva Et. Al.]

5.2 SERIE 2 Si: Proceso de elaboración de la serie 2 $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$ con x= 0.0, 0.2, 0.4 y 0.6 por la ruta de los atranos

Para la obtención del silatrano se trabajó con la relación molar 2Si:7$TEAH_3$. Posteriormente se mezcló estequiometricamente con los demás atranos preparados para la elaboración de la serie 2. En cuanto al silicio, el hecho de que su esfera de coordinación habitual sea (IV) (hibridación sp^3) condiciona a que sus alcóxidos sean monomoleculares, donde el silicio está pentacoordinado con la presencia de un enlace dativo transanular del N: → Si, de forma similar a los atranos previamente descritos.

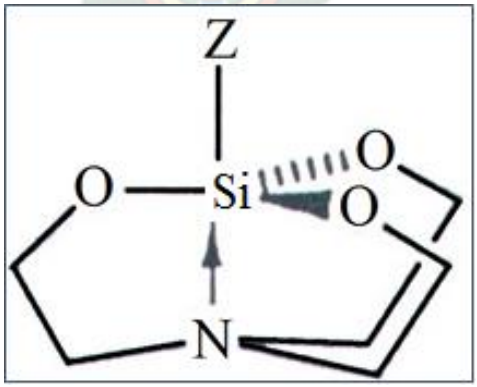


Figura 22. Esquema estructural del Silatrano [38]

5.2.1 SERIE 2. Si: Caracterización Estructural de la serie 2 $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$

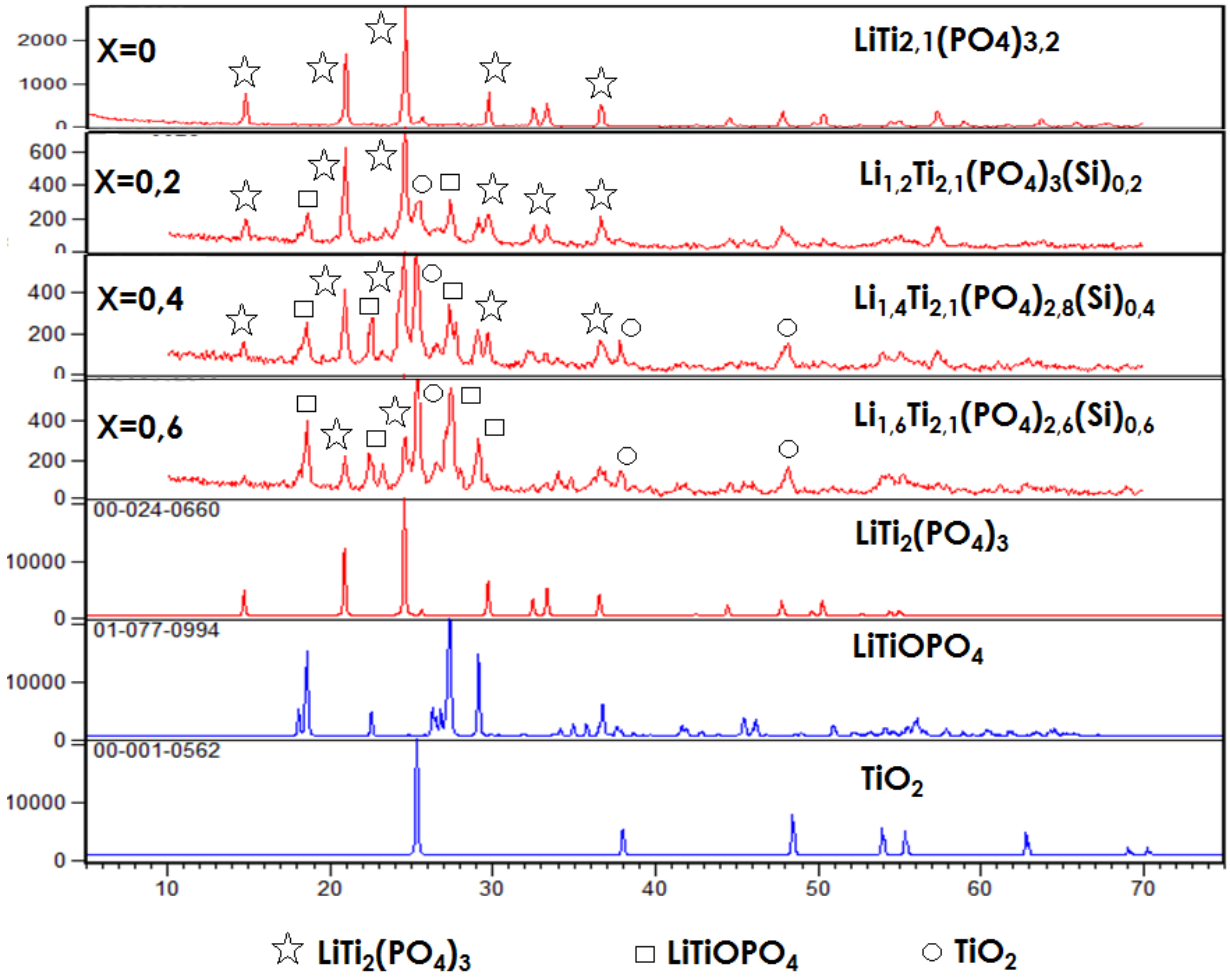


Figura 23. Espectros de difracción de rayos x para la serie 2 $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$ con x=0, 0.2, 0.4 y 0.6, comparados con patrones de $LiTi_2(PO_4)_3$, $LiTiOPO_4$ y TiO_2.

Los espectros de difracción de DRX obtenidos para la serie 2 Si muestran la variación de la fase $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$, con x desde: 0 a 0.6, sinterizados a 1000ºC son presentadas en la Figura 23., donde puede observarse la influencia de "x" sobre la estructura, en las mismas se han identificado diversas fases que migran desde la $LiTi_{2.1}(PO_4)_{3.2}$ para (x=0) hasta un producto de estructura tipo $Li_{1,6}Ti_{2,1}(PO_4)_{2,6}Si_{0,6}$, cuando la proporción de (x = 0,6) con una contextura rígida, a medida que "x" aumenta, es decir se adiciona silicio a la fase, se observa la disminución de la fase

de interés, así mismo se vio el incremento porcentual de las fases $LiTiOPO_4$ y TiO_2 como se ve en la figura 24.

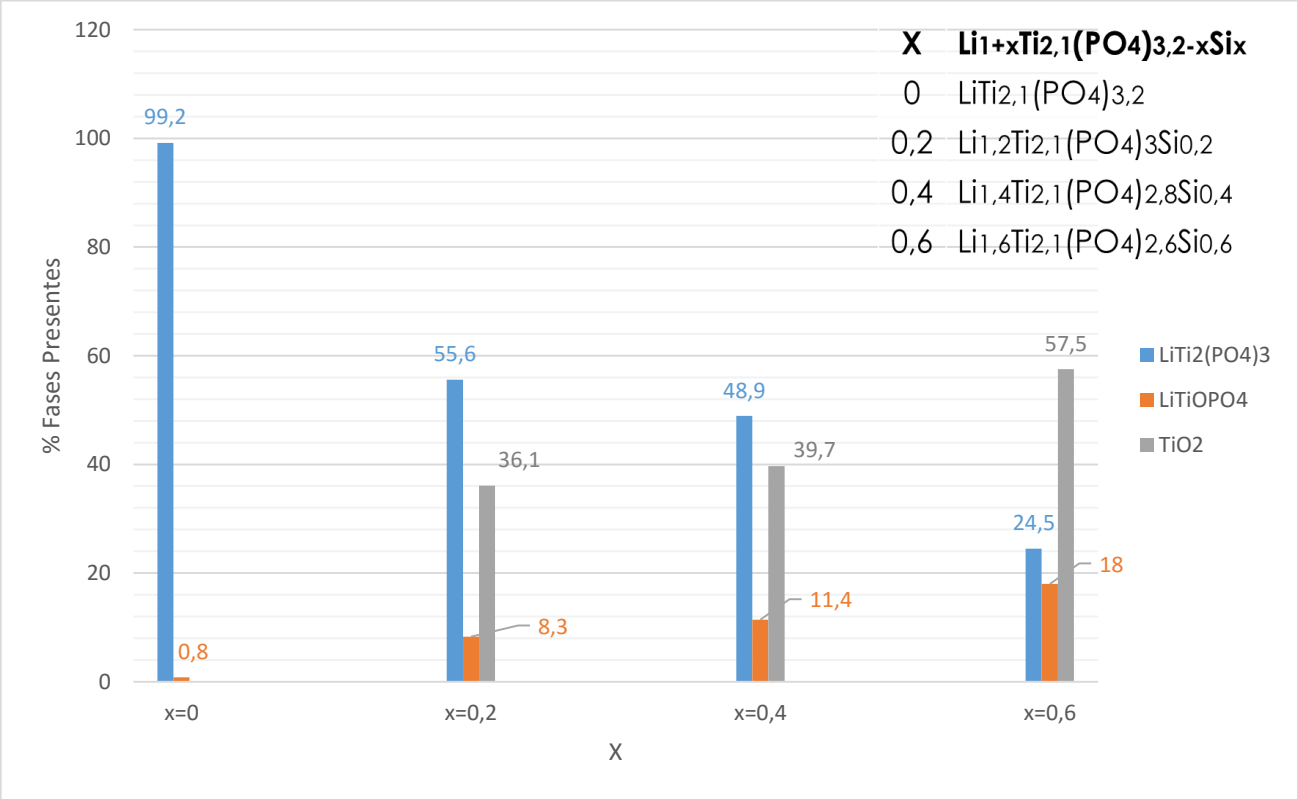


Figura 24. Diagrama de barras % fases presentes (Serie 2 con Si) vs. X

5.3 Serie 2 B: Proceso de elaboración de la serie 2 $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$ por la ruta de los atranos

El boro es un átomo muy pequeño que, de acuerdo con su configuración electrónica, se encuentra preferentemente en el estado de oxidación (III), con un índice de coordinación III (hibridación sp^2), como ocurre en el $B(OH)_3$ o $B(OR)_3$. Sin embargo, el boro es muy electrofílico, y en presencia de un nucleófilo, sufre con facilidad una reacción de adición. Así, los compuestos (sales o alcóxidos) de boro en disolución acuosa se hidrolizan rápidamente según el siguiente equilibrio:

$$B(OR)_3 + H_2O \rightarrow B(OH)_3 + HOR$$

$$B(OH)_3 + H_2O \rightarrow B(OH)^-_4 + H^+$$

formando el ion borato. En esta reacción el boro cambia su entorno de coordinación desde tres a cuatro vecinos (con una hibridación final sp^3).

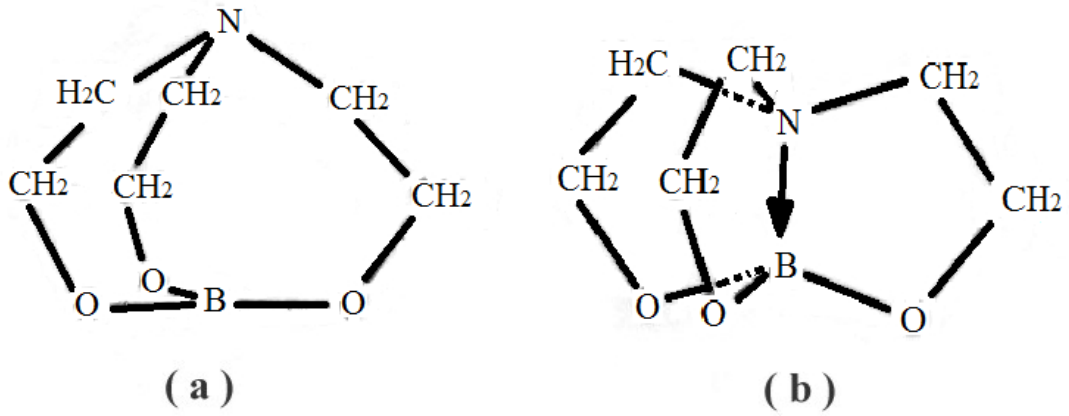


Figura 25. (a) Configuración con entorno plano del B y (**b)** entorno tetraédrico del B con enlace dativo N: → B [38]

5.3.1 SERIE 2. B: Caracterización Estructural de la serie 2 $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$

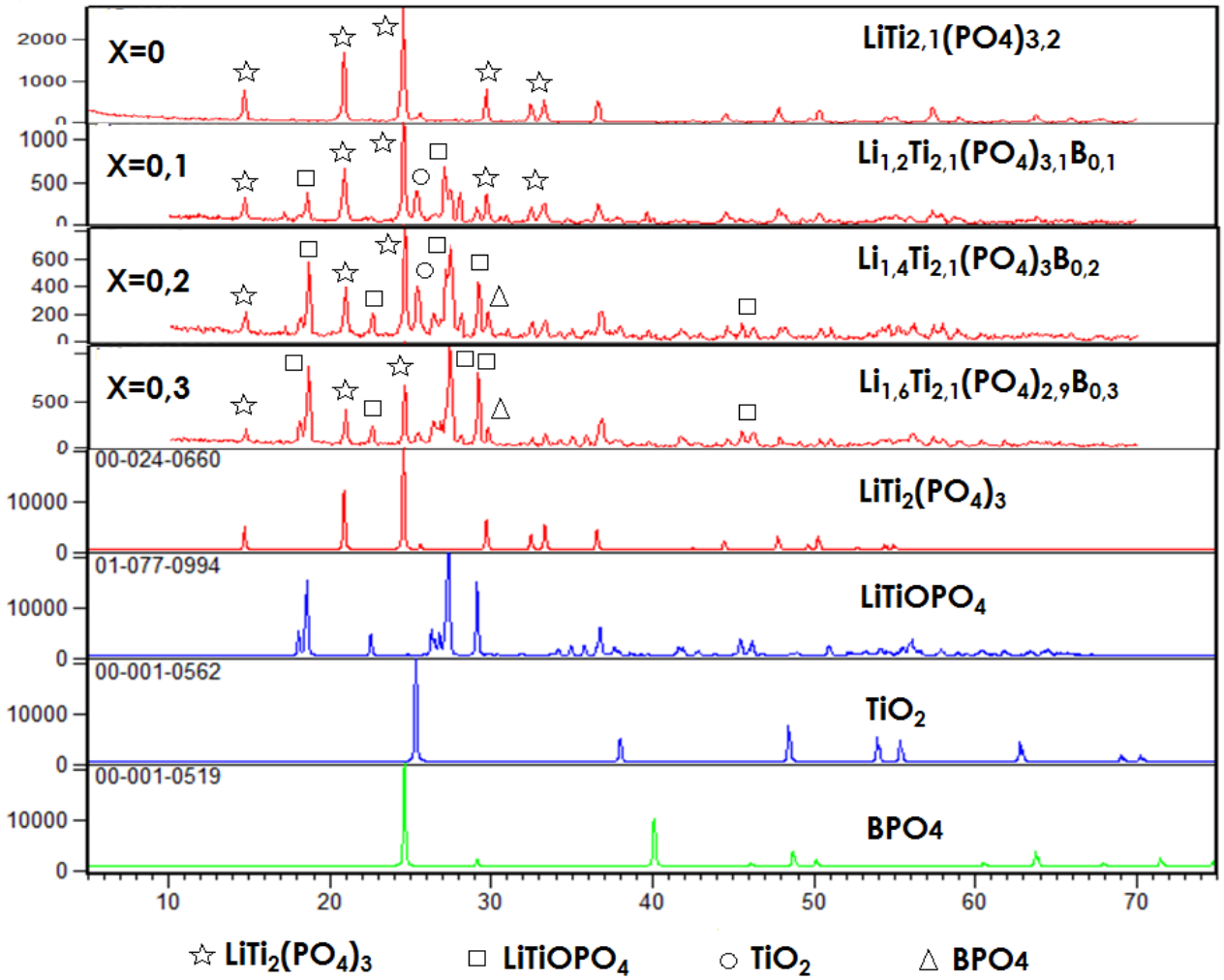


Figura 26. Espectros de difracción de rayos x para la (serie 2 con B) $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$ con y=0, 0.1, 0.2 y 0.3, comparados con patrones de $LiTi_2(PO_4)_3$, $LiTiOPO_4$, TiO_2 y BPO_4.

Los espectros de difracción de DRX obtenidos para la serie 2 (con Boro) muestran la variación de la fase $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$, con x desde: 0 a 0.3, sinterizados a 1000ºC son presentadas en la Figura 26., donde puede observarse la influencia de "x" sobre la estructura, en las mismas se han identificado diversas fases que migran desde la $LiTi_{2.1}(PO_4)_{3.2}$ para (x=0) hasta un producto de estructura tipo $Li_{1,6}Ti_{2,1}(PO_4)_{2,9}B_{0,3}$, cuando la proporción de (x = 0,3) con una contextura semi rígida, a medida que "x" aumenta, es decir se adiciona boro a la fase, se observa la

disminución de la fase de interés, así mismo se vio el incremento porcentual de las fases $LiTiOPO_4$, TiO_2 y BPO_4 como se ve en la figura 27.

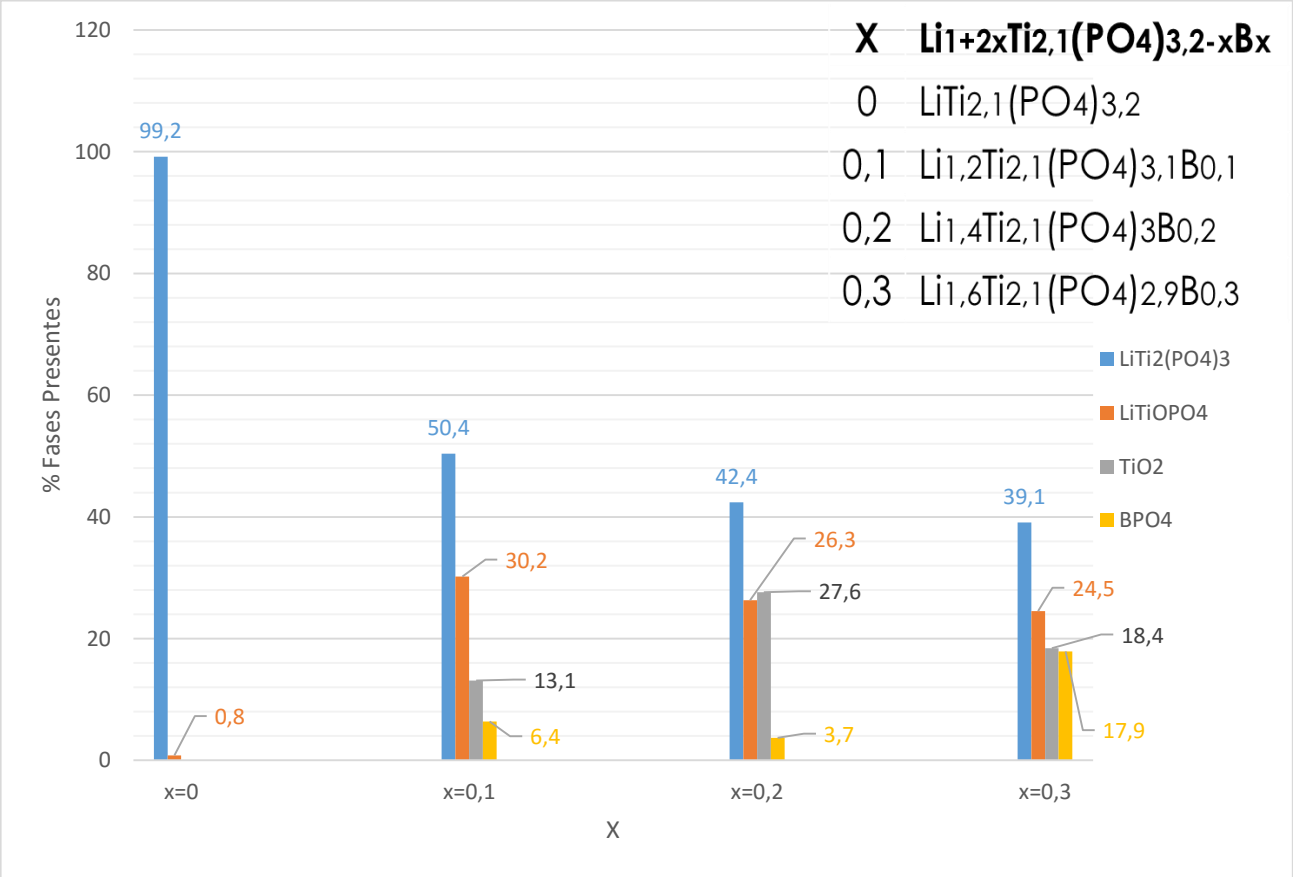


Figura 27. Diagrama de barras % fases presentes (Serie 2 con B) vs. X

Como se puede observar en la figura 27 a medida que se adiciona B (boratrano), se van formando diferentes fases, cuando x es mayor a 0.1, se observa la presencia de cuatro fases, reduciendo así la formación de la fase de interés.

Por tanto en la siguiente serie se adicionara Si y B, siguiendo la estequiometria usada por Leiva Et. Al.

Dicha estequiometria nos dio la siguiente formula: $Li_{4,11}Ti_{2,17}P_{2,91}SiB_3$,

5.4 SERIE 3. Proceso de regulación de las fases presentes en el material con estequiometria $Li_{4,11}Ti_{2,17}P_{2,91}SiB_3$ por la adición de Ti y P a través de la ruta de los atranos.

En las anteriores series (con Si) y (con B) se pudo observar que las series presentaban fases de interés con porcentajes muy bajos, es más tenían mayor presencia de impurezas, por lo cual en esta serie se trabajó con la adición de Si y B en formas de sus respectivos atranos.

5.4.1 Caracterización Estructural de la serie $Li_{4,11}Ti_{2,17}(PO_4)_{2,91}SiB_3$

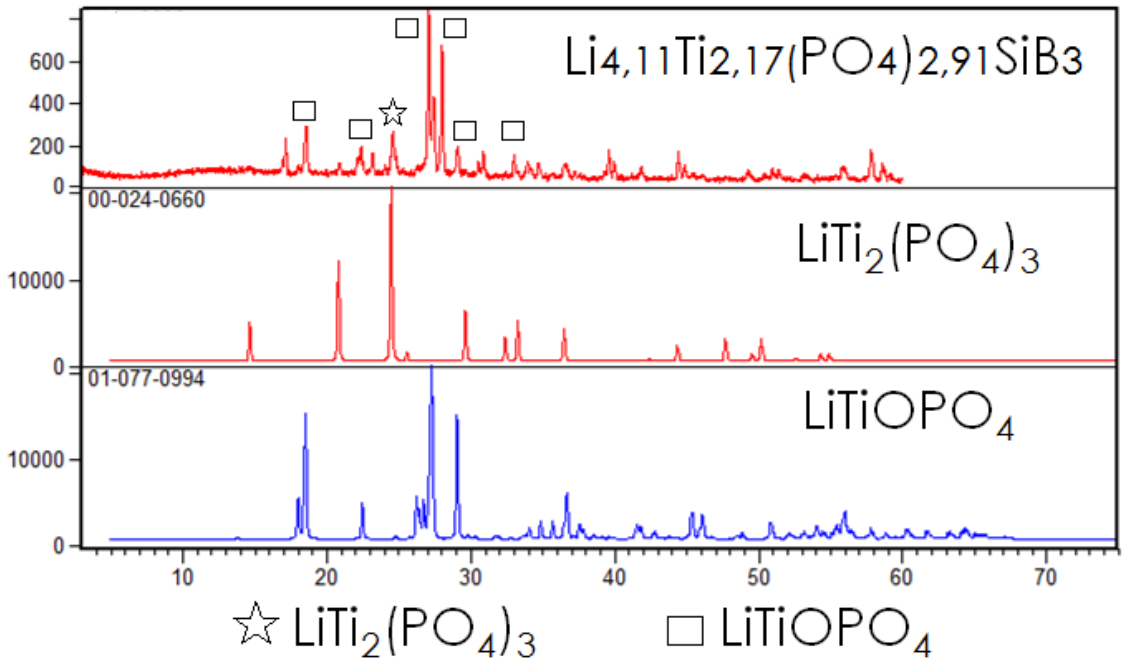


Figura 28. Espectros de difracción de rayos x para la serie 3 $Li_{4,11}Ti_{2,17}P_{2,91}SiB_3$, comparados con patrones de $LiTi_2(PO_4)_3$, $LiTiOPO_4$.

Como se puede observar en la figura 28. La serie $Li_{4,11}Ti_{2,17}P_{2,91}SiB_3$ posee un alto porcentaje de impureza mientas que la fase de interés apenas tiene un 8.8 %.

Por lo tanto nos vimos en la necesidad de buscar un método mediante al cual se incremente la fase de interés.

Por tanto utilizamos la siguiente hipótesis de adicionar el número de moles de Ti y P, basándonos en la siguiente reacción:

$$LiTiOPO_4+TiO_2+2H_3PO_4 \rightarrow LiTi_2(PO_4)_3+3H_2O$$

En la cual se adicionara Ti y P en formas de sus respectivos atranos con el fin de aumentar la relación molar en la formula inicial, manteniendo constante el resto de los componentes.

Se adiciono Ti y P en dos etapas y se obtuvo las siguientes formulas generales:

Estequiometria base:	$Li_{4,11}Ti_{2,17}P_{2,91}SiB_3$
Estequiometria con Primera adición:	$Li_{4,11}Ti_{6,13}P_{7,96}SiB_3$
Estequiometria con Segunda adición:	$Li_{4,11}Ti_{7,45}P_{8,56}SiB_3$

Cuyos espectros de difracción de rayos x son los siguientes:

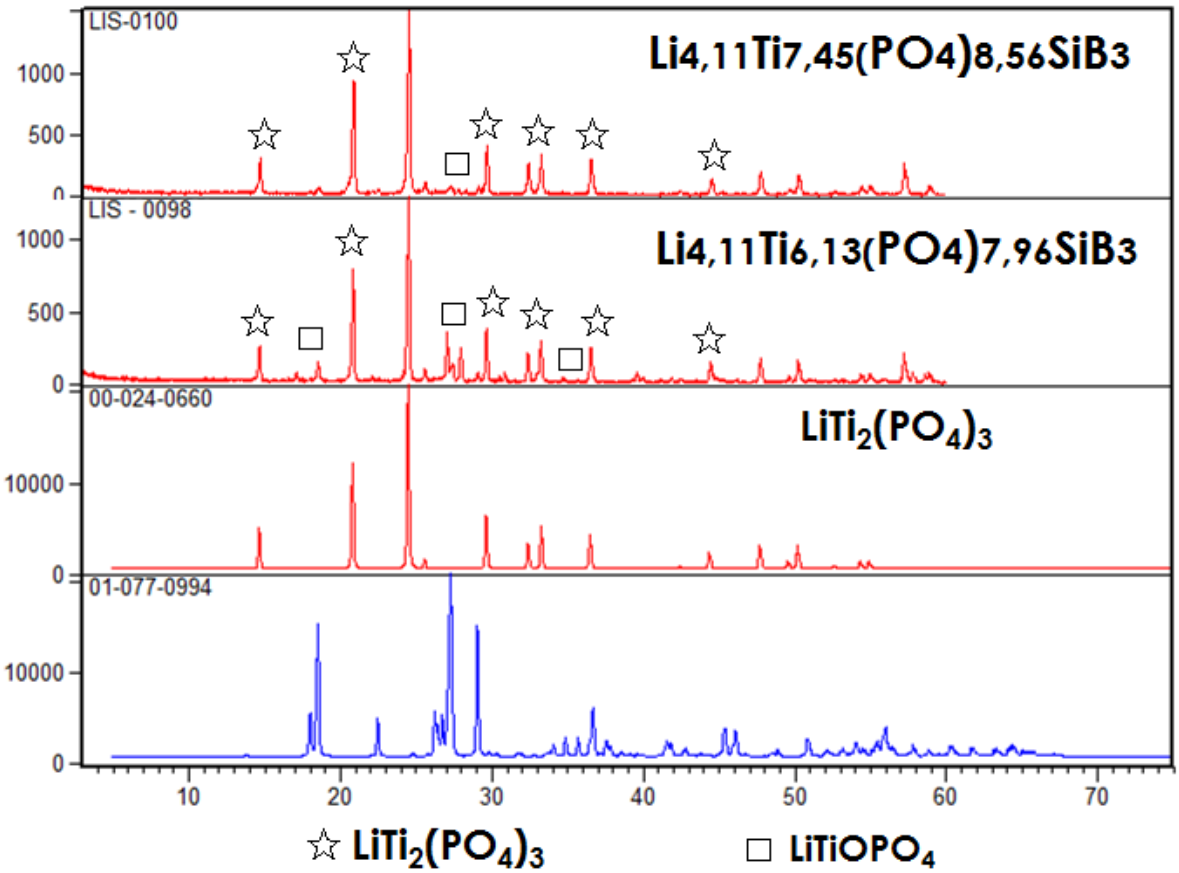


Figura 29. Espectros de difracción de rayos x para la (serie 3) $Li_{4,11}Ti_{6,13}P_{7,96}SiB_3$ y $Li_{4,11}Ti_{7,45}P_{8,56}SiB_3$, comparados con patrones de $LiTi_2(PO_4)_3$, $LiTiOPO_4$.

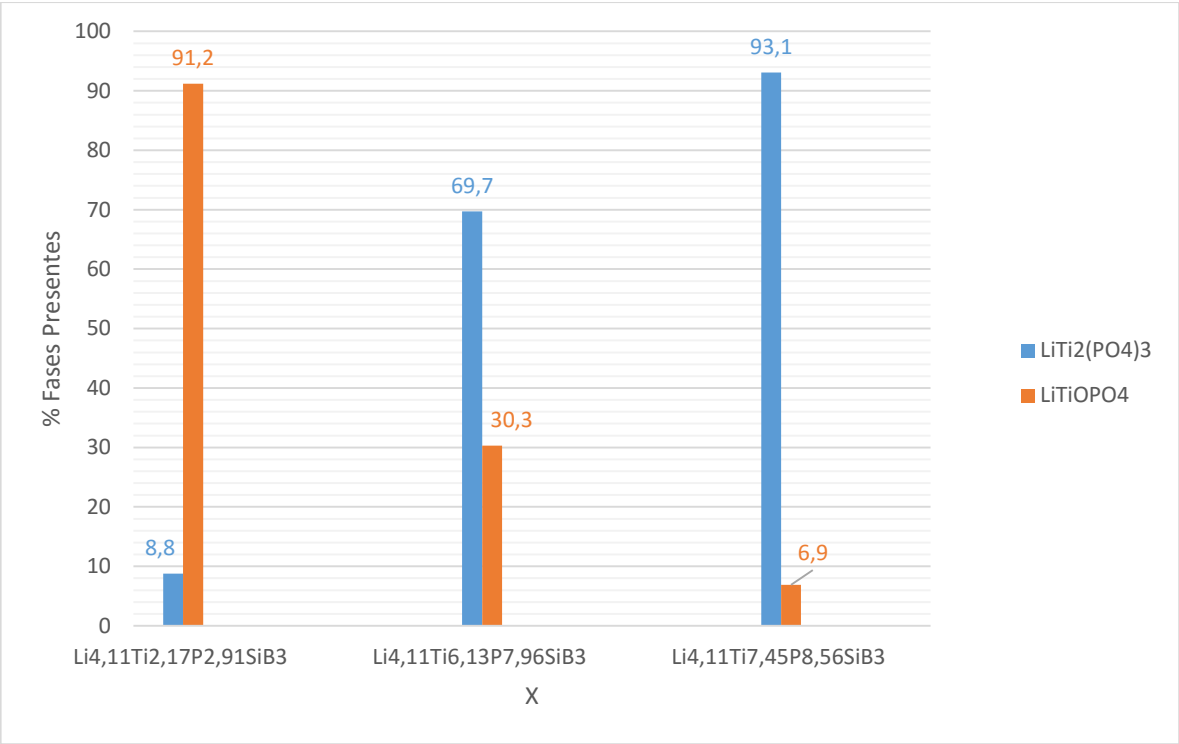


Figura 30. Espectros de difracción de rayos x para la (serie 3) $Li_{4,11}Ti_{6,13}P_{7,96}SiB_3$ y $Li_{4,11}Ti_{7,45}P_{8,56}SiB_3$, comparados con patrones de $LiTi_2(PO_4)_3$, $LiTiOPO_4$.

Como se puede observar en la figura 30. Al adicionar Ti y P (atranos) la fase de interés va aumentando desde 8.8% hasta un 93.1% de $LiTi_2(PO_4)_3$ con la adición de los vitrificantes (Si y B).

En el producto optimo se identifica la fase $LiTi_2(PO_4)_3$, con elevado porcentaje sin embargo también se presenta la formación de una fase de $LiTiOPO_4$ considerada como una fase impura del $LiTi_2(PO_4)_3$ por efecto del tratamiento térmico que influye significativamente en el comportamiento electroquímico disminuyendo la conductividad iónica del material.

El material optimo tiene la composición de $Li_{4,11}Ti_{7,45}P_{8,56}SiB_3$, este presenta una distribución bifásica, con distribución de la fase tipo NaSICON es decir, $LiTi_2(PO_4)_3$, en un 93.1%, distribuida en micro dominios cristalinos, entre la impureza del producto

$LiTiOPO_4$, en un 6.9%, esto sugiere que el Si, B y restos del Li y Ti podrían estar en una fase amorfa (vítrea), estas impurezas podrían estar entre los micro dominios de la fase de interés tipo NaSICON y del $LITIOPO_4$, como se ve en la siguiente figura.

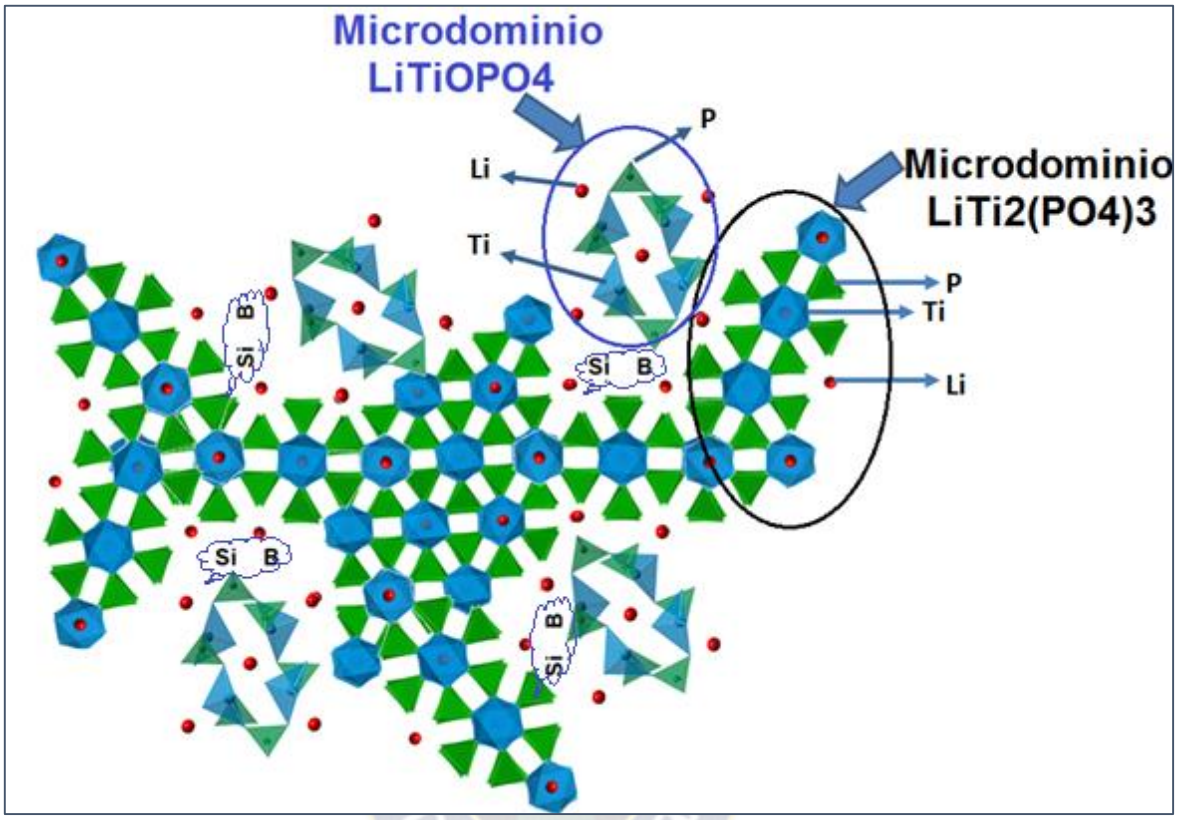


Figura 31. Distribución de micro dominios de la fase $LiTi_2(PO_4)_3$, con la fase tipo $LiTiOPO_4$, donde se distribuye el B y Si podrían estar entre los microdominios de la fase de interés tipo NaSICON y del $LITIOPO_4$

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

En relación al objetivo específico 1.

- ✓ La síntesis del material con fase tipo NaSICON $LiTi_2(PO_4)_3$ por la ruta de los atranos se realizó satisfactoriamente alcanzando una pureza de 99.2% de la fase de interés y un 0.8% de impureza, debemos recordar que la estequiometria que alcanzo elevada pureza correspondió a $LiTi_{2.1}(PO_4)_{3.2}$.

En relación al objetivo específico 2.

- ✓ La síntesis de las series 2 Si: $Li_{1+x}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-x}Si_x$ (x=0.2, 0.4, 0.6) y Serie 2 B: $Li_{1+2y}Ti_{2,1}(PO_4)_{3,2-y}B_y$ (y=0.1, 0.2, 0.3), en la serie con Si se observó que a medida que se incrementó Silatrano, se incrementa las fases de TiO_2 y $LiTiOPO_4$, lo que sugiere que el silicio no sustituye en la estructura al fosforo, generando la presencia de las impurezas identificadas. reduciendo así el porcentaje de la fase de interés, de la misma forma sucedió en la serie con B, a medida de adicionar Boratrano, la fase de interés fue reduciendo en su porcentaje, incrementando las dos fases de impureza.

En relación al objetivo específico 3

- ✓ En la serie 3 se utilizó la estequiometria de Leiva Et. Al. La cual nos dio una fórmula de $Li_{4,11}Ti_{2,17}P_{2,91}SiB_3$,con esta síntesis de dicha serie se obtuvo un elevado porcentaje de impureza $LiTiOPO_4$ (91.2%) y la fase de interés apenas un 8.8%.
- ✓ Entonces para aumentar el porcentaje de la fase de interés utilizamos el método de adición de Si y B, donde la modificación a la primera estequiometria da: $Li_{4,11}Ti_{6,13}P_{7,96}SiB_3$ se obtuvo un incremento de la fase deseada 69.7%, reduciendo así la presencia de la fase de impureza.
- ✓ Por lo tanto se realizó una segunda adición en la cual se obtiene la segunda estequiometria de: $Li_{4,11}Ti_{7,45}P_{8,56}SiB_3$, por caracterización estructural de DRX

se presenta una distribución bifásica, con la fase de tipo NaSICON es decir, $LiTi_2(PO_4)_3$, en un 93.1%, distribuida en micro dominios cristalinos, entre la impureza del producto, $LiTiOPO_4$, con un 6.9%, esto sugiere que el Si y B podrían estar dispersos entre los dos micro dominios cristalinos.

- ✓ La presencia del Boro, actúa como fundente, dando al material cierta característica vitreocerámico, esto es favorable por que favorece la resistencia a la ruptura de los productos obtenidos.

6.2 Recomendaciones

- Es necesario desarrollar síntesis en el entorno estequiométrico del material optimizado, disminuyendo más la proporción de fosforo e incrementando el contenido de boro y silicio, ambos están sustituyendo fundamentalmente a los P en posiciones tetraédricas.

- Se recomienda realizar pruebas de conductividad a los materiales obtenidos óptimos, para verificar el comportamiento como conductor iónico.

- Es necesario desarrollar pruebas del material en una celda de ion litio de prueba, a alta temperatura, para verificar el comportamiento del material como electrolito sólido.

CAPÍTULO 7

REFERENCIAS

Referencias

[1] http://www.sun-places.com/en/profil/energie.htm.

[2] Maldonado Manso Maria Pilar, Preparacion cristaloquímica y comportameinto eléctrico de electrolitos solidos de estequiometria NaSICON.

[3] M. Nygren “SPS Processing of Nano-Structured Ceramics” *Journal of Iron and Steel Research* 14 (2007) 99-103.

[4] M. Nygren “SPS Processing of Nano-Structured Ceramics” Journal of Iron and Steel Research 14 (2007) 99-103.

[5] D. Salamon and Z. Shen “Pressure-less spark plasma sintering of alumina” Materials Science and Engineering: A 475 (2008) 105-107.

[6] M. Omori “Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)” Materials Science and Engineering: A 287 (2000) 183-188.

[7] M. Eriksson, D. Salamon, M. Nygren and Z. Shen “Spark plasma sintering and deformation of Ti–TiB2 composites” Materials Science and Engineering: A 475 (2008) 101-104.

[8] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini and M. Ohyanagi “The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method” Journal of Materials Science 41 (2006) 763-777.

[9] J. Wolfenstine, et al., Solid State Ion. (2009).

[10] J.M. Fernández Navarro, Características de las materias primas para la fusión de diferentes tipos de vidrios, BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR. 28 (1989) 6. 449-459.

[11] J. S. Lee, C. M. Chang, Y. I. Lee, J. H. Lee and S.-H. Hong “Spark Plasma Sintering (SPS) of NASICON Ceramics” J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) 305-307.

[12] Dunn, B.; Farrington, G. C. y Katz, B. 1994. Sol-gel approaches for solid electrolytes and electrode materials. Solid State Ionics, 70/71: 3-10.

[13] A. Patil V. Patil, D.W. Shin, J.W. Choi, D.D. Paik, S.J. Yoon, Materials Research Bulletin 43 (2008) 1913-1942.

[14] Andersson A.S., Kalska B., Eyob P., Aernout D., Häggström L., Thomas J.O., Solid State Ionics 2001, 140, 63.
[15] Patoux S., Wurm C., Morcrette M., Rousse G., Masquelier C., J. Power Sources. 2003, 119-121, 278.
[16] P. Lavela, J.L. Tirado, “Baterias Avanzadas”, Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cordoba, 1999
[17] W.A. van Schalkwijk, B. Scrosati en “Introduction” de “Advances in Lithium Ion Batteries” Introduccion, 1-5. Editado por Walter A. van Schalkwijk, Bruno Scrossati, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 2002.
[18] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak, Adv. Mater. 10 (1998) 725-763.
[19] Goñi A., Mesa J.L., Pizarro J.L., Fournés L., Wattiaux A., Olazcuaga R., Arriortua M.I., Rojo T., J. Solid State Chem. 2006, 179, 81.
[20]D. Rahner, S. Machill, H.Schlorb, K. Siury, M. Kloss, W. Plieth, J. Solid State Electr. 2 (1998)78-84.
[21] R. Kanno, T. Shirane, Y. Inaba, Y. Kawamoto, J. Power Sources 68 (1997) 145-152
[22] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodehough, Mater. Res. Bull. 15 (1980) 783-789
[23] W. Ebner, D. Fouchard, L.Xie, Solid State Ionics 69 (1994) 238-256
[24] J. Syzdek, M. Armand, M. Gizowska, M. Marcinek, E. b. Sasim, M. a. Szafran, W. a. a. Wieczorek, J. Power Sources, 194(1), 2009, 66-72.
[25] G. Jiang, S. Maeda, Y. Saito, S. Tanase, T. Sakai, J. Electrochem. Soc., 152(4), 2005, A767-A773.
[26] J.-H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini, J. Electrochem. Soc., 152(5), 2005, A978-A983.
[27] J.-D. Jeon, S.-Y. Kwak, B.-W. Cho, J. Electrochem. Soc., 152(8), 2005, A1583-A1589.
[28] D. Baril, Y. Chabre, M. B. Armand, Electrochem. Soc., 1401993, 2687-2690.
[29] R. T. Johnson, R. M. Biefeld, M. L. Knotek, B. Morosin, J. Electrochem. Soc., 123(5), 1976, 680-687.

[30] R. T. Johnson, R. M. Biefeld, M. L. Knotek, B. Morosin, *J. Electrochem. Soc.*, 123(5), 1976, 680-687.

[31] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G.-y. Adachi, J. Electrochem. Soc., 136(2), 1989, 590-591.

[32] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. y. Adachi, J. Electrochem. Soc., 137(4), 1990, 1023-1027.

[33] C. M. Chang, Y. I. Lee, S. H. Hong and H. M. Park "Spark Plasma Sintering of $LiTi_2(PO_4)_3$-Based Solid Electrolytes" J. Am. Cer. Soc. 88 (2005) 1803-1807.

[34] (Cabrera, et al., 2000)

[35] J.M. Fernández Navarro, Características de las materias primas para la fusión de diferentes tipos de vidrios, BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR. 28 (1989) 6. 449-459.

[36] B. Wang, B. S. Kwak, B. C. Sales, J. B. Bates, J. Non-Cryst. Solids, 183(3), 1995, 297-306.

[37] F. Muñoz, A. Durán, L. Pascual, L. Montagne, B. Revel, A. C. M. Rodrigues, Solid State Ion., 179(15-16), 2008, 574-579.

[38] Saul Cabrera, Jamal El Haskouri, Carmen Guillem, Julio Latorre, Aurelio Beltra´n-Porter, Daniel Beltra´n-Porter, M. Dolores Marcos, Pedro Amoro´s, Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route