

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



“SÍNTESIS DE ELECTROLITOS IÓNICOS SÓLIDOS CON ESTRUCTURA TIPO NASICON - FASE $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, CON DOPAJE DE Fe^{3+} POR Ti^{4+} EN MATRICES DE CARÁCTER VÍTREO – CERÁMICO, A TRAVÉS DE LA RUTA DE LOS ATRANOS”.

**TRABAJO PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADO
EN CIENCIAS QUÍMICAS**

POSTULANTE: RONALD QUISPE LIPA
TUTORES: Dr. SAUL CABRERA MEDINA
MSc. MAX VARGAS MENA
TRIBUNAL: Dr. WALDO YAPU MACHICADO

La Paz – Bolivia
2018

DEDICATORIA

A mi hija, Sayumi Jhuly Quispe Callisaya. Con tu sonrisa siempre alegraste mis días, con tu mirada me impulsaste a seguir adelante, tomándome de la mano me mostraste que mañana puede ser mejor que hoy. Te amo hijita.

AGRADECIMIENTO

Mi profundo agradecimiento:

A mis tutores: Dr. Saúl Cabrera y MSc, Max Vargas, quienes me ayudaron con su sapiencia y paciencia en la elaboración del presente trabajo, guiándome y brindándome luz en el camino de investigación.

A los miembros del laboratorio de Química Inorgánica y Estado Sólido, por su ayuda incondicional en todo el proceso de caracterización de los compuestos obtenidos.

A mis padres, Dámaso Quispe y Felipa Lipa, por su apoyo y cariño que me brindaron cuando me encaminé hacia una nueva etapa de formación.

A mi querida esposa, Zulema Callisaya, por ser mi puntal de soporte en todo momento y circunstancia, siempre estuviste ahí, eternamente agradecido a ti.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. ANTECEDENTES, JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	5
2.1. ANTECEDENTES.....	5
2.2. JUSTIFICACIÓN.....	10
2.3. HIPÓTESIS.....	10
2.4. OBJETIVOS.....	11
2.4.1. Objetivo general.....	11
2.4.2. Objetivos específicos.....	11
3. MARCO TEÓRICO.....	12
3.1. Electrolitos solidos.....	12
3.2. Electrolitos Solidos con estequiometria NaSICON de Li.....	14
3.3. Materiales tipo NaSICON con carácter vítreo – cerámico.....	16
3.4. Conductividad iónica en solidos.....	18
3.5. Ruta de los atranos.....	19
3.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	20
4. METODOLOGÍA.....	22
4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
4.1.1. Síntesis de los compuestos de estructura tipo NaSICON-fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ con la adición de vitrificantes (B y Si) para las composiciones $\text{Li}_{4,11} \text{Ti}_{7,45} \text{P}_{8,56} \text{SiB}_3$ y $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_{34}\text{P}_7\text{SiB}_3$	22

4.1.2.	Síntesis del compuesto de estructura tipo NaSICON con fase tipo $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ adicionando vitrificantes (B y Si) dopando el Fe^{3+} por Ti^{4+} en las matrices iniciales de partida.....	24
4.2.	METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN	25
4.2.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	25
4.2.2.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS)...	26
5.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	29
5.1.	Síntesis de los compuestos con estructura tipo NaSICON - fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_3)_4$ por la ruta de los atranos.	29
5.2.	Caracterización estructural de los compuestos de composición $\text{Li}_{4,11+x}\text{Ti}_{7,45-x}\text{Fe}_x\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$, con $0,0 \leq x \leq 0,3$, con carga compensada (LTFPOSB - X - CC)	31
5.3.	Caracterización estructural de los compuestos de composición $\text{Li}_{4,11}\text{Ti}_{7,45-x}\text{Fe}_x\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$ con $0,0 \leq x \leq 0,3$, (LTFPOSB X – SCC).....	32
5.4.	Caracterización estructural de los compuestos con serie $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{34}\text{P}_7\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$, con $0,0 \leq x \leq 0,3$. (LTFPOSB –N- X)	39
5.5.	Caracterización de la conductividad iónica de los compuestos obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	43
6.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	50
6.1.	CONCLUSIONES.....	50
6.2.	RECOMENDACIONES	51
	REFERENCIAS	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Estructura tipo NaSICON donde M1 y M2 son cavidades por donde los iones Li^+ se movilizan.....	6
Figura 2.- Termograma experimental para compuestos $\text{Li}_{4,11+x} \text{Ti}_{7,45-x} \text{Fe}_x \text{P}_{8,56} \text{SiB}_3$ y $\text{Li}_{4,11} \text{Ti}_{7,45-x} \text{Fe}_x \text{P}_{8,56} \text{SiB}_3$	23
Figura 3.- Termograma experimental para compuestos $\text{Li}_{4+x} \text{Ti}_{4-x} \text{Fe}_x \text{O}_{34} \text{P}_7 \text{SiB}_3$	24
Figura 4.- Equipo de difracción de rayos X PANanalytical Philips, IGEMA-UMSA. ..	26
Figura 5.- Galvanostato - potencioestado Gamry reference 600.	27
Figura 6.- Porta muestras para la medición de impedancia (EIS)[20].	27
Figura 7.- Esquema de la medición de EIS de los compuestos pelletizados.	28
Figura 8.- Posibles especies de la formación del titanatrano. a) Monomero, b) Dimer	29
Figura 9.- Especies probablemente formadas como productos de la distribución homogénea de los metales para formar complejos heterometálicos (a) dímero Ti-Li (b)dímero Li-Fe.....	30
Figura 10.- Distribución de micro dominios de la fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, con la fase tipo LiTiOPO_4 , donde se distribuye el B y Si que podrían estar entre los micro dominios de estas dos fases, además a medida que se aumenta el Fe^{3+} la fase de interés se ve aumentando.	36
Figura 11.- Fase vítrea en medio de los intersticios cristalinos de la fase de interés $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	40
Figura 12.- Celda unidad de la estructura $\text{LiTi}_2(\text{PO}_3)_4$ tipo NaSICON, con estequiometría $\text{Li}_{4,1} \text{Ti}_{3,9} \text{Fe}_{0,1} \text{O}_{34} \text{P}_7 \text{SiB}_3$, conformada por tetraedros PO_4 , octaedros TiO_6 y octaedros FeO_6	42
Figura 13.- Graficas Bode de los compuestos obtenidos. a) para los compuesto $\text{Li}_{4,11+x} \text{Ti}_{7,45-x} \text{Fe}_x \text{P}_{8,56} \text{SiB}_3$ b) para compuestos de $\text{Li}_{4,11} \text{Ti}_{7,45-x} \text{Fe}_x \text{P}_{8,56} \text{SiB}_3$ y c) para compuestos de $\text{Li}_{4+x} \text{Ti}_{4-x} \text{Fe}_x \text{O}_{34} \text{P}_7 \text{SiB}_3$, todos para $0,0 \leq x \leq 0,3$	47

ÍNDICE DE GRAFICAS

Grafica 1.- Difractogramas correspondiente a los compuestos de composición $\text{Li}_{4,11+x} \text{Ti}_{7,45-x} \text{Fe}_x \text{P}_{8,56} \text{SiB}_3$ donde $0,0 \leq x \leq 0,3$	31
Grafica 2.- Difractogramas correspondiente a los compuestos de composición $\text{Li}_{4,11} \text{Ti}_{7,45-x} \text{Fe}_x \text{P}_{8,56} \text{SiB}_3$, con $0,0 \leq x \leq 0,3$	33
Grafica 3.- Porcentajes de la fase de interés $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y la fase impureza LiTiOPO_4 en los compuestos a partir de la primera matriz de partida a) primera serie, b) segunda serie.	34
Grafica 4.- Difractogramas correspondiente a los compuestos de composición $\text{Li}_{4+x} \text{Ti}_{4-x} \text{Fe}_x \text{O}_{34} \text{P}_7 \text{SiB}_3$, con $0,0 \leq x \leq 0,3$	39
Grafica 5.- Espectros de impedancia electroquímica de los compuestos antes y después de ser sinterizados: a) primera composición; b) segunda composición; c) tercera composición.	44
Grafica 6.- Grafico de Bode para el compuesto $\text{Li}_{4,11-x} \text{Ti}_{4,75-x} \text{Fe}_x \text{P}_{8,56}$ con $x=0,1$	46
Grafica 7.- Conductividades en función de x de Fe^{3+} en los compuestos sintetizados....	49

ÍNDICE DE TABLAS

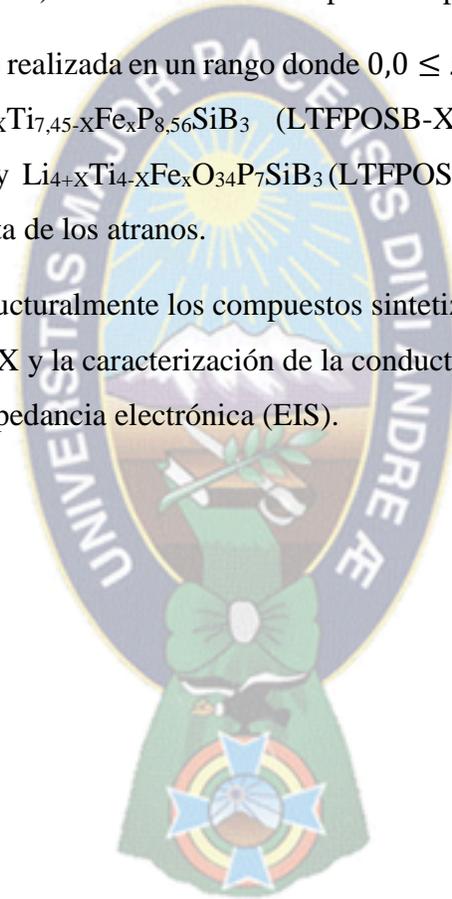
Tabla 1.- Parámetros de la celda cristalina de fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ refinados por el método Rietveld de los compuestos sintetizados a partir de la matriz de partida reportada por Lopez et al.	37
Tabla 2.- Parámetros refinados por el método de Rietveld de la celda unidad de los compuestos de a partir de la matriz reportada por Leiva et al.	41
Tabla 3.- Valores de las resistencias y conductividades iónicas de los compuestos sintetizados.	48

RESUMEN

En el presente trabajo se ha sintetizado compuestos conductores iónicos sólidos de estructura tipo NaSICON con fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dopando el hierro por titanio, en una matriz de carácter vítreo – cerámico, en dos diferentes composiciones químicas: $\text{Li}_{4,11}\text{Ti}_{7,45}\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$ (sintetizada por la ruta de los atranos), $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_{34}\text{P}_7\text{SiB}_3$ (Sintetizada por el método de solidos) los cuales has sido reportadas por otros autores.

La sustitución ha sido realizada en un rango donde $0,0 \leq x \leq 0,3$, de la cual se obtuvieron tres series: $\text{Li}_{4,11+x}\text{Ti}_{7,45-x}\text{Fe}_x\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$ (LTFPOSB-X-CC), $\text{Li}_{4,11}\text{Ti}_{7,45-x}\text{Fe}_x\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$ (LTFPOSB-X-SCC) y $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{34}\text{P}_7\text{SiB}_3$ (LTFPOSB-X-N). Todas estas series se los sintetizados por la ruta de los atranos.

Para caracterizar estructuralmente los compuestos sintetizados, se lo ha realizado por Difracción de Rayos X y la caracterización de la conductividad iónica por la técnica de espectroscopia de impedancia electrónica (EIS).



1. INTRODUCCIÓN

A la respuesta de la alta demanda de fuentes de energía más económicos, fiables y amigables con la naturaleza que respondan a la necesidad de proveer energía a los equipos electrónicos de mayor uso entre los cuales están las computadoras portátiles, celulares, reproductores de música y otros, se han realizado varias investigaciones sobre compuestos, materiales y/o proveedores de energía que puedan sustituir a las actuales fuentes de energía; que son los hidrocarburos y el carbón los cuales generan considerables cantidades de contaminantes hacia el medio ambiente con la emisión de CO_x , NO_x , SO_x , etc, que ponen en riesgo la salud de hombre y la naturaleza [45].

Una de las fuentes de energía portátiles para distintos equipos electrónicos son las baterías, que son sistemas de almacenamiento energético. Las baterías son dispositivos conformados por unidades básicas denominadas “*celdas electroquímicas*”, por lo tanto, una batería constituye una o más celdas electroquímicas dispuestas en serie o paralelo para proveer un determinado voltaje o corriente eléctrica. Las celdas electroquímicas están constituidas por tres componentes principales; electrodos catódicos, anódicos los cuales están separados por el tercer componente llamado electrolito. El conjunto de estos componentes convierte la energía química en energía eléctrica mediante reacciones de oxidación y reducción espontaneas. Entre la variedad de baterías existe una que contiene al ion litio como electrolito que esta disuelta en una solución organica. [21-23].

Entre los componentes de una batería tenemos al cátodo, que son los electrodos positivos, que generalmente son óxidos metálicos mixtos, por ejemplo, el Oxido mixto de Cobalto y Litio (LiCoO_2) estructura en capas o laminares, oxido mixto de Manganeso y Litio (LiMn_2O_4) espinelas que es el más utilizado, de manera comercial, en baterías de ion litio y, el Li M PO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{etc.}$) [31-34,20].

Como electrolitos negativos (ánodo) se empleaba al litio metálico, pero este material presentaba muchos inconvenientes tales como cortocircuitos, reacciones exotérmicas debido a la humedad, se ha ido buscando alternativas que respondan a esas problemáticas

principales. Como respuesta para paliar esta problemática, se ha visto conveniente usar como electrodos negativos al grafito. Este material tiene estructuras en capas, las cuales permiten una intercalación del litio. El ánodo de grafito permitió desarrollar baterías con altas densidades de energía y largos ciclos de vida que se comercializaron en 1991. Para mejorar la capacidad de almacenamiento del ánodo de grafito y así conseguir baterías de alto rendimiento, varios trabajos se dirigieron hacia la modificación de estos materiales basados en carbono, donde el cambio de sus estructuras da lugar a diferentes mecanismos de intercalación del litio [39].

Los electrolitos usados en baterías de ion Litio son principalmente líquidas. Existen electrolitos basadas en polímeros que pueden ser tipo gel (electrolito líquido convencional embebido en un polímero) o bien de tipo polímero sólido cuyo ejemplo es el óxido de polietileno, en el que pueden disolverse sales inorgánicas dando lugar a conductividades iónicas significativas por encima de 70°C, lo cual posibilita su uso como electrolito a estas temperaturas. Sin embargo, los electrolitos sólidos presentan mayores ventajas sobre los mencionados: no son tóxicos, no poseen componentes orgánicos lo cual reduce la posibilidad de ignición, tampoco es necesario de un separador que evite el contacto directo entre el electrolito y los electrodos. Con todas estas ventajas se ha visto la necesidad de realizar un estudio más profundo a los diversos electrolitos sólidos [7].

Los electrolitos de estado sólido presentan varias ventajas sobre los electrolitos líquidos, pero principalmente son amigables con la naturaleza y con el hombre mismo, por lo cual varias investigaciones se han inclinado para la mejora de sus propiedades para que puedan reemplazar a las actuales baterías convencionales desplazándose por dos caminos: por una parte, se busca la transformación de electrolitos líquidos en electrolitos sólidos mediante la adición de plastificantes, como ser TiO_2 o el Al_2O_3 y, por otro lado, la obtención de electrolitos sólidos que muestren las propiedades deseadas a sus homólogos de estado líquido [1].

Los electrolitos solidos presentan varias ventajas sobre los electrolitos líquidos, entre ellos tenemos que no son tóxicos, no presentan compuestos orgánicos los cuales puedan conducir a la explosión debido al aumento de presión por la generación de gases y el aumento de temperatura en la batería, tampoco necesitan un separador que evite el contacto directo entre el electrolito y los electrodos, no se limita su uso en amplio rango de temperaturas ya que los electrolitos solidos no se congelan ni tampoco corren riesgo de ignición, se pueden eliminar las fugas del electrolito por goteo y es de fácil miniaturización [28]

Entre los principales requisitos que debe de cumplir los electrolitos sólidos es; que presenten elevada conductividad iónica y baja o nula conductividad electrónica a temperatura ambiente, además es muy importante que el ánodo, el electrolito (conductor iónico) y el cátodo se encuentren en estado sólido con buena estabilidad química y mecánica dentro el intervalo de potencial de trabajo y que se ensamblen con muy bajas impedancias de contacto [1].

Uno de los compuestos que ha llamado la atención, como electrolito sólido, son compuestos con estructura tipo NaSICON. El camino tradicional para la obtención de electrolitos sólidos, con estructuras tipo NaSICON, es la de reacción de precursores en estado sólido que demandan altas temperaturas de reacción. En el presente trabajo se han sintetizado estos materiales por otro método, la ruta de los atranos [2], añadiendo en la síntesis Si y B los cuales le otorgan al compuesto un carácter vítreo – cerámico que permiten la estabilidad térmica, dureza mecánica, además de elevar la conductividad iónica a elevadas temperaturas [45].

En el reto de evaluar el comportamiento de la conductividad iónica de los electrolitos sólidos, dentro de compuestos con estructura tipo NaSICON con fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ con carácter vítreo -cerámico, se han sustituido los cationes tetravalentes (Ti^{4+}) por cationes trivalentes (Fe^{3+}) los cuales serán sinterizados a 400°C y posteriormente determinar su conductividad iónica.

2. ANTECEDENTES, JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. ANTECEDENTES

Dentro de la comunidad científica se ha desarrollado varias investigaciones sobre la sintetización de electrolitos sólidos, ya que su aplicación en baterías sólidas, es bastante amplia dentro el inmenso mundo de la tecnología electrónica, entre sus principales aplicaciones podemos citar a los sensores de gases, células combustibles y baterías solidas de ion litio [5,6]. 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. Para mantener en óptimas condiciones las baterías con electrolitos sólidos, tanto su densidad de carga, estabilidad y durabilidad, es necesario que tanto como el electrolito y los electrodos estén en estado sólido, además de que sean químicamente compatibles entre sí y tienen que ofrecer conductividad electrónica despreciable [7].

En estos electrolitos, que son elaborados con materiales policristalinos, existen una nueva interfase en las fronteras de grano generando la polarización de carga que conlleva a la reducción de la conductividad iónica del compuesto. Por lo tanto, los compuestos solidos que se han de usar como electrolitos deben de tener baja resistencia para la conductividad en las fronteras de grano [8].

Una de las alternativas que se han implementado para disminuir la resistencia en las fronteras de granos y aumentar la conductividad iónica de los electrolitos sólidos, es la adición de vitrificantes (Si y B) dentro el sistema, por lo tanto, los electrolitos tendrán un carácter vítreo – cerámico, que en la actualidad son denominados como superconductores iónicos operables a temperaturas ambiente. En estos compuestos existe la presencia de silicatos, fosfatos y sulfuros, que se basan en el sistema tio-fosfato de litio o de AgX (X= Cl, Br, I) que son los compuestos que presentan mayores conductividades iónicas ($\geq 10^{-3}$ S/cm a 25 °C) [9-12]; sin embargo, la utilización de azufre o halogenuros, que son elementos muy volátiles, dan lugar a materiales con baja durabilidad química.

En el estudio de electrolitos solidos se han dado gran importancia a aquellos compuestos con estructura tipo NaSICON cuya característica especial se encuentra en su estructura cristalina que dependiendo de su composición y la forma de síntesis puede adoptar diferentes simetrías como ser romboédrico, monoclinico, triclínico u ortorrómbica. También está en función del tamaño de los cationes A,M,M' y del valor de x. Los compuestos de fórmula $A_xM_xM'(PO_4)_3$ puede cristalizar con estructuras distintas a la NaSICON como la del tipo Garnet, Langbeinita o $Sc_2(WO_4)_3$ [13].

Entre los compuestos más estudiados que poseen una estructura tipo NaSICON está el $LiTi_2(PO_4)_3$, el cual tiene simetría romboédrica y grupo espacial 3Rc, tal como se muestra en la siguiente figura.

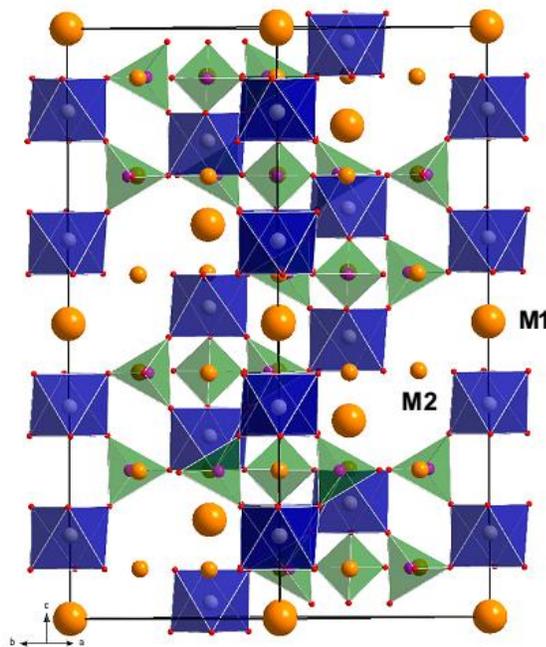


Figura 1.- Estructura tipo NaSICON donde M1 y M2 son cavidades por donde los iones Li^+ se movilizan. [1].

El fosfato de litio de fórmula $LiTi_2(PO_4)_3$, se constituye como objeto de estudio en el presente trabajo, este compuesto cristaliza con una estructura tipo NaSICON que está basada en un esqueleto de octaedros (TiO_6) y tetraedros (PO_4), los cuales se unen

compartiendo sus vértices y forman unidades de composición $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^-$. En esta estructura formada, nacen canales interconectados los cuales forman caminos para la movilidad iónica. En general, en estos caminos o 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 $6b$, estando localizadas entre los octaedros $[\text{TiO}_6]$ a lo largo del eje c . En estas posiciones los iones se encuentran rodeados de seis oxígenos dando lugar a cadenas $\text{O}_3\text{TiO}_3\text{LiO}_3\text{TiO}_3$ que se unen por medio de tetraedros $[\text{PO}_4]$. Por su parte, las cavidades M2 coinciden con las posiciones especiales $18e$ 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 2.25\AA . 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 [1].

En lo que respecta a la aplicabilidad como conductores iónicos de litio, H. Aono obtuvo un valor de energía de activación para la conductividad iónica en el $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ de 0.30 eV , menor que la observada en compuestos de análoga estequiometría ($\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$: $E_a = 0.38\text{ eV}$, $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$: $E_a = 0.42\text{ eV}$). Sin embargo, los valores de conductividad iónica que se han medido en este material no han resultado ser lo suficientemente elevados como para plantear posibles aplicaciones. Este hecho es el que ha incitado a algunos investigadores, a lo largo de los años, a analizar el efecto que sobre la conductividad podía ejercer el dopaje con metales trivalentes para dar lugar a materiales del tipo $\text{Li}_{1+x}\text{M}^{3+}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. y observaron que la sustitución parcial de los cationes tetravalentes (Ti^{4+} , Ge^{4+} y Hf^{4+}) por cationes trivalentes (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , etc.) daba lugar a un incremento de la conductividad [1,14].

Uno de los compuestos dopados con aluminio con $x = 0.3$ ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$) ha sido el más estudiado hasta la fecha por presentar los mayores valores de conductividad [41,42]. Aono y colaboradores prepararon este compuesto con una densidad del 96% y midieron una conductividad en el bulk y en los límites de grano a temperatura ambiente

de 3×10^{-3} S/cm y 9×10^{-4} S/cm respectivamente. Gromov y colaboradores prepararon también la fase $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ y determinaron un valor de conductividad a temperatura ambiente en el bulk de 1×10^{-4} S/cm [43], mientras que Best y colaboradores obtuvieron para este mismo compuesto una conductividad en el bulk de 2×10^{-3} S/cm cuyo valor determinado para la conductividad en los límites de grano resultó ser mucho menor que la que había encontrado Aono [44]. Estas diferencias condujeron a la formulación de hipótesis que consideraban la relación existente entre la conductividad observada y las características morfológicas (porosidad, tamaño de grano, grado de sinterización) o las condiciones de preparación y procesado

Los electrolitos sólidos en capa con mayor conductividad tienen composiciones como $\text{Li}_{3.09}\text{BO}_{2.53}\text{N}_{0.52}$ [15], ($2,3 \times 10^{-6}$ S cm^{-1} a 25°C), $\text{Li}_{3.0}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ [16], (5×10^{-6} a 25°C), $\text{Li}_{3.0}\text{PO}_{2.67}\text{IS}_{0.83}$ [17], (2×10^{-5} S/cm a 25°C), $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ (10^{-4} S/cm a 25°C) [18], $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ ($1,98 \times 10^{-3}$ S/cm) este último sintetizada por el método P. Pechine [1] presentan baja resistencia a la conducción, es decir, bajos valores de energía de activación por lo tanto adecuada conductividad. Sin embargo, se sigue trabajando para mejorar sus propiedades químicas y eléctricas.

Beltran –Porter y col. mostraron, por primera vez, la posibilidad de obtener una fase vítrea en compuestos tipo NaSICON para el $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, posterior a ello varios autores sintetizaron materiales vítreos como por ejemplo para el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2-\text{SiO}_2$ a través del método de enfriamiento rápido del fundido y la técnica de sol-gel. Dentro la estructura NaSICON pueden existir fases amorfas distintas que en los materiales puramente cristalino en la cual solamente existen grupos orto fosfatos y en los vidrios grupos meta fosfatos que dependerán del valor de la razón O/P tal como ocurre en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$.

Se han intentado obtener electrolitos sólidos en forma vítrea a partir de la composición de $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ compuesto que presenta una gran conductividad iónica como material cristalino. Sin embargo, es extremadamente difícil realizarlo por el método de enfriamiento rápido debido a que la temperatura de transición vítrea y de la cristalización

son muy cercanas para este material. En el intento de ampliar los rangos de estabilidad térmica de los fosfatos de titanio y aluminio vítreo se han sintetizado el sistema $(50+X)\text{Li}_2\text{O}-X\text{Al}_2\text{O}_3-(10-2X)\text{TiO}_2-40\text{P}_2\text{O}_5$ con $X < 4,5$. La máxima conductividad iónica corresponde a la composición con $X=0,5$ cuyo valor es de 2×10^{-2} S/cm a 623K.

Lopez et al, ha reportado el trabajo de la sintetización, por la ruta de los atranos con temperatura de sintetización de 1000°C y quenching a los 400°C, de compuestos de estructura NaSICON – fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ añadiendo Si y B para obtener compuestos con carácter vítreo – cerámico con un porcentaje igual al 93% de la fase de interés y el restante a la fase de LiTiOPO_4 , con estequiometria final $\text{Li}_{4,11}\text{Ti}_{7,45}\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$ [19].

Leiva et al, también ha reportado trabajos sobre la sintetización, por el método solido – solido con temperatura de sintetización a 700°C y quenching a los 400°C, de compuestos de estructura NaSICON – fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ añadiendo B y Si, obteniendo un porcentaje del 98% de la fase de interés y el restante a compuesto con fase BPO_4 los cuales están dispersos entre los microdominos de la fase de interés cuya estequiometria correspondiente es $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4\text{P}_7\text{SiB}_3$ con conductividad iónica total igual a $3,31 \times 10^{-6}$ S/cm sin sinterizarlo y $8,21 \times 10^{-6}$ S/cm después de sinterizarlo a 400°C durante 1 hora con velocidad de calentamiento de 2°C/min [20].

Al sustituir el Ti^{4+} por Fe^{3+} en compuestos $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ a través de la ruta Sol – Gel (por el método P. Pechini) para luego sinterizarlas a 1000°C durante 12 horas con velocidad de calentamiento de 10°C/min, Sifuentes y Castillo ha determinado valores de conductividad iónica iguales a $\sigma_b = 1,98 \times 10^{-3}$ S/cm (dentro del grano) y $\sigma_{gb} = 6,06 \times 10^{-5}$ S/cm (fronteras de grano), con resistencia total de $2,04 \times 10^{-3}$ S/cm para la estequiometria $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$, donde la fase de interés está casi en la totalidad [45].

Por todo lo expuesto anteriormente, el presente trabajo se centrará en la sinterización y caracterización de compuestos con estructura tipo NaSICON (Na=Li) con fase de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ en una matriz inicial que además está constituida por Si y B otorgando al compuesto un carácter vítreo – cerámica, mediante la sustitución parcial de cationes tetravalentes (Ti^{4+}) por cationes trivalentes (Fe^{3+}) para realizar un estudio final sobre su

efecto en la propiedad de conductividad iónica, por una ruta alternativa de sintetización, para nuestro fin optamos por la ruta de los atranos el cual nos permitirá obtener soluciones homogéneas que nos permitan obtener compuestos de interés en proporciones mayoritarias.

2.2.JUSTIFICACIÓN

Los electrolitos con estructuras tipo NaSICON presentan alta conductividad iónica a temperatura ambiente por la cual en un buen candidato para ser utilizadas como electrolito en baterías sólidas.

Debido a los excelentes resultados de conductividad iónica de compuestos cristalinos de formula $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ con estructura tipo NaSICON, es necesarios la investigación sobre su síntesis cuyas propiedades dependen de los componentes y la forma de sintetizarlas, es en este sentido que se realizara la síntesis de este tipo de materiales por la ruta de los atranos y sustituyendo parcialmente el Ti^{4+} por Fe^{3+} en una matriz de carácter vítreo – cerámica, es decir que contiene Si y B, a dos resultados reportados, la primera por Lopez et al [20]. cuya estequiometria es $\text{Li}_{4,11}\text{Ti}_{7,45}\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$ que ha sido sintetizada por la ruta de los atranos y la segunda reportada por Leiva et al [20]. con estequiometria $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_{34}\text{P}_7\text{SiB}_3$ sintetizada por el método solido - solido.

2.3.HIPÓTESIS

El Fe^{3+} presenta un radio iónico ligeramente mayor al del Ti^{4+} , si sustituimos este último por el hierro en compuesto de estructura tipo NaSICON, donde el Ti^{4+} está en un entorno octaédrico, esperaríamos que el volumen y los parámetros de la celda unidad aumenten. Entonces, el haberse incrementado los parámetros de la red cristalina también estaríamos generando huecos intersticiales (cuellos de botella) de mayor tamaño el cual favorecería al movimiento de los iones litio dentro la estructura tipo NaSICON. La sustitución del Ti^{4+} por Fe^{3+} generaría la descompensación de cargas y para equilibrarla aumentaríamos Li^+ en la misma proporción que Fe^{3+} por lo tanto, también existirían más cantidad de iones

litio los cuales se alojaran en los huecos M2, debido a estos dos argumentos esperaríamos el incremento de la conductividad iónica en estos compuestos.

2.4.OBJETIVOS

2.4.1. Objetivo general

- Obtener electrolitos solidos de carácter vítreo – cerámica con estructura tipo NaSICON (Na=Li) – $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, con Si y B, dopando Fe^{3+} por Ti^{4+} a través de la ruta de los atranos para evaluar su conductividad iónica.

2.4.2. Objetivos específicos

- Sintetizar electrolitos sólidos para compuestos $\text{Li}_{4,11+x}\text{Ti}_{7,45-x}\text{Fe}_x\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$ (LTFPOSB X CC) con $0,0 \leq x \leq 0,3$ por la ruta de los atranos.
- Sintetizar electrolitos sólidos para compuestos $\text{Li}_{4,11}\text{Ti}_{7,45-x}\text{Fe}_x\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$ (LTFPOSB X SCC) con $0,0 \leq x \leq 0,3$ por la ruta de los atranos.
- Sintetizar electrolitos sólidos para la serie $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{34}\text{P}_7\text{SiB}$ con $0,0 \leq x \leq 0,3$ por la ruta de los atranos.
- Caracterizar estructuralmente los compuestos sintetizados, mediante difracción de rayos X (DRX).
- Caracterizar la conductividad iónica de los compuestos sintetizados por el método de Espectroscopia de Impedancia Electrónica (EIS).

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Electrolitos solidos

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: [26].

- 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 (E_a), sea pequeño [1].

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.

En la búsqueda de electrolitos sólidos que muestren mejores propiedades se encuentra hoy dirigida hacia dos caminos: 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 $\alpha\text{-AgI}$. 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. 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 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$), 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 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$), 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) [29].

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 $\text{Li}_3\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ (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. También se ha encontrado una conductividad iónica elevada en materiales compuestos del tipo $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ y en materiales amorfos como LiTaO_3 o LiPON. [31 - 32].

3.2. Electrolitos Sólidos con estequiometría NaSICON de Li.

Las estructuras NaSICON está conformada por un conjunto de unidades estructurales $[\text{MO}_6][(\text{PO}_4)_3][\text{MO}_6]$ en paralelo al eje c, conocidas como unidades lanternes. Estas unidades se encuentran en los nodos de un retículo pseudo – cubico simple.

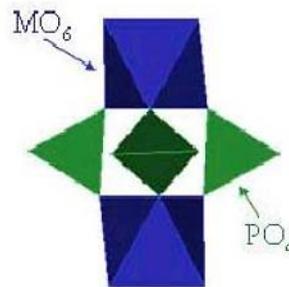


Figura 2.- Unidad lanterne

Las unidades lanternes se unen mediante puentes fosfato, formando de esta forma, un esqueleto en el que se crean cavidades donde se encuentran los iones Li^+ llamados sitios M1 (uno por fórmula), también se generan un segundo hueco denominado M2 donde se

encuentran los iones Li^+ adicionales a la formula inicial. Estos huecos se encuentran interconectados entre sí, a través de pequeños canales denominados “cuellos de botella” que está conformado por tres octaedros MO_6 y otras de tres tetraedros PO_4 . Muchos autores sugieren que el parámetro estructural que caracteriza al cuello de botella es el tamaño y la forma del triángulo definido por tres oxígenos O(2) (al que se denomina (T2), otros investigadores sugieren, a partir del estudio de las funciones de densidad de probabilidad (PDF), que el verdadero de botella M1-M2 está situado ligeramente fuera de ese triángulo. También se ha identificado un segundo triángulo definido por un oxígeno O(1) y dos de O(2) (al que lo denominaron T1) por la cual se propone que el cuello de botella de paso M1-M2 está localizado entre esos dos triángulos. Los triángulos T1 y T2 comparten la base, lo anterior se puede observar en la siguiente figura [25].

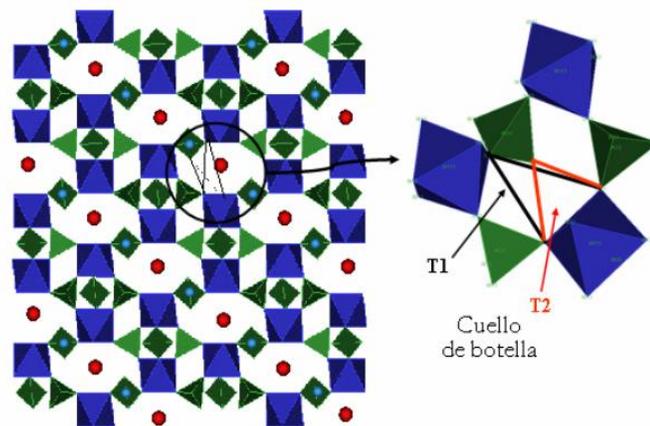


Figura 3.- Cuellos de botella que conectan M1 y M2, las esferas rojas representan a los M1 y los celestes a los sitios M2

Dependiendo de la composición y de la forma de síntesis, los compuestos con estructura tipo NaSICON pueden adoptar diferentes estructuras en la cuales se mantiene los lanternes pero se distinguen una de la otra por la conexión que puedan tener estos lanternes, como ejemplo podemos mencionar para compuestos $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) que según el contenido de litio.

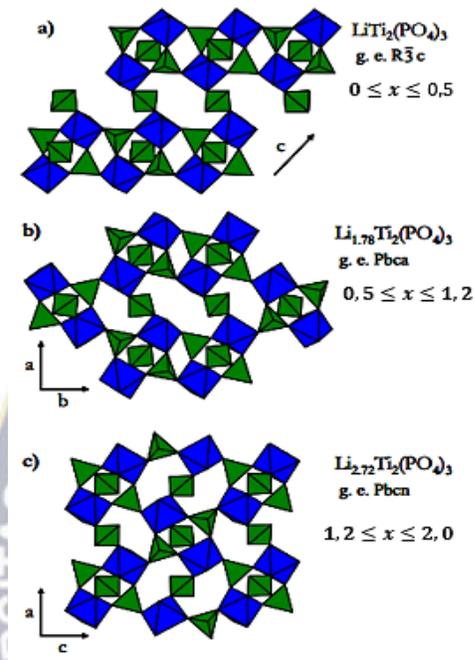


Figura 4.- Unión entre unidades lanternes en las estructuras $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) [25]

Varios estudios muestran que las propiedades de los compuestos con estructura tipo NaSICON donde $\text{Na}=\text{Li}$ dependen fuertemente de la estequiometría 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 1000°C es posible la pérdida por volatilización de Li_2O , así como de P_2O_5 . Esto provoca ligeras diferencias en la estequiometría, lo cual puede explicar diferentes propiedades [33].

3.3. Materiales tipo NaSICON con carácter vítreo – cerámico

Los conductores iónicos vítreos y vitro cerámicos 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 [20]

El primer compuesto con fase vítrea a partir de fosfatos tipo NaSICON fue para la estequiometría $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizada por Beltran-Porte y col. Posterior a ellos Colombari y Lohmeyer llevaron a cabo síntesis en sistemas como $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ mediante métodos de enfriado rápido de fundido y por el método Sol-Gel. Dentro el compuesto los entramados cristalinos tipo NaSICON presentan estructuras cristalinas y vítreas muy distintas a los compuestos cristalinos que presentan grupos ortofosfatos en las que el vidrio existe en grupos metafosfatos [10]

Es por esta razón que muchos investigadores han sintetizado compuestos de estructura tipo NaSICON en su forma vítrea dando compuesto con estequiometrías como $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Ca}_{0,5}\text{Ge}(\text{PO}_4)_3$ y otro compuesto con propiedades catalíticas como el $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Se han incursionado por otros métodos de sintetización como por ejemplo con la radiación de microondas en el caso de materiales susceptibles a las mismas.

El $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y sus derivados son los sistemas más estudiados, debido a que estos materiales destacan por sus altas conductividades del ion Litio. El $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ha demostrado conductividades del orden de 10^{-3} S/cm a temperatura ambiente. Otro de los compuestos estudiados en forma vítrea es el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ (M=Al, Ga, Y, Dy, Gd y La) en la cual solo se consigue vidrios adecuados por el estudio eléctrico para composiciones $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $x \leq 0,2$, obteniéndose conductividades del orden 10^{-12} S/cm a temperatura ambiente [10]. A partir de estos materiales se obtienen derivados vitreocerámicos en los que la fase conductora es $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ que muestran conductividades cuatro órdenes de magnitud mayor.

3.4. Conductividad iónica en sólidos

Los conductores iónicos sólidos tienen la característica de permitir el desplazamiento de átomos con carga eléctrica a través de su estructura, dando lugar al transporte de carga o corriente eléctrica cuyos portadores son los iones. El transporte de estas cargas dentro de un conductor sólido se da lugar mediante el salto de iones, átomos cargados positivamente o negativamente a las posiciones vecinas accesibles en la estructura de los materiales [39].

Para que los iones móviles puedan ir a y raves del sólido debe al menos ocupar un conjunto de sitios energéticamente equivalentes en el sólido, los cuales deberán estar interconectados formando canales de transporte para los iones. Es de esta forma que los iones ganan energía suficiente de las fluctuaciones térmicas de la red, por ejemplo, para saltar la barrera de energía entre los sitios de la red entonces se establecerá un movimiento de saltos del ion.

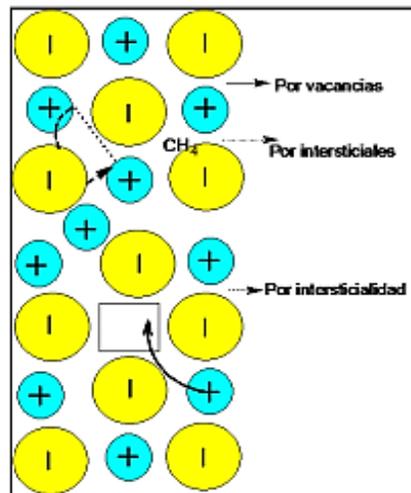


Figura 5.- Esquema de los tres mecanismos clásicos para la conductividad iónica en sólidos cristalinos.

En la figura anterior, la flecha nos indica el movimiento de ion hacia las vacancias. La línea trazada describe el movimiento del ion intersticial a otro del mismo tipo. La línea

punteada es la que seguirá un ion de la red hasta un sitio intersticial, la trayectoria corta indica como otro ion intersticial ocupa la vacancia generada.

Para que los conductores iónicos tengan alta conductividad iónica a temperatura debajo de su punto de fusión debe cumplir tres requisitos.

- Alta concentración de portadores de carga potencial.
- Elevada concentración de vacancias o sitios intersticiales.
- La energía de activación requerida para que los iones salten de sitio en sitio debe ser pequeña [40].

En arduas investigaciones se han encontrado muchos sistemas cerámicos que muestran una dependencia de la temperatura para elevar su conductividad iónica que satisface la ecuación de Arrhenius, por la cual es imprescindible la determinación de los factores que influyen la energía de activación el cual se mide experimentalmente a partir de términos de entropía y energía relacionados con la creación y proceso de saltos de los portadores de carga móviles.

3.5.Ruta de los atranos

En el proceso sol – gel ha generado nuevas rutas empleando alcóxidos metálicos convencionales del tipo $M(OR)_x$ o el empleo de derivados del tipo de alcoholes polifuncionales, donde la metodología consiste en la utilización de complejos organometálicos tipo Atranos para la obtención de óxidos porosos y de tipo espinela por procesos sol – gel donde 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.

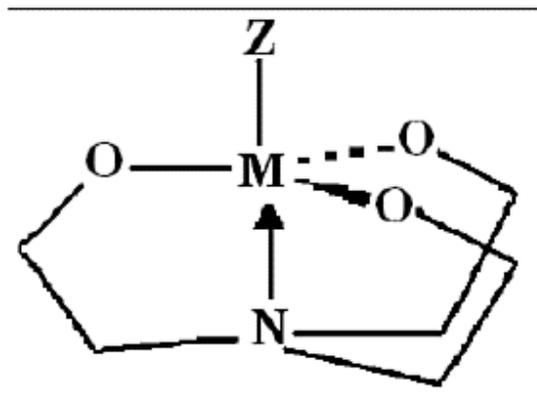


Figura 6.- Estructura tricíclica del complejo atrano.

El precursor Atrano ($N(CH_2CH_2O)_3M-Z$) 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 , Fe , Cr , Al , Ti , entre otros), además se presenta en enlace $M \leftarrow :N$ dando una estructura de complejo tricíclico pentacoordinado. 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 velocidades de reacción hidrólisis – condensación de tal forma que se obtienen materiales porosos, microporosos y mesoporosos [25] además, se puede obtener una solución homogénea que reduce la formación de fases no deseadas durante el tratamiento térmico a la cual es sometido después de su mezcla de los iones acomplejados de interés o que conformaran el compuesto deseado.

3.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica.

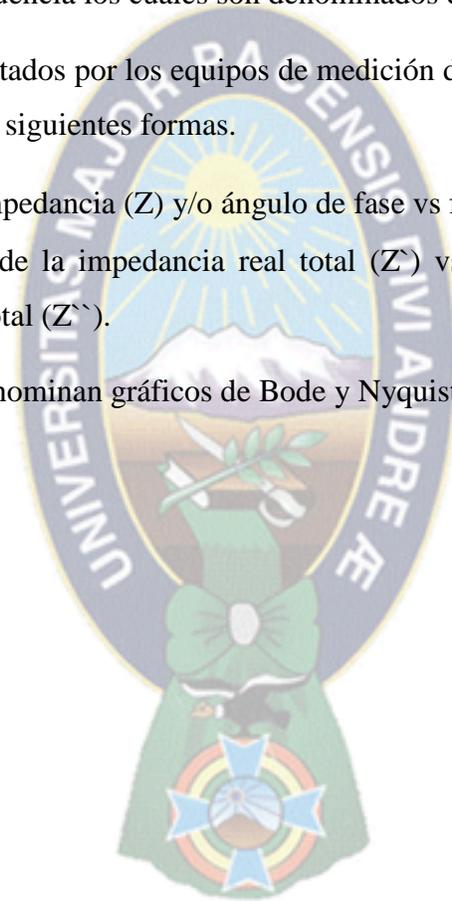
La espectroscopia de impedancia electroquímica EIS (electrochemical impedance spectroscopy) es un método químico que permite el estudio de los mecanismos que se lleva a cabo en los procesos fisicoquímicos que involucran algunas reacciones químicas con transferencia de carga, es decir un intercambio de electrones.

El proceso experimental más comúnmente usado es la aplicación de una pequeña señal de potencia (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. En algunas circunstancias se puede realizar por el proceso inverso, aplicar una corriente y medir su respuesta en potencial del sistema. El equipo de medición procesa los datos del potencial y la corriente en función del tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia y frecuencia los cuales son denominados espectros de impedancia [45].

Estos datos son reportados por los equipos de medición de espectroscopia de impedancia electroquímica en las siguientes formas.

- Módulo de impedancia (Z) y/o ángulo de fase vs frecuencia (f)
- Componente de la impedancia real total (Z') vs componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Cuyos gráficos se denominan gráficos de Bode y Nyquist, respectivamente.



4. METODOLOGÍA

4.1.METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Inicialmente se han sintetizado compuestos de estructura tipo NaSICON (Na=Li) con fase de $LiTi_2(PO_4)_3$ adicionando vitrificantes (B y Si) para matrices iniciales, es decir, cuando $x=0,0$ para los compuestos $Li_{4,11}Ti_{7,45}P_{8,56}SiB_3$ y $Li_4Ti_4O_{34}P_7SiB_3$

Seguidamente se ha sintetizado compuestos de estructura tipo NaSICON (Na=Li) con fase de $LiTi_2(PO_4)_3$ adicionando vitrificantes (B y Si) y dopando Fe^{3+} por Ti^{4+} en tres diferentes series:

- Serie 1: $Li_{4,11+x}Ti_{7,45-x}Fe_xP_{8,56}SiB_3$ (**LTFPOSB X CC**)
- Serie 2: $Li_{4,11}Ti_{7,45-x}Fe_xP_{8,56}SiB_3$ (**LTFPOSB X SCC**)
- Serie 3: $Li_{4+x}Ti_{4-x}Fe_xO_{34}P_7SiB_3$ (**LTFPOSB X N**)

Con $0,0 \leq x \leq 0,3$, recordemos que cuando $x=0,0$ es nuestra matriz inicial.

4.1.1. Síntesis de los compuestos de estructura tipo NaSICON-fase $LiTi_2(PO_4)_3$ con la adición de vitrificantes (B y Si) para las composiciones $Li_{4,11} Ti_{7,45} P_{8,56} Si B_3$ y $Li_4Ti_4O_{34}P_7SiB_3$

La síntesis de los compuesto de estequiometría $Li_{4,11}Ti_{7,45}P_{8,56}SiB_3$ reportada por Lopez et al.[19] y $Li_4Ti_4O_{34}P_7SiB_3$ reportada por Leiva et al.[20] con fase $LiTi_2(PO_4)_3$, agregando Si y B para que el compuesto tenga un carácter vítreo-cerámico, se lo realizo por la ruta de los atranos, procedimiento seguido por Cabrera et al [2]. en una relación molar de $M=2 : TEAH_3=7$. Los precursores utilizados para la síntesis de los compuestos son: $Li_2CO_{3(s)}$ (pureza del 98 %) el cual fue disuelto con 0,5mL de $HNO_{3(l)}$, Butoxido de Titanio_(l) (pureza del 97%), $H_3PO_{4(l)}$ (pureza del 85%), $H_3BO_{3(s)}$ (pureza del 99,5%), Tetraetil Ortosilicato_(l) (TEOS) (pureza del 98%) y Trietanolamina_(l) (TEAH₃) (pureza del

100%). Inicialmente se disolvió el Li_2CO_3 con HNO_3 en un vaso de precipitados, para después llevarlo a sequedad (LiNO_3) calentándolo lentamente, seguidamente, se calientó el volumen requerido de TEAH_3 hasta los 140°C para luego agregarle el volumen de Butoxido de Titanio dejándolo con agitación constante durante 15min y manteniendo la temperatura, posteriormente se trasvasó esta solución al recipiente con Li^+ (como LiNO_3) llevándolo a la agitación constante durante 5min, luego se le agregó el volumen requerido de TEOS, la masa del H_3BO_3 y finalmente el H_3PO_4 con intervalos de 5min, respectivamente. Se lo ha mantenido en agitación constante durante 60min manteniendo la temperatura a 140°C .

El producto obtenido se lo deja envejeciendo durante 12h para llevarlo a su tratamiento térmico diferentes para ambas estequiometrias, tal como se muestran en las figuras 10 y figura 11 para finalmente realizar el quenching a los 400°C para el primer compuesto [19] y de 350°C para el segundo compuesto [20].

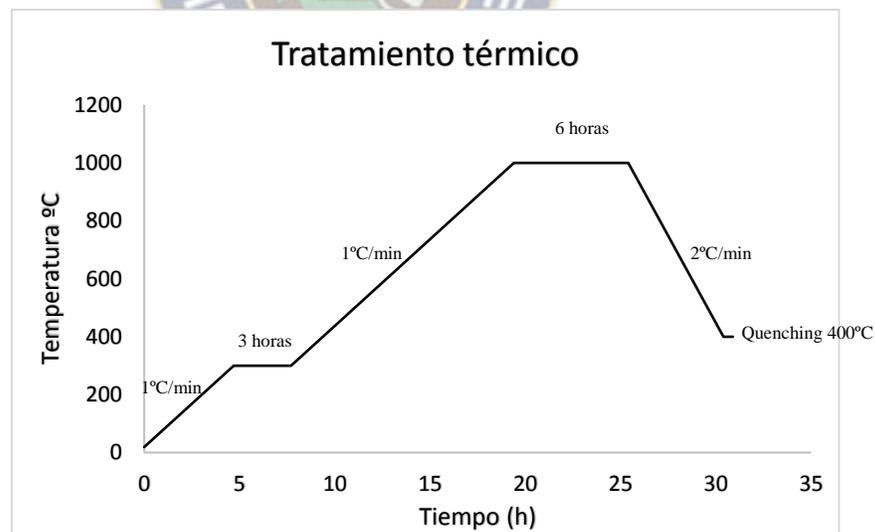


Figura 2.- Termograma experimental para compuestos $\text{Li}_{4,11-x}\text{Ti}_{7,45-x}\text{Fe}_x\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$ y $\text{Li}_{4,11}\text{Ti}_{7,45-x}\text{Fe}_x\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$.

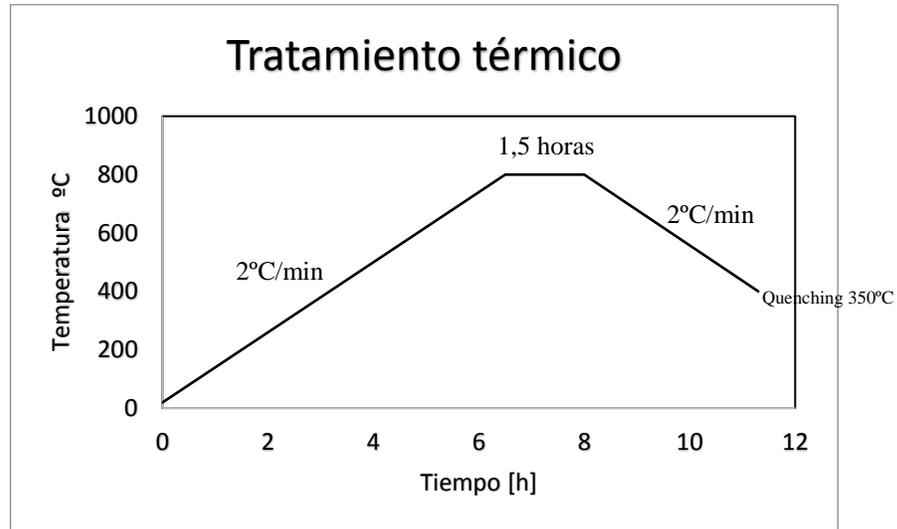


Figura 3.- Termograma experimental para compuestos $Li_{4-x}Ti_{4-x}Fe_xO_{34}P_7SiB_3$

4.1.2. Síntesis del compuesto de estructura tipo NaSICON con fase tipo $LiTi_2(PO_4)_3$ adicionando vitrificantes (B y Si) dopando el Fe^{3+} por Ti^{4+} en las matrices iniciales de partida.

Las composición iniciales, fue elegida en base al trabajo reportado por Lopez et al. [19] y Leiva et al. [20] los mismo que se replican para este trabajo siguiendo la ruta de los atranos Para nuestro fin se utiliza los mismos precursores usados para la síntesis de los anteriores compuestos, además, para este último compuesto se le agregó el $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, en una relación molar $M=2$; $TEAH_3=7$, formando así el ferriatrano. Se realiza la variación de las masas y volúmenes de los precursores para las siguientes series:

- $Li_{4,11+x}Ti_{7,45-x}Fe_xP_{8,56}SiB_3$ (LTFPOSB X CC)
- $Li_{4,11}Ti_{7,45-x}Fe_xP_{8,56}SiB_3$ (LTFPOSB X SCC)
- $Li_{4+x}Ti_{4-x}Fe_xO_{34}P_7SiB_3$ (LTFPOSB X N)

Con $0,0 \leq x \leq 0,3$ en la cual cuando $x=0,0$ para nuestro fin, es la matriz de partida.

El procedimiento de la síntesis es el mismo que se realizó para el anterior compuesto, agregando los precursores en el siguiente orden: TEAH₃ calentado hasta los 140°C, Titanio como Butoxido de Titanio, Litio como LiNO₃, Boro como H₃BO₃, Hierro como Fe(NO₃)₃*9H₂O, Silicio como Tetraetil Orto Silicato, y Fosfato como H₃PO₄. Todos en la cantidad y volumen requerido para las distintas series.

Los productos obtenidos se los deja envejeciendo durante 12h para después someterlo al tratamiento térmico mostrado (figuras 7 y 8) de los anteriores procedimientos.

4.2.METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN

4.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Para realizar la caracterización, de los compuestos obtenidos por difracción de rayos X se ha utilizado el equipo PAnalytical Philips pro-difracto meter, Marca Rigaku Geiger, cuyas características son:

- Tubo de Cu ($K_{\alpha 1} = 1,5418 \text{ \AA}$).
- Energia R-x 30 KV a 10mA.
- Goniometro $2\theta = 3^\circ$ a 60° .
- Velocidad $2^\circ/\text{min}$.
- Slits $1^\circ - 03\text{mm} - 1^\circ$.
- Interface para pc con software X`pert Plus.



Figura 4.- Equipo de difracción de rayos X PANalytical Philips, IGEMA-UMSA.

4.2.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS).

Para realizar la caracterización de la conductividad iónica de los compuestos obtenidos, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se ha utilizado un potencióstato – galvanostato, Marca Gamry Reference 600, el cual está enlazado a un software de Espectroscopia de impedancia electrostática (EIS). Para este fin, se ha trabajado en las siguientes condiciones:

- $F_o = 100000 \text{ Hz}$
- $F_f = 0,01 \text{ Hz}$
- $T_{ambiente} \approx 20^\circ\text{C}$



Figura 5.- Galvanostato - potenciostato Gamry reference 600.

Previa a la medición, se han preparado pellet de los compuestos obtenidos compactándolos con una presión de 25 toneladas durante 1min en medio de dos láminas de aluminio, los mismos de que nos servirán como electrodos para la medición por espectroscopia de impedancia electroquímica. Las muestras a analizar, una vez pellizadas, se colocaron en medio de dos láminas de plásticos junto con láminas de aluminio sujetados por un pisapapeles, tal como se observa en las siguientes figuras.



Figura 6.- Porta muestras para la medición de impedancia (EIS)[20].

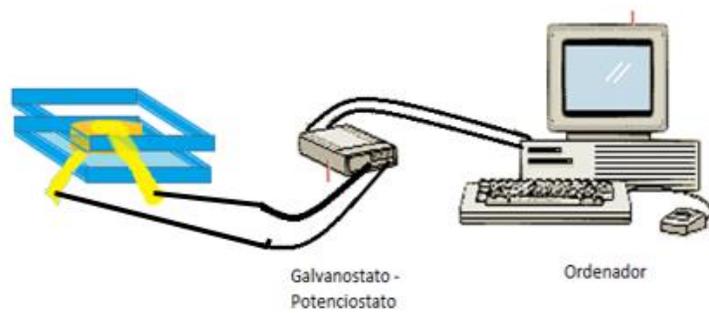


Figura 7.- Esquema de la medición de EIS de los compuestos pelletizados.



5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

5.1. Síntesis de los compuestos con estructura tipo NaSICON - fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_3)_4$ por la ruta de los atranos.

Los compuestos con estructura tipo NaSICON, no solo dependen de la estequiometría y la composición de los elementos que la componen, sino también que dependen de la forma y/o ruta de su síntesis.

En nuestra situación, la síntesis se ha realizado por la ruta de los atranos, que nos permite una mezcla homogénea entre los iones presentes en la solución a partir de su acomplejación y posterior formación de una especie de red polimérica reduciendo, de esta forma, la segregación de fases no deseadas.

En la síntesis de los compuestos se han usado precursores, en una relación molar $M=2:\text{TEAH}=7$, tales que nos dan iones que forman complejos polidentados con la trietanolamina, el cual puede formar especies monoméricas, dimeras con los distintos iones que se van introduciendo a la trietanolamina, como ejemplo podemos mencionar al titanatrano cuya posibles especies se muestra en la siguiente figura.

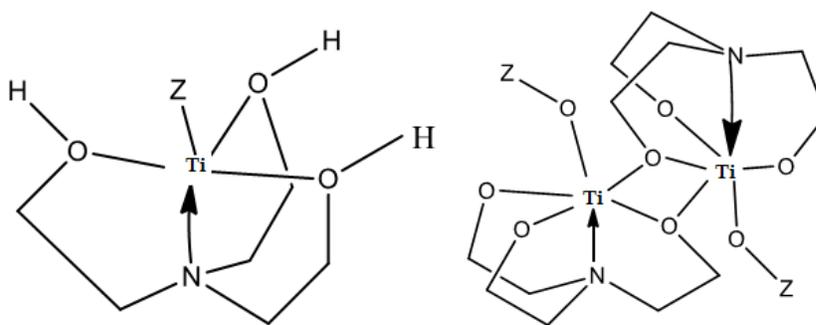


Figura 8.- Posibles especies de la formación del titanatrano. a) Monomero, b) Dimero.[19]

Al igual que el anterior ion (Ti^{4+}) los iones siguientes de los elementos (Li, Fe, Si, B, P) que participan en la síntesis pueden, pueden formar atrano como ser:

- Litioatrano.
- Ferriatrano.
- Titanatrano.
- Silatrano.
- Boratrano.

Los cuales formarían especies similares a la de la figura 14, con la particularidad de que el ion central serían los iones mencionados.

El mencionado anterior y la posible especie de la anterior figura, está indicado solamente cuando se tiene un solo ion presente en la solución. En nuestra situación tenemos una solución de partida en la cual se encuentran todos los iones que conforman nuestro compuesto. Por lo tanto existirán una combinación de atranos de los iones presentes en solución formándose complejos heterometálicos.

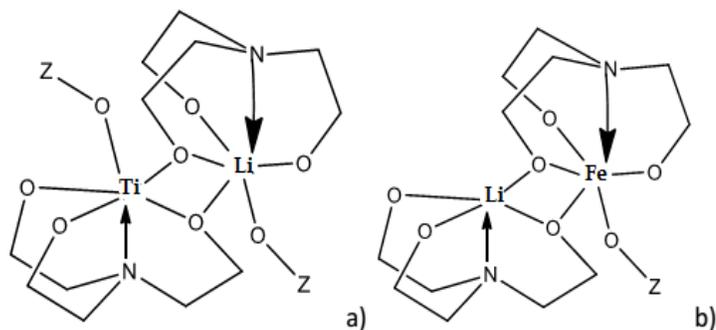
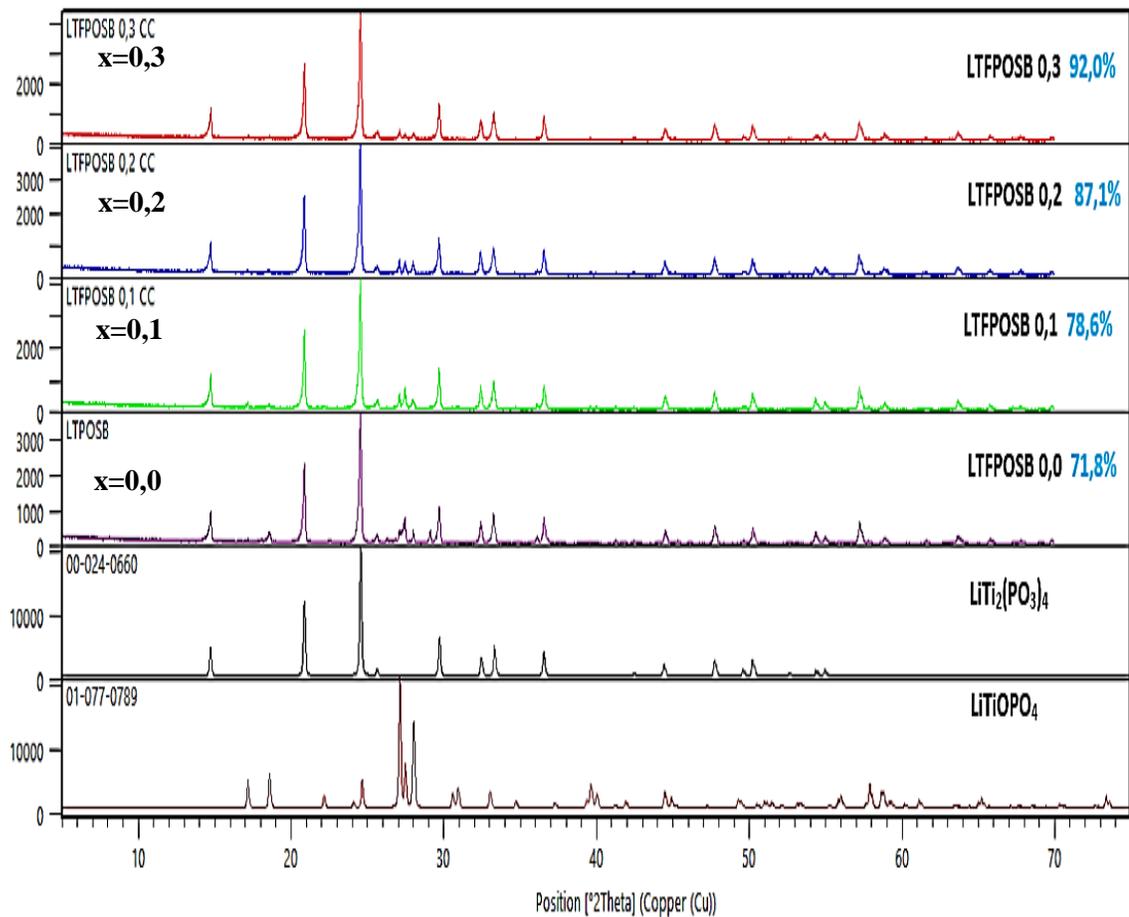


Figura 9.- Especies probablemente formadas como productos de la distribución homogénea de los metales para formar complejos heterometálicos (a) dímero Ti-Li (b) dímero Li-Fe

La gran ventaja que se tiene al usar la trietanolamina como agente quemante, es que puede formar una gran variedad de complejos metálicos, los cuales llegan a distribuirse de manera homogénea en todo el sistema.

5.2. Caracterización estructural de los compuestos de composición $\text{Li}_{4,11+x}\text{Ti}_{7,45-x}\text{Fe}_x\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$, con $0,0 \leq x \leq 0,3$, con carga compensada (LTFPOSB - X - CC)

Realizado la síntesis del compuesto de composición $\text{Li}_{4,11+x}\text{Ti}_{7,45-x}\text{Fe}_x\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$ con $0,0 \leq x \leq 0,3$, se han llevado a caracterizar estructuralmente por difracción de rayos, cuyos resultados se muestran en la siguiente gráfica.



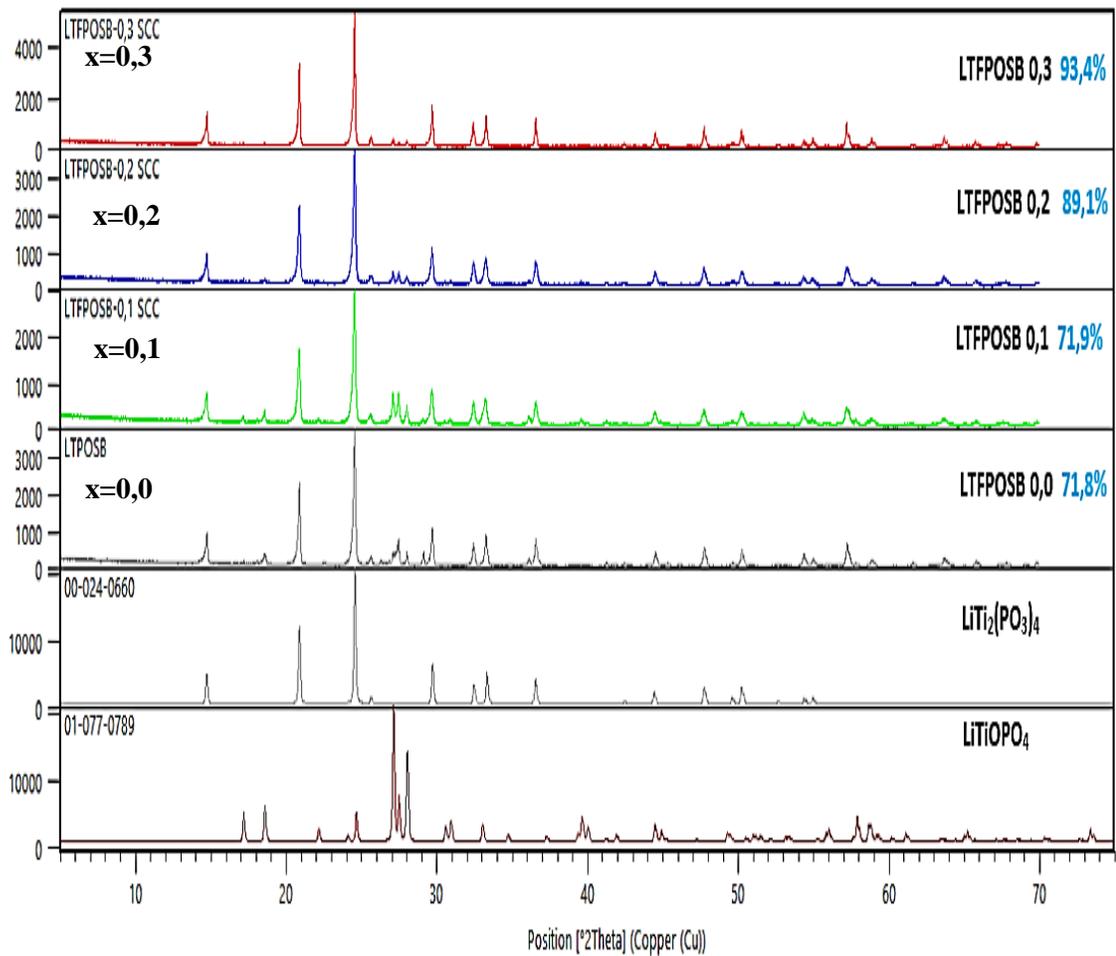
Gráfica 1.- Difractogramas correspondiente a los compuestos de composición $\text{Li}_{4,11+x}\text{Ti}_{7,45-x}\text{Fe}_x\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$ donde $0,0 \leq x \leq 0,3$.

En la gráfica de difractogramas anterior cuyo refinamiento se la ha realizado por el método Rietveld, podemos observar que al incrementar los moles de hierro en la composición química de partida reportada por Lopez et al. [19], la fase de interés va aumentando proporcionalmente a los moles de hierro presente en el compuesto. Entonces, el hierro no solamente va dopando al titanio dentro de una estructura octaédrica con grupo espacial 3Rc del cual es parte el titanio inicialmente, sino que promueve la formación de la fase tipo $\text{LiTi}_2(\text{PO}_3)_4$.

El dopado de Fe^{3+} por Ti^{4+} va aumentando la cristalinidad del compuesto debido a que el radio iónico del Fe^{3+} es ligeramente mayor al del Ti^{4+} , permitiendo una mayor interacción entre el hierro y el oxígeno facilitando, de esta forma, la formación de octaedros FeO_6 , que conlleva a la formación mayoritaria de la fase de interés, en función de los moles sustituidos al compuesto con composición química de partida $\text{Li}_{4,11}\text{Ti}_{7,45}\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$ [19].

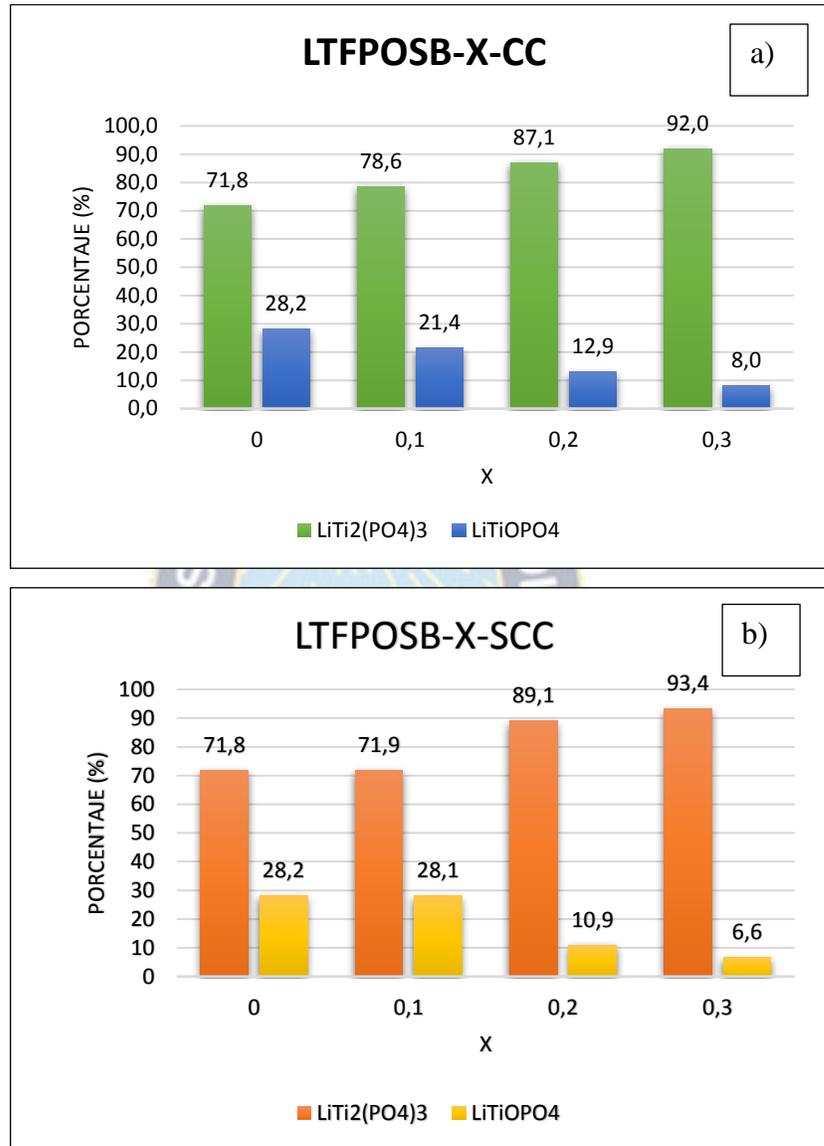
5.3. Caracterización estructural de los compuestos de composición $\text{Li}_{4,11}\text{Ti}_{7,45-x}\text{Fe}_x\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$ con $0, 0 \leq x \leq 0, 3$, (LTFPOSB X – SCC).

Sintetizados los compuestos en la serie sin carga compensada - SCC, se realizó la caracterización estructural de los mismos por difracción de rayos X, cuyos difractogramas resultantes se muestran la siguiente gráfica.



Grafica 2.- Difractogramas correspondiente a los compuestos de composición $\text{Li}_{4,11} \text{Ti}_{7,45-x} \text{Fe}_x \text{P}_{8,56} \text{Si} \text{B}_3$, con $0,0 \leq x \leq 0,3$.

De acuerdo a los difractogramas, los cuales también han sido refinados por el método Rietveld, que se muestran en la anterior gráfica, se puede evidenciar, nuevamente, que el dopaje de Fe^{3+} por Ti^{4+} favorece a la formación de la fase de interés, tal como se ha visto en la serie anterior.

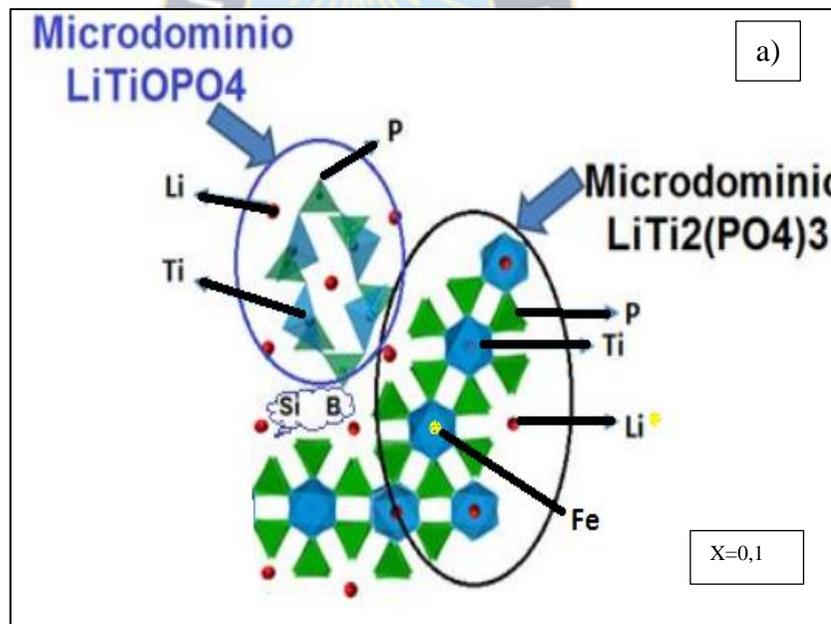


Grafica 3.- Porcentajes de la fase de interés $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y la fase impureza LiTiOPO_4 en los compuestos a partir de la primera matriz de partida a) primera serie, b) segunda serie.

El aumento de litio para la compensación de cargas no afecta de manera considerable a la formación de la fase de interés, por lo tanto, el litio no participa de manera significativa en la formación de fases cristalinas con estructura tipo NaSICON con fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ con carácter vítreo – cerámico, esto se puede evidenciar en la anterior gráfica donde se muestran los porcentajes de la fase de interés y de la impureza, donde para los compuestos

LTFPOSB-X-CC el incremento es relativamente similar al de los compuestos LTFPOSB-X-SCC, la diferencia mínima que se muestra se podría considerar como una variación proveniente de la preparación y sintetización de los compuestos.

Entonces, a medida que se va dopando el Fe^{3+} por Ti^{4+} la fase de interés se va incrementando, ver grafica 3, y por otro lado la fase impureza se reduce pero que a la vez, en medio de las dos fases se encuentran el Silicio y el Boro, dando al compuesto el carácter vítreo cerámico, tal como se muestra en las siguientes figuras.



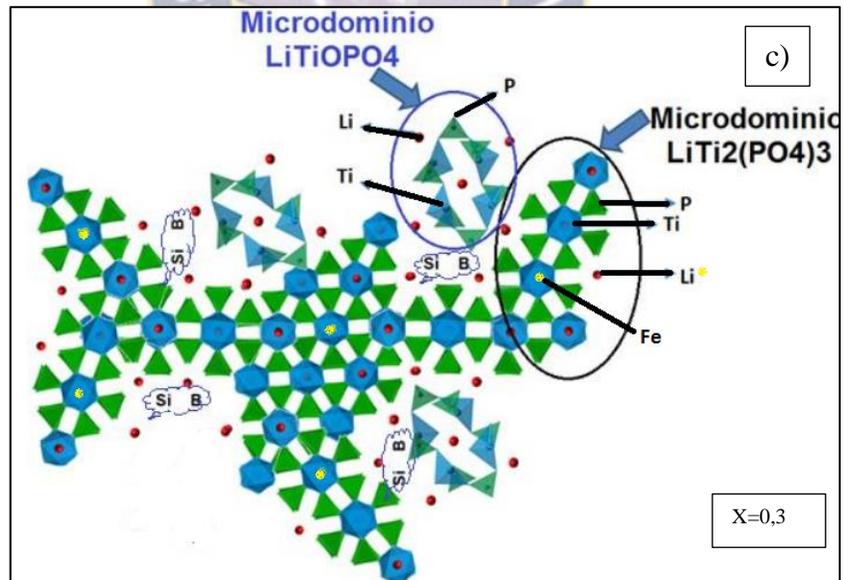
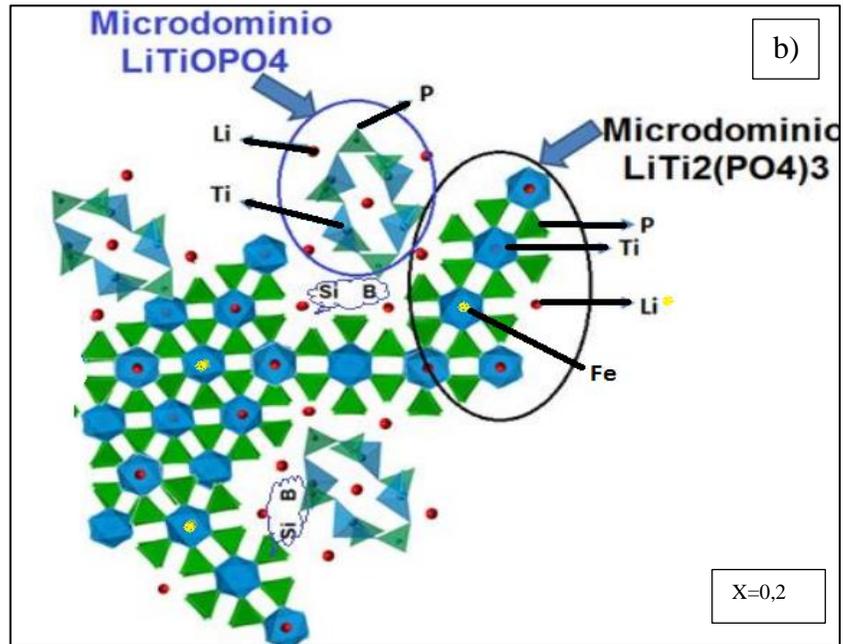


Figura 10.- Distribución de micro dominios de la fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, con la fase tipo LiTiOPO_4 , donde se distribuye el B y Si que podrían estar entre los micro dominios de estas dos fases, además a medida que se aumenta el Fe^{3+} la fase de interés se ve aumentando.

Además, la formación de la matriz vitro – cerámica representa una composición de $\text{Li}_2\text{SiB}_3\text{PO}_{10}$, donde existen dos componentes de la fase vítreo cerámica los cuales son:

LiBPO₄ y LiSiB₂O₆, en la cual debido a la presencia del Boro se produce cambios estructurales en la red fosfato favoreciendo la conductividad iónica [20].

COMPUESTO	Tamaño del Micro dominio	a	b	c	Volumen celda unidad
	Å	Å	Å	Å	Å ³
	<i>Li_{4,11+x}Ti_{7,45-x}Fe_xP_{8,56}SiB₃</i> (LTFPOSB-X-CC)				
X=0,0	3931,546	8,5078	8,5078	20,8581	1307,480
X=0,1	1318,962	8,5114	8,5114	20,8584	1308,607
X=0,2	1373,946	8,5118	8,5118	20,8634	1309,072
X=0,3	1510,511	8,5131	8,5131	20,8671	1309,671
	<i>Li_{4,11}Ti_{7,45-x}Fe_xP_{8,56}SiB₃</i> (LTFPOSB-X-SCC)				
X=0,1	1307,891	8,5105	8,5105	20,8304	1308,134
X=0,2	1445,235	8,5115	8,5115	20,8358	1308,447
X=0,3	1513,511	8,5128	8,5128	20,8513	1309,117

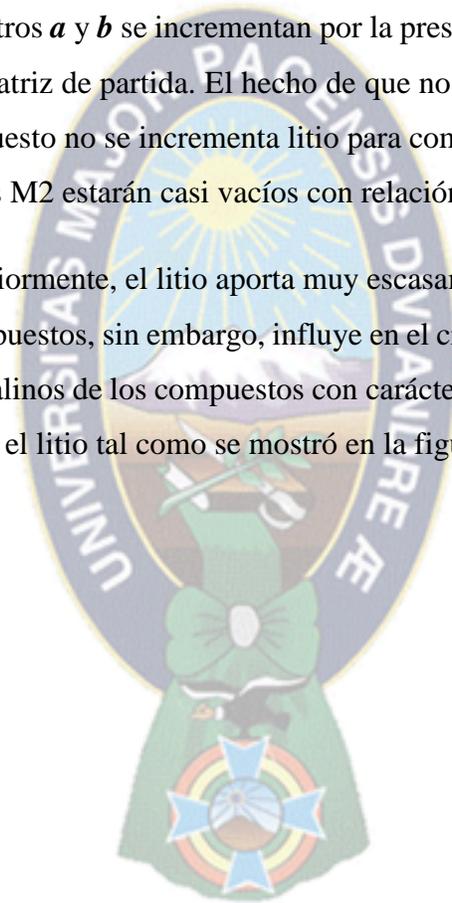
Tabla 1.- Parámetros de la celda cristalina de fase $LiTi_x(PO_4)_3$ refinados por el método Rietveld de los compuestos sintetizados a partir de la matriz de partida reportada por Lopez et al. [19].

De acuerdo a la tabla anterior, se puede observar que para la primera serie, LTFPOSB-X-CC, el tamaño del micro dominio cristalino (calculada por la ecuación de Scherrer) de la fase de interés disminuye al empezar a dopar con Fe³⁺ por Ti⁴⁺, pero también se nota que a medida que se dopa con mayor cantidad de Fe³⁺ el tamaño del micro dominio cristalino aumenta como también los parámetros de la celda unidad y su volumen debido al incremento del radio iónico del ion central y el incremento de litio en el compuesto los

cuales ocupan los sitios M1 y M2, esto nos confirma, nuevamente, el dopaje de Fe^{3+} por Ti^{4+} .

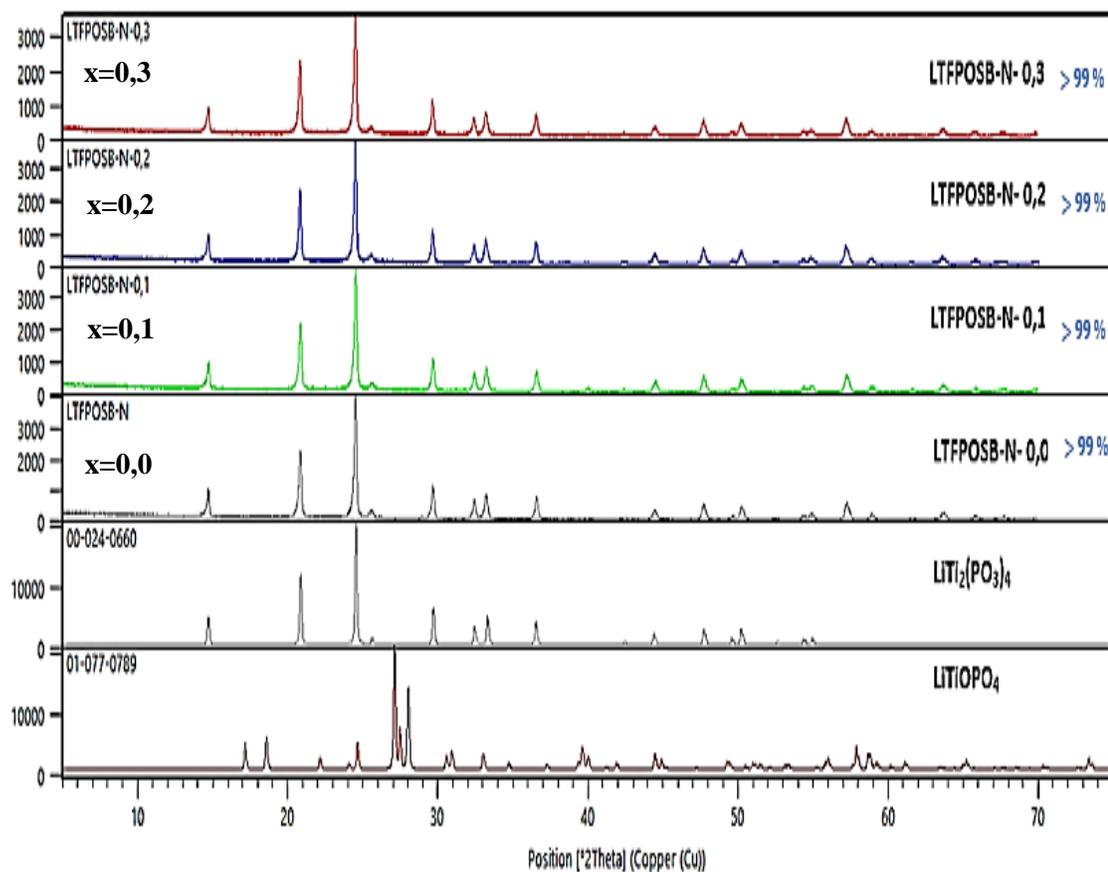
Por otro lado, los compuestos de la segunda serie, LTFPOSB-X- SCC, ocurre al contrario de la anterior serie, el tamaño de los micro dominios de los cristales de la fase de interés va disminuyendo así mismo el parámetro c y el volumen de la celda unidad, por el contrario, los parámetros a y b se incrementan por la presencia del radio iónico mayor del ion central al de la matriz de partida. El hecho de que no se incremente el parámetro c es porque en este compuesto no se incrementa litio para compensar las cargas por el dopaje, por lo tanto, los sitios M2 estarán casi vacíos con relación al anterior compuesto.

Por lo expuesto anteriormente, el litio aporta muy escasamente en la formación de la fase de interés en los compuestos, sin embargo, influye en el crecimiento de los tamaños de los micro dominios cristalinos de los compuestos con carácter vítreo – cerámico en las cuales también está inmerso el litio tal como se mostró en la figura 19.



5.4. Caracterización estructural de los compuestos con serie $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{34}\text{P}_7\text{P}_{8,56}\text{SiB}_3$, con $0,0 \leq x \leq 0,3$. (LTFPOSB -N- X)

Los compuestos sintetizados para la serie $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{34}\text{P}_7\text{SiB}_3$, cuya estequiometría de partida fue la reportado por Leiva et al. [20], se les ha realizado la caracterización estructural por difracción de rayos X, cuyos difractogramas se muestran en la siguiente figura.



Grafica 4.- Difractogramas correspondiente a los compuestos de composición $\text{Li}_{4,x}\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{34}\text{P}_7\text{SiB}_3$, con $0,0 \leq x \leq 0,3$

Se puede observar en los difractogramas de la figura anterior, que al dopar Fe^{3+} por Ti^{4+} en compuesto con estequiometría $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_{34}\text{P}_7\text{SiB}_3$ reportado por Leiva et al. [20] la fase de interés se mantiene en porcentaje máximo. Por lo tanto, el Fe^{3+} dopa satisfactoriamente a los Ti^{4+} , manteniendo la fase inicial, además de asemejarse a los resultados reportados por Leiva et al. [20] que es del 98 % hasta porcentajes mayores al 99%. También es posible que los iones de silicio pueden estar sustituyendo a los iones fosfato, por el alto porcentaje de la fase de interés, y que el boro se encontraría en intermedio de los micro dominios cristalinos con trazas de silicio y litio. Entonces, en medio de los intersticios de la fase de interés se encuentran el Silicio, Boro incluso trazas de litio, que sería el porcentaje menor al 1%, los cuales le otorgan y mantienen el carácter vítreo cerámico del compuesto, la estructura propuesta para este tipo de compuestos lo podemos observar en la siguiente figura.

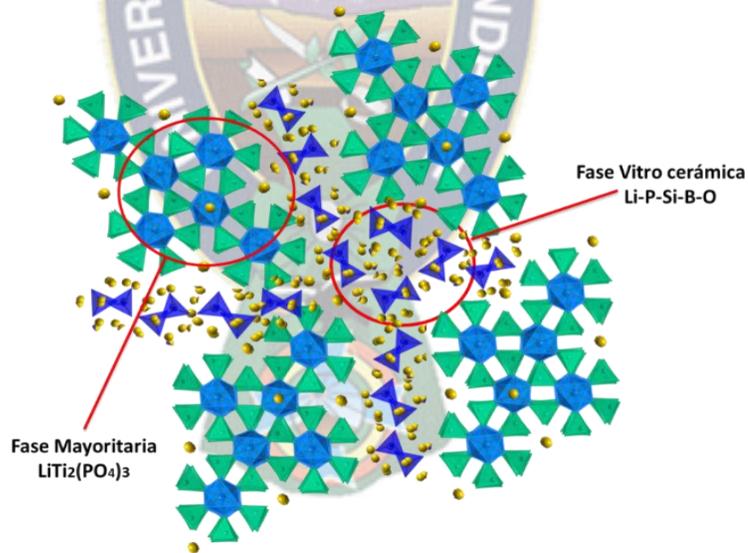


Figura 11.- Fase vítrea en medio de los intersticios cristalinos de la fase de interés $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [20]

Los compuestos han sido refinados en sus parámetros de celda por el método de Rietveld en base al patrón de difracción de rayos X y el tamaño de los micro dominios calculados por la ecuación de Scherrer cuyos resultados se muestran en la siguiente tabla.

COMPUESTO	$Li_{4+x}Ti_{4-x}Fe_xO_{34}P_7SiB_3$ (LTFPOSB-N-X)					
	Tamaño del Micro dominio A°	a (A°)	b (A°)	c (A°)	GOF	Vol. ($A^\circ{}^3$)
LTPSB [20]		8,50	8,50	20,88	5,88	1307,54
X=0,0	1049,350	8,5002	8,5002	20,884	2,78	1307,44
X=0,1	533,876	8,5005	8,5005	20,889	2,37	1308,59
X=0,2	818,840	8,5073	8,5073	20,900	2,56	1309,97
X=0,3	887,050	8,5099	8,5099	20,905	2,23	1311,06

Tabla 2.- Parámetros refinados por el método de Rietveld de la celda unidad de los compuestos de a partir de la matriz reportada por Leiva et al [20].

En los compuestos sintetizados en esta serie las fases de interés se mantienen en mayores porcentajes a pesar de que los tamaños de lo micro dominios cristalinos de la fase de interés son menores en comparación con las anteriores series, ver tabla 2, que se encuentra en mayores porcentajes, posiblemente se deba a que dentro de la composición tenemos una cantidad menor de titanio.

Se puede evidenciar también que los parámetros *a*, *b* y *c* incrementa con relación a los reportado por Leiva et al [20], esto es posible debido a que el radio iónico del hierro (0,645

A°) es ligeramente mayor al del titanio ($0,605A^\circ$), por lo tanto a partir de estos datos se confirma la sustitución del hierro por titanio. El volumen de la celda unidad de incrementa con relación a la matriz debido a que al incrementar la cantidad de iones Li^+ se incrementan por la ocupación las cavidades M1 y M2 y mucho más en las cavidades M2 debido el incremento del parámetro c en la red cristalina, en constancia con los datos reportados por otro autor [1].

En la siguiente figura, podemos observar la estructura del $LiTi_2(PO_3)_4$ tipo NaSICON, que está formada por una red covalente de PO_4 , octaedros TiO_6 y octaedros FeO_6 , ofreciendo cavidades donde se alojan los iones litio que interactúan electrostáticamente con los entornos octaédricos y tetraédricos que le permite, a este ion, su movilidad iónica a través de los intersticios o bocas de botella, ligeramente mayores a causa del incremento del radio iónico del átomo central, mediante mecanismos de conducción intersticial.

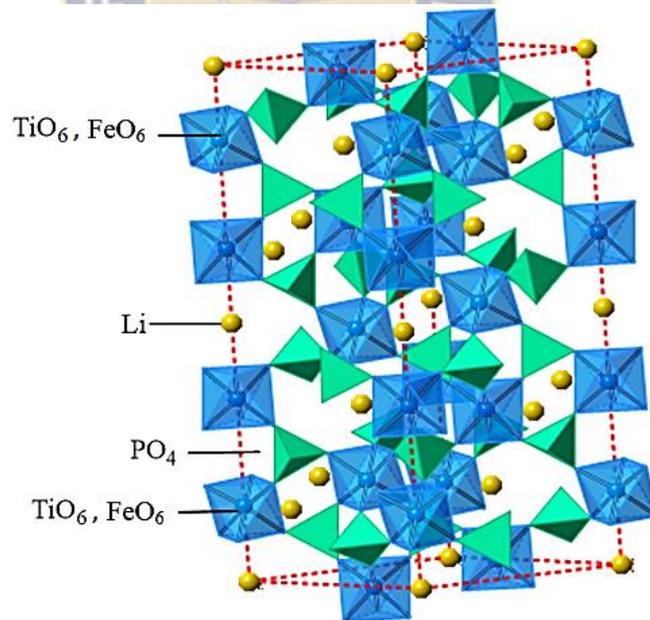


Figura 12.- Celda unidad de la estructura $LiTi_2(PO_3)_4$ tipo NaSICON, con estequiometría $Li_{4,1}Ti_{3,9}Fe_{0,1}O_{34}P_7SiB_3$, conformada por tetraedros PO_4 , octaedros TiO_6 y octaedros FeO_6 .

5.5. Caracterización de la conductividad iónica de los compuestos obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

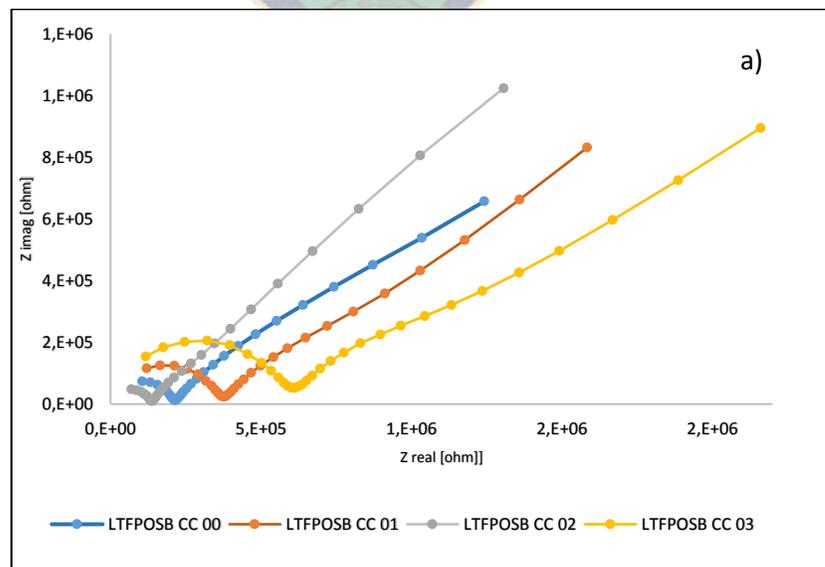
Para la determinación de la conductividad iónica de los compuestos sintetizados, se ha recurrido a la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Para este propósito los compuestos han sido tamizados con una malla de $0,45\mu m$, entonces las partículas tienen un diámetro igual o menor al diámetro de la malla, luego se han sido pelletizados compactándolos con una enpastilladora, en medio de dos láminas de aluminio, con 25 toneladas de presión durante 1 minuto.

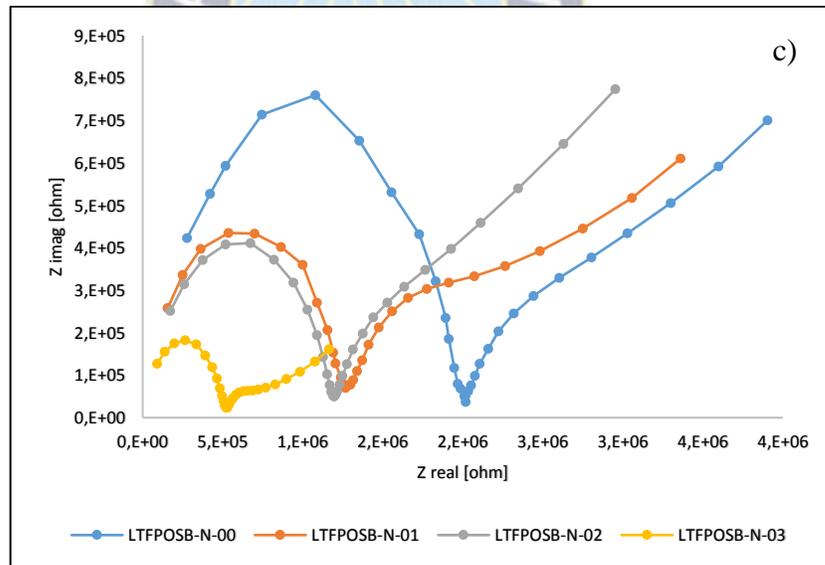
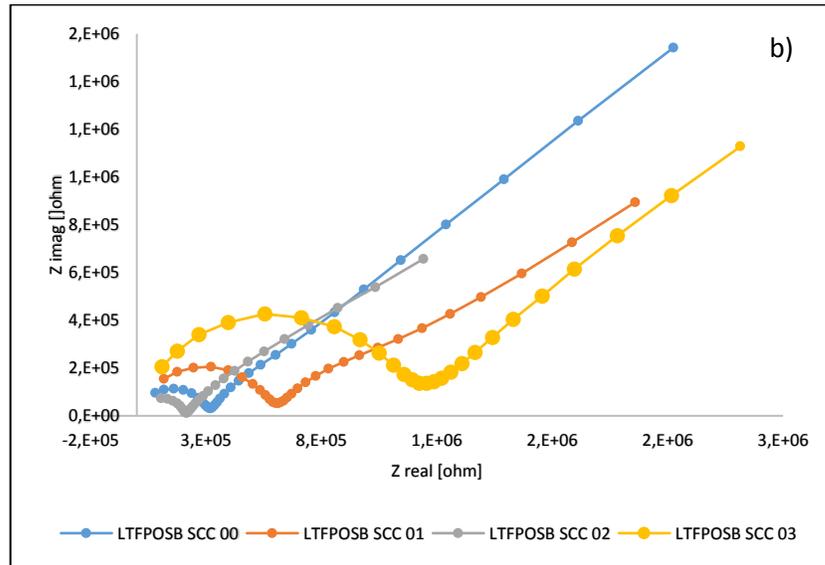
Para la determinación de la conductividad iónica, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R_2} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde σ , L , A y R_2 son la conductividad iónica (S/cm), el espesor del pellet (cm), el área (cm^2) y la resistencia (ohm) de los compuestos pelletizados, respectivamente.

Se ha obtenido espectros de impedancia electroquímica para todos los compuestos sintetizados, cuyos resultados se muestran en las siguientes gráficas.





Grafica 5.- *Espectros de impedancia electroquímica de los compuestos antes y después de ser sinterizados: a) primera composición; b) segunda composición; c) tercera composición.*

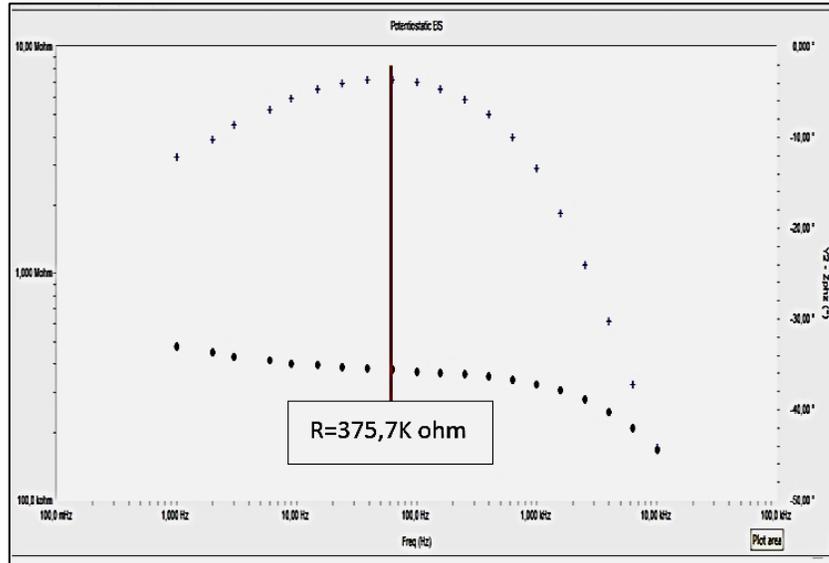
A partir de los espectros anteriores se evidencia la existencia de un semicírculo para las tres composiciones, el cual equivale al comportamiento la resistencia que tienen los iones móviles, que en nuestro caso son los iones litio, dentro y en el límite del grano, el punto

en la cual se interceptaría extrapolando la semicurva serie la resistencia total del compuesto.

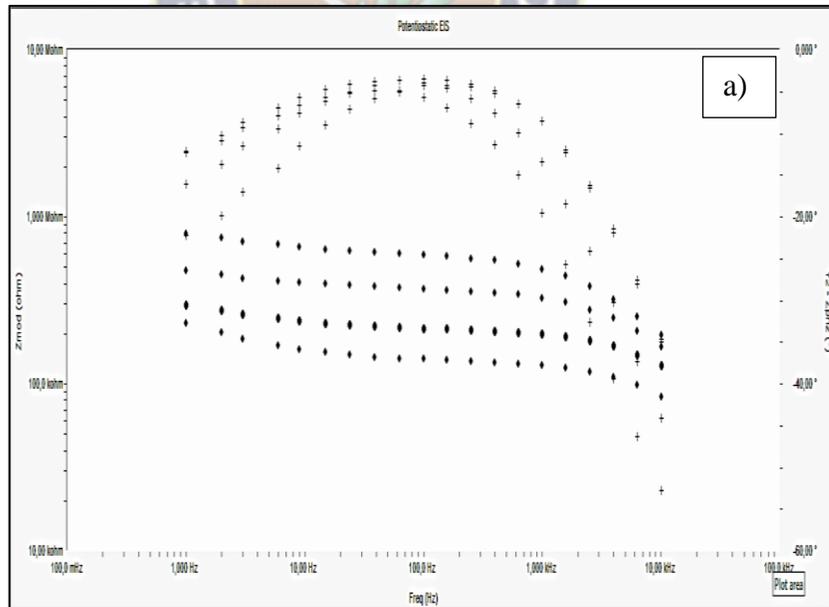
Por otro lado, podemos observar que para las dos primeras series a partir de la matriz de partida reportada por Lopez et al, la resistencia va aumentando al dopar Fe^{3+} por Ti^{4+} , esto se puede atribuir a que posiblemente los iones titanio se encuentren en medio de la fase vítrea, ya que están en mayor cantidad necesaria para cumplir la estequiometría de la fase de interés, los cuales no permiten que los iones litio se muevan desde un grano a otro debido a la repulsión de cargas positivas, ofreciendo mayor resistencia en el compuesto.

Para los compuestos de la segunda matriz de partida reportada por Leiva et al [20], la resistencia disminuye a medida que se va incrementando el dopaje de Fe^{3+} por Ti^{4+} , en este caso no ocurre la misma situación que en las anteriores series de los compuestos, ya que los titanios no podrían estar inmersos en la fase vítrea debido a que todos ocupan los espacios octaédricos TiO_6 dentro de la estructura de la fase de interés.

Para la determinación de la resistencia, se ha realizado la gráfica de Bode (fase) para todas las composiciones, sin sinterizar y con sinterizar, de la cual se puede determinar la resistencia cuando el ángulo de la fase es cero y la resistencia es relativamente constante, que es lo que ocurre cuando la única contribución es de la parte real y por lo tanto esa resistencia es el medio, en nuestro caso no es posible verificar cuando el ángulo de hace cero, pero tomaremos como dato aproximado de la resistencia aquel que esté vinculado con el ángulo más próximo a cero, esto se muestra en las siguiente gráfica.



Grafica 6.- Grafico de Bode para el compuesto $Li_{4,11-x}Ti_{4,75-x}Fe_xP_{8,56}$ con $x=0,1$



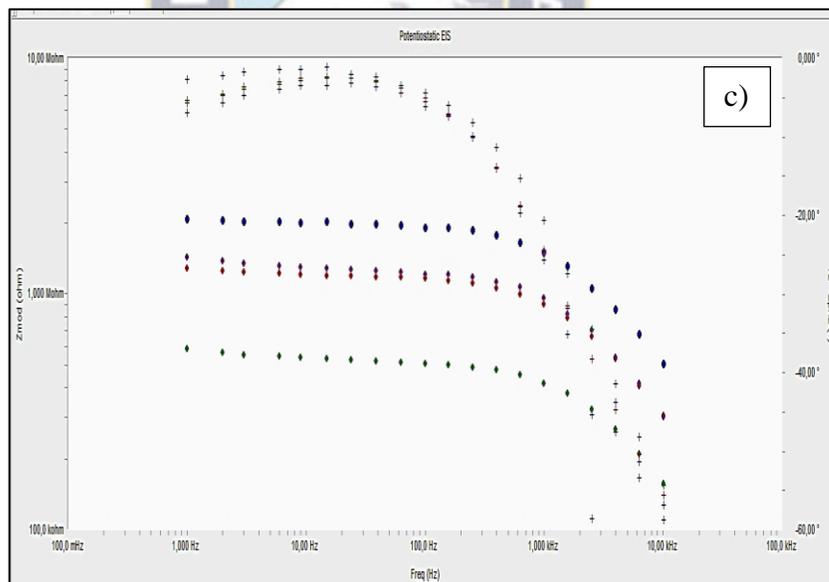
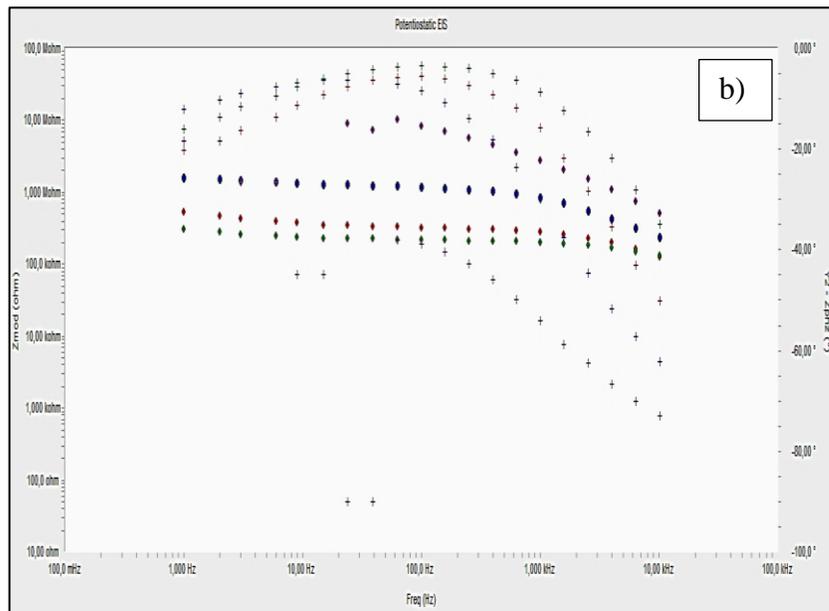


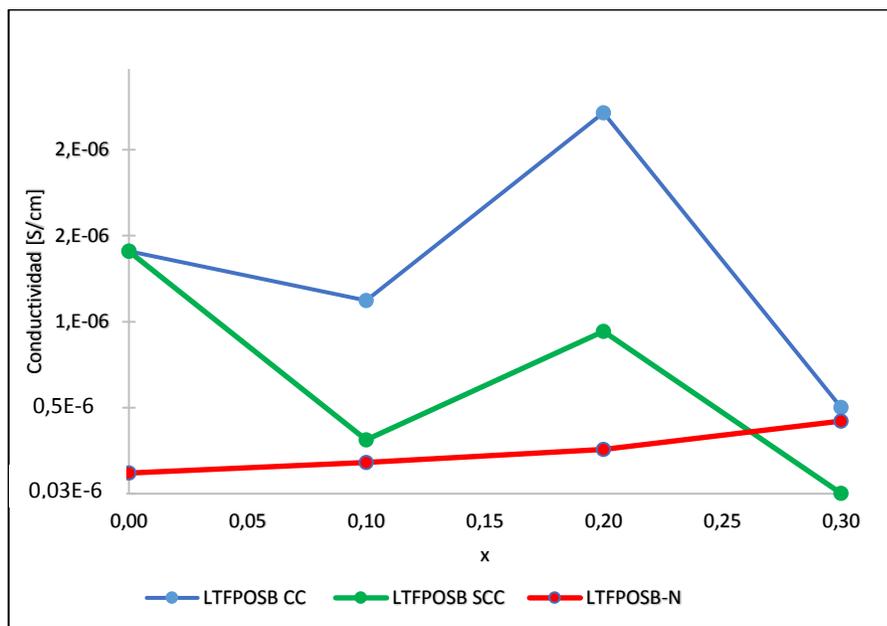
Figura 13.- Graficas Bode de los compuestos obtenidos. a) para los compuesto $Li_{4,11-x}Ti_{7,45-x}Fe_xP_{8,56}SiB_3$ b) para compuestos de $Li_{4,11}Ti_{7,45-x}Fe_xP_{8,56}SiB_3$ y c) para compuestos de $Li_{4,x}Ti_{1-x}Fe_xO_{34}P_7SiB_3$, todos para $0,0 \leq x \leq 0,3$.

Los datos de las resistencias encontrados a partir de la espectroscopia de impedancia electroquímica, diagrama de Bode , se resumen en la siguiente tabla.

COMPUESTO	AREA [cm ²]	ESPESOR [cm]	RESISTENCIA [ohm]
	<i>Li_{4,11+x}Ti_{7,45-x}Fe_xP_{8,56}SiB₃</i> (LTFPOSB X CC)		
X=0,0	0,422	0,131	2,15E+05
X=0,1	0,422	0,183	3,76E+05
X=0,2	0,422	0,131	1,38E+05
X=0,3	0,422	0,138	6,14E+05
<i>Li_{4,11}Ti_{7,45-x}Fe_xP_{8,56}SiB₃</i> (LFPOSB X SCC)			
X=0,1	0,422	0,183	1,26E+06
X=0,2	0,422	0,131	3,18E+05
X=0,3	0,422	0,138	1,01E+07
<i>Li_{4+x}Ti_{4-x}Fe_xO₃₄P₇SiB₃</i> (LTFPOSB X N)			
X=0,0	0,422	0,128	2,02E+06
X=0,1	0,422	0,146	1,20E+06
X=0,2	0,422	0,114	1,27E+06
X=0,3	0,422	0,100	5,23E+05

COMPUESTO	CONDUCTIVIDAD [S/cm]		
	<i>Li_{4,11+x}Ti_{7,45-x}Fe_xP_{8,56}SiB₃</i> (LTFPOSB X CC)	<i>Li_{4,11}Ti_{7,45-x}Fe_xP_{8,56}SiB₃</i> (LFPOSB X SCC)	<i>Li_{4+x}Ti_{4-x}Fe_xO₃₄P₇SiB₃</i> (LTFPOSB X N)
0,0	1,44E-06	1,44E-06	1,50E-07
0,1	1,15E-06	3,43E-07	2,12E-07
0,2	2,25E-06	9,74E-07	2,88E-07
0,3	5,32E-07	3,24E-08	4,52E-07

Tabla 3.- Valores de las resistencias y conductividades iónicas de los compuestos sintetizados.



Grafica 7.- Conductividades en función de x de Fe^{3+} en los compuestos sintetizados.

De acuerdo con la gráfica anterior, para los compuestos de la primera matriz inicial de partida reportada por Lopez et al, la conductividad iónica es mayor para aquellos compuestos donde se incrementa el litio en compensación a la carga del hierro al doparlo por titanio en comparación con aquellos compuestos en la cuales no se ha compensado la carga, en general para estas dos series, la mayor conductividad iónica presenta los compuestos dopados cuando $x=0,2$.

Para compuestos a partir de la segunda matriz inicial de partida reportada por Leiva et al. las conductividades aumentan a medida que se van dopando el Fe^{3+} por Ti^{4+} por el incremento de iones litio y el tamaño de cuellos de botella a causa del tamaño del ion central, permitiendo la migración de iones litio por los mismos. También se puede apreciar que las conductividades iónicas son mucho menores respecto a los compuestos a partir de la primera matriz de partida, posiblemente esto se deba al tamaño de los micro dominios cristalinos de la fase de interés, ver tablas 1 y 3, que pueden ser causados por la menor cantidad de iones litio y titanio en la segunda matriz de partida con respecto a la primera matriz.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

Con relación a la sintetización de los compuestos electrolitos solidos:

Los compuestos obtenidos han sido sintetizados por la ruta de los atranos. De acuerdo a los resultados que se expuestos, la ruta de los atranos nos permite sintetizar compuestos de interés con mayor porcentaje debido a la alta homogeneidad de la distribución de los elementos participantes en solución que presenta al inicio de la síntesis, el cual garantiza que los elementos tengan una buena interacción entre sí, eliminando por combustión el compuesto orgánico, y promocionando la formación de los compuestos inorgánicos de interés.

Esta ruta de los atranos es atractiva para la obtención de electrolitos solidos debido a las temperaturas de síntesis son menores en comparación al método de síntesis en estado sólido – solido.

Con relación a la caracterización estructural de los compuestos obtenidos.

En los compuestos obtenidos a partir de la primera matriz de partida se aumenta el porcentaje de la fase de interés a partir del dopado de Fe^{3+} por Ti^{4+} llegando hasta un 93% cuando $x=0,3$, identificándose también el incremento del tamaño de los micro dominios cristalinos de la fase de interés al aumentar el dopaje además de la presencia de la fase vítrea que se encuentra en intermedio de las fases de interés e impura manteniendo el carácter vítreo cerámico de los compuestos.

En los compuestos obtenidos a partir de la segunda matriz de partida, existe la presencia de alto porcentaje de la fase de interés que son mayores al 99%, en todos los casos. También se mantiene la fase vítrea en intersticios de la fase de interés otorgando, de esta forma, el carácter vítreo cerámico de los compuestos

Con relación a la conductividad iónica de los compuestos obtenidos

Para compuestos de la primera matriz de partida, el dopaje de Fe^{3+} por Ti^{4+} mejora la conductividad iónica en los compuestos cuando $X=0,2$, cuyos valores son: Para LTFPOSB-0,2-CC es $2,25 \times 10^{-6}$ S/cm y para LTFPOSB-0,2-SCC es igual a $9,74 \times 10^{-7}$ S/cm. En estas condiciones de dopaje se promueve la difusión de iones litio por los intersticios mejorados en los compuestos dentro de la estructura. Entre los dos compuestos la conductividad iónica es mejor cuando se compensa la deficiencia de cargas afectadas por el Fe^{3+} con Li^+ incrementando los iones litio en el compuesto permitiendo su mayor migración dentro de la estructura del compuesto.

Para compuestos de la segunda matriz de partida, la mejor conductividad iónica se incrementa a medida que aumenta el dopaje de Fe^{3+} por Ti^{4+} , los valores obtenidos para LTFPOSB-0,0-N, LTFPOSB-0,1-N, LTFPOSB-0,2-N y LTFPOSB-0,3 son $1,50 \times 10^{-7}$ S/cm, $2,12 \times 10^{-7}$ S/cm, $2,88 \times 10^{-7}$ S/cm y $4,52 \times 10^{-7}$ S/cm, respectivamente, siendo el mayor valor cuando $X=0,3$ que es el que contiene mayor cantidad de hierro.

6.2. RECOMENDACIONES

Se debe evaluar la conductividad iónica los compuestos sintetizados en el proceso de sinterizado variando la temperatura para ver en qué punto del sinterizado los compuestos presentan mayor conductividad iónica.

Para compuestos a partir de la segunda matriz de partida, se podría incrementar el dopaje de Fe^{3+} por Ti^{4+} y aumentando la cantidad de iones litio para evaluar la posibilidad de mejorar la conductividad iónica.

REFERENCIAS

- [1] PÉREZ E. M. et al., 2015, “A systematic study of NaSICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M: Cr, Al, Fe) by neutron diffraction and impedance spectroscopy”, *State solid ionics*, 266:1.8
- [2] (Cabrera, et al., 2000)
- [3] MANTHIRAM A., 2009, “Lithium batteries. Science and Technology”, Capítulo 1; Springer, Nueva York.
- [4] KNAUTH P., 2009, “Inorganic solid Li ion conductors: An overview” *Solid State Ionics* 180: 911-916.
- [5] MASQUELIER C., 2011, “Solid Electrolytes: Li ions on the fast track” *Nature Materials* 10: 649-650.
- [6] ROBERTSON A.D., WEST A.R. y RITCHIE A.G., 1997, “Review of Crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications” *Solid State Ionics*, 104: 1-11.
- [7] LOSILLA E., BRUQUE S., ARANDA M. A. G., MORENO-REAL L., MORIN E. y QUARTON M., 1998, “Nasicon to scandium wolframate transition in $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M=Cr, Fe): structure and ionic conductivity” *Solid State Ionics*, 112: 53-62.
- [8] HAYASHI A., HAMA S., MINAMI T., TATSUMISAGO M., 2003, *Electrochem. Comm.*, 5(2):111-114.
- [9] TACHEZ M, MALUGANI J. P., MERCIER R., ROBERT R., 1984, *Solid State Ion.*, 14(3):181-185.
- [10] MALDONADO M.P., 2004, “Preparación, cristalografía y comportamiento eléctrico de electrolitos sólidos de estequiometría NaSICON”, Tesis doctoral, Universidad de Málaga.
- [11] TATSUMISAGO M., HAMA S., HAYASHI A., MORIMOTO H., MINAMI T., 2002, *Solid State Ion.*, 154-155(0): 635-640.

- [12] MINAMI T., TAKUMA Y., TANAKA M., 1977, J. Electrochem. Soc., 124(11): 1659-1662.
- [13] ANATHARAMULU N., KOTESWARA RAO K., ROMBADA G., NIJAYA KUMAR B., RODHA V. y VITHAL M., 2008, “ A wide-ranging review on NaSICON type materials”, Jmat. Sci, 46: 2821-2837.
- [14] YAOYU, R.; KAI, C.; RUJUN, C.; TING, L.; YIBO, Z.; CE-WEN, N., 2015, “Oxide Electrolytes for Lithium Batteries”. Journal of the American Ceramic Society; 1–21.
- [15] KIM J .M., PARK G. B., LEE K. C., PARK H. Y., NAM S. C., SONG S. W., 2009, J. Power Sources, 189(1): 211-216.
- [16] KANEHORI K., MATSUMOTO K., MIYAUCHI K., KUDO T., 1983, Solid State Ion., 9-10(0): 1445-1448.
- [17] JONES S. D., AKRIDGE J. R., 1992, Solid State Ion., 53-56(0): 628-634.
- [18] OHTSUKA H., OKADA S., YAMAKI J. I., 1990, Solid State Ion., 40-41, Part 2(0):964-966.
- [19] LOPEZ T.I., 2017, “Obtención de materiales con fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tipo conductor iónico NaSICON con la incorporación de vitrificantes (si y b) a través de la ruta de los atranos”, Tesis de licenciatura, La Paz, Universidad Mayor de San Andres.
- [20] LEIVA N., 2017, ””, Tesis de Maestría, La Paz, Universidad Mayor de San Andres.
- [21] BUCHELI ERAZO WILMER O., 2013, “Estudio de la movilidad local y a larga distancia en conductores iónicos de litio con estructura tipo perovskita y NaSICON”, Memoria de tesis doctoral, Madrid, Universidad Autónoma de Madrid.
- [22] ENERGÍA. Informe. Departamento de Energía de CIDETEC, 2009
- [23] PATIL A., PATIL V., SHIN D.W., CHOI J.W., PAIK D.D., YOON S.J., 2008, “Materials Research Bulletin” 43:1913-1942.

- [24] SMART L., MOORE E., 1998, "Solid State Chemistry: An Introduction", 2^a Ed, Stanley Themes Publ., London.
- [25] MALDONADO M.P., 2004, "Preparación, cristalografía y comportamiento eléctrica de electrolitos sólidos de estequiometría NASICON", Tesis doctoral, Málaga, Universidad de Málaga.
- [26] ANDERSSON A.S., KALSKA B., EYOB P., AERNOUT D., HÄGGSTRÖM L., THOMAS J.O., 2001, Solid State Ionics, 140: 63.
- [27] MARIN J. I. y ESTÉBANEZ P.M., 2009, "Aspectos más relevantes sobre las investigaciones realizadas en conductores iónicos rápidos con aplicación en baterías recargables", Real Sociedad Española de Química, 105(4):279-285
- [28] N. M. ÁLVAREZ, 2014, "Materiales vítreos como electrolitos sólidos en baterías recargables", Tesis doctoral, Madrid, Universidad Autónoma de Madrid.
- [29] TARASCON J. M., ARMAND M., Nature, 414(6861): 359-367
- [30] SAIDI M.Y., BARKER J., HUANG H., SWOYER J. L., and ADAMSON G., 2002, "Electrochemical properties of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries," Electrochem. Solid-State Lett. 5:A149–A151.
- [31] MIZUSHIMA, K .; JONES, PC; WISEMAN, PJ; GOODENOUGH, JB, 1980, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$):. Un nuevo material del cátodo para las baterías de alta densidad de energía Mater. Res. Bol. , 15 :783-789.
- [32] THACKERAY M. M., DAVID W., BRUCE P.G., GOODENOUGH JB, 1983, "Inserción de litio en espinelas de manganeso". Mater. Res. Bol, 18 :461-472.
- [33] THACKERAY M.M., JOHNSON P.J., DE PICCIOTTO L.A., BRUCE P.G. GOODENOUGH,, 1984, "La extracción de litio de LiMn_2O_4 . Mater.Res. Bol., 19 :179-187.
- [34] KANNO R., SHIRANE T., INABA Y., KAWAMOTO Y., 1997, "Power Sources" :145-152.

- [35] PERES, JP; WEILL, F .; DELMAS, C.,1999, “Pedido de litio-vacante en el monoclinico $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ ($0,50 < x < 0,75$) solución sólida”. De estado sólido de iones.116 :19- 27.
- [36] OHZUKU, T .; MAKIMURA, Y., 2001, “Capas de material de inserción de litio de $\text{LiCo}_{1/3} \text{Ni}_{1/3} \text{Mn}_{1/3} \text{O}_2$ para las baterías de iones de litio”. Chem. Lett. 30 :642-643.
- [37] TARASCON JM, MCKINNON WR, COOWAR F, BOWMER TN, AMATUCCI G, GUYOMARD D.,1994, “Condiciones de síntesis y efectos estequiometria de oxígeno en la inserción de Li en los LiMn espinela 2O_4 ” .J. Electrochem. . Soc , 141:1421- 1431.
- [38] ZAGHIB K., MAUGER A., GROULT H., GOODENOUGH JB., JULIEN, 2013, “Electrodos CM avanzada de baterías de ión-litio de alta potencia”. Materiales, 6 :1028-1049.
- [39] MASCARAQUE A. N., 2014, “Materiales vítreos como electrolitos sólidos en baterías recargables”, Tesis Doctoral, Madrid, Universidad Autónoma de Madrid.
- [40] EBNER W., FOUCHARD D., XIE L., 1994, Solid State Ionics 69:238-256.
- [41] NARIN K.M., FORSYTH M., GREVILLE M., MACFARLANE D. R. y SMITH M. E.,1999,“Solid State NMR Characterization of Lithium Conducting Ceramics” Solid State Ionics :86-88,1397-1402.
- [42] TATSUMISAGO M, MORIMOTO H., YAMASHITA H., MINAMI T., 2000, “Solid State Ion”., 136-137: 483-488.
- [43] GROMOV O. G., KUNSHINA G. B., KUZMIN A. P. y KALINNIKOV V. T., 1996, “Ionic conductivity of solid electrolytes based on $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ” Russian Journal of applied chemistry 69:385.
- [44] BEST A. S. , NEWMAN P. J., NAIRN K. M., FORSYTH M. y MACFARLANE D. R., 1997,Abstract p. C51 in Extended Abstracts 11th International Conference on Solid State Ionics.

[45] SIFUENTES C.P., 2014, “Preparación de electrolitos para celdas de combustible en estado sólidos”, Tesis de maestría, México D.F. Instituto Politécnico Nacional.

