

Efecto que ejerce la temperatura y el pH en la síntesis sol-gel del ortofosfato de litio

Ana M^a Reyes Rodríguez. Marta Pérez Estébanez. Josefa Isasi Marín.

Departamento de Química Inorgánica I. Facultad de Ciencias Químicas.
Universidad Complutense. 28040. Madrid. España.

Resumen: Con el objeto de poder efectuar un análisis del efecto ejercido por la temperatura y el pH, en la síntesis sol-gel del ortofosfato de litio dopado con cromo, se han preparado muestras del compuesto $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$ mediante el método Pechini utilizando medios de reacción diferentes. En este trabajo se describen las preparaciones efectuadas junto con el estudio estructural y microestructural llevado a cabo en las muestras del ortofosfato obtenidas.

Palabras clave: Ortofosfatos. Síntesis sol-gel. Ph. Temperatura. Caracterización estructural. Análisis microestructural.

INTRODUCCIÓN

Un gran número de científicos reorientan hoy en día sus investigaciones, hacia la puesta a punto y el desarrollo de nuevos métodos de preparación de materiales, en el intento de hacer frente a determinadas necesidades sociales, como así se recoge en un sinnúmero de publicaciones y en algunos libros, entre los que cabe destacar el del autor C. P. Poole en su *Introducción a la nanotecnología*. Hasta hace pocos años la elección del método que permitía la obtención de un determinado material estaba fundamentalmente basada en la experiencia personal y en la intuición química. En la actualidad, un mayor desarrollo y una mejor comprensión de las técnicas de caracterización hacen posible el diseño de materiales a medida.

Los ortofosfatos de estequiometría $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ presentan una estructura tipo NASICON que como han descrito Goodenough y colaboradores, se encuentra constituida por esqueletos tridimensionales en los que existen canales y en los que es posible insertar cationes litio de forma reversible, permitiéndose el transporte rápido de estos cationes a través de dichos canales.

Las características estructurales que muestran los ortofosfatos de litio y titanio posibilitan, a priori, su aplicación como conductores iónicos rápidos, FIC (siglas para Fast Ion Conductors) en dispositivos electroquímicos, tales como son las baterías recargables o

las celdas de combustible. Sin embargo, los valores de conductividad iónica medidos de forma experimental en ortofosfatos de la citada estequiometría, como suma de las contribuciones en el interior de las partículas constitutivas del material y en la frontera entre partículas, no resultan suficientes debido al bajo grado de compactación que las muestras sintetizadas presentan hasta la fecha, como bien han descrito Aono y colaboradores en algunos de sus artículos científicos. Este hecho constituye uno de los factores que en la actualidad limitan la aplicación de este tipo de materiales como electrolitos sólidos en baterías de ion litio.

Por otra parte, como también M. Pérez y colaboradores han investigado, la parcial sustitución del titanio por cationes trivalentes en la estructura del ortofosfato $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, origina un incremento de la conductividad en compuestos de estequiometría $\text{Li}_{1+x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Tal incremento se produce como consecuencia de la sustitución del titanio por cationes trivalentes, de radio ligeramente inferior y superior al del titanio en coordinación 6. Un canal mucho más grande por el que se mueve el catión alcalino podría ser una de las razones que justificarían tal incremento, aunque también K. Arbi ha puntualizado que la presencia de cationes trivalentes puede conducir a la formación de fases cristalográficas diferentes, que actuando como adhesivo durante el proceso de sinterización, pudiesen reducir las fronteras entre los granos o partículas constitutivas de estas fases e incrementar por tanto la conductividad.

Sobre la base descrita, es evidente que en la actualidad se hace necesario el ensayo de métodos de preparación de ortofosfatos de estequiometría $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ o composiciones relacionadas, en los que sea preciso utilizar condiciones que afecten a la microestructura de las fases sintetizadas, de forma que se logre una mejora en las propiedades de estos materiales y que tal modificación posibilite su posterior utilización.

Desde hace años se viene utilizando el método cerámico en la preparación de ortofosfatos de las estequiometrías descritas que hace uso de temperaturas elevadas, dando origen a materiales constituidos por partículas de gran tamaño y a posibles pérdidas de litio. Este método está siendo paulatinamente reemplazado por otros, tales como son los sol-gel que despiertan hoy en día mayores expectativas.

En los procesos sol-gel la formación del gel sucede en dos etapas. En la primera, tiene lugar la formación de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol). En la segunda etapa ocurre la hidrólisis y condensación del sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). Finalizado el proceso, el gel se deja «envejecer» durante varios días a temperatura ambiente, periodo de tiempo en el que éste se encoge expulsando el solvente y el agua residual. Varios son los parámetros que se han de considerar cuando se realizan las síntesis haciendo uso del método Pechini, entre estos parámetros cabe destacar el pH y la temperatura. El pH del medio va a determinar el grado de entrecruzamiento del gel polimérico, pudiendo afectar al tamaño de partícula y a la homogeneidad del material resultante. Por otra parte, el tratamiento térmico al que el gel es sometido va a influir tanto en la calidad cristalina como en la microestructura del sólido obtenido.

El empleo de procesos sol gel permite obtener materiales que muestran un alto grado de pureza y en los que se puede ejercer un mejor control sobre las propiedades resultantes al trabajar en rangos de temperaturas relativamente bajos. Sin embargo, también es frecuente encontrar cierta porosidad en la microestructura de los compuestos sintetizados mediante procesos sol-gel como Xu y colaboradores han descrito. Resulta evidente que dicha porosidad va a afectar a las propiedades eléctricas y este hecho dificultará del mismo modo su futura aplicación en baterías.

Con el objeto de introducir modificaciones en la microestructura y en el grado de compactación resultantes, en orden a conseguir mejoras en la conductividad del material de composición $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}^{\text{III}}_{0.1}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$, en el presente trabajo se describe la preparación de muestras del ortofosfato mediante el método Pechini y haciendo uso de medios de reacción diferentes. Como dopante se ha utilizado el catión cromo (III) que para una coordinación seis presenta un radio iónico ligeramente mayor que el del catión titanio (IV) [$r(\text{Cr}^{\text{III}}) = 0,615 \text{ \AA} > r(\text{Ti}^{\text{IV}}) = 0.605 \text{ \AA}$]. Las muestras sintetizadas se han caracterizado por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Finalmente se discuten los estudios de sinterización realizados en base a encontrar un incremento en el grado de compactación de las muestras obtenidas.

METODOLOGÍA

Síntesis

Se han sintetizado muestras del ortofosfato de composición $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$ utilizando el método Pechini y empleando medios de reacción en los que se ha variado el pH.

Para la obtención de las muestras se utilizaron tres vasos de precipitados en los que se prepararon disoluciones saturadas de ácido cítrico, AC, en agua y sobre las que se adicionó la cantidad precisa de amoníaco al 25%. El objeto de esta adición fue el de ajustar el valor del pH, en cada uno de los vasos, a valores de 2, 7 y 12. A continuación, se añadió la cantidad estequiométrica de isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OPri})_4$). En estas condiciones el isopropóxido de titanio reacciona con el agua, tal y como se muestra en la reacción 1, precipitando y originando un sólido de color blanco.



Los precipitados formados se disolvieron por incremento de la temperatura, a la vez que se mantenía la agitación durante media hora, y una vez disueltos, en los tres vasos se adicionaron los restantes reactivos según las proporciones estequiométricas que se muestran en la Tabla 1.

Las disoluciones finales se mantuvieron bajo agitación constante y a calefacción suave durante quince minutos. Transcurrido ese tiempo, se adicionó en cada caso la cantidad correspondiente de etilenglicol (EG), al tiempo que se fue incrementando la temperatura hasta 140°C con el objeto de promover la esterificación. Las proporciones empleadas de EG/AC y AC/M en todas las preparaciones fueron fijadas de forma respectiva, a valores de 4 y 2, al haberse estudiado y descrito con carácter previo por M. Pérez y colaboradores que con esas proporciones se alcanza mayor homogeneidad en la distribución del tamaño de partícula constitutivo de materiales sintetizados de estequiometría semejante.

Muestra	AC (g)	(Ti(OPr) ₄) (mL)	Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O (g)	LiNO ₃ (g)	NH ₄ H ₂ PO ₄ (g)	EG (mL)
Li _{1.1} Cr _{0.1} Ti _{1.9} (PO ₄) ₃	6.12	3.00	0.20	0.39	1.77	7.12

Tabla 1. Cantidades estequiométricas utilizadas en la preparación de muestras del ortofosfato de composición Li_{1.1}Cr_{0.1}Ti_{1.9}(PO₄)₃.

Una vez formados los geles, éstos se dejaron envejecer durante cuatro días, siendo posteriormente tratados a 180°C en una estufa hasta obtener muestras sólidas que se calcinaron a 350°C durante 12 h, lo que condujo a la obtención de polvos de color negro o polvos precursores. Estos polvos precursores se sometieron durante cuatro horas a un calentamiento, a temperaturas de 650, 700 y 750°C, para dar origen a muestras de polvo policristalino. El proceso seguido en las preparaciones realizadas se esquematiza en la Fig. 1.

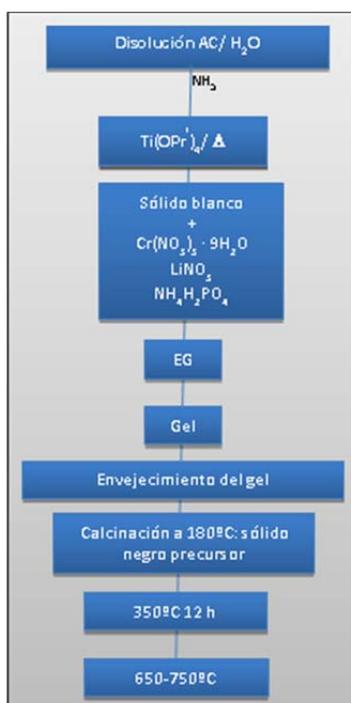


Figura 1. Esquema del proceso seguido en las preparaciones de las muestras del ortofosfato de composición Li_{1.1}Cr_{0.1}Ti_{1.9}(PO₄)₃.

Caracterización estructural

La calcinación a 650°C, 700 y 750°C durante 4 h de las muestras de composición $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$, preparadas a valores de pH de 2, 7 y 12, conducen en todos los casos a la obtención de fases cristalinas cuyas reflexiones pueden ser indexadas, según se muestra en la Tabla 2, en base a una simetría romboédrica de grupo espacial R-3c [PDF: 00-035-0754].

d (Å)	hkl	I_0/I	2θ	Fase presente
5.99912	012	17.5	14.755	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
4.24507	104 110	64.1	20.909	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
3.62256	113	100	24.554	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
3.48224	202 006	5.9	25.560	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
3.00700	024	30.8	29.686	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
2.75514	211	16.4	32.471	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
2.68981	116 122	18.5	33.282	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
2.45229	300 214	19.2	36.615	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
2.12224	220 208	2.0	42.565	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
2.03316	223 119	9.4	44.527	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
1.90149	134 128	14.5	47.795	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
1.83358	315	3.9	49.683	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
1.81219	226 0210	13.1	50.310	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
1.68473	321 137	4.9	54.416	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)
1.66902	2110 232	5.4	54.972	($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)

Tabla 2. Reflexiones encontradas en la muestra de composición $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$ cuando se prepara en medio básico y se calina a 750°C.

Los resultados obtenidos parecen indicar que el medio en el que se llevan a cabo estas preparaciones no afecta de manera visible a la intensidad de las reflexiones encontradas. En la Fig. 2 se muestran los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para la muestra del ortofosfato preparada en medio básico, cuando ésta se calina de forma respectiva a 650, 700 y 750°C. Puede observarse, al igual que se visualiza en los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras preparadas a valores de pH ácido y neutro no mostrados en el presente trabajo, un pequeño incremento de la intensidad de las reflexiones con el calentamiento.

Los datos de difracción de rayos X de la muestra preparada en medio básico y obtenida a 750°C se han refinado por el método Rietveld, utilizando el programa Fullprof. En este refinamiento, los átomos de titanio se han situado en las posiciones 12c (0,0,z),

los de fósforo en las 18e (x,0,1/4) y los de oxígeno en las 36f (x,y,z). No se ha refinado la posición del átomo de litio debido al bajo valor del factor de dispersión atómica del mismo, habiéndose fijado su posición en las posiciones especiales 6b (0,0,0), tal y como se ha descrito por Aatiq y colaboradores para el ortofosfato de litio y titanio no dopado.

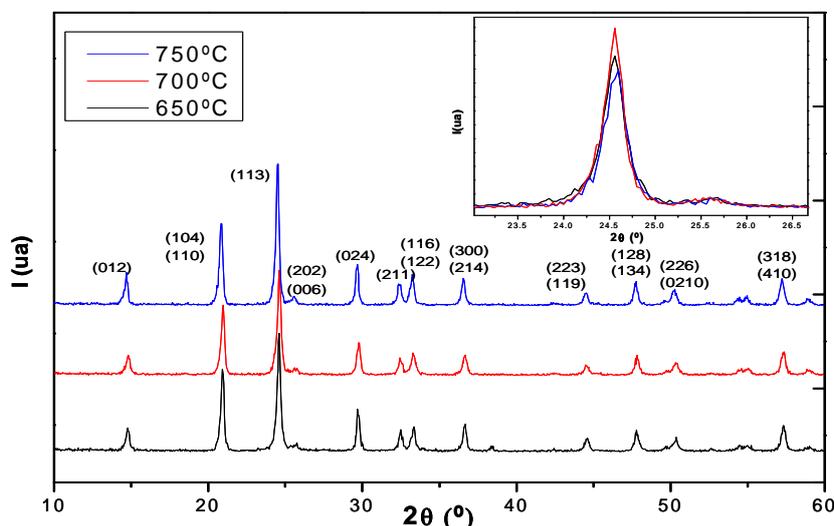


Figura 2. Diagramas de difracción de rayos X que se obtienen al calentar la muestra del ortofosfato de composición $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$, preparada utilizando un medio básico. Se incluye en el interior de la figura una ampliación de la reflexión (113), donde se visualiza claramente el incremento que se produce en la intensidad de dicha reflexión con el calentamiento.

En la Fig. 3 se muestra el difractograma obtenido en el ajuste de los datos de difracción de rayos X de polvo que incluye el difractograma experimental, el refinado y la diferencia entre ambos. En la Tabla 3 se muestran los parámetros estructurales, las posiciones atómicas, los factores de acuerdo y las distancias más significativas obtenidas en el refinamiento realizado.

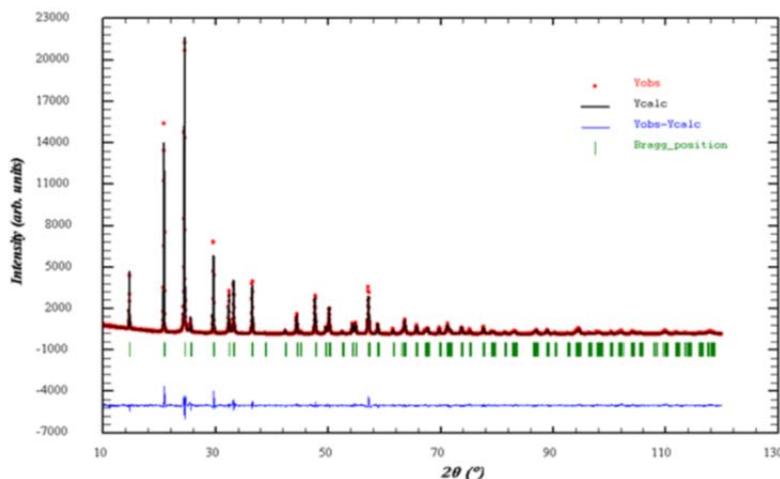


Figura 3. Diagrama de difracción de rayos X obtenido en el refinamiento para la muestra de composición $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$, preparada en medio básico tras haber sido calcinada a 750°C.

Grupo espacial	R-3c		x	y	z
Parámetros de red	a= 8.512(7)	Li 6b	0.0000	0.0000	0.0000
(Å)	c= 20.889(4)	Ti 12c	0.0000	0.0000	0.140(4)
Volumen (Å³)	1310.9(9)	P 18e	0.290(2)	0.0000	0.2500
Z	6	O(1) 36f	0.185(5)	0.992(1)	0.187(6)
R_B	3.08	O(2) 36f	0.188(7)	0.161(7)	0.082(6)
R_F	2.00				
[PO₄]		[TiO₆]		[LiO₆]	
d P-O(1): 1.570 Å x2		d Ti-O(1): 1.890 Å x3		d Li-O(2): 2.290 Å x6	
d P-O(2): 1.534 Å x2		d Ti-O(2): 1.923 Å x3			
Valores medios		Valores medios		Valores de Shannon	
1.55(2) Å		1.90(6) Å		Li-O: 2.14 Å	
Valores de Shannon		Valores de Shannon			
P-O: 1.55 Å		Ti-O: 1.98 Å			
		Cr-O: 1.94 Å			

Tabla 3. Parámetros estructurales y factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento de la muestra de ortofosfato preparada en medio básico y calcinada 750°C.

Considerando los resultados mostrados en la Tabla 3, es posible realizar una descripción de la estructura tridimensional presente en las muestras preparadas en este trabajo. La estructura tipo NASICON se encuentra constituida por octaedros [TiO₆] y por tetraedros [PO₄] que comparten todos sus vértices. La unidad repetitiva básica, [Ti₂(PO₄)₃]⁻¹, representada en la Fig. 4a, está constituida por tres tetraedros conectados con dos octaedros a lo largo del eje c. Cada unidad de este tipo se encuentra unida a seis iguales, creando huecos donde se pueden situar entre 0 y 4 cationes litio por fórmula en dos posiciones distintas denominadas M1, posiciones cristalográficas 6b, y M2, más grandes y que corresponden a las posiciones cristalográficas 18e. Juntas generan canales de conducción que facilitan el transporte de cationes litio en este material.

En este tipo estructural generalmente el litio se coloca preferentemente en los huecos M1, siempre que éstos estén vacantes. En el refinamiento realizado, los litios se han situado en las posiciones M1, mostradas en la Fig. 4b, que se encuentran localizadas sobre un centro de inversión y en las que cada litio se encuentra rodeado de seis oxígenos.

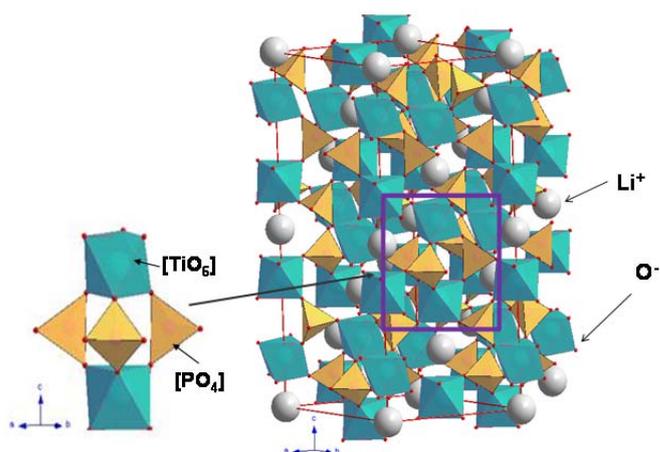


Figura 4. Perspectiva de la estructura tipo NASICON presente en las las muestras de ortofosfato obtenidas. Se visualizan las posiciones M1.

Estudio microestructural

En la Fig. 5 se muestran las micrografías SEM, obtenidas a 25000 aumentos, de las muestras de composición $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$ preparadas a valores de pH diferentes y calcinadas durante 4 horas a 750°C . Como puede apreciarse, se evidencian en todos los casos grandes aglomerados de partículas que presentan tamaños y formas variables.

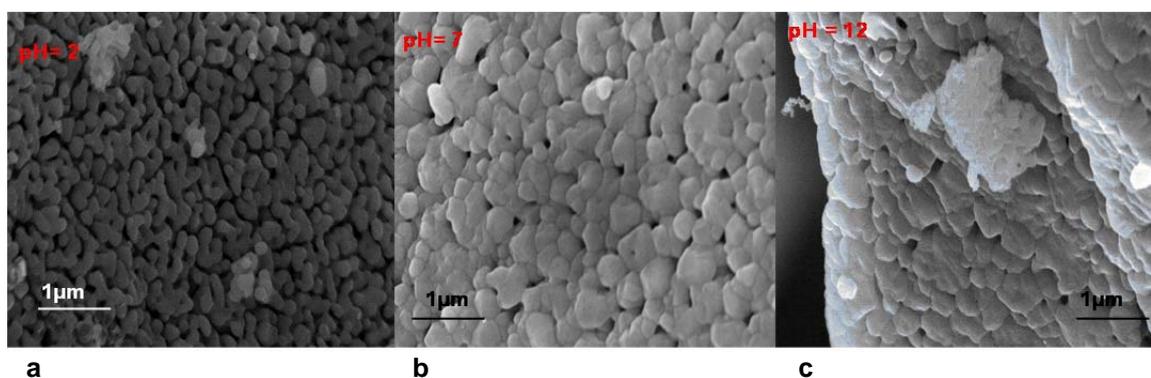


Figura 5. Micrografías obtenidas a 25000 aumentos para las muestras de composición $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$ preparadas a pH ácido (a), neutro (b) y básico (c), tras haber sido calcinadas durante 4 horas a 750°C .

Se observa en la Fig. 5 que mientras que en la muestra preparada en medio ácido las partículas tienen forma de «gusanos», éstas son más redondeadas en las muestras sintetizadas utilizando medios neutro y básico. Un incremento en el tamaño y en la compactación ocurre asimismo en las muestras preparadas a valores de pH neutro y básico.

En la Fig. 6 se muestra la distribución del tamaño medio de partícula, encontrado tras analizar 70 partículas en las muestras del ortofosfato preparadas a diferentes valores

de pH y calcinadas durante 4 horas a 750°C. Para una mejor comparativa las gráficas correspondientes se han representado a la misma escala.

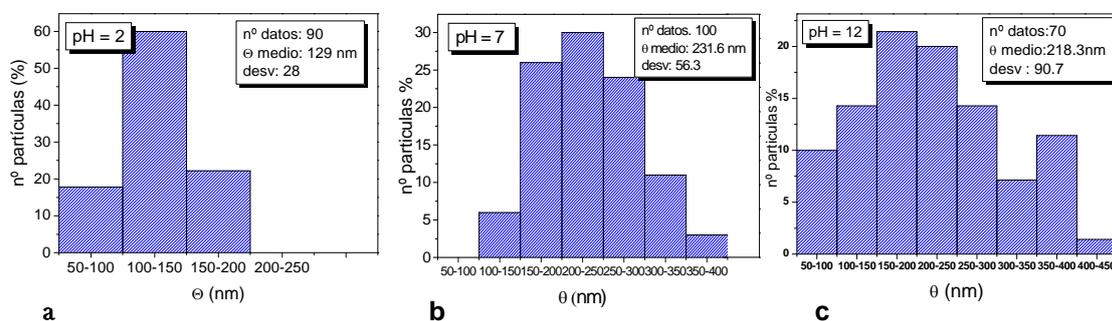


Figura 6. Distribución del tamaño medio de partícula en muestras de $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$ preparadas a pH ácido (a), neutro (b) y básico (c), tras haber sido calcinadas durante 4 horas a 750°C

Al visualizar la Fig. 6 es posible inferir el ensanchamiento producido en la distribución de tamaño de partícula en la muestra preparada a pH básico, este resultado muestra a su vez que un tamaño de partícula menos uniforme se obtiene a medida que la muestra es sintetizada utilizando un medio más básico.

Estudios de sinterización

Como Isasi y colaboradores han descrito, la aplicación como conductores iónicos de los ortofosfatos de estequiometría análoga a la estudiada en este trabajo presenta ciertas dificultades. Una de ellas está relacionada con el bajo grado de compactación del polvo constitutivo de las muestras sintetizadas. De este modo, con el objeto de estudiar la evolución experimentada por la microestructura presente en las muestras obtenidas con la sinterización, en relación a la forma y el tamaño de las partículas que conforman dicha microestructura, se han preparado pastillas de muestras de polvo que han sido igualmente sintetizadas utilizando el método Pechini.

Los estudios de sinterización que se describen en el presente trabajo están referidos a muestras del ortofosfato preparado en medio básico que han sido calcinadas a temperaturas diferentes. El motivo de la elección efectuada está basado en la microestructura que se ha visualizado en la Fig. 5c, constituida por partículas de un tamaño menos homogéneo pero en donde la compactación parece ser mayor, lo que hace suponer una mejor densificación del polvo, de manera que la mejor compactación pueda difuminar las fronteras entre los granos y conducir a mejores valores de conductividad iónica.

Con el fin de dilucidar sí el incremento del tiempo de calentamiento va a provocar una mayor densificación del polvo, los estudios de sinterización se han llevado a cabo en pastillas que han sido sometidas a dos tratamientos térmicos diferentes, uno consistente en calentarlas a 1000°C durante 4 horas y el otro, incrementando el tiempo de calentamiento hasta 12 horas.

Los estudios de sinterización se realizaron en primer lugar en tres pastillas que se calentaron a 1000°C durante 4 horas. La primera pastilla de la muestra amorfa que se obtiene al calentar los precursores a 350°C, la segunda de la muestra de ortofosfato sintetizada a 650°C y la tercera del polvo obtenido a 750°C. Asimismo, se efectuaron los correspondientes estudios de sinterización en tres pastillas de las mismas muestras que fueron tratadas a la misma temperatura pero durante 12 horas.

Finalizado el tratamiento de sinterización, se procedió a calcular la densidad experimental de las pastillas sinterizadas pesándolas y midiendo su diámetro con un calibre. Los valores contrastados de densidad calculada y densidad teórica se muestran en las Tablas 4 y 5.

Densidad experimental		Densidad teórica	
T (°C)	d (g/ cm ³)	d (g/ cm ³)	d (%)
350	1.44	2.96	48.7
650	1.94		65.5
750	1.92		64.9
750	1.99	2.96	67.2

Tabla 4. Valores de densidades experimental y teórica obtenidos en pastillas de composición $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$, tras haber sido sinterizadas a 1000 °C durante 4 horas.

Densidad experimental		Densidad teórica	
T (°C)	d (g/ cm ³)	d (g/ cm ³)	d (%)
350	1.29	2.96	43.6
650	2.05		69.3
750	2.02		68.2

Tabla 5. Valores de densidades experimental y teórica obtenidos en pastillas de composición $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$, tras haber sido sinterizadas a 1000 °C durante 12 horas.

Como puede inferirse al analizar las Tablas 4 y 5, en ninguna de las experiencias se han llegado a obtener valores de densidades del 90 % en relación al valor teórico. No obstante, y como cabría esperar, se observa que se consigue una mayor densificación del polvo conforme se incrementa el tiempo de calentamiento en la sinterización. Asimismo, puede visualizarse que cuando la sinterización se lleva a cabo partiendo de un material amorfo, preparado al calentar los precursores a 350°C, tanto sí el tratamiento de sinterización se realiza durante 4 horas como si efectúa durante 12 horas, la densidad obtenida resulta inferior a la que se obtiene en el caso de sinterizar polvo policristalino, correspondiente al calentamiento de los precursores a 650 y 750°C.

Sobre la muestra de ortofosfato obtenido a 750°C se realizó un nuevo ensayo, con la finalidad de romper los aglomerados de partículas existentes en el material. El polvo se dispersó en acetona haciendo uso de un aparato de ultrasonido durante 30 minutos y

posteriormente se empastilló, siendo sometido a un tratamiento de sinterización de 1000°C durante 4 horas. El valor de la densidad medida en esa pastilla también se muestra en negrilla en la Tabla 4.

Puede apreciarse que aunque el porcentaje de densificación logrado utilizando el ultrasonido es ligeramente superior al que se obtiene sin utilizarlo (64.9% frente a 67.2%); sin embargo, este valor que sigue siendo bajo y del mismo orden, resulta ligeramente inferior al obtenido cuando la muestra se sinteriza a 1000°C durante 12 horas (68.2%). Estos resultados indican claramente que el tiempo de sinterización ejerce una mayor influencia en el incremento de densificación del polvo.

El polvo resultante en los tratamientos de sinterización también se ha estudiado mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. A continuación se describen algunos de los resultados más significativos.

Estudios de difracción de rayos X

En la Fig. 7 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de polvo de las tres pastillas sinterizadas a 1000°C durante 12 horas, correspondientes a muestras del ortofosfato, preparadas en medio básico y calcinadas de forma respectiva a 350, 650 y 750°C. Puede observarse, al igual que ocurre en las muestras calcinadas durante 4 horas no mostradas en este trabajo, cómo se incrementa la intensidad de las reflexiones en las muestras de polvos tratados a mayor temperatura. También se aprecia que en todos los casos aparece una reflexión a $d \approx 3.244 \text{ \AA}$ ó $2\theta \approx 27.492^\circ$ de muy pequeña intensidad, fácilmente asignable al óxido de titanio tipo rutilo, lo que podría explicarse en base a que existan pérdidas de litio en el tratamiento de sinterización con el incremento de la temperatura a 1000°C, dando origen a la segregación de la fase de titanio.

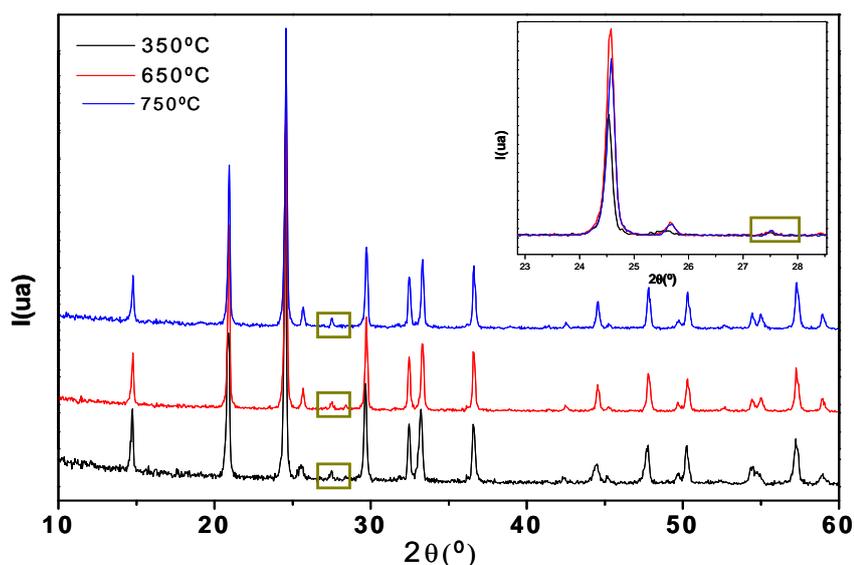


Figura 7: Diagramas de difracción de rayos X obtenidos después de llevar a cabo el proceso de sinterización a 1000°C durante 12 horas, en muestras de ortofosfato obtenidas en medio básico. Se indica la reflexión correspondiente al TiO_2 -rutilo.

En la Fig. 8 se comparan los diagramas de difracción de rayos X, obtenidos antes y después de llevar a cabo el proceso de sinterización a 1000°C durante 4 horas y 12 horas, en la muestra preparada en medio básico a 750°C. Puede apreciarse en los dos casos, que gracias al proceso de sinterización se obtiene un material mucho más cristalino ya que las reflexiones observadas son más intensas, encontrándose una mayor resolución de las mismas, como cabría esperar, en la muestra sinterizada a 1000°C durante 12 horas.

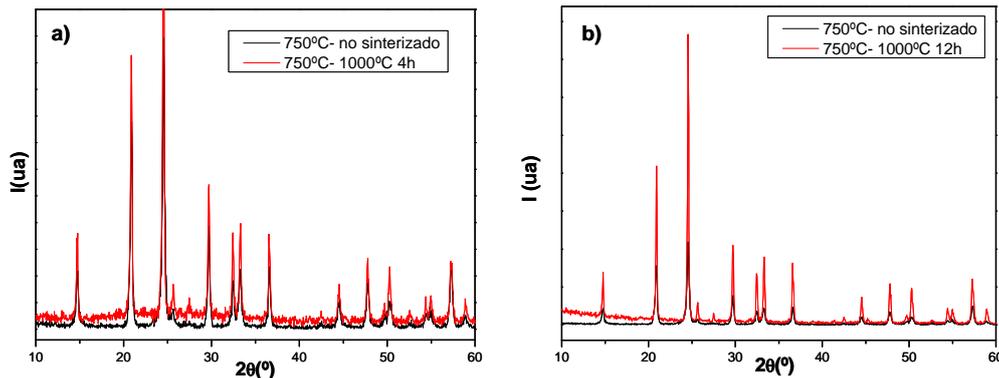


Figura 8: Diagramas de difracción de rayos X obtenidos antes y después de llevar a cabo el proceso de sinterización a 1000°C (a) durante 4 horas (b) durante 12 horas.

Estudios de microscopía electrónica de barrido

El estudio microestructural realizado en las tres pastillas sinterizadas a 1000°C durante 4 horas y en las otras tres sinterizadas a la misma temperatura durante 12 horas, deja entrever, tal y como puede visualizarse en las Figs. 9 y 10, que se obtienen partículas algo más pequeñas y homogéneas, generando una mayor compactación y densificación del polvo, cuando se parte de muestras de polvo que han sido tratadas a mayor temperatura (750°C) y que se sinterizan tras ser empastilladas.

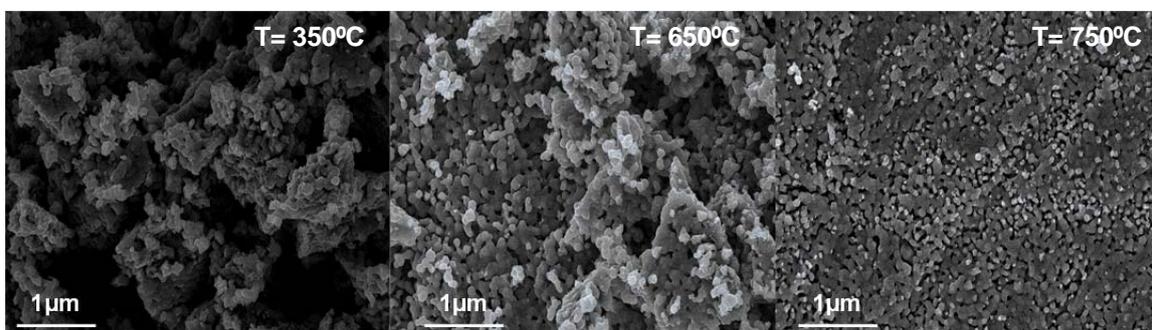


Figura 9. Micrografías obtenidas a 2500 aumentos, tras el proceso de sinterización a 1000°C durante 4 horas, para las muestras calcinadas de forma previa a 350°C, 650 y 750.

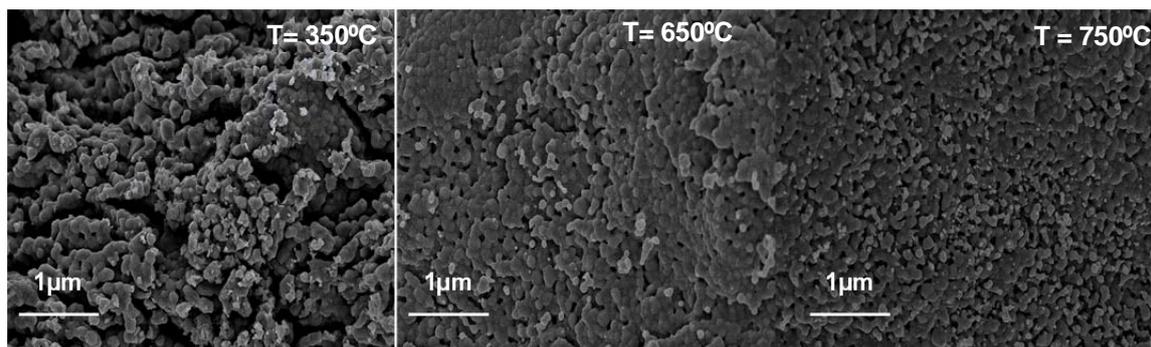


Figura 10. Micrografías obtenidas a 2500 aumentos, tras el proceso de sinterización a 1000°C durante 12 horas, para las muestras calcinadas de forma previa a 350°C, 650 y 750.

En la Fig. 11 se presenta la distribución del tamaño medio de las partículas constitutivas de las muestras sinterizadas, obtenidos a partir de las imágenes SEM. Se ha manteniendo siempre la misma escala para conseguir una mejor comparativa. Puede visualizarse cómo el aumento de la temperatura favorece una distribución de tamaño medio de partícula más estrecha, lo que parece indicar que el tamaño obtenido para las partículas es más más uniforme. En relación al tamaño medio encontrado con respecto al que se mide en la muestra de ortofosfato no sinterizada (véase Fig. 6c), se observa un incremento del tamaño de partícula con la sinterización a 1000°C, fenómeno que resulta más visible al incrementar el tiempo de calentamiento de 4 a 12 horas (véanse Figs. 11b).

CONCLUSIONES

El desarrollo del presente trabajo nos ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

1. Se han preparado muestras del ortofosfato de composición $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$, con microestructura constituida por partículas de pequeño tamaño, empleando el método Pechini y usando medios de reacción diferentes.

2. La calcinación a temperaturas de 750°C de los ortofosfato estudiados en este trabajo, conduce a muestras cristalinas en las que se observan reflexiones correspondientes a la fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, con independencia del medio en el que se realicen estas preparaciones.

3. Las características estructurales no se modifican con el medio de reacción; sin embargo, los estudios microestructurales revelan que el medio de reacción va a ejercer una gran influencia, tanto en la forma de las partículas constitutivas de las muestras preparadas como en su grado de compactación. A un valor de pH de 2 las partículas presentan una forma de “gusanos” mientras que a valores de 7 y 12 son más redondeadas. En relación a la compactación, se puede concluir que a medida que se

incrementa el valor del pH utilizado en las preparaciones de 2 a 7, el tamaño de partícula aumenta, existiendo a su vez una mayor compactación.

4. Los estudios de sinterización realizados indican que un incremento en el tiempo de tratamiento conduce a materiales algo más densos.

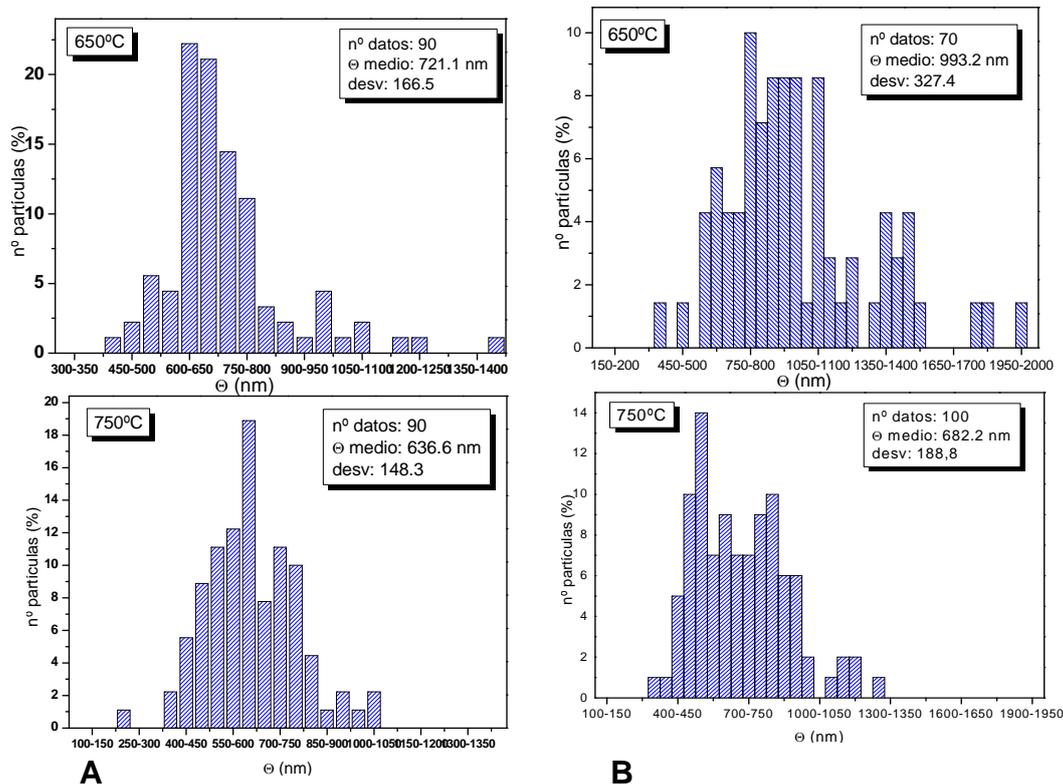


Figura 11. Distribución del tamaño medio de partícula para muestras de ortofosfato preparadas en medio básico y calcinadas previamente a 650 y 750°C, tras haber efectuado el proceso de sinterización a 1000°C durante: (A) 4 horas y (B) 12 horas

BIBLIOGRAFÍA

- Aatiq, A. Menetrier, M. Croguennec, L. Suard. E. 2002. *On the structure of $Li_3Ti_2(PO_4)_3$* . J. Mater. Chem., 12: 2971–2978.
- Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka N. y Adachi, G. 1990. *Ionic conductivity of Solid Electrolytes based on Lithium Titanium Phosphate*. J. Electrochem. Soc., 137:1023-1027.
- Arbi, K.; Rojo, J. M.; Sanz, J. 2007. *Lithium mobility in titanium based Nasicon $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ and $LiTi_{2-x}Zr_x(PO_4)_3$ materials followed by NMR and impedance spectroscopy*. J. Eur. Cer. Soc., 27:4215-4218

Goodenough, J.B.; Hong H. Y-P. y Kafalas. J. A. 1976. *Fast Na⁺ ion transport in skeleton structures*. Mat. Res. Bull, 11: 203-220.

Pechini, M. P. July 1967 Us Pat No. 3:330.

Poole Jr. C. P. y Owens, F. J. 2007. *Introducción a la nanotecnología*. Ed. Reverté, Barcelona.

Xu, X. Wen, Z. Gu, Z. Xu, X. Lin, Z. 2005. *Preparation of Nanostructured Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃ Glass-Ceramics by a Citrate Process*. Chem. Lett., 34:512-513

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

Anantharamulu, N. Koteswara Rao, K. Rambabu, G. Vijaya Kumar, B. Radha, V. lithal, M. . 2011. *A wide-ranging review on Nasicon type materials*. J. Mater. Sci., 46:2821-2837.

Barré, M. Crosnier-López, M.P. Le Berre, FSuard, E. y Fourquet, J.L. 2007. *Synthesis and structural study of a new NASICON-type solid solution: Li_{1-x}La_{x/3}Zr₂(PO₄)₃*. J. Solid State Chem., 180: 1011-1019.

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.

García-Barriocanal, J. Rivera-Calzada, A. Varela, M. Sefrioui, Z. Iborra, E. Leon, C. Pennycook, S.J. y Santamaría, J. 2008. *Colossal Ionic Conductivity at Interfaces of epitaxial ZrO₂:Y₂O₃/SrTiO₃ Heterostructures*. Science, 321: 676-680.

Garrido, F.M.S y Alves, O. L. 1994. *Preparation of Zr (IV)/Nb(V) NASICON-like phosphates by a sol-gel method*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2: 421-425.

Gordon, R. S. Miller, G. R. McEntire, B. J. Beck, E. D. y Rasmussen, J. R. 1981. *Fabrication and characterization of solid electrolytes*. Solid State Ionics, 3/4: 243-248.

Isasi, J. Pérez, M. 2009. *Aspectos más relevantes sobre las investigaciones realizadas en conductores iónicos rápidos con aplicación en baterías recargables*. Anales de Química 105(4): 279-285.

Kang, Y. J Park, H. J. y Choi, G. M. 2008. *The effect of grain size on the low-temperature electrical conductivity of doped CeO₂*. Solid State Ionics, 179: 1602-1605.

Nazri, G-A. y Pistoia, G. 2009 *Lithium Batteries Science and Technology* , Science+ Bussiness Media, New York

Pérez-Estébanez, M. Rivera-Calzada, A. León, C. Santamaría, J. e Isasi-Marín, J. 2010. *Síntesis mediante química sol gel de compuestos $Li_{1+x}M^{iii}_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ con estructura tipo Nasicon. Estudio de la relación microestructura-propiedades eléctricas*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 49: 273-279.

RECURSOS ELECTRÓNICOS

Rosinel, T. Rodriguez-Carvajal, J. WinPLOTR
<http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr.htm>

Recibido: 24 noviembre 2011.

Aceptado: 21 febrero 2012.