

Efecto que ejerce el método de preparación sobre la microestructura del ortofosfato de litio y titanio

Josefa Isasi Marín. Marta Pérez Estébanez.

Dpto. Química Inorgánica I. Facultad de Ciencias Químicas.
Universidad Complutense. 28040. Madrid. España.
Isasi@quim.ucm.es

Resumen: Con el objeto de analizar la influencia que ejerce el método de preparación sobre la microestructura de determinados materiales, se han preparado, utilizando el método de síntesis Pechini y variando las proporciones de ácido cítrico/etilenglicol y de ácido cítrico/precursor de titanio, diferentes muestras de ortofosfatos de composición $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ para $x = 0$ y 0.05 . Se describen en este trabajo los resultados obtenidos.

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

INTRODUCCIÓN

Es un hecho que en la sociedad actual se demandan, cada día más, nuevos y mejores materiales, mucho más especializados y multifuncionales en base a su posterior utilización. Por tanto, es fundamental que éstos posean propiedades físicas y/o químicas interesantes. Dentro de este contexto, una parte importante del trabajo científico que se está desarrollando en la actualidad, dentro del amplio campo abarcado por la ciencia de los materiales, está siendo enfocado hacia el desarrollo de nuevos métodos de obtención de compuestos. Hasta hace pocos años la elección del método de síntesis se basaba principalmente en la experiencia personal y en la intuición química. Actualmente, un mayor desarrollo y una mejor comprensión de las técnicas de caracterización y estudio, permiten el diseño a medida de un material útil para una aplicación concreta, sobre la base de intentar optimizar algunas de sus propiedades. Ciertos estudios recientes como los que ilustra C. P. Poole en su "Introducción a la Nanotecnología", han revelado que tanto el tamaño como la morfología de las partículas constitutivas de un determinado elemento o compuesto, van a ser factores clave a la hora de conseguir nuevas propiedades. De este modo, la estructura electrónica, la conductividad, la reactividad, la temperatura de fusión y las propiedades magnéticas o mecánicas de los diferentes materiales, van a verse afectadas a medida que sus partículas integrantes alcancen tamaños inferiores a un cierto valor crítico y es la dependencia del comportamiento con el tamaño de partícula, aquello que permite en última instancia el diseño de sus propiedades.

Sin embargo, a la hora de plantearse la preparación de nuevos materiales, es indispensable tener un conocimiento claro y preciso de los mecanismos que originan unas determinadas propiedades en los materiales tradicionales, ya que ello permitirá más tarde preparar materiales nuevos que posean las mismas propiedades mejoradas o bien una combinación de varias de ellas. En este sentido, los ortofosfatos de composición $\text{LiM}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ han sido ampliamente estudiados, debido a que contienen iones litio que exhiben transporte rápido y muestran por ello, altos valores de conductividad iónica. Por este motivo, es de prever que estos materiales puedan resultar útiles como electrolitos sólidos en baterías de ión litio. A los compuestos de este tipo se les denomina corrientemente conductores iónicos rápidos, FIC (siglas para Fast Ion Conductors). Cuando estos ortofosfatos están constituidos por metales de transición, el transporte rápido de los iones va acompañado en ocasiones de una conducción electrónica apreciable, generándose de ese modo, un conjunto de materiales con potenciales aplicaciones como conductores mixtos.

Generalmente, estos compuestos presentan una estructura cristalina tipo NASICON de simetría romboédrica, aunque también se han observado transiciones hacia simetrías triclinicas, cuando $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Hf}$ o Sn . Aono y colaboradores observaron que la inserción de metales trivalentes en este tipo de materiales origina incrementos en los valores de la conductividad, aunque las causas por las que se produce este fenómeno siguen generando todavía una gran controversia.

Algunos de estos ortofosfatos han sido sintetizados haciendo uso de reacciones en estado sólido, para lo que se requieren temperaturas elevadas (>800 °C) y largos tiempo de tratamiento, dando lugar a materiales constituidos por partículas de gran tamaño. Cuando esto ocurre, la conductividad iónica, característica de ortofosfatos con esa estequiometría, se ve claramente afectada, como consecuencia de las grandes fronteras existentes entre los granos que forman parte de la microestructura propia de estos materiales.

Desde hace años existen, aunque pocos, algunos estudios relacionados con el desarrollo de nuevos métodos de preparación para materiales de este tipo o compuestos afines, como alternativa al método cerámico. El desarrollo de estos nuevos métodos de preparación permite un mejor control de la microestructura de las fases obtenidas. Estos trabajos están siendo encaminados a estudiar la influencia que ejercen, en la preparación de ortofosfatos de cationes metálicos y en función de cuál vaya a ser su posterior aplicación, parámetros de síntesis tales como el tipo de precursor utilizado, el pH, el medio de reacción, el tamaño y la morfología de las partículas constituyentes de los compuestos sintetizados, etc. Además, muestran cómo el tamaño de partícula del material obtenido así como su morfología, dependen en gran medida del proceso seguido en su síntesis y de la técnica empleada para su posterior procesado.

Resulta de suma importancia pues, la elección del método de síntesis a la hora de preparar cualquier material, ya que ello va a condicionar además de la composición, su morfología y su estructura cristalina incidiendo, de manera notable, en las propiedades finales del material.

En este trabajo se exponen los resultados correspondientes a la preparación y el posterior estudio microestructural de ortofosfatos de composición $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ para $x = 0$ y 0.05 . Se han preparado muestras diferentes del ortofosfato no dopado y una sola muestra del compuesto dopado con un 2.5 % en cromo, utilizando el método de síntesis Pechini. Con el objeto de obtener muestras constituidas por partículas pequeñas y altamente homogéneas, en la preparación del ortofosfato no dopado se han variado las proporciones utilizadas de etilenglicol (EG) / ácido cítrico (AC) y de AC/ precursor de titanio.

EXPERIMENTAL

Síntesis de polvo nanocristalino de ortofosfato de litio y titanio no dopado y dopado con un 2.5 % de cromo

En nuestro trabajo hemos utilizado el método Pechini para realizar la síntesis de polvos de composición $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ siendo $x = 0$ y 0.05 . Este método de síntesis hace uso de procesos sol-gel que se llevan a cabo en disolución. En dichos procesos, la formación del gel sucede básicamente en dos etapas: la primera es la formación de quelatos metálicos con el ácido cítrico, para lo cual éste último debe de ionizarse previamente tal y como muestra la reacción de la Fig. 1.

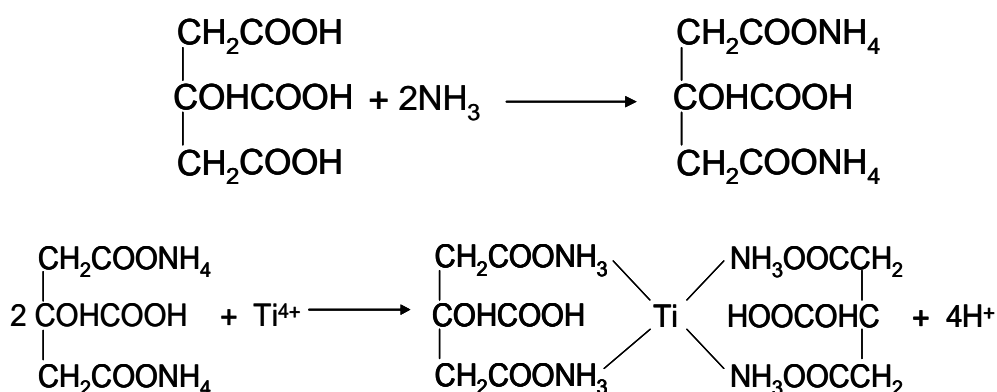


Figura 1. Reacción de formación de los quelatos metálicos con el ácido cítrico.

La ionización del ácido cítrico requiere la presencia de un medio básico y por este motivo, el pH de la disolución habrá de ser un parámetro a considerar en este tipo de reacciones.

Una vez formados los quelatos metálicos y distribuidos de manera uniforme en el seno de la disolución, en una segunda etapa se procede a la obtención de una resina polimérica por medio de reacciones de poliesterificación. Para ello, se utiliza el etilenglicol, un polialcohol que reacciona con los quelatos metálicos presentes. En la Figura 2 se muestra la reacción de poliesterificación que tiene lugar entre el complejo metálico y el etilenglicol. La función principal del ácido cítrico y el etilenglicol es la de constituir una red polimérica que restrinja el movimiento de los cationes, de esa forma,

se logra mantener la estequiometría local de la mezcla y se evita la formación de fases no deseadas.

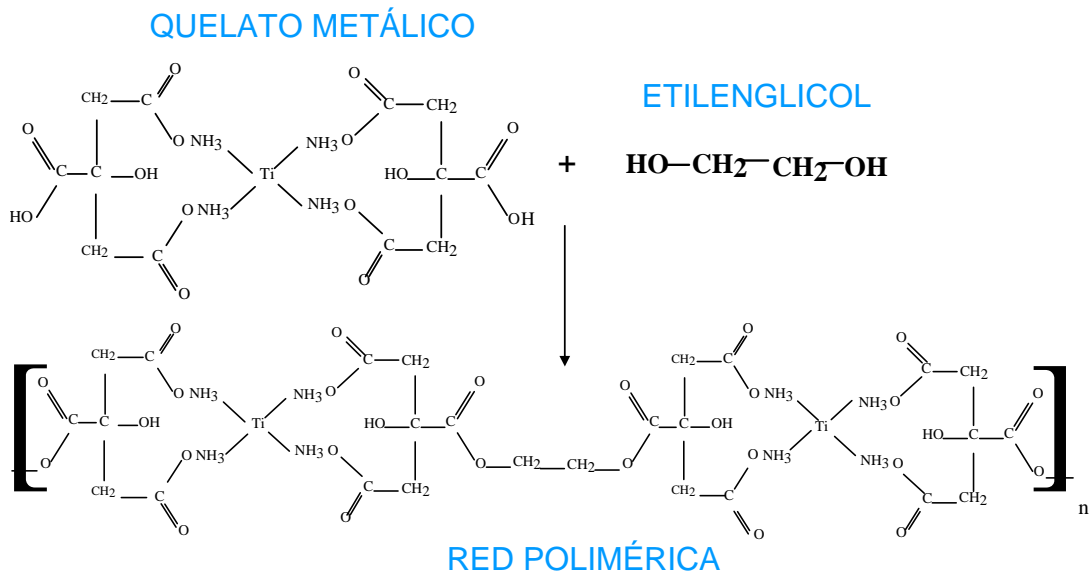


Figura 2. Reacción de poliesterificación entre el complejo metálico y el etilenglicol.

Para llevar a cabo todas estas síntesis, se ha preparado previamente una mezcla etanol(al 95 %):agua en proporción 10:1 y sobre ella se ha adicionado, lentamente y en caliente, el isopropóxido de titanio. Por otra parte, se ha preparado también una disolución de ácido cítrico (AC) en agua, a la que se ha ido añadiendo poco a poco amoníaco hasta conseguir un pH básico. Esta última disolución se ha mezclado con la que contenía el precursor de titanio. En una etapa posterior, han sido añadidos el resto de los reactivos: LiNO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Esta mezcla se ha mantenido varias horas bajo agitación y con calentamiento suave. Finalmente, para formar la resina se ha adicionado a la disolución de todos los componentes, la cantidad apropiada en cada caso de etilenglicol (EG); habiéndose incrementado la temperatura hasta 140°C , con el objeto de favorecer la reacción de poliesterificación y eliminar, asimismo, el exceso de disolvente. El gel obtenido se ha dejado envejecer durante cuatro días a fin de favorecer la obtención de un tamaño de partícula nanométrico. El esquema seguido en estas preparaciones se presenta en la Fig. 3.

Con el objetivo de estudiar las condiciones óptimas de síntesis que permitan la obtención de muestras de polvo de composición $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ para $x = 0$ y 0.05 , constituido por nanopartículas altamente homogéneas, este proceso de síntesis se ha llevado a cabo variando las proporciones utilizadas de EG/AC y de AC/ precursor de titanio. En la Tabla 1 se resumen las condiciones de preparación de estos materiales.

A partir de la Tabla 1 puede observarse como las dos primeras muestras de la misma composición fueron tratadas a una temperatura ligeramente superior al resto. En estos casos, el menor contenido de materia orgánica existente en el gel, hizo necesario aplicar una energía térmica adicional.

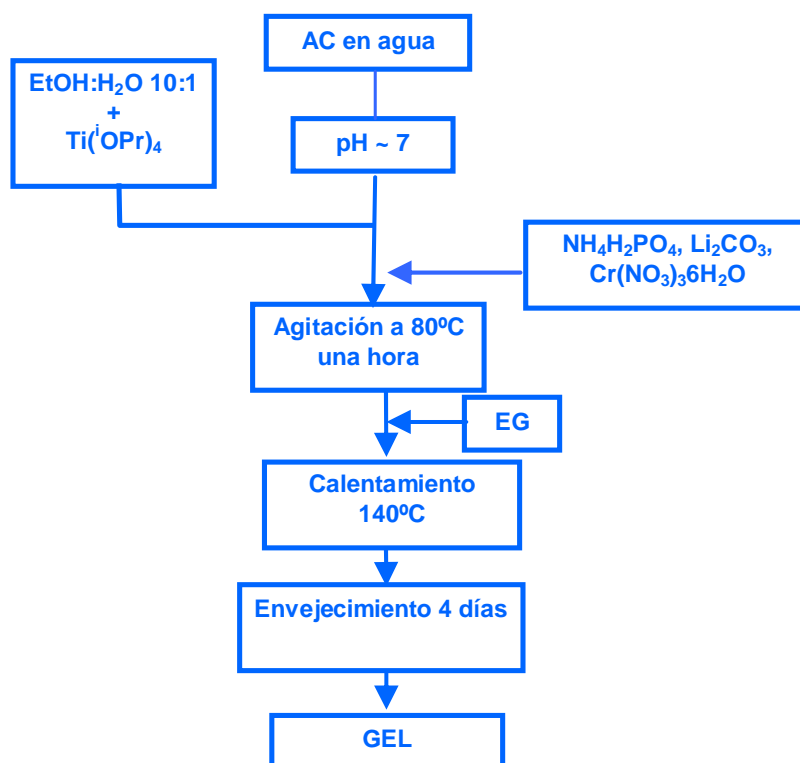


Figura 3. Proceso seguido en la obtención de geles del ortofosfato de composición $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ para $x = 0$ y 0.05 .

Muestra	Proporción EG/AC	Isopropóxido de titanio(g)	Proporción AC/precursor de Ti	Tratamiento térmico
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	1	5.7	1	610°C 4h
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	1	2.85	2	610°C 4h
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	4	1.97	2	600°C 4h
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	10	4.5	1	600°C 4h
$\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (2.5% Cr)	4	2.96	2	650°C 4h

Tabla 1. Condiciones utilizadas para la preparación de polvos de composición $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ siendo $x = 0$ y 0.05 .

Es frecuente cuando se trabaja con este tipo de compuestos, que durante los tratamientos térmicos tenga lugar una pérdida de litio. Por esta razón, se ha analizado la composición química de los materiales sintetizados por medio de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), para lo que se ha utilizado un aparato Perkin Elmer Optima 3300 DV. En la Tabla 2 se muestran, a modo de ejemplo, los porcentajes composicionales obtenidos para el fosfato de litio y titanio dopado con un 2.5% en cromo. Puede observarse una buena concordancia entre los valores experimentales y los calculados teóricamente.

	Cr	Li	P	Ti
% experimental	0.627±0.019	2.03±0.06	23.9±0.7	22.5±0.7
% teórico	0.67	1.87	23.93	24.06

Tabla 2: Análisis composicional efectuado por espectroscopia de emisión por plasma para la muestra de composición $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (2.5% Cr).

En todos los procesos de síntesis aquí descritos, se han obtenido fases puras que han sido analizadas por difracción de rayos X de polvo a temperatura ambiente. El equipo empleado ha sido un difractómetro X'Pert Pro que emplea la radiación K_α del Cu ($\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$). Los difractogramas realizados se han registrado en el rango de 2θ comprendido entre $10\text{-}120^\circ$ con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de contaje de 15 s, habiendo sido refinados posteriormente mediante el método Rietveld usando el programa FullProf. Para describir el perfil de las curvas observadas, en todos los refinamientos realizados se ha utilizado una función Pseudo-Voigt.

Con el objeto de llevar a cabo el estudio de la microestructura final, analizar la morfología, homogeneidad y tamaño de las partículas constitutivas de las muestras preparadas, se ha recurrido a técnicas como la microscopia electrónica de barrido (SEM) y la microscopia electrónica transmisión (TEM), para esto se han utilizado los microscopios JSM-6330F FE y JEOL- 2000 FX respectivamente. Las muestras en polvo han sido dispersadas en 1-butanol, por medio de ultrasonidos, a fin de poder observarlas en el microscopio electrónico de transmisión.

RESULTADOS

Caracterización estructural

Las muestras preparadas de composición $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, han sido caracterizadas estructuralmente a partir de los datos de difracción de rayos X de polvo. En todos los casos, las reflexiones observadas han sido indexadas a una simetría romboédrica y tipo estructural NASICON (G.E. R-3c, N^o. 167). En la Figura 4 se muestran los diagramas de difracción de rayos X obtenidos antes y después del calentamiento a 600°C , para la muestra de composición $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, preparada utilizando una proporción de EG/AC = 4 y de AC/precursor de titanio = 2. Puede observarse cómo inicialmente el precursor presenta un diagrama de difracción de rayos X típico de un material amorfo, en el que no se evidencia la presencia de ningún reactivo. La calcinación a 600°C durante 4 horas y un enfriamiento posterior, conduce finalmente a la obtención de una muestra cristalina cuyas reflexiones se indexan a una simetría romboédrica [PDF: 00-035-0754].

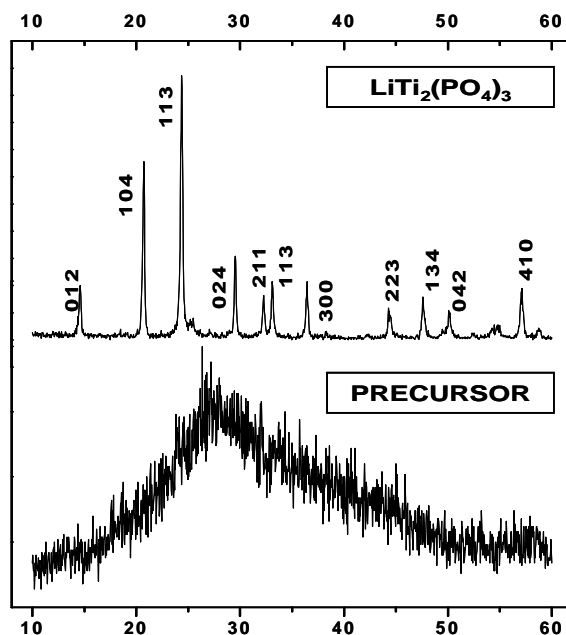


Figura 4. Diagramas de DRX que muestran la evolución con la temperatura de la muestra $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ preparada con una proporción de EG/AC= 4 y de AC/precursor de titanio = 2.

Los datos de difracción de rayos X de todas las muestras preparadas se han refinado por el método Rietveld, utilizando el programa Fullprof. Para llevar a cabo estos refinamientos, 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). Los átomos de litio han sido colocados en la posición 6b (0 0 0), aunque también se ha ensayado el hecho de situarlo en posiciones ligeramente desplazadas de la 6b, es decir, en las posiciones generales 36f asumiendo un factor de ocupación de 1/6 tal y como fue descrito por Catti y colaboradores para el compuesto $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Sin embargo, los resultados obtenidos en estos ajustes no han mejorado los factores de acuerdo de manera ostensible. A modo de ejemplo, en la Tabla 3 se muestran los parámetros estructurales, las posiciones atómicas, los factores de acuerdo y las distancias más significativas obtenidas para la muestra de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, preparada usando una proporción de EG/AC= 4 y de AC/precursor de titanio = 2. Asimismo, en la Figura 5 se muestra el difractograma obtenido en el ajuste, el experimental, el refinado y la diferencia entre ambos.

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 3, es posible describir la estructura tridimensional tipo NASICON presente en los ortofosfatos preparados y mostrada en la Figura 6. Esta estructura está constituida por octaedros $[\text{TiO}_6]$ y por tetraedros $[\text{PO}_4]$ que comparten todos sus vértices. La unidad repetitiva básica, marcada con un círculo en la figura 6a, 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 generando huecos donde se pueden situar entre 0 y 4 cationes litio por fórmula. De esta manera, existen dos posiciones distintas para el litio que se denominan M1, posiciones cristalográficas 6b, y M2, posiciones cristalográficas 18e. En las M1, localizadas sobre un centro de inversión, los cationes litio se encuentran rodeados de seis oxígenos. Hay una posición M1 por fórmula. Por el contrario, existen tres posiciones M2 por fórmula que se sitúan dentro de

las unidades $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^{-1}$ (Figura 6b). Las posiciones M2 son más grandes que las M1 y en ellas los cationes litio están rodeados de ocho oxígenos. Por lo general, en este tipo de estructuras los cationes alcalinos se colocan preferentemente en los huecos M1 siempre que estos estén vacantes.

Grupo espacial	R-3c		x	y	z
Parámetros de red (Å)	a = 8.517(6)	Li 6b	0.0000	0.0000	0.0000
	c = 20.875(3)	Ti 12c	0.0000	0.0000	0.1392(9)
Volumen (Å ³)	1311.3(9)	P 18e	0.2891(7)	0.0000	0.2500
Z	6	O(1) 36f	0.1806(6)	0.9876(9)	0.1864(4)
R _B	3.83	O(2) 36f	0.1922(1)	0.1661(3)	0.0829(3)
R _F	2.94				

[PO ₄]	[TiO ₆]	[LiO ₆]
d P-O(1): 1.591(7) Å x2	d Ti-O(1): 1.872(7) Å x 3	d Li-O(2): 2.315(7) Å x6
d P-O(2): 1.506(5) Å x2	d Ti-O(2): 1.936(7) Å x 3	
Valores medios	Valores medios	Valores de Shannon
1.55(6)	1.90(4)	Li-O: 2.14 Å
Valores de Shannon	Valores de Shannon	
P-O: 1.55 Å	Ti-O: 1.98 Å	

Tabla 3: Parámetros estructurales y factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento de la muestra $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, sintetizada utilizando una proporción de EG/AC= 4 y de AC/precursor de titanio = 2.

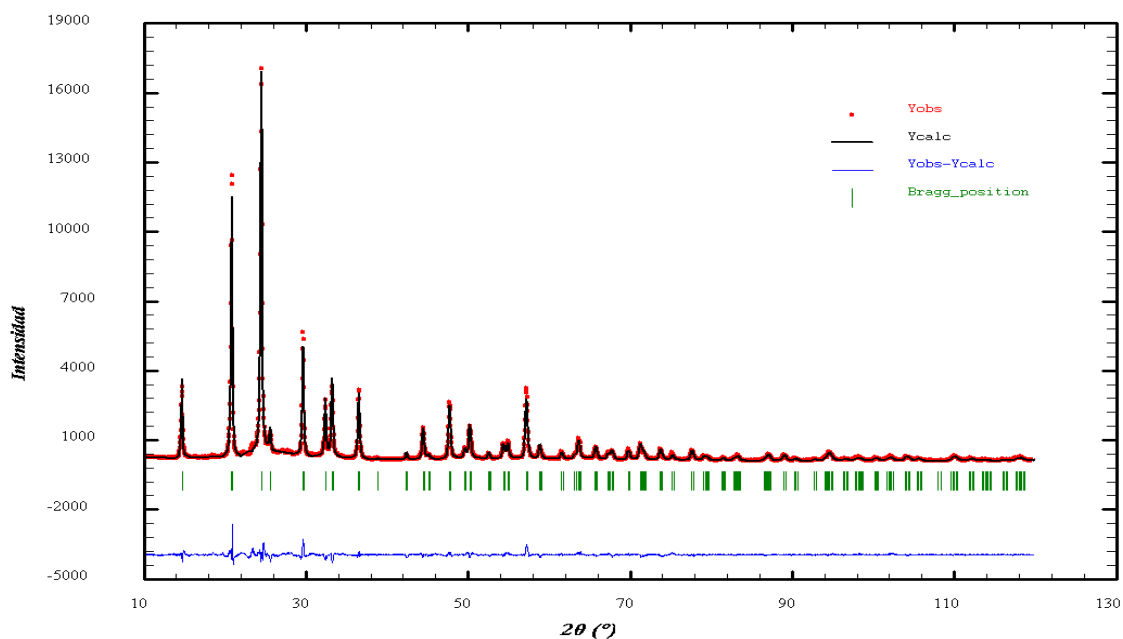


Figura 5. Diagrama de difracción de rayos X refinado para la muestra de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ preparada con una proporción de EG/AC= 4 y de AC/precursor de titanio = 2.

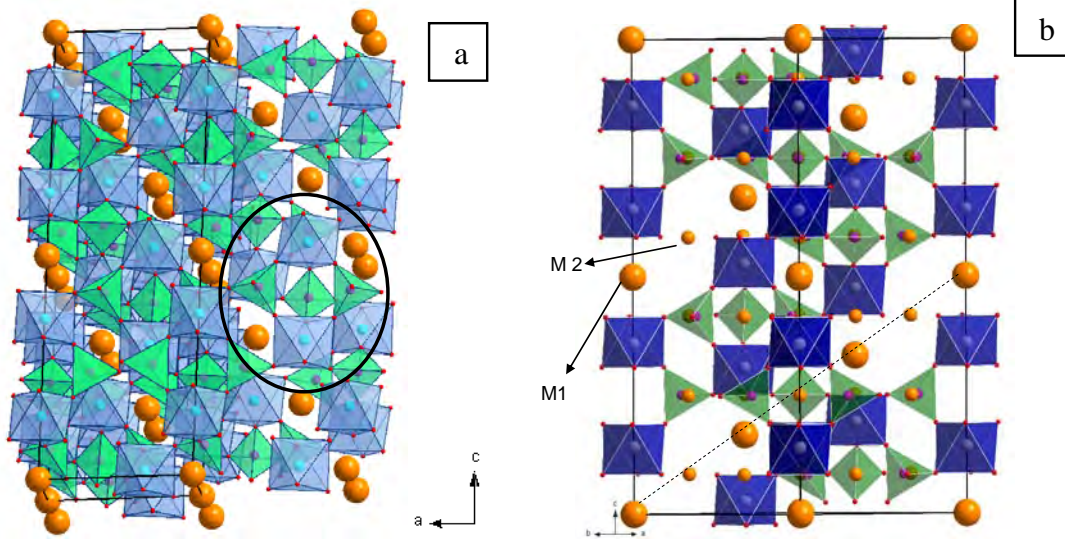


Figura 6. Perspectivas de la estructura tipo NASICON presente en los compuestos obtenidos. Se muestran a) las unidades $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^{-1}$ y b) las posiciones M1 y M2.

Estudio microestructural

El análisis de las micrografías obtenidas para las muestras de composición $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, preparadas variando las proporciones de EG/AC y de AC/precursor de titanio, evidencia que todas ellas están compuestas por grandes aglomerados de partículas de tamaños y formas variables como puede observarse en la Figura 7.

Cuando esos aglomerados se observan a mayores aumentos se aprecia cierta rugosidad en su superficie y esa rugosidad se corresponde con el conjunto de partículas independientes constitutivas del material. En la Figura 8 se presentan una serie de micrografías obtenidas por SEM a 40000 aumentos, correspondientes a muestras de composición $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, preparadas utilizando diferentes proporciones de EG/AC y de AC/precursor de titanio.

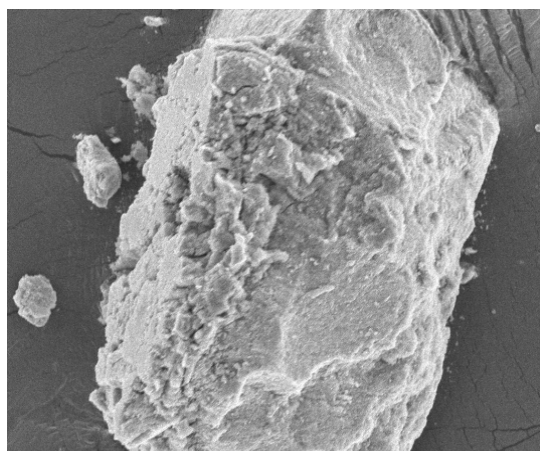


Figura 7. Micrografía obtenida a 500 aumentos para una muestra de composición $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, sintetizada usando proporciones de EG/AC = 1 y de AC/precursor de titanio =1, en donde se evidencia la existencia de aglomerados de partículas.

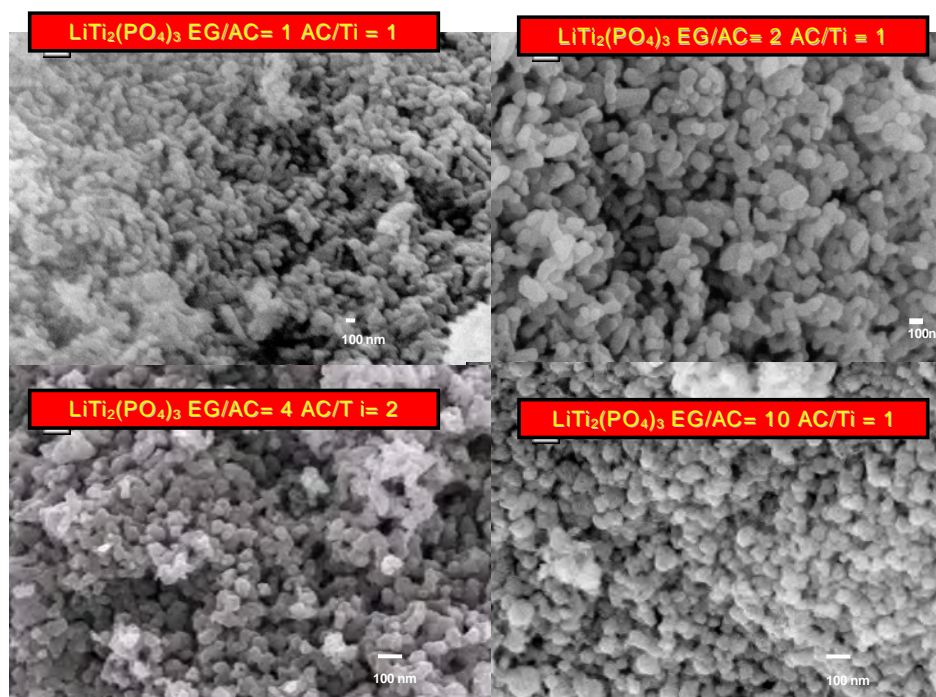


Figura 8. Micrografías obtenidas por SEM de muestras de composición $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, preparadas con diferentes proporciones de EG/AC y de AC/precursor de titanio.

En la Fig. 9 se presentan dos imágenes obtenidas por TEM a 200000 y a 500000 aumentos de la muestra de composición $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, sintetizada utilizando proporciones de EG/AC= 4 y de AC/precursor de titanio = 2. Puede observarse cómo las partículas constitutivas de este material presentan un tamaño más o menos uniforme y una morfología esférica.

En la Fig. 10 se presenta la distribución del tamaño de partícula y el tamaño medio, obtenidos tras evaluar al menos 80 partículas de cada una de estas muestras. Como se puede visualizar, el menor tamaño de partícula se obtiene cuando durante la síntesis se usan proporciones de EG/AC =1 y de AC/precursor de titanio = 1. También se observa comparando estos resultados con los de la muestra preparada con proporciones de EG/AC = 10 y de AC/precursor de titanio = 1, que al aumentar la relación EG/AC el tamaño de partícula aumenta.

Esto mismo sucede, y aún en mayor medida, cuando se aumenta la proporción AC/precursor de titanio, tal y como puede observarse al comparar los resultados obtenidos para las muestras preparadas con proporciones de EG/AC = 1 y de AC/precursor de titanio = 1 y de EG/AC = 1 y de AC/precursor de titanio = 2. Sin embargo, también a partir de la Figura 10 se deduce que una distribución de tamaños más estrecha se consigue para la muestra preparada en unas condiciones intermedias, es decir, la muestra sintetizada usando proporciones de EG/AC = 4 y de AC/precursor de titanio = 2. Por este motivo, esas condiciones de preparación han sido las elegidas para llevar a cabo la síntesis del fosfato de litio y titanio dopado con un 2,5 % en cromo, es decir del ortofosfato de composición $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$.

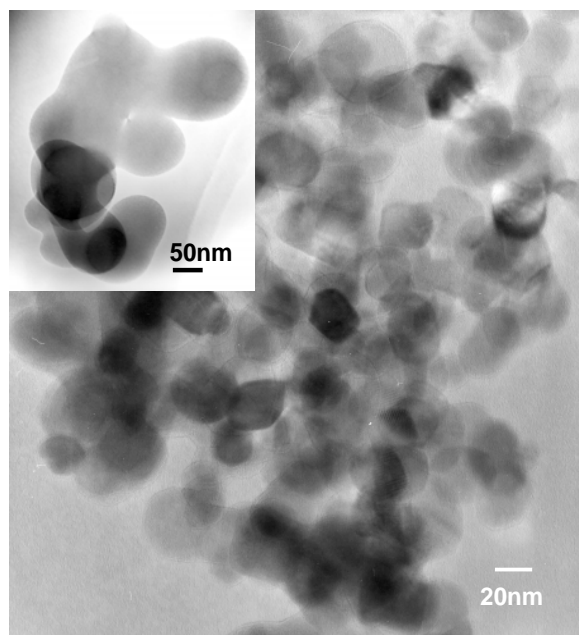


Figura 9. Imágenes de TEM de la muestra $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, sintetizada usando las proporciones EG/AC = 4 y AC/precursor de titanio = 2.

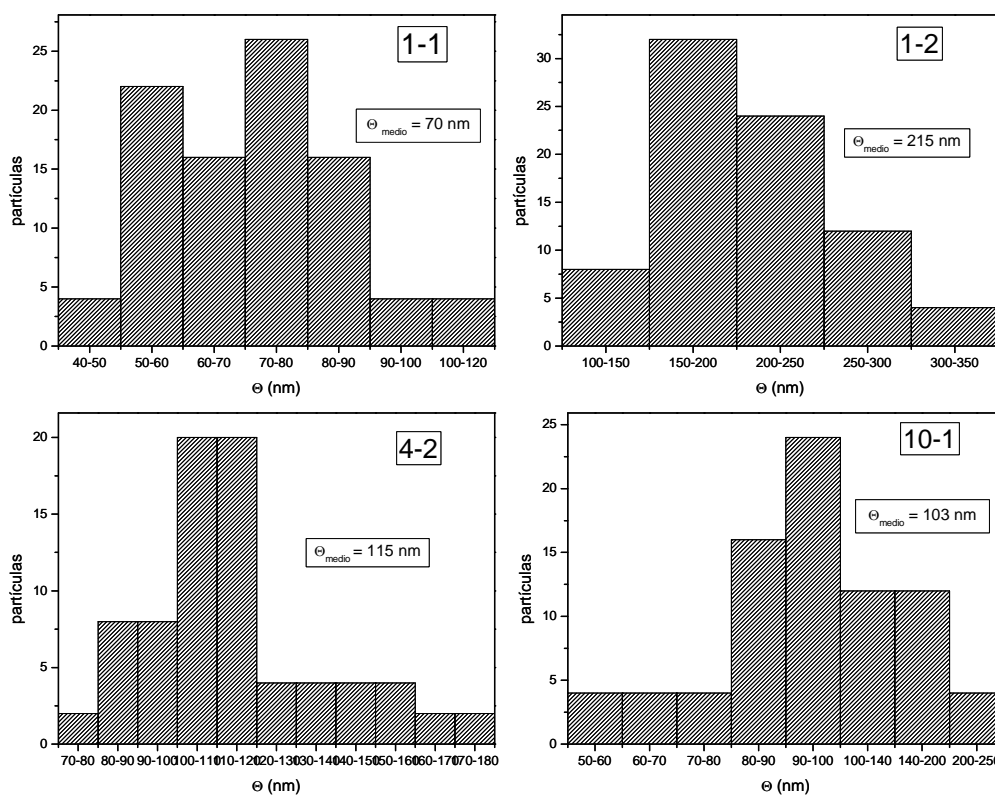


Figura 10. Distribución del tamaño medio de partícula obtenido por SEM en muestras de composición $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, sintetizadas haciendo uso de diferentes proporciones de EG/AC y de AC/precursor de titanio.

Las micrografías de SEM obtenidas para el material dopado con cromo, sintetizado utilizando proporciones de EG/AC = 4 y de AC/precursor de titanio = 2, se presentan en la Figura 11a. Puede observarse en este caso una microestructura similar a la de las muestras sin dopar, aunque bastante más densa. Comparando los resultados con los encontrados en la muestra no dopada y preparada en las mismas condiciones, se observa que el tamaño de partícula se ha incrementado ligeramente con la adición de cromo y que se ha producido además un ensanchamiento en la distribución de tamaños (Fig. 11 b).

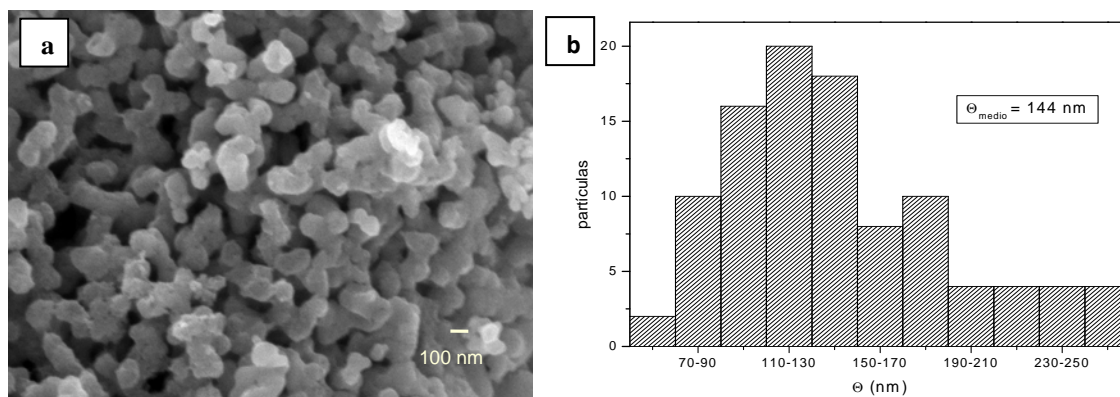


Figura 11: Ortofosfato de composición $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$, sintetizado utilizando proporciones de EG/AC = 4 y de AC/precursor de titanio = 2. a) Micrografía y b) distribución de tamaños de partícula .

CONCLUSIONES

Con el fin de obtener muestras de ortofosfatos que presenten una microestructura constituida por partículas pequeñas y homogéneas, se han sintetizado, utilizando el método de síntesis Pechini, ortofosfatos de composición $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ para $x = 0$ y 0.05 . Se utilizaron distintas proporciones de etilenglicol/ácido cítrico y de ácido cítrico /precursor de titanio en las preparaciones del ortofosfato no dopado. Una distribución más estrecha de tamaños se obtiene en la muestra preparada utilizando proporciones de EG/AC = 4 y de AC/precursor de titanio = 2. Estas condiciones fueron las utilizadas para realizar la síntesis de una muestra de ortofosfato dopado con un 2.5 % en cromo. El ortofosfato preparado de composición $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$ muestra una microestructura similar a la de las muestras sin dopar; sin embargo, el tamaño de partícula resulta ser ligeramente superior. Se encuentra asimismo, que la introducción de cromo intensifica el grado de densificación en este tipo de materiales y es evidente que este hecho va a ejercer un efecto importante sobre las propiedades conductoras de estos compuestos.

BIBLIOGRAFÍA

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.

Catti, M. y Stramare, S. 2000. Lithium location in NASICON-type Li^+ conductors by neutron diffraction: II. Rhomboherdral $\alpha\text{-LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ at $T = 423\text{K}$. *Solid State Ionics*, 136-137: 489-494.

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.

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

Barré, M.; Crosnier-López, M.P.; Le Berre, F.; Suard, E. y Fourquet, J.L. 2007. Synthesis and structural study of a new NASICON-type solid solution: $\text{Li}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. *J. Solid State Chem.*, 180: 1011-1019.

Boilot, J.P.; Colombari, PH. y Blanchard, N. 1983. Formation of superionic gels and glasses by low temperature chemical polymerization. *Solid State Ionics*, 9 y 10: 639-644.

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 $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ 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.

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.

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.

Kang, Y. J; Park, H. J. y Choi, G. M. 2008. The effect of grain size on the low-temperature electrical conductivity of doped CeO_2 . *Solid State Ionics*, 179: 1602-1605.

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

Paris, M. A.; Martínez –Juarez, A.; Rojo, J. M. y Sanz, J. 1996. Lithium mobility in the NASICON-type compound $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ by nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopies. *J. Phys. Condens. Matter*, 8: 5355-5366.

París Torres; M.A. 1997. *Movilidad del litio en conductores iónicos con estructura perovskita ($\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$, $x=0.5$) y NASICON ($\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$, $M^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}$)* Tesis doctoral, Madrid.

Pérez-Estébanez, M. y Isasi-Marín, J. 2008. Relationship between the microstructure, structure and magnetic properties in $\text{Ni}_3(\text{XO}_4)_2$ orthophosphate and orthovanadate obtained by two different preparation methods. *J. Sol-gel Science and Tech.* 47: 326-334.

Xu, X.; Wen, Z.; Yan, X. y Chen, L. 2008. Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique. *Mat. Res Bull*, 43: 2334-2341.

RECURSOS ELECTRÓNICOS

Roisnel, T. Rodriguez-Carbajal, J. WinPLOTTR
<http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr.htm>

Recibido: 6 julio 2009.

Aceptado: 12 julio 2009.