

Guillermo Lorenzo Larraz Nogués

Estudio de electrolitos sólidos para
baterías de litio basados en
 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$

Departamento
Física de la Materia Condensada

Director/es
Sanjuán Álvarez, María Luisa
Orera Utrilla, Alodia

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Universidad
Zaragoza

1542

Tesis Doctoral

**ESTUDIO DE ELECTROLITOS
SÓLIDOS PARA BATERÍAS DE LITIO
BASADOS EN $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Y LiZr_2
(PO_4) $_3$**

Autor

Guillermo Lorenzo Larraz Nogués

Director/es

Sanjuán Álvarez, María Luisa
Orera Utrilla, Alodia

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Física de la Materia Condensada

2016



Universidad
Zaragoza



Estudio de electrolitos sólidos para
baterías de litio basados en
 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$

Memoria presentada por

Guillermo Larraz Nogués

Para optar al grado de

DOCTOR

Directores:

Dra. María Luisa Sanjuán Álvarez

Dra. Alodia Orera Utrilla

Zaragoza, 2015

Guillermo Larraz Nogués agradece la financiación otorgada por el Gobierno de Aragón mediante la concesión de una beca pre-doctoral de Formación de Personal Investigador.

A mis padres y hermana

A Carlota

*Lejos, muy lejos del mundanal ruido, erigiéndose en las alturas sabedora
de que sólo unos privilegiados serán dignos de contemplar su esplendor...*

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis directoras de tesis, Marisa Sanjuán y Alodia Orera, la oportunidad que me han dado de continuar mi formación junto a ellas y el tiempo que me han dedicado. A pesar de haber tenido momentos difíciles agradezco enormemente la paciencia que ha tenido Marisa conmigo y el apoyo constante de Alodia, no solo en el trabajo. El esfuerzo de los tres ha merecido la pena, gracias.

Quiero destacar también a Vanesa Gil por descubirme el mundo de la investigación y enseñarme a dar mis primeros pasos en un laboratorio.

A todos los componentes del grupo “Procesado y Caracterización de Cerámicas Estructurales y Funcionales”. A Víctor Orera por la cercanía y las palabras de apoyo que ha tenido siempre con los más jóvenes. A Rosabel Merino por su disposición para ayudarme, especialmente en mis comienzos durante la beca de iniciación. A Patricia Oliete por su ayuda con el procesado láser de las muestras. A Ángel Larrea por su ayuda en la realización de las medidas de FESEM. A Rubén por estar siempre dispuesto a solucionar los problemas que surgían en el laboratorio. A Miguel, José Ignacio, Hernán, Manolo, Mariafer... Me siento un privilegiado por haber pertenecido a este grupo de investigación y haber sido partícipe del buen ambiente que tenemos.

A Jorge, que es mucho más que un compañero. Hemos compartido multitud de alegrías y penas en el laboratorio, con un café, ante la inmensidad de las montañas... Gracias por escucharme y hacerme desconectar siempre que lo he necesitado.

A Maud Barré por haberme dado la oportunidad de trabajar junto a ella en la *Université du Maine* y hacer que me sintiese como en casa. Quiero agradecer también a Alla Abramova, Thibod Ingar y Francoise Le Berre que no dudaron en ayudarme en el *Laboratoire*.

A Jesús Sanz, Isabel Sobrados, Virginia Diez, Ricardo Jiménez y Wilmer por el tiempo que me han dedicado y las facilidades que me han dado durante mis estancias en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

Mis palabras de agradecimiento a Concha por su empatía y amabilidad. Si el resto del Departamento se enterase de las muestras que me has “colado” en DRX...

A todo el personal del Departamento de Física de la Materia Condensada: Rafa Cases, Carlos Sánchez, Javier Blasco, Rafael Alcalá, Justiniano Casas, Luis Miguel García, Jesús Martínez, Pablo Alonso, David Zueco, Jesús Chaboy, Belén Villacampa, Antonio Badía, Rafael Piñol, Javier Campo, Aurora Espinosa, Germán Romeo, David Velázquez, Laura Badía, Pablo Pons, José Luis Murillo... y a los compañeros que terminaron su trabajo aquí y ya no podemos disfrutar de ellos: Adriana Figueroa, Roberto Campana, Jonas Garauskis...

A los que han compartido conmigo los momentos tan necesarios y personales del *coffee*: Sara Lafuerza, Cristina Berges, Carlos Pobes, Raquel Alicante...

A Alba Aller, Carlos Antón y Elisa Montes, ya que sin aquellos buenos momentos la Licenciatura hubiese sido muy diferente y yo no estaría aquí.

A mis amigos del ciclismo, junto a los que aprendí a llevar al cuerpo al límite por un objetivo, a levantarse al segundo tras una caída, y a disfrutar del día bueno que siempre llega aunque antes tengas 100 días de penurias.

A mis amigos de Jesuitas, por tantas horas juntos que han moldeado las personas que somos hoy en día.

A mis abuelos, a los que me encantaría devolver todo el amor que me dieron.

A Carlota: *Tu es celui qui rythme mes bonheurs* 00

A mi *hermanica* Marta, que sabe en todo momento lo que necesito.

A mis padres, porque me lo han dado todo. Gracias por desviviros por vuestros hijos cada segundo, y por dejarme leer día a día una página donde me explicáis cómo afrontar la vida. Os quiero.

Resumen

En este trabajo se han estudiado dos familias de conductores iónicos de litio que presentan estructuras diferentes: de tipo granate y NASICON. Ambos materiales son candidatos para ser utilizados como electrolitos en baterías recargables de estado sólido debido a sus propiedades conductoras y de estabilidad con los electrodos.

La mayor parte de la tesis está dedicada al estudio de los materiales con estructura granate, en concreto el de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, el cual posee dos polimorfos: una fase cúbica (grupo espacial $Ia\bar{3}d$) y una fase tetragonal ($I4_1/acd$), cuyas conductividades iónicas son muy diferentes. Tras optimizar el proceso de síntesis mediante reacción de estado sólido, se ha realizado una caracterización estructural de los diversos compuestos basados en el granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, utilizando técnicas como difracción de rayos X, espectroscopia Raman, resonancia magnética nuclear (RMN) y difracción de neutrones (DN).

Para analizar la viabilidad que presenta este material para su uso como electrolito en baterías de litio se ha estudiado su estabilidad frente a agentes externos: humedad, temperatura, sinterización, etc. En este último caso se ha estudiado la influencia que tiene en la conductividad la morfología de las muestras de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ procesadas mediante tecnología láser, en concreto la técnica de *Laser Floating Zone*. Además, el descubrimiento de la sensibilidad que presenta el granate de Zr a la humedad nos ha permitido variar de forma controlada el contenido de litio mediante intercambio H^+/Li^+ y posteriormente caracterizar las distintas fases cúbicas que es posible estabilizar en los granates $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Respecto a los materiales con estructura NASICON se han estudiado el mapa de fases en función de las condiciones de síntesis y las propiedades conductoras de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Partiendo de la hipótesis de que usar polvo

nanométrico puede facilitar el sinterizado y por tanto mejorar la conductividad, se han sintetizado muestras de diferentes composiciones mediante el método de complejos polimerizables. Además se ha estudiado el efecto del Na en la estabilización a temperatura ambiente de la fase más conductora ($R\bar{3}c$), así como la influencia de las temperaturas de sintetizado y sinterizado en la morfología, estructura y conductividad de los NASICON.

Lista de abreviaturas

- LLZO: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.
- T-LLZO: Granate de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ en fase tetragonal (grupo espacial: $I4_1/acd$).
- C-LLZO(Al): Granate de composición $\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ en fase cúbica (grupo espacial: $Ia\bar{3}d$).
- C150-LLZO: Granate protonado y defectivo en litio ($\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), en fase cúbica (grupo espacial: $I\bar{4}3d$) obtenido mediante intercambio H^+/Li^+ a baja temperatura (≤ 150 °C).
- C350-LLZO: Granate protonado y defectivo en litio ($\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) en fase cúbica (grupo espacial: $Ia\bar{3}d$) obtenido mediante intercambio H^+/Li^+ a temperaturas entre 300 y 350 °C.
- DRX: Difracción de rayos X.
- DN: Difracción de neutrones.
- IR: Espectroscopia de infrarrojo.
- RMN: Resonancia magnética nuclear.
- MAS: Técnica de rotación del ángulo mágico.
- CP: Polarización cruzada.
- FESEM: Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
- TGA: Análisis de termogravimetría.
- TGA-MS: Análisis de termogravimetría con un espectrómetro de masas acoplado.
- DSC: Análisis de calorimetría diferencial de barrido.
- DTA: Análisis térmico diferencial.

- LFZ: Fusión por zona flotante asistida por láser.
- ICP-OES: Espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo
- SSR: síntesis por reacción de estado sólido
- AC: Ácido cítrico.
- EG: Etilenglicol.
- RT: Temperatura ambiente.
- AG: muestra recién sintetizada (*As grown*)

Índice

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Baterías.....	2
1.2 Baterías de ion litio	4
1.2.1 Materiales empleados en las baterías de ion litio	7
1.2.1.1 Electroodos	7
1.2.1.2 Electrolito	9
1.2.1.2.1 Materiales con estructura NASICON	14
1.2.1.2.2 Materiales con estructura de tipo granate	16
1.3 Sistemas de almacenamiento de energía alternativos	24
1.3.1 Baterías de litio-aire.....	24
1.3.2 Baterías de sodio.....	26
1.4 Objetivos	27
1.5 Referencias.....	30
Capítulo 2: Técnicas Experimentales	37
2.1 Métodos de síntesis	37
2.1.1 Reacción de estado sólido.....	37
2.1.2 Complejos polimerizables	38
2.2 Métodos de procesamiento por láser	41
2.2.1 Procesado en plano	41
2.2.2 Fusión por zona flotante asistida por láser (LFZ)	41
2.3 Tratamientos de intercambio H ⁺ /Li ⁺	43

2.4	Lavados en H ₂ O	44
2.5	Técnicas de caracterización.....	44
2.5.1	Análisis químico (ICP)	44
2.5.2	Difracción de rayos X (DRX).....	45
2.5.3	Difracción de neutrones (DN)	47
2.5.4	Espectroscopia Raman.....	48
2.5.5	Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	49
2.5.6	Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	50
2.5.7	Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo.....	53
2.5.8	Espectroscopia de Impedancia Compleja	54
2.5.9	Análisis térmico.....	55
2.6	Referencias.....	56

Capítulo 3: Estudio del granate Li₇La₃Zr₂O₁₂.....57

3.1	Síntesis	57
3.1.1	Efecto de los tiempos y temperaturas de síntesis.....	58
3.1.2	Efecto de la estequiometría.....	59
3.1.3	Efecto de la velocidad de enfriamiento	60
3.1.4	Efecto del dopado	61
3.2	Estudio estructural: Difracción de rayos X	64
3.3	Caracterización espectroscópica: Espectro Raman de granates LLZO.....	70
3.4	Caracterización espectroscópica: Medidas Raman de polarización.....	85
3.4.1	Crecimiento de monocristales mediante procesado láser	85
3.4.2	Asignación de modos de vibración a bandas del espectro Raman de T-LLZO procesado por LFZ.....	89
3.5	Caracterización espectroscópica mediante RMN de granates LLZO	102
3.5.1	Caracterización mediante RMN de T-LLZO.....	103
3.5.2	Caracterización mediante RMN de C-LLZO(Al).....	107
3.6	Conductividad iónica de T-LLZO densificado por procesado laser	109
3.7	Transición de fase en T-LLZO.....	122
3.7.1	Evolución térmica del espectro Raman de T-LLZO.....	127
3.8	Inestabilidad de los granates frente a la humedad.....	131

3.8.1	Evolución térmica de la fase tetragonal del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ dependiendo de la atmósfera del experimento.....	131
3.8.2	Evolución térmica de la fase tetragonal del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ dependiendo del estado inicial de la muestra.....	133
3.8.3	Modificación estructural de T-LLZO debido a la humedad	144
3.9	Referencias.....	147

Capítulo 4: Intercambio controlado H^+/Li^+ en los granates $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$...153

4.1	Granate $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ obtenido con tratamientos a baja T (≤ 150 °C) .155	
4.1.1	Grado de intercambio de las muestras tratadas a baja temperatura	158
4.1.2	Estudio estructural del granate de Zr obtenido con el intercambio H^+/Li^+ a baja temperatura	160
4.1.3	Estudio del granate de Zr obtenido con el intercambio H^+/Li^+ a baja temperatura (≤ 150 °C) mediante espectroscopia Raman	169
4.1.4	Evolución térmica de las muestras tratadas a baja temperatura.....	176
4.1.5	Estudio mediante ^6Li -MAS-RMN del granate obtenido por intercambio H^+/Li^+ a baja T: $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	178
4.1.5.1	Dependencia de δ con los entornos de Li	186
4.1.6	Estudio de la señal de ^6Li -MAS-RMN a diferentes temperaturas en $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	190
4.2	Granate $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ obtenido con tratamientos en aire a temperatura intermedia (300-350 °C).....	194
4.2.1	Grado de intercambio de las muestras tratadas a 300-350 °C.....	200
4.2.2	Estudio estructural del granate de Zr obtenido con el intercambio H^+/Li^+ a temperaturas entre 300 y 350 °C.....	201
4.2.3	Estudio de la señal ^6Li -MAS-RMN del granate obtenido por intercambio H^+/Li^+ a 300-350 °C.....	209
4.2.4	Evolución térmica de las muestras tratadas a 300-350 °C en aire	210
4.3	Referencias.....	219

Capítulo 5: Discusión general sobre los granates de Zr223

5.1	Referencias.....	232
-----	------------------	-----

Capítulo 6: Síntesis y caracterización de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ con estructura de tipo NASICON	235
6.1 Síntesis	240
6.2 Influencia del contenido de Na en la estructura de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).....	247
6.3 Influencia de la temperatura de síntesis en la estructura y morfología de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).....	254
6.4 Conductividad iónica de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)	260
6.4.1 Sinterizado de las muestras.....	260
6.4.2 Espectroscopia de impedancias	263
6.5 Resumen y discusión.....	268
6.6 Referencias.....	271
Capítulo 7: Conclusiones.....	273
7.1 Materiales con estructura de tipo granate derivados de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	273
7.2 Materiales con estructura de tipo NASICON.....	275
Anexos.....	277

Capítulo 1

Introducción

La población mundial, estimada en más de 7300 millones de personas,¹ no para de crecer y sus necesidades energéticas son cada vez mayores.

La energía utilizada actualmente procede en su mayoría de combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural, el carbón, etc. Sin embargo estos recursos están muy localizados geográficamente, tienen una disponibilidad limitada y su consumo produce la liberación de enormes cantidades de gases contaminantes (CO_2 , CO , CH_4 , SO_2 , NO_x , etc.). Estos hechos implican graves consecuencias que la sociedad moderna está viviendo: por un lado los conflictos geopolíticos por la explotación de los recursos de cada país, que son cada vez más escasos, y por otro los problemas medioambientales generados que están dando lugar, entre otros efectos nocivos, a un calentamiento global de la Tierra.

Esta situación exige la búsqueda de alternativas energéticas que cubran la demanda en el futuro y sean menos contaminantes. En esta línea la solución parece estar en las energías renovables, pero estas tienen el inconveniente de no tener una producción continua, por lo que precisan de un sistema de almacenamiento que permita disponer eficazmente de la energía generada amortiguando las fluctuaciones entre la producción y el consumo.

Entre las opciones más prometedoras para ello destacan la obtención de hidrógeno para su almacenamiento y las baterías. El hidrógeno es muy abundante en la naturaleza aunque está en forma de agua, de manera que mediante la electrolisis de la misma, se puede convertir la electricidad procedente de las energías renovables en H_2 , que es almacenado para emplearlo posteriormente como combustible en las pilas de combustible y generar electricidad mediante el proceso inverso cuando sea necesario.

Sin embargo el diseño de dispositivos electrónicos cada vez más sofisticados requeridos por una sociedad inmersa en la era de la tecnología y la información, como los teléfonos móviles y los ordenadores portátiles, así como la comercialización de vehículos híbridos hacen patente la necesidad de desarrollar sistemas de almacenamiento de energía más eficaces, de menor tamaño y mayor capacidad, y en este sentido las baterías de ion litio se presentan como la mejor opción.

En la actualidad se está trabajando intensamente en la optimización de dichos dispositivos electroquímicos con el objetivo de garantizar un futuro sostenible. En nuestro caso, se han estudiado en este trabajo dos familias de conductores iónicos de litio, con estructura de tipo NASICON y granate, que son candidatos para ser utilizados como electrolitos en baterías de ion litio.

1.1 Baterías

Las baterías son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química contenida en sus materiales en energía eléctrica.² Una batería consiste en una o varias celdas electroquímicas conectadas entre sí para obtener el voltaje requerido. Cada celda consta de dos electrodos, ánodo (negativo) y cátodo (positivo), separados por un medio aislante electrónico pero conductor iónico (electrolito). Durante el proceso de descarga los electrones se trasladan de un electrodo a otro a través del circuito externo, de manera que el cátodo sufre una reducción (gana electrones) y el ánodo una oxidación (pierde electrones), mientras que a través del electrolito se produce una transferencia de iones para mantener la electroneutralidad. Si los reactivos se agotan el flujo electrónico se detiene, aunque este puede invertirse al aplicar una corriente externa. Estas baterías que tienen la capacidad de recargarse se denominan secundarias.

Los parámetros de interés principales de una batería son los valores máximos de la densidad de energía (ϵ) que es capaz de generar y de la capacidad de carga que puede almacenar (C).

La capacidad de una batería que se descarga proporcionando una intensidad de corriente I es la cantidad total de carga eléctrica (Q) transportada entre los electrodos en un tiempo Δt en el que se descarga completamente la energía química disponible.³ En la ecuación [1.1] se define el valor instantáneo de C , aunque habitualmente se especifica el valor máximo de este parámetro y se tiene en cuenta el peso de la batería (m), en cuyo caso las unidades son [Ah/kg].

$$C = \int_0^{\Delta t} I dt = \int_0^Q dq \quad [Ah] \quad [1.1]$$

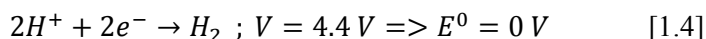
Por su parte, la densidad de energía viene determinada teóricamente por el potencial *redox* de la celda (V), la capacidad del dispositivo (C), y el peso (m) o volumen (*vol*) de los materiales empleados.³ En la ecuación [1.2] se define el valor instantáneo de la densidad de energía gravimétrica (ε_g) y volumétrica (ε_v).

$$\varepsilon_g = \frac{\int_0^Q V dq}{m} \left[\frac{Wh}{kg} \right]; \quad \varepsilon_v = \frac{\int_0^Q V dq}{vol} \left[\frac{Wh}{l} \right] \quad [1.2]$$

Donde V es el potencial *redox* de la celda [1.3], que viene dado por la suma de los potenciales de oxidación del ánodo y de reducción del cátodo (tendencia a ceder y a adquirir e^- respectivamente de las especies involucradas en la reacción química).²

$$V = \text{potencial oxidación} + \text{potencial reducción} [V] \quad [1.3]$$

Dichos potenciales característicos de los electrodos empleados están tabulados bajo condiciones estándar y se especifican tomando como referencia el potencial del electrodo estándar de hidrógeno (E^0), fijado a 0 V para facilitar la comparación con cualquier reacción electroquímica [1.4].²



El litio metálico posee un peso equivalente bajo (6.94 g/mol), un potencial de reducción alto (-3.04 V) y una capacidad muy alta (3860 Ah/kg),² lo que hace que sea un buen candidato para utilizar como electrodo negativo en las baterías.⁴ Los

dispositivos electroquímicos que combinan dicho electrodo negativo con uno positivo que sea capaz de insertar Li son las denominadas baterías de litio. Los valores de densidad de energía varían en función de los materiales empleados como cátodo (MnO_2 , SO_2 , SOCl_2 , etc.), pero por lo general las baterías de litio primarias presentan valores de densidad de energía elevados (230-590 Wh/kg) en comparación con otros sistemas basados en ánodos de Zn, Cd o Mg y cátodos de MnO_2 , HgO, etc. (55-145 Wh/kg),² por lo que las baterías de litio tomaron ventaja respecto a estas.

Las baterías de litio primarias (no recargables) empezaron a comercializarse en la década de 1970, con el denominador común de emplear Li metálico en el ánodo y tener un electrolito líquido.⁴ Sin embargo la aparición de nuevas aplicaciones portátiles demandaba la producción de baterías recargables, las cuales no podían estar basadas en dichos ánodos por dos motivos: Por un lado el Li metálico tiene tendencia a formar dendritas, de manera que estas crecen durante los ciclos de operación por el electrolito líquido y si alcanzan el cátodo se cortocircuita la celda,⁵ lo que provoca un aumento de la temperatura y de la presión interna de la celda con riesgo de ignición del disolvente orgánico empleado en los electrolitos líquidos. Por otra parte, el Li metálico reacciona con dichos disolventes orgánicos, lo que da lugar a la pérdida de la capacidad de la batería.⁶ Ante esta situación se comenzó a estudiar la posibilidad de sustituir el litio metálico del ánodo por otro material que permitiese insertar y extraer los iones litio de su estructura. Los dispositivos electroquímicos que permiten dichos procesos se denominan baterías de ion litio.

1.2 Baterías de ion litio

La primera batería de litio secundaria comercializada fue diseñada por Sony en 1990, y estaba formada por un ánodo de grafito, un cátodo de LiCoO_2 y un electrolito líquido de LiPF_6 disuelto en una mezcla de disolventes orgánicos.⁷ Los procesos de reducción-oxidación (*redox*) de esta batería se pueden observar en la Figura 1.1.

Puesto que el ánodo empleado (grafito) carece de litio, la celda se encuentra originalmente descargada y antes de poder suministrar energía debe ser cargada. Durante el proceso de carga (al conectar una fuente de alimentación al circuito), tanto los electrones como los iones Li abandonan el cátodo de manera que en este se produce la oxidación del Co^{3+} al Co^{4+} para mantener la neutralidad de carga (ecuación [1.5]). Al mismo tiempo los electrones y los iones Li se transportan a través del circuito externo y del electrolito respectivamente hasta llegar al ánodo, donde estos últimos se insertan en la estructura del grafito para formar Li_xC_6 (ecuación [1.6]).

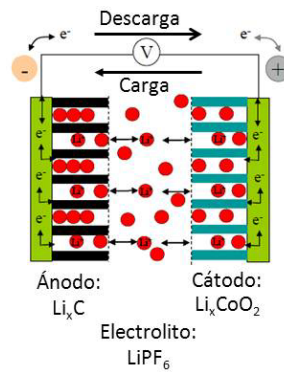
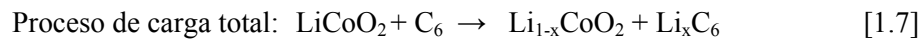
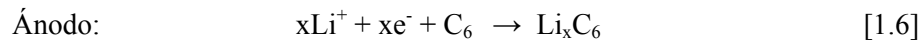
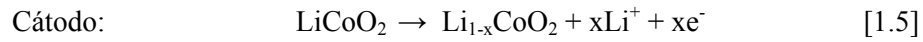
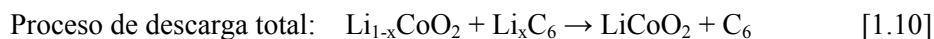


Figura 1.1 Esquema de la celda de litio comercializada por Sony.⁸

Cuando la batería está en uso se produce el proceso de descarga, en el que los iones Li salen del ánodo de grafito (oxidación) [1.8] y se desplazan por el electrolito hasta combinarse en el cátodo con el $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (reducción) [1.9], mientras que los electrones se mueven también del ánodo al cátodo pero a través del circuito externo.





El voltaje de operación de la celda Sony era de 3.6 V, muy superior al de otras celdas del momento, y en consecuencia reducía el número de celdas necesarias en la batería para conseguir un determinado voltaje. Además, su densidad de energía (150 Wh/kg) también era muy superior a las de otras baterías secundarias (plomo-ácido, Ni-Cd, Ni-Zn, etc.)², lo que se puede apreciar en la Figura 1.2. Estos hechos, unidos a otras características como la ligereza, el pequeño tamaño, la vida útil y la ciclabilidad, hicieron que las baterías de ion litio comenzaran a utilizarse en aparatos electrónicos portátiles: teléfonos móviles, ordenadores portátiles, etc.⁹

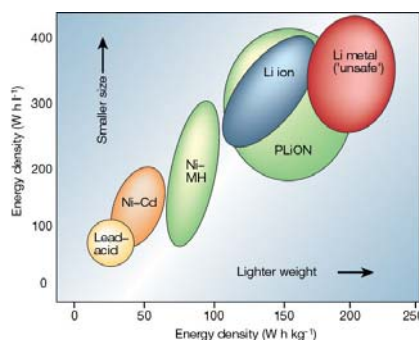


Figura 1.2 Comparación de las densidades de energía gravimétrica y volumétrica de diferentes tipos de baterías.⁴

No obstante la batería diseñada por Sony presentaba problemas como la descomposición del electrolito líquido al estar en contacto con el CoO_2 resultante de la extracción de Li en el proceso de oxidación del cátodo (LiCoO_2),¹⁰ que podía llevar incluso a la explosión de la batería.¹¹ Además, otros factores limitantes como el alto precio del Co y su toxicidad, hicieron que se desarrollasen nuevos materiales para ser utilizados en los diferentes componentes de las baterías de Li, que veremos a continuación. Asimismo la investigación en dichos materiales se ha incentivado si cabe todavía más en los últimos años debido a la apuesta de la industria del automóvil por la sustitución progresiva de la flota de vehículos actual por vehículos híbridos, en los que se combina un motor de combustión interna con uno o varios motores eléctricos, que de hecho ya se comercializan. Los valores de densidad de energía de

las baterías de ion litio actuales distan mucho del correspondiente a la gasolina (1700 Wh/kg),¹² y además presentan otros inconvenientes como su precio elevado, la autonomía y aspectos relativos a la seguridad de dichos dispositivos.⁹ No obstante la tecnología de las baterías de ion litio es relativamente nueva, y la gran investigación que se está llevando a cabo en los últimos años en su diseño, especialmente en los materiales empleados en ellas, nos hace ser optimistas respecto a la optimización de su rendimiento y la reducción de los costes de producción.

1.2.1 Materiales empleados en las baterías de ion litio

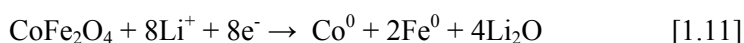
1.2.1.1 Electroodos

Los materiales empleados como electrodos determinan el potencial teórico de la batería, por lo que es deseable que la diferencia entre el potencial de reducción del cátodo y el de oxidación del ánodo sea la máxima posible.² Además deben ser conductores iónicos y electrónicos para facilitar la transferencia de Li^+ y e^- respectivamente y que se produzcan las reacciones *redox*, y tienen que ser capaces de dar cabida a una gran cantidad de iones Li, manteniendo su estructura estable durante los procesos de inserción y extracción de estos.⁵ Por otra parte deben ser químicamente estables con el electrolito empleado.

Ánodo:

En la actualidad la mayor parte de los electrolitos comercializados son líquidos, por lo que debido a la incompatibilidad que presentan estos con el Li metálico comentada anteriormente, se emplean otros materiales para utilizar como ánodos a pesar de la alta capacidad teórica que posee el litio metálico (3860 Ah/kg). El material anódico más utilizado es el grafito, que es capaz de intercalar un átomo de Li en su estructura por cada seis de C (LiC_6). El grafito presenta una serie de ventajas: un coste relativamente bajo, una buena reversibilidad para la inserción y extracción de los iones Li, una vida útil larga, y se trata de un material con un pequeño impacto medioambiental.^{13,14} Sin embargo su capacidad teórica es muy baja, de tan solo 370 Ah/kg,² por lo que se están buscando alternativas.

Una de ellas es la utilización en el ánodo de óxidos como CoO, FeO, MnCO₃, FeC₂O₄, CoC₂O₄, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, etc.¹⁵ que reaccionan con el litio mediante un proceso de conversión,¹⁶ el cual permite reducir completamente el metal de transición desde el estado iónico inicial hasta su estado metálico, por lo que proporcionan una alta transferencia de carga (ver ejemplo ecuación [1.11]).¹⁷ Tras dicha reacción la estructura del óxido de partida se degrada totalmente en forma de nanopartículas metálicas embebidas en una matriz de Li₂O, que permite la reversibilidad del proceso. No obstante dichas reacciones tienen una gran histéresis en los ciclos de carga-descarga que da lugar a una reducción de la capacidad de la celda.¹⁵



Otra línea de investigación de los posibles materiales anódicos que puedan proporcionar mayores densidades de energía es la que estudia las aleaciones de elementos como Si, Al, Sn, Zn, Sb, etc. con Li.¹⁵ La aleación de Al-Li es una buena alternativa a los ánodos de grafito, ya que el Al posee una capacidad teórica muy superior a la del grafito, en concreto 2980 Ah/kg.² Sin embargo se ha demostrado que su rendimiento no es bueno debido a la mala difusión de los iones Li en el Al.¹⁸ Pero si nos fijamos en la capacidad teórica, la aleación que destaca es la basada en Si (Li_{4.4}Si), pues la capacidad teórica es de 4200 Ah/kg, superior incluso a la del litio metálico.¹⁹ Sin embargo dicha aleación sufre una variación de volumen muy grande (de hasta 400%) durante los procesos de carga y descarga,²⁰ lo que genera tensiones en el ánodo que a la larga pueden dar lugar a fracturas. Para mejorar la ciclabilidad de los ánodos, así como la difusión de los iones Li, se ha propuesto la utilización de nanopartículas,²¹ por lo que actualmente se está llevando a cabo una profunda investigación en dicho campo. No obstante el avance más prometedor en cuanto a los materiales anódicos se refiere ha sido publicado recientemente y consiste en la posibilidad de combinar el silicio con láminas de grafeno, de manera que se consiguen altas densidades energéticas sin los problemas asociados a la expansión que sufre el Si, pues el grafeno es capaz de absorber dichas dilataciones.²²

Cátodo:

Uno de los materiales más usado como electrodo positivo en las baterías de ion Li ha sido y sigue siendo el LiCoO_2 , cuya capacidad teórica es de ~ 160 Ah/kg. Su estructura laminar facilita una buena conducción de los iones Li ,²³ sin embargo debido al peligro de explosión del electrolito líquido cuando se extrae todo el Li de dicho compuesto, se ha restringido la deslitiación para aplicaciones comerciales a 0.5 Li^+ por fórmula, lo que limita su capacidad.¹⁵ Además el Co es un elemento costoso y tóxico.⁵ La limitación en la capacidad ocurre también en otros óxidos metálicos de estructura laminar similar, como LiMnO_2 , por lo que se han buscado otras alternativas.

Entre ellas destaca LiMn_2O_4 , con estructura espinela. Dicho compuesto presenta varias ventajas: una buena conductividad iónica que facilita los procesos de inserción y extracción de litio, un precio mucho más barato que el Co y la no toxicidad del Mn.^{16,24} Sin embargo LiMn_2O_4 también tiene inconvenientes como una capacidad (130 Ah/kg) ligeramente inferior a LiCoO_2 , y una mala estabilidad estructural.⁵

Otra opción prometedora para utilizar en el cátodo es LiFePO_4 .²⁵ Dicho compuesto, de estructura olivino, tiene una alta capacidad teórica (170 Ah/kg), es un conductor iónico aceptable y es relativamente barato en comparación con LiCoO_2 . No obstante no tiene una vida muy larga,⁵ y presenta una baja conductividad electrónica,¹³ por lo que se están desarrollando estudios para tratar de optimizar las propiedades de dicho material, por ejemplo mediante la inserción de grafito en su estructura.¹⁵

1.2.1.2 Electrolito

El cometido del electrolito en una batería es separar el ánodo y el cátodo, facilitando el movimiento de los iones Li entre ambos electrodos, pero impidiendo el paso de los electrones. Como ya se ha indicado anteriormente, la primera batería secundaria de litio, comercializada por Sony, tenía un electrolito líquido de LiPF_6 disuelto en una mezcla de carbonatos de dimetilo y etileno, que a su vez estaba contenida en un lámina de plástico que hacía de barrera entre los electrodos. Pese a

que dicho electrolito ha sido el más utilizado, también se han comercializado baterías cuyo electrolito líquido estaba compuesto por diversas sales de Li (LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiClO_4 , etc.) disueltas en disolventes orgánicos como carbonato de etileno o carbonato de propileno.²⁶ Los electrolitos líquidos presentan por lo general una conductividad iónica a temperatura ambiente muy alta ($\sim 10^{-2}$ S/cm) y además el hecho de ser líquidos permite una gran superficie de contacto entre el electrolito y los electrodos que facilita el intercambio de iones Li.²⁷

Sin embargo, los electrolitos líquidos presentan varios problemas de seguridad: a las consecuencias anteriormente mencionadas del crecimiento de dendritas a través del electrolito líquido hay que añadir que los disolventes orgánicos empleados son muy inflamables, por lo que tienen limitadas las temperaturas de operabilidad.²⁸ Por otra parte las sales de Li son altamente reactivas en contacto con el vapor de agua, de manera que si hubiese una fuga se produciría la descomposición del electrodo.⁵

Para tratar de evitar los problemas derivados de la utilización de disolventes orgánicos, se comenzaron a fabricar electrolitos en los que la sal de litio no estaba contenida en estos sino en un compuesto polimérico (por ejemplo óxido de polietileno).²⁹ Dichos electrolitos poliméricos, además de no ser inflamables, son más ligeros que los electrolitos líquidos. Asimismo los polímeros sólidos evitan tanto la propagación de las dendritas a lo largo del electrolito como el problema de fugas, lo que les hace ser unos materiales mucho más seguros para utilizar en las baterías de litio.²⁶ Sin embargo, la conductividad iónica que presentan a temperatura ambiente es baja, del orden de 10^{-5} S/cm, e incluso disminuye con la cristalización del polímero por debajo de 10^{-8} S/cm, lo cual se produce a temperaturas próximas a RT.²⁸

Dicha limitación en los valores de conductividad favoreció el desarrollo de los electrolitos poliméricos híbridos (o gel de polímeros), los cuales incorporan disolventes orgánicos a la matriz del polímero. Estos electrolitos son los más utilizados en las baterías de litio comercializadas, pero siguen teniendo problemas de seguridad importantes debido a su carácter semilíquido.³⁰

En la actualidad se están investigando materiales sólidos, ya que las baterías de ion litio con electrolito sólido son consideradas una opción prometedora, al no presentar las desventajas características de las baterías de electrolito líquido: riesgo de fugas, inflamabilidad, rango limitado de temperaturas de operación y formación de dendritas. Además, los electrolitos sólidos presentan otras ventajas: amplia ventana electroquímica que permite trabajar con diferencias de potencial de hasta 5.5 V entre los electrodos, disminución del peso y del volumen de la batería que permiten su miniaturización (especialmente con el procesamiento de capas delgadas), no muestran problemas de corrosión y tienen ciclos de vida superiores a los de las baterías de electrolito líquido.^{5,30,31}

No obstante los electrolitos sólidos también presentan una serie de inconvenientes: alta resistencia iónica a temperatura ambiente (tanto en el propio electrolito como en la interfaz electrodo-electrolito), baja densidad de potencia y elevados costes de manufacturación, aspectos que deben solventarse para que puedan ser comercializados.⁵

Los materiales que vayan a ser utilizado como electrolito sólido en una batería de ion litio deben cumplir una serie de requerimientos:^{5,28,30,31}

- Conductividad iónica $>10^{-4}$ S/cm a RT.
- Amplia ventana electroquímica.
- Estabilidad electroquímica.
- Interfaz estable químicamente con los electrodos.
- Ligereza y compactación.
- Aislantes electrónicos.
- Estabilidad térmica.
- Estabilidad mecánica (que prevenga el crecimiento de dendritas).
- Estabilidad frente a la humedad.
- Coste barato y baja toxicidad.

Para cumplir el requisito de alta conductividad iónica es importante que los materiales empleados tengan un número suficiente de iones Li así como una estructura que facilite la movilidad de los mismos.

Los electrolitos sólidos se pueden clasificar en dos tipos respecto al espesor de los mismos: *bulk* (~100 μm) y capa delgada (~100 nm).⁵ Los requerimientos mencionados son los mismos para ambos, aunque los de capa delgada (que suelen fabricarse mediante técnicas de deposición química en fase vapor) toleran unos valores de conductividad iónica menores ya que las pérdidas por resistencia óhmica serán inferiores debido a la disminución del espesor respecto de los electrolitos de *bulk*.

Además de los electrolitos poliméricos mencionados anteriormente, entre los materiales sólidos inorgánicos susceptibles de ser utilizados como electrolitos en las baterías de ion litio cabe diferenciar a los conductores amorfos-vítreos y a los sólidos cristalinos.

Dentro de los electrolitos vítreos los que presentan mejores propiedades conductoras son los sistemas de sulfuros de litio: $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-LiI}$, etc.,²⁷ cuyas conductividades son superiores a 10^{-4} S/cm a RT, pero que presentan el inconveniente de no ser estables con el Li metálico ni la humedad.

Otro material que también se puede presentar en estado vítreo es el LIPON, que se trata de un fosfato de litio (Li_3PO_4) preparado bajo un flujo de N_2 para formar una capa delgada. Dicho compuesto, cuya estequiometría puede variar en función de las condiciones de síntesis, tienen una amplia ventana electroquímica (de hasta 5.5 V), una gran ciclabilidad y es estable con el Li, pero su conductividad iónica ($\sim 3 \cdot 10^{-6}$ S/cm a RT) es 3 órdenes de magnitud inferior a la de los electrolitos líquidos comerciales.^{31,32}

Respecto a los sólidos cerámicos cristalinos por lo general muestran también el problema de la baja conductividad a temperatura ambiente,³¹ aunque en los últimos años se han desarrollado materiales con mejores propiedades conductoras como los de estructura de tipo LISICON, perovskita, NASICON y granate. Posteriormente veremos que los dos últimos son los que hemos estudiado en esta tesis doctoral,

aunque en primer lugar vamos a resumir brevemente las principales características de los materiales con estructura LISICON y perovskita.

Se denomina conductores superiónicos de litio (LISICON) a la familia de sólidos cristalinos de fórmula general $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$. Dichos compuestos presentan conductividades muy dependientes de la temperatura con valores muy elevados a 300 °C (0.125 S/cm en el caso de $\text{Li}_{1.4}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$), pero muy bajos a RT ($\sim 10^{-7}$ S/cm).³³ No obstante, la substitución de los átomos de oxígeno por átomos de azufre, de radio iónico mayor, favorece la movilidad de los iones Li en la estructura.³⁰ Son los denominados Thio-LISICON, por ejemplo $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Ga}_{0.2}\text{S}_4$, cuya conductividad iónica a temperatura ambiente es superior a 10^{-3} S/cm. Este material es compatible con cátodos de LiCoO_2 pero es muy reactivo con Li metálico y con el CO_2 . Además su conductividad decrece con el tiempo por lo que no son buenos candidatos para utilizar como electrolitos en baterías de ion litio.¹⁴

Otro conductor iónico de litio que presenta una alta conductividad (10^{-2} S/cm) es el $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, y aunque presenta ventajas como una fácil fabricación y unas excelentes propiedades electroquímicas,³⁴ tiene el problema de ser inestable en aire.²⁷

Los titanatos de litio y lantano ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, $0 < x < 0.16$) con estructura perovskita (ABO_3) tienen una conductividad iónica del *bulk* excelente a temperatura ambiente, de aproximadamente 10^{-3} S/cm para $x=0.11$, gracias al gran número de vacantes que dispone en su estructura.³⁵ Sin embargo, la aplicación de estos materiales se ha visto limitada por dos problemas fundamentalmente: Por un lado la alta resistencia en las fronteras de grano, que reduce notablemente la conductividad iónica total. Por otro, la reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} que se produce al estar en contacto la perovskita con Li metálico, y que da lugar al incremento de la conductividad electrónica.³⁰

1.2.1.2.1 Materiales con estructura NASICON

Los materiales denominados NASICON (conductores superiónicos de Na) tienen una fórmula general $A_xM_2(XO_4)_3$, donde las posiciones A, M y X pueden ser ocupadas por iones de diferente estado de oxidación: A (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Y^{3+} , Ln^{3+} , etc.), M (Mg^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Yb^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , etc.) y X (Si^{4+} , P^{5+} , As^{5+} , etc.). En función de la composición, la estructura cristalina puede adoptar simetrías romboédrica, monoclinica, triclínica u ortorrómbica.

Entre los conductores de litio de la familia NASICON destaca el interés por la familia de los fosfatos de litio que contienen Ti, debido a la alta conductividad ($\sim 10^{-5}$ S/cm a RT) que presenta el compuesto de fórmula $LiTi_2(PO_4)_3$.³⁶ La simetría de dicho material es romboédrica, de grupo espacial $R\bar{3}c$. Su estructura está formada por una red tridimensional de tetraedros PO_4 y octaedros TiO_6 unidos por sus vértices para formar unidades $[Ti_2(PO_4)_3]$. En la Figura 1.3 se ha representado mediante el programa VESTA³⁷ la estructura de dicho compuesto determinada por Aatiq *et al.* mediante experimentos de difracción de neutrones.³⁸

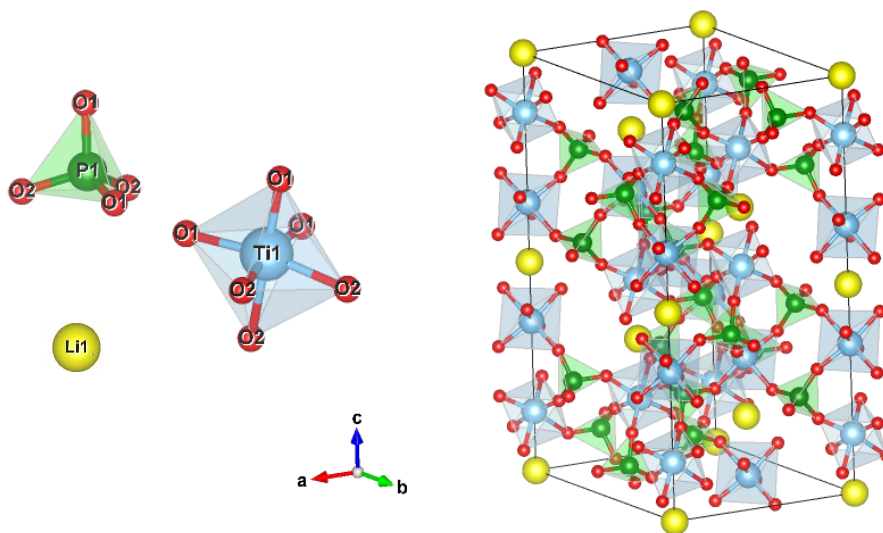


Figura 1.3 Estructura del compuesto $LiTi_2(PO_4)_3$ en fase romboédrica $R\bar{3}c$ determinada por Aatiq *et al.* mediante DN. La representación gráfica se ha realizado con el programa VESTA.³⁷

Entre las unidades $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ hay cavidades en las que pueden situarse los iones Li^+ , que para este caso particular son las denominadas M1 que se encuentran entre los octaedros TiO_6 a lo largo del eje c , en un sitio $6b$ (0,0,0). Dichos sitios están interconectados, por lo que los iones Li^+ se mueven de uno a otro.

No obstante, en la estructura NASICON existen otros dos sitios intersticiales que pueden ocupar los cationes A : Los de tipo M2, situados en un sitio $18e$ ($x,0,1/4$) del grupo espacial $R\bar{3}c$; y los denominados M3, en un sitio $36f$ (x,y,z) intermedio entre los M1 y M2. Por lo general el sitio de tipo M1 es el más estable y se encuentra preferentemente ocupado en los compuestos $A_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ en los que $x \leq 1$, mientras que cuando $x \geq 1$ se observa a menudo una ocupación parcial de los sitios de tipo M1 y M2, y en algún caso como $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ también se puede ocupar el de tipo M3 (ver Figura 1.4).^{39,40} Este compuesto en concreto presenta uno de los polimorfismos más complejos, ya que cristaliza en diferentes simetrías dependiendo del método, la temperatura de síntesis y las posibles sustituciones catiónicas. Esto le confiere un interés académico especial, por lo que ha sido tratado en detalle en esta tesis doctoral.

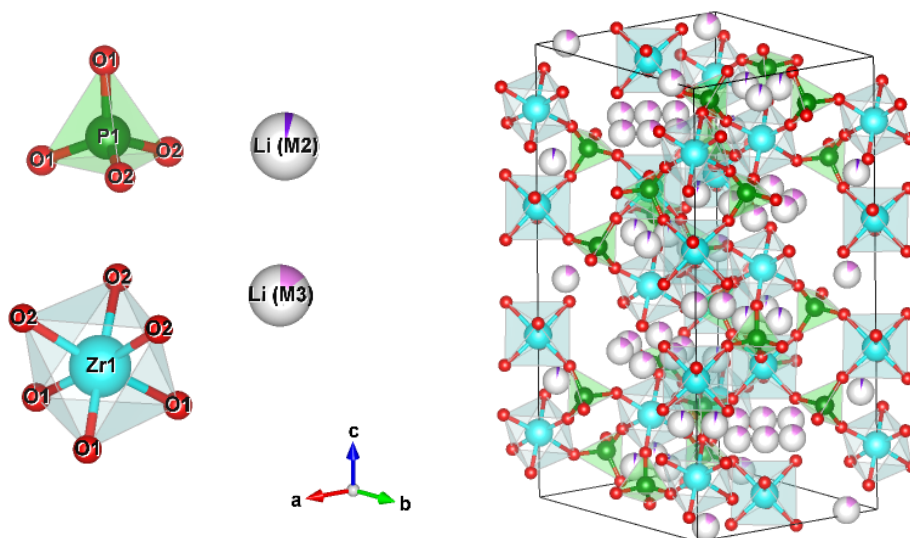


Figura 1.4 Estructura del compuesto $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ en fase romboédrica $R\bar{3}c$ determinada por Catti *et al.* mediante DN a 423 K.⁴⁰

En lo que respecta a la aplicabilidad como conductores iónicos de litio, varios autores 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,³¹ que alcanza valores tan altos a temperatura ambiente como 10^{-3} S/cm en el compuesto de fórmula $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$.⁴¹ La excelente conductividad que podían llegar a alcanzar los materiales con estructura NASICON, así como su estabilidad a la humedad los convertía en buenos candidatos para ser utilizados como electrolitos en baterías de litio de estado sólido.⁴² Sin embargo, al igual que ocurre en los titanatos de litio y lantano, estos compuestos presentan el inconveniente de que el Ti^{4+} se reduce a Ti^{3+} cuando está en contacto con Li metálico, lo que hace que aumente la conductividad electrónica y se produzca el cortocircuito de la batería. Hay otros materiales con estructura NASICON como $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ o $\text{LiTaAl}(\text{PO}_4)_3$ que son estables frente al Li metálico, por lo que la optimización de sus propiedades conductoras mediante la sustitución parcial de sus cationes es una de las vías de investigación en esta clase de materiales.^{43,44,45}

1.2.1.2.2 Materiales con estructura de tipo granate

Entre los candidatos para ser utilizados como electrolitos en las baterías de litio de estado sólido destacan los materiales con estructura de tipo granate, los cuales han sido foco de interés desde el descubrimiento de la apreciable conductividad iónica en $\text{Li}_5\text{La}_3(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_{12}$ (10^{-6} S·cm⁻¹ a temperatura ambiente), así como de su gran estabilidad electroquímica.^{46,47} En la Figura 1.5 se muestra la evolución del número de *papers* publicados sobre los conductores de Li de dicha estructura en los últimos años. Se puede observar que la investigación en los granates de Li está actualmente en pleno apogeo, el cual ha coincidido con el desarrollo de esta tesis doctoral. A continuación se presenta brevemente dicha estructura, así como las vías de investigación que se están desarrollando para sacar el máximo partido posible a esta prometedora familia de compuestos.

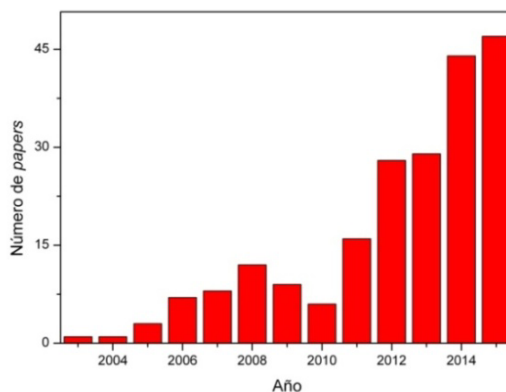


Figura 1.5 Número de *papers* publicados sobre granates de Li desde 2003. Datos obtenidos de la *Web of Science* el 14 de Octubre de 2015.⁴⁸

Los granates clásicos, de fórmula general $A_3B_3C_2O_{12}$, presentan una estructura cúbica con grupo espacial $Ia\bar{3}d$, en la que cada celda unidad contiene 8 fórmulas.⁴⁹ Los cationes *A* están en coordinación 8, los *B* en coordinación 4 y los *C* en coordinación 6. Los materiales con estructura granate tradicionalmente estudiados han sido ortosilicatos, con los sitios de coordinación tetraédrica ocupados por Si, aunque su estructura presenta una gran flexibilidad que permite una amplia sustitución catiónica, entre la que se encuentra el Si por el Li.⁵⁰ En la Figura 1.6 se muestra la estructura del granate de litio de estequiometría convencional, $Li_3Ln_3Te_2O_{12}$ ($Ln = Y^{+3}$, Pr^{+3} , Nd^{+3} , Sm^{+3} , Lu^{+3}). Dicho compuesto había sido descubierto ya en el año 1968,⁵¹ pero no fue hasta el 2006 cuando O'Callaghan *et al.* lo caracterizaron estructuralmente mediante experimentos de Difracción de Neutrones, observando que cada uno de los sitios cristalográficos está totalmente ocupado, con los átomos de litio situados exclusivamente en los sitios $24d$ de coordinación tetraédrica.⁵² Dichos tetraedros LiO_4 están unidos con los octaedros TeO_6 por los vértices, mientras que estos a su vez comparten aristas con los poliedros NdO_8 para formar la red tridimensional del granate. La conductividad iónica de dicho compuesto es de tan solo $\sim 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ a 400 °C, mientras que su energía de activación es muy alta (~ 1.2 eV), valores que quedaban muy lejos de los requeridos para su uso como electrolitos en baterías de litio.⁵²

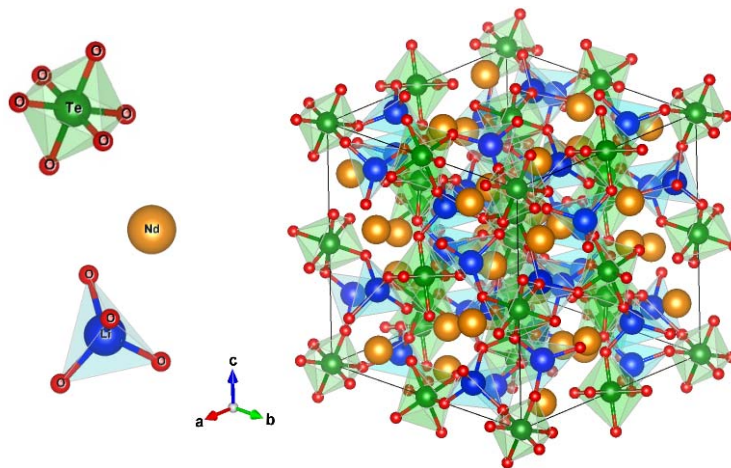


Figura 1.6 Estructura del granate $\text{Li}_3\text{Nd}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ en fase $Ia\bar{3}d$ determinada por O'Callaghan *et al.* mediante DN.⁵² Para tener mayor claridad han sido omitidos los poliedros de NdO_8 . La representación gráfica se ha realizado con el programa VESTA.³⁷

Sin embargo, los granates son capaces de acomodar un exceso de cationes de litio. Para ello es necesario reemplazar los cationes trivalentes (A^{3+}) y/o los hexavalentes (C^{6+}), de la fórmula convencional del granate de litio ($\text{Li}_3\text{A}_3\text{C}_2\text{O}_{12}$) por cationes de menor estado de oxidación, de manera que aumentará el contenido de litio para mantener la neutralidad de carga en el granate.⁵⁰ El propio O'Callaghan observó que al sustituir parcialmente los cationes de Te^{6+} en la estructura del granate por Sb^{5+} , era capaz de incrementar el contenido de litio ($\text{Li}_{3+x}\text{Nd}_3\text{Te}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{12}$), manteniendo la fase cúbica $Ia\bar{3}d$, pero reduciendo notablemente la energía de activación de los iones Li^+ en comparación con $\text{Li}_3\text{Nd}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$.⁵³

Pero la composición que hizo que los materiales con estructura de tipo granate fuesen considerados buenos conductores de litio fue $\text{Li}_5\text{La}_3(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_{12}$, ya que Thangadurai *et al.* midieron en dicho compuesto una conductividad iónica total de $\sim 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a RT y una energía de activación de tan solo 0.5 eV.⁴⁶ De esta manera se tenían valores similares a las observadas en otros materiales conductores de litio estudiados hasta el momento, pero tomaban ventaja los granates debido a su estabilidad electroquímica, especialmente el compuesto de Ta.⁴⁷

Es evidente que en los casos en que se tienen más de 3 Li por fórmula de granate no es posible dar cabida a todos los iones Li en los sitios tetraédricos ocupados en los granates convencionales, por lo que deberán ocupar otros sitios. Varios autores trataron de estudiar la distribución atómica de dichos compuestos, aunque la mala dispersión de los Rayos X en el Li hizo que hubiera discrepancias entre los primeros resultados.^{54,55,56} Finalmente fue Cussen quien consiguió localizar los átomos de Li en la estructura del granate mediante experimentos de DN. En concreto encontró tres sitios de Li parcialmente ocupados: un sitio $24d$ centrado en los tetraedros, un sitio $48g$ centrado en las cavidades octaédricas y un sitio $96h$ desplazado del centro de los octaedros, como se aprecia en la Figura 1.7, y sugirió que la movilidad de los iones Li se produce a través de la red de octaedros, los cuales pueden contener hasta 6 cationes Li por fórmula unidad.⁵⁷

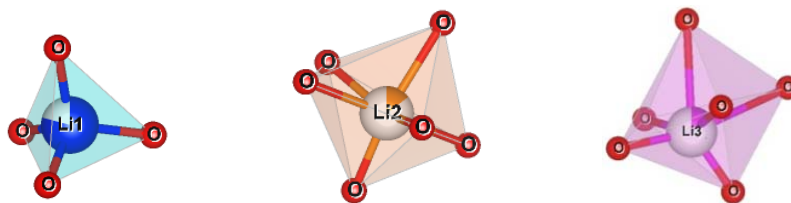


Figura 1.7 Distribución de los átomos de Li en los tetraedros y octaedros correspondientes a los sitios $24d$ (Li1), $48g$ (Li2) y $96h$ (Li3) del granate $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ determinados por Cussen.⁵⁷

La determinación de la estructura del conductor de litio $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ incentivó el estudio en los granates de Li tanto para obtener compuestos con conductividades mayores como para entender los mecanismos de conducción de los iones Li. El dopado parcial tanto de los sitios $24c$ que se encuentran en coordinación 8, $\text{Li}_{5+x+2y}\text{A}_x\text{B}_y\text{La}_{3-x-y}\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr}^{2+}$, Ba^{2+} ; $B = \text{K}^{1+}$; $M = \text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+} , Sb^{5+}),^{47,58,59,60} como de los sitios $16a$ en coordinación 6, $\text{Li}_{5+2z}\text{La}_3\text{M}_{2-z}\text{C}_z\text{O}_{12}$ ($M = \text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+} ; $C = \text{Y}^{3+}$, Sm^{3+} , Sc^{3+} , Gd^{3+} , In^{3+}),^{60,61,62,63,64} como de ambos,⁶⁵ dio lugar al descubrimiento progresivo de conductividades iónicas cada vez mayores.

El contenido de Li se consiguió incrementar todavía más, hasta 7 iones Li por fórmula de granate, mediante la introducción de Zr^{4+} o Sn^{4+} en los sitios $16a$, lo que

dio lugar a las composiciones $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Sn}_2\text{O}_{12}$.^{66,67} En concreto Murugan descubrió en el compuesto de Zr la mayor conductividad observada hasta entonces en un granate de Li, $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente.⁶⁶ Además presentaba una buena estabilidad química con compuestos de Li,⁶⁸ por lo que atrajo desde entonces un gran interés para ser usado como electrolito en baterías de Li de estado sólido.

Sin embargo pronto se puso en evidencia que había dos tipos estructurales asociados a $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: una fase cúbica (de grupo espacial $Ia\bar{3}d$) con una estructura similar a la explicada anteriormente, y una fase distorsionada tetragonalmente ($I4_1/acd$), la cual presentaba una conductividad iónica dos órdenes de magnitud menor que la observada en la fase cúbica.⁶⁹ Awaka explicó la estructura de la fase tetragonal, en la que los iones Li se encuentran ordenados en tres sitios cristalográficos: $8a$ (tetraédrico), $16f$ y $32g$ (octaédricos), estando todos ellos totalmente ocupados.⁶⁹ Mientras que Geiger observó que la contaminación accidental de las muestras con Al procedente de los crisoles era el motivo de la estabilización de la fase cúbica,⁷⁰ aunque las discrepancias respecto a su estructura cristalina generaron dudas acerca de los mecanismos de conducción.^{71,72,73,74}

Desde entonces las investigaciones se encaminaron a obtener fases cúbicas de granates de Zr con una alta conductividad, a través de métodos de síntesis de baja temperatura,^{75,74,76,77,78} o mediante el dopado de los diferentes sitios disponibles en el grupo espacial $Ia\bar{3}d$.^{79,80,81,82,68,83,84,85,86} Estas investigaciones han dado lugar a la caracterización eléctrica de un amplio rango de estequiometrias en materiales con estructura de tipo granate,⁸⁷ lo que ha servido para comprobar que hay una relación entre el incremento en el contenido de litio en el granate y el aumento de la conductividad iónica, como se puede observar en la Figura 1.8, aunque este no es el único factor determinante.

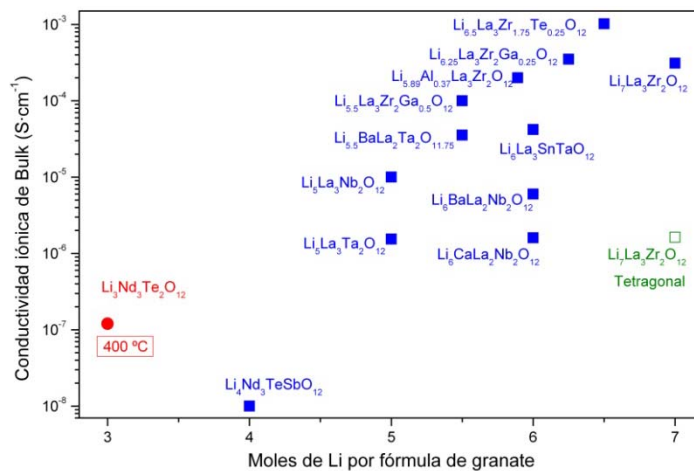


Figura 1.8 Conductividad iónica del *bulk* a RT (cuadrados) y a 400 °C (círculo) de una selección de compuestos con estructura de tipo granate. Los valores de conductividad se han tomado del Review de Thangadurai *et al.*⁸⁷

Por su parte, varios autores han tratado de comprender los mecanismos de conducción en estos materiales, pero a día de hoy es un tema que sigue generando mucha controversia. Inicialmente, basándose en la baja conductividad de los granates convencionales (que únicamente tenían ocupados por Li los sitios tetraédricos), se consideró que sólo eran móviles los iones Li situados en las cavidades octaédricas. Esta postura fue respaldada además por varios autores que estudiaron la movilidad en los granates mediante RMN.^{53,88,89}

Sin embargo, conforme se iban incrementando los estudios estructurales realizados mediante DN, se hizo patente que todos los iones litio participan en el mecanismo de conducción, el cual depende de varios factores, entre los que destaca la distribución de los iones Li en los diferentes sitios cristalográficos y el número de vacantes disponibles para estos en las cavidades tetraédricas y octaédricas.^{50,57,90} O'Callaghan observó que a medida que aumenta el contenido de Li en el granate, disminuye la ocupación de los sitios tetraédricos y aumenta la de los octaédricos,⁹⁰ de manera que cuando se tienen más de 3 Li por fórmula de granate todos los sitios están

ocupados parcialmente (ver Figura 1.9). Se considera a este desorden ocupacional el responsable de la alta conductividad iónica observada en dichos compuestos.

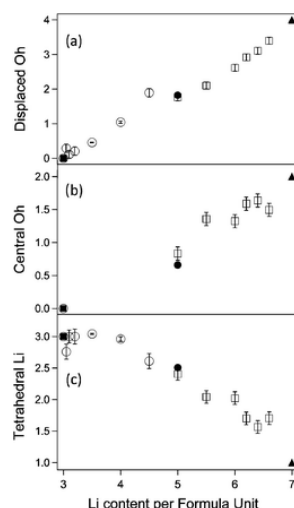


Figura 1.9 Número de Li (a) desplazados del centro del octaedro, (b) en el centro del octaedro y (c) en el tetraedro para composiciones con diferente cantidad de litio por fórmula unidad.⁵⁰

Además O'Callaghan observó que el desplazamiento del litio respecto del centro del octaedro en los sitios 48g (Li2) y 96h (Li3) es función de la ocupación de los sitios tetraédricos vecinos. En la Figura 1.10 se han representado las diferentes posibilidades: cuando los dos tetraedros están ocupados el octaedro está vacío (Figura 1.10-c), si los dos tetraedros están vacíos el litio ocupa la posición cercana al centro del octaedro (Figura 1.10-a), y cuando un tetraedro está lleno y el otro vacío el litio aparece desplazado del centro del octaedro (Figura 1.10-b).

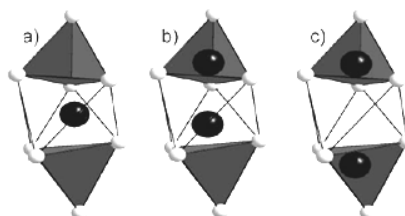


Figura 1.10 Distribución de los átomos de Li en función de la ocupación de las cavidades tetraédricas y octaédricas de su entorno: a) Li centrado en el octaedro (Li2), b) Li desplazado en el octaedro (Li3), c) Li tetraédrico (Li1).⁹⁰

Investigaciones posteriores han demostrado la complejidad del mecanismo de conducción de los iones Li y la influencia en la conductividad de otros factores como el radio atómico de los cationes constituyentes,^{91,92,93} la microestructura de los granos característica de los métodos de síntesis y del proceso de sinterización,⁶⁰ la sensibilidad a la humedad,^{94,95} etc. Actualmente muchos autores trabajan en optimizar las propiedades de los materiales con estructura de tipo granate para que permitan su implementación en el mercado actual de las baterías de litio.

A modo de comparación se muestra en la Figura 1.11 la conductividad iónica en función de la temperatura que presentan los principales compuestos a los que hemos hecho referencia y que son susceptibles de ser empleados como electrolitos en baterías de ion litio, aunque como ya se ha indicado cada uno tiene unas características determinadas que pueden impedir su uso debido a incompatibilidades con los demás elementos de la celda o con las condiciones de trabajo.

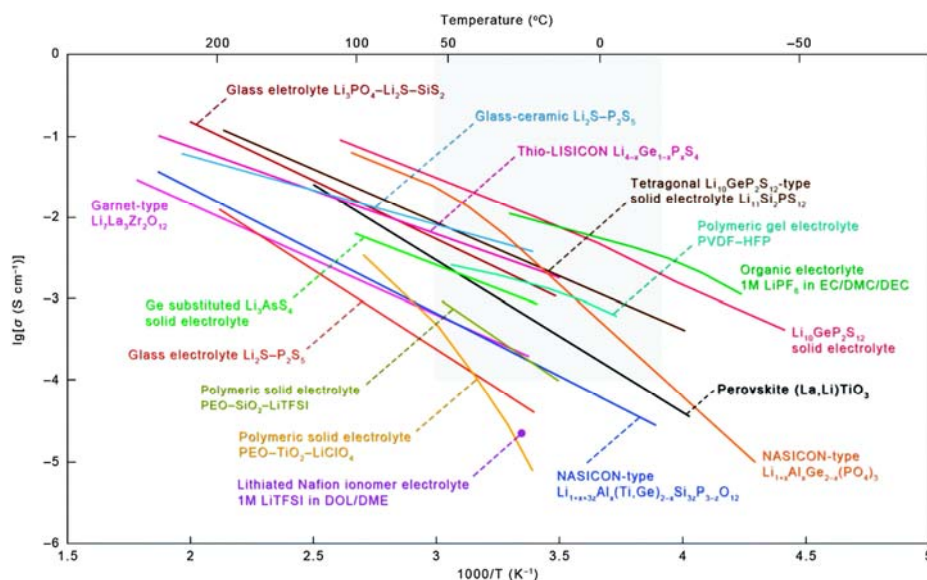


Figura 1.11 Conductividad iónica en función de la temperatura de diferentes electrolitos.⁹⁶

1.3 Sistemas de almacenamiento de energía alternativos

Además de las investigaciones que tratan de elevar la eficiencia de las baterías de ion litio, también se están desarrollando en la actualidad otros sistemas de almacenamiento de energía diferentes muy prometedores, entre los que destacan las baterías de sodio y las baterías de litio-aire.

1.3.1 Baterías de litio-aire

Las baterías de litio-aire son un tipo de baterías que generan corriente eléctrica al producirse la oxidación de litio en el ánodo y la reducción del O_2 procedente del aire en el cátodo. La característica principal de las baterías litio-aire es que en el cátodo utilizan carbono (sin almacenar O_2) en lugar de pesados óxidos de metales como hacen las baterías de ion litio, lo que implica una reducción considerable del peso.⁹⁷ Además, el O_2 tiene una gran capacidad teórica (1200 Ah/kg), y la oxidación del litio metálico da lugar a densidades de energía teóricas muy elevadas (~11680 Wh/kg), similares a las de la gasolina (13000 Wh/kg).¹² La posibilidad de conseguir una eficiencia en las baterías de litio-aire que les permita competir en prestaciones con la gasolina (cuya densidad de energía práctica es de 1700 Wh/kg) ha generado una gran expectación, especialmente en el mercado automovilístico. De hecho, la industria automovilística estima que los coches eléctricos consigan una autonomía de unos 800 km con las baterías de Li-aire, muy superior a la que disponen los vehículos eléctricos que se comercializan en la actualidad con la tecnología de las baterías de ion litio (apenas 200 km).¹²

Actualmente existen 4 tipos de baterías Li-aire en función del electrolito empleado: sólido, líquido-aprótico, líquido-acuoso y un sistema mixto en el que el cátodo está inmerso en el electrolito acuoso y el ánodo en el electrolito aprótico. Sin embargo únicamente se ha conseguido realizar los procesos de carga y descarga de forma reversible en las baterías con electrolito líquido aprótico, cuyo esquema del funcionamiento se puede observar en la Figura 1.12. Por su parte en las ecuaciones

[1.12]-[1.14] se muestran las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso *redox* en una batería de Li-aire de electrolito aprótico.

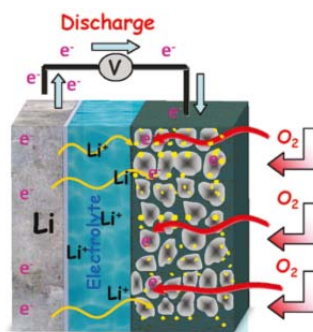
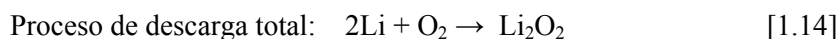
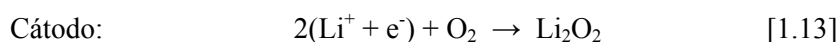
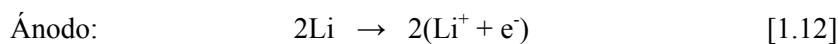


Figura 1.12 Esquema del funcionamiento de una batería de litio-aire de electrolito aprótico durante su descarga.¹²



Pero la realidad es que el rendimiento actual de las baterías de litio-aire dista mucho del esperado y presentan una serie de problemas como la formación de dendritas, sobretensión durante los ciclos de carga y descarga, degradación de los electrolitos y los cátodos por los altos potenciales de oxidación, poca superficie de contacto en los cátodos para que se produzcan las reacciones, disminución del rendimiento al suministrar al cátodo aire húmedo (en vez de O_2 puro), etc.

Ante estos problemas son múltiples las investigaciones que tratan de optimizar el rendimiento de las baterías de Li-aire, por ejemplo con nuevos diseños de la estructura del cátodo, la inserción de capas protectoras entre el electrolito y el ánodo que protejan a este de la humedad,⁹⁷ etc. No obstante se trata de una tecnología que ha surgido hace relativamente poco, por lo que hay una gran esperanza en que pueda desarrollarse todo el potencial que se le prevé y pueda ser la alternativa a los motores de gasolina.

1.3.2 Baterías de sodio

Las baterías de litio son las más comercializadas actualmente debido a su elevada densidad energética. Sin embargo, uno de los problemas que presentan es que el Li no es un elemento muy abundante, y se encuentra muy localizado geográficamente, en concreto las mayores reservas se encuentran en Chile, Bolivia y Afganistán. Los problemas socioeconómicos que puede conllevar la escasez de Li a medio-largo plazo han dado lugar a la reactivación de la investigación en las baterías de sodio, que aunque empezaron a ser estudiadas en la década de los 80 muy pronto pasaron a un segundo plano ante el mayor rendimiento que se obtenía con el Li.⁹⁸ El Na es un elemento mucho más abundante que el Li tanto en la corteza terrestre (28400 mg/kg de Na por 20 mg/kg de Li) como en el agua (11000 mg/L de Na frente a 0.18 mg/L de Li).⁹⁹ Su potencial de reducción es alto (-2.71 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno), aunque ligeramente inferior al del Li (-3.04 V).² Además presenta otras ventajas como la no toxicidad del Na y la posibilidad de utilizar colectores de corriente de aluminio en el ánodo en vez de cobre como necesitan las baterías de Li, lo cual abarata tanto el precio como el peso de la batería.⁹⁸

Por su parte, las propiedades químicas de Na y Li son similares, lo que hace que se puedan aprovechar muchos avances desarrollados en la tecnología de las baterías de Li y aplicarlos a las de Na, como por ejemplo en los compuestos con estructura NASICON. No obstante hay diferencias entre ambos elementos, una de las fundamentales es que a diferencia del Li, el Na no intercala con el grafito, por lo que no se puede utilizar este como ánodo en las baterías de Na.

La baja densidad energética que presentan las baterías de Na en comparación con las de Li, principalmente debido al peso atómico de sus componentes (Na: 23g/mol) y a su menor potencial de reducción, hace que las baterías de Na tengan que tener un tamaño mayor para obtener potencias similares a las de Li. Este hecho impide a día de hoy su aplicación en los vehículos eléctricos, los teléfonos móviles u ordenadores portátiles, sin embargo serían totalmente utilizables para almacenamiento

en red aplicado a las energías renovables (eólica, solar, etc.) en las que el sistema de almacenamiento no es tan importante.¹⁰⁰

Por tanto las baterías de Na son una alternativa de futuro para el almacenamiento energético, aunque es necesario profundizar en el estudio de los materiales que componen dichos dispositivos para tratar de mejorar sus prestaciones y hacerlas competitivas frente a los dispositivos actualmente comercializados.

1.4 Objetivos

En este trabajo se han estudiado dos familias de conductores iónicos de litio que presentan estructuras muy diferentes: de tipo granate y NASICON.

En concreto se ha dedicado la mayor parte del tiempo a estudiar el granate de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. El objetivo fundamental es analizar la viabilidad que presenta este material para su uso como electrolito en baterías de litio. Para ello es necesario estudiar su estabilidad frente a agentes externos: dopado, humedad, temperatura, sinterización, etc. El granate de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ tiene dos polimorfos: una fase cúbica (grupo espacial $Ia\bar{3}d$) y una fase tetragonal ($I4_1/acd$). Las condiciones de síntesis necesarias para estabilizar ambas fases, así como la optimización del proceso de sintetizado y sinterizado serán objetivos del trabajo. Respecto a este último se ha empleado la tecnología láser, en concreto *Laser Floating Zone* (LFZ), con el objetivo de estudiar la influencia que tiene en la conductividad la morfología de las muestras de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ procesadas por dicha técnica.

Otro de los objetivos principales es el estudio de la estabilidad estructural y composicional de los granates basados en $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, para lo que es necesario identificar las variables que determinan el estado de estos materiales, y cómo afectan en la operatividad de los mismos. En este contexto destaca el estudio de la influencia que tiene la humedad en los materiales con estructura de tipo granate. Para ello es necesaria una caracterización estructural de los diversos compuestos basados en el granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, pero el litio es un mal dispersor de rayos X, por lo que se han

empleado otras técnicas como la espectroscopia Raman, la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y la Difracción de Neutrones (DN), que puedan aportar información sobre dichos iones. En concreto, la identificación e interpretación de los espectros de Raman y de RMN característicos de los granates de Zr ha sido fundamental para posteriormente profundizar en el estudio de la influencia de la distribución de los iones Li^+ y H^+ en la estructura de los granates $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Es de especial interés también el estudio de la evolución térmica de los granates, por lo que nos centraremos también en los mecanismos responsables de los cambios estructurales observados al calentar las muestras. Para ello, además de la realización de medidas de DRX y Raman a diferentes temperaturas, se realizan experimentos de termogravimetría.

Por otra parte, el estudio de los materiales con estructura NASICON se ha iniciado durante la estancia de investigación de 3 meses que he realizado en la Université du Maine (Francia) junto a la Dra. Maud Barré, en el marco de un programa de colaboración del proyecto Europeo NANOLICOM, del que formamos parte, entre otros, tanto la Dra. Barré como mis directoras de tesis y yo.

El objetivo principal de la estancia de investigación era aprender técnicas de síntesis de baja temperatura, pero debido a la gran sensibilidad que se había detectado en los materiales con estructura granate frente a la humedad no tenía mucho sentido sintetizar muestras con granos más pequeños que los que obteníamos mediante reacción de estado sólido. Este hecho, unido a la experiencia que tiene el grupo de investigación al que pertenece la Dra. Maud Barre en el estudio de los materiales con estructura NASICON, hizo que decidiésemos estudiar una familia de conductores iónicos con dicha estructura.

En concreto se ha tratado de optimizar la conducción iónica en la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Para ello, partiendo de la hipótesis de que usar polvo nanométrico puede facilitar el sinterizado y por tanto mejorar la conductividad, se han

sintetizado muestras de diferentes composiciones mediante el método de complejos polimerizables. Otro de los objetivos es el estudio del efecto del Na en la estabilización a temperatura ambiente de la fase más conductora ($R\bar{3}c$), así como la influencia de las temperaturas de sintetizado y sinterizado en la morfología, estructura y conductividad de los NASICON. La caracterización estructural y espectroscópica se ha realizado mediante DRX y espectroscopia Raman.

Los resultados obtenidos en los dos sistemas estudiados serán discutidos de acuerdo al siguiente esquema:

- En el Capítulo 1 se muestra una breve introducción sobre la situación que ha llevado a la búsqueda de nuevos dispositivos de almacenamiento de energía, entre los que destacan las baterías de ion litio. Asimismo se explica las características de dichas baterías así como su funcionamiento y los materiales empleados en los diferentes elementos que las componen: ánodo, cátodo y electrolito, profundizando en la descripción de los materiales con estructura de tipo granate y NASICON, ya que serán los estudiados en esta tesis. Además se presentan los objetivos del trabajo realizado.
- En el Capítulo 2 se hace una descripción de las diferentes técnicas experimentales empleadas durante el desarrollo de esta tesis doctoral.
- En el Capítulo 3 se aborda en primer lugar la optimización del proceso de síntesis desarrollado para estabilizar la estructura tetragonal ($I4_1/acd$) y la cúbica ($Ia\bar{3}d$) del granate de composición $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Ambas fases se han caracterizado tanto estructural como espectroscópicamente mediante experimentos de DRX, RMN y Raman. Además se han realizado medidas de conductividad iónica del granate tetragonal densificado por procesado laser. Por otra parte se presenta el problema de la inestabilidad de los granates frente a la humedad y sus consecuencias, y se estudia la transición de la estructura tetragonal a cúbica en $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

- En el Capítulo 4 se ha variado la estequiometría de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mediante la realización de diferentes tratamientos controlados post-síntesis para posteriormente caracterizar estructuralmente (mediante DN, RMN y Raman) las diferentes fases cúbicas que es posible estabilizar en los granates $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.
- En el Capítulo 5 se resumen y discuten los resultados obtenidos en los Capítulos 4 y 5.
- En el Capítulo 6 se explica el método de complejos polimerizables empleado para sintetizar la familia NASICON de composición $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Además se aborda la importancia del Na para estabilizar la fase romboédrica más conductora ($R\bar{3}c$), la influencia de la temperatura de síntesis en la morfología de las muestras, y se compara la conductividad iónica de las diferentes composiciones.
- En el Capítulo 7 se muestran las conclusiones de este trabajo.

1.5 Referencias

1. <http://www.worldometers.info/es/>.
2. Linden, D.; Reddy, T. B., *Handbook of batteries*. Third ed.; McGraw-Hill: New York, 2002.
3. Goodenough, J. B.; Kim, Y., Challenges for rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (16), 6688-6694.
4. Tarascon, J. M.; Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359-367.
5. Kim, J. G.; Son, B.; Mukherjee, S.; Schuppert, N.; Bates, A.; Kwon, O.; Choi, M. J.; Chung, H. Y.; Park, S., A review of lithium and non-lithium based solid state batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *282*, 299-322.
6. Lavela, P.; Tirado, J. L., *Baterías Avanzadas*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba: 1999.
7. Nagaura, T.; Tozawa, K., Lithium ion rechargeable battery. *Prog. Batteries Solar Cells* **1990**, *9*, 209-217.
8. Palacin, R., Avances recientes en el campo de los materiales para baterías de litio. *Ingeniería Química* **2010**, *454*, 2-5.

9. Diouf, B.; Pode, R., Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. *Renewable Energy* **2015**, *76*, 375-380.
10. Wakihara, M., Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2001**, *33* (4), 109-134.
11. Percival, J. D. Synthesis and Characterisation of Novel Lithium Ion Containing Garnet-related Materials for Potential Lithium Ion Battery Applications. University of Surrey at Guilford, 2009.
12. Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W., Lithium - Air Battery: Promise and Challenges. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (14), 2193-2203.
13. Ezhiylmurugan, R. Synthesis of and characterization of lithium ceramin electrolytes. Michigan State University, 2013.
14. Truong, L. Tailoring Li-Stuffed Garnet-Type Electrolytes for Energy Conversion and Storage Applications. University of Calgary, Calgary, 2013.
15. Vidal-Abarca, C. Materiales para baterías de ión litio e ión sodio: Óxidos mixtos para ánodos de conversión y fosfatos para cátodos de inserción. Universidad de Córdoba, Córdoba, España, 2012.
16. Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novak, P., Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials* **1998**, *10* (10), 725-763.
17. Vidal-Abarca, C.; Lavela, P.; Tirado, J. L., The Origin of Capacity Fading in NiFe₂O₄ Conversion Electrodes for Lithium Ion Batteries Unfolded by Fe-57 Mossbauer Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (29), 12828-12832.
18. Hamon, Y.; Brousse, T.; Jousse, F.; Topart, P.; Buvat, P.; Schleich, D. M., Aluminum negative electrode in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2001**, *97-8*, 185-187.
19. Patil, A.; Patil, V.; Shin, D. W.; Choi, J. W.; Paik, D. S.; Yoon, S. J., Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Materials Research Bulletin* **2008**, *43* (8-9), 1913-1942.
20. Scrosati, B.; Garche, J., Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (9), 2419-2430.
21. Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y., High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. In *Nat Nanotechnol*, England, 2008; Vol. 3, pp 31-5.
22. Son, I. H.; Park, J. H.; Kwon, S.; Park, S.; Ruemmel, M. H.; Bachmatiuk, A.; Song, H. J.; Ku, J.; Choi, J. W.; Choi, J.-m.; Doo, S.-G.; Chang, H., Silicon carbide-free graphene growth on silicon for lithium-ion battery with high volumetric energy density. *Nature Communications* **2015**, *6*.
23. Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F., Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (3), 691-714.
24. Bruce, P. G., Solid-state chemistry of lithium power sources. *Chemical Communications* **1997**, (19), 1817-1824.
25. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144* (4), 1188-1194.
26. Narayanan, S. Development of Novel Garnet-Type Solid Electrolytes for Potential Application in Li Ion Batteries. University of Calgary, Calgary, 2012.
27. Jin, Y. Processing and characterization of secondary solid-state Li-ion batteries. University of Notre Dame, 2013.
28. Goodenough, J. B.; Kim, Y., Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (3), 587-603.

29. Croce, F.; D'Epifanio, A.; Hassoun, J.; Reale, P.; Scrosati, B., Advanced electrolyte and electrode materials for lithium polymer batteries. *Journal of Power Sources* **2003**, *119*, 399-402.
30. Knauth, P., Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics* **2009**, *180* (14-16), 911-916.
31. Yaoyu, R.; Kai, C.; Rujun, C.; Ting, L.; Yibo, Z.; Ce-Wen, N., Oxide Electrolytes for Lithium Batteries. *Journal of the American Ceramic Society*: 2015; pp 1–21.
32. Yu, X.; Bates, J. B.; Jellison, G. E.; Hart, F. X., A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144* (2), 524-532.
33. Cao, C.; Li, Z.; Wang, X.-L.; Zhao, X.; Han, W.-Q., Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries. *Frontiers in Energy Research* **2014**, *2*.
34. Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsui, A., A lithium superionic conductor. *Nat Mater* **2011**, *10* (9), 682-686.
35. Bohnke, O., The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application. *Solid State Ionics* **2008**, *179* (1–6), 9-15.
36. Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G., IONIC-CONDUCTIVITY OF SOLID ELECTROLYTES BASED ON LITHIUM TITANIUM PHOSPHATE. *Journal of the Electrochemical Society* **1990**, *137* (4), 1023-1027.
37. Momma, K.; Izumi, F., VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44* (6), 1272-1276.
38. Aatiq, A.; Menetrier, M.; Croguennec, L.; Suard, E.; Delmas, C., On the structure of $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12* (10), 2971-2978.
39. Barre, M. Synthèse, structure et propriétés de nouveaux composés de type NASICON $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$; $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$). Université du Maine, 2007.
40. Catti, M.; Comotti, A.; Di Blas, S., High-Temperature Lithium Mobility in α - $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ NASICON by Neutron Diffraction. *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (8), 1628-1632.
41. Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. Y., IONIC-CONDUCTIVITY OF THE LITHIUM TITANIUM PHOSPHATE ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{X}(\text{PO}_4)_3$), ($\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Ti}_{2-x}\text{X}(\text{PO}_4)_3$), ($\text{Li}_{1+x}\text{Y}_x\text{Ti}_{2-x}\text{X}(\text{PO}_4)_3$), ($\text{Li}_{1+x}\text{La}_x\text{Ti}_{2-x}\text{X}(\text{PO}_4)_3$) SYSTEMS. *Journal of the Electrochemical Society* **1989**, *136* (2), 590-591.
42. Yada, C.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Kikuchi, K.; Ogumi, Z., A novel all-solid-state thin-film-type lithium-ion battery with in situ prepared positive and negative electrode materials. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11* (2), 413-416.
43. Xie, H.; Li, Y.; Goodenough, J. B., NASICON-type $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ with high ionic conductivity at room temperature. *Rsc Advances* **2011**, *1* (9), 1728-1731.
44. Li, Y.; Liu, M.; Liu, K.; Wang, C.-A., High Li^+ conduction in NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ at room temperature. *Journal of Power Sources* **2013**, *240*, 50-53.
45. Thangadurai, V.; Shukla, A. K.; Gopalakrishnan, J., New lithium-ion conductors based on the NASICON structure. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9* (3), 739-741.
46. Thangadurai, V.; Kaack, H.; Weppner, W. J. F., Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86* (3), 437-440.
47. Thangadurai, V.; Weppner, W., $\text{Li}_6\text{Al}_2(\text{Ta}_2)\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$): Novel garnet-like oxides for fast lithium ion conduction. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15* (1), 107-112.

48. Web of Science. <http://apps.webofknowledge.com>.
49. Wells, A. F., *Structural inorganic chemistry*. 4th ed.. ed.; Oxford : Clarendon: Oxford, 1975.
50. Cussen, E. J., Structure and ionic conductivity in lithium garnets. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (25), 5167-5173.
51. Kasper, H. M., Series of rare earth garnets $\text{Ln}_3+3\text{M}_2\text{Li}+3\text{O}_{12}$ (M=Te, W). *Inorganic Chemistry* **1969**, *8* (4), 1000-1002.
52. O'Callaghan, M. P.; Lynham, D. R.; Cussen, E. J.; Chen, G. Z., Structure and ionic-transport properties of lithium-containing garnets $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm-Lu). *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (19), 4681-4689.
53. O'Callaghan, M. P.; Powell, A. S.; Titman, J. J.; Chen, G. Z.; Cussen, E. J., Switching on fast lithium ion conductivity in garnets: The structure and transport properties of $\text{Li}_{3+x}\text{Nd}_3\text{Te}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (6), 2360-2369.
54. Mazza, D., REMARKS ON A TERNARY PHASE IN THE $\text{LA}_2\text{O}_3\text{-NB}_2\text{O}_5\text{-LI}_2\text{O}$, $\text{LA}_2\text{O}_3\text{-TA}_2\text{O}_5\text{-LI}_2\text{O}$ SYSTEM. *Materials Letters* **1988**, *7* (5-6), 205-207.
55. Hyooma, H.; Hayashi, K., CRYSTAL-STRUCTURES OF $\text{LA}_3\text{LI}_5\text{NB}_2\text{O}_{12}$, $\text{LA}_3\text{LI}_5\text{TA}_2\text{O}_{12}$. *Materials Research Bulletin* **1988**, *23* (10), 1399-1407.
56. Thangadurai, V.; Adams, S.; Weppner, W., Crystal structure revision and identification of Li^+ -ion migration pathways in the garnet-like $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M = Nb, Ta) oxides. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (16), 2998-3006.
57. Cussen, E. J., The structure of lithium garnets: cation disorder and clustering in a new family of fast Li^+ conductors. *Chemical Communications* **2006**, (4), 412-413.
58. Thangadurai, V.; Weppner, W., $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (A = Ca, Sr, Ba): A new class of fast lithium ion conductors with garnet-like structure. *Journal of the American Ceramic Society* **2005**, *88* (2), 411-418.
59. Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W., Lithium ion conductivity of $\text{Li}_{5+x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($x=0-2$) with garnet-related structure in dependence of the barium content. *Ionics* **2007**, *13* (4), 195-203.
60. Thangadurai, V.; Weppner, W., Effect of sintering on the ionic conductivity of garnet-related structure $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ and In- and K-doped $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, *179* (4), 974-984.
61. Baral, A. K.; Narayanan, S.; Ramezanipour, F.; Thangadurai, V., Evaluation of fundamental transport properties of Li-excess garnet-type $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_{12}$ ($x=0.25, 0.5$ and 0.75) electrolytes using AC impedance and dielectric spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (23), 11356-11365.
62. Pinzaru, D.; Thangadurai, V., Synthesis, Structure and Li Ion Conductivity of Garnet-like $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_2\text{-xSm}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.7$). *Journal of the Electrochemical Society* **2014**, *161* (14), A2060-A2067.
63. Nemori, H.; Matsuda, Y.; Matsui, M.; Yamamoto, O.; Takeda, Y.; Imanishi, N., Relationship between lithium content and ionic conductivity in the $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_2\text{-xSc}_x\text{O}_{12}$ system. *Solid State Ionics* **2014**, *266*, 9-12.
64. Ahmad, M. M.; Al-Quaimi, M. M., Origin of the enhanced Li^+ ionic conductivity in Gd³⁺ substituted $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Nb}_2\text{-xGd}_x\text{O}_{12}$ lithium conducting garnets. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (24), 16007-16014.
65. Narayanan, S.; Epp, V.; Wilkening, M.; Thangadurai, V., Macroscopic and microscopic Li^+ transport parameters in cubic garnet-type " $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{ZrTaO}_{12}$ " as probed by impedance spectroscopy and NMR. *Rsc Advances* **2012**, *2* (6).
66. Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W., Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46* (41), 7778-7781.

67. Percival, J.; Kendrick, E.; Smith, R. I.; Slater, P. R., Cation ordering in Li containing garnets: synthesis and structural characterisation of the tetragonal system, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Sn}_2\text{O}_{12}$. *Dalton Transactions* **2009**, (26), 5177-5181.
68. Kotobuki, M.; Kanamura, K.; Sato, Y.; Yoshida, T., Fabrication of all-solid-state lithium battery with lithium metal anode using Al_2O_3 -added $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte. *Journal of Power Sources* **2011**, 196 (18), 7750-7754.
69. Awaka, J.; Kijima, N.; Hayakawa, H.; Akimoto, J., Synthesis and structure analysis of tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with the garnet-related type structure. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, 182 (8), 2046-2052.
70. Geiger, C. A.; Alekseev, E.; Lazic, B.; Fisch, M.; Armbruster, T.; Langner, R.; Fechtelkord, M.; Kim, N.; Pettke, T.; Weppner, W., Crystal Chemistry and Stability of " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ " Garnet: A Fast Lithium-Ion Conductor. *Inorganic Chemistry* **2011**, 50 (3), 1089-1097.
71. Awaka, J.; Takashima, A.; Kataoka, K.; Kijima, N.; Idemoto, Y.; Akimoto, J., Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chemistry Letters* **2011**, 40 (1).
72. Xie, H.; Alonso, J. A.; Li, Y.; Fernandez-Diaz, M. T.; Goodenough, J. B., Lithium Distribution in Aluminum-Free Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials* **2011**, 23 (16).
73. Buschmann, H.; Doelle, J.; Berendts, S.; Kuhn, A.; Bottke, P.; Wilkening, M.; Heitjans, P.; Senyshyn, A.; Ehrenberg, H.; Lotnyk, A.; Duppel, V.; Kienle, L.; Janek, J., Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ " (vol 13, pg 19378, 2011). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13 (48).
74. Li, Y.; Han, J.-T.; Wang, C.-A.; Vogel, S. C.; Xie, H.; Xu, M.; Goodenough, J. B., Ionic distribution and conductivity in lithium garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Journal of Power Sources* **2012**, 209.
75. Xie, H.; Li, Y.; Goodenough, J. B., Low-temperature synthesis of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with cubic garnet-type structure. *Materials Research Bulletin* **2012**, 47 (5).
76. Kokal, I.; Somer, M.; Notten, P. H. L.; Hintzen, H. T., Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with garnet-related type structure. *Solid State Ionics* **2011**, 185 (1).
77. Janani, N.; Ramakumar, S.; Dhivya, L.; Deviannapoorani, C.; Saranya, K.; Murugan, R., Synthesis of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by modified sol-gel process. *Ionics* **2011**, 17 (7).
78. Shimonishi, Y.; Toda, A.; Zhang, T.; Hirano, A.; Imanishi, N.; Yamamoto, O.; Takeda, Y., Synthesis of garnet-type $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-1/2x}$ and its stability in aqueous solutions. *Solid State Ionics* **2011**, 183 (1), 48-53.
79. Ohta, S.; Kobayashi, T.; Asaoka, T., High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_2\text{-X, Nb-X})\text{O}_{12}$ (X=0-2). *Journal of Power Sources* **2011**, 196 (6), 3342-3345.
80. Logeat, A.; Koehler, T.; Eisele, U.; Stiaszny, B.; Harzer, A.; Tovar, M.; Senyshyn, A.; Ehrenberg, H.; Kozinsky, B., From order to disorder: The structure of lithium-conducting garnets $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{TaxZr}_{2-x}\text{O}_{12}$ (x=0-2). *Solid State Ionics* **2012**, 206, 33-38.
81. Murugan, R.; Ramakumar, S.; Janani, N., High conductive yttrium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubic lithium garnet. *Electrochemistry Communications* **2011**, 13 (12), 1373-1375.
82. Buschmann, H.; Doelle, J.; Berendts, S.; Kuhn, A.; Bottke, P.; Wilkening, M.; Heitjans, P.; Senyshyn, A.; Ehrenberg, H.; Lotnyk, A.; Duppel, V.; Kienle, L.; Janek, J., Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ". *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13 (43).

83. Rangasamy, E.; Wolfenstine, J.; Sakamoto, J., The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics* **2012**, *206*, 28-32.
84. Howard, M. A.; Clemens, O.; Kendrick, E.; Knight, K. S.; Apperley, D. C.; Anderson, P. A.; Slater, P. R., Effect of Ga incorporation on the structure and Li ion conductivity of $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Li}_7\text{O}_{12}$. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (39).
85. Bernuy-Lopez, C.; Manalastas, W.; del Amo, J. M. L.; Aguadero, A.; Aguesse, F.; Kilner, J. A., Atmosphere Controlled Processing of Ga-Substituted Garnets for High Li-Ion Conductivity Ceramics. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (12), 3610-3617.
86. Rangasamy, E.; Wolfenstine, J.; Allen, J.; Sakamoto, J., The effect of 24c-site (A) cation substitution on the tetragonal-cubic phase transition in $\text{Li}_{(7-x)}\text{La}_{(3-x)}\text{A}_{(x)}\text{Zr}_2\text{O}_{(12)}$ garnet-based ceramic electrolyte. *Journal of Power Sources* **2013**, *230*, 261-266.
87. Thangadurai, V.; Narayanan, S.; Pinzaru, D., Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (13), 4714-4727.
88. van Wullen, L.; Echelmeyer, T.; Meyer, H. W.; Wilmer, D., The mechanism of Li-ion transport in the garnet $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9* (25), 3298-3303.
89. Koch, B.; Vogel, M., Lithium ionic jump motion in the fast solid ion conductor $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2008**, *34* (1-2), 37-43.
90. O'Callaghan, M. P.; Cussen, E. J., Lithium dimer formation in the Li-conducting garnets $\text{Li}_{5+x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 1.6$). *Chemical Communications* **2007**, (20), 2048-2050.
91. Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W., Lattice parameter and sintering temperature dependence of bulk and grain-boundary conduction of garnet-like solid Li-electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, *155*, A90-A101.
92. Percival, J.; Apperley, D.; Slater, P. R., Synthesis and structural characterisation of the Li ion conducting garnet-related systems, $\text{Li}_6\text{A}\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (A = Ca, Sr). *Solid State Ionics* **2008**, *179* (27-32), 1693-1696.
93. Zeier, W. G.; Zhou, S. L.; Lopez-Bermudez, B.; Page, K.; Melot, B. C., Dependence of the Li-Ion Conductivity and Activation Energies on the Crystal Structure and Ionic Radii in $\text{Li}_6\text{MLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (14), 10900-10907.
94. Nyman, M.; Alam, T. M.; McIntyre, S. K.; Bleier, G. C.; Ingersoll, D., Alternative Approach to Increasing Li Mobility in Li-La-Nb/Ta Garnet Electrolytes. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (19), 5401-5410.
95. Larraz, G.; Orera, A.; Sanjuan, M. L., Cubic phases of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: the role of hydration. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (37), 11419-11428.
96. Zhao, Y.; Ding, Y.; Li, Y.; Peng, L.; Byon, H. R.; Goodenough, J. B.; Yu, G., A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (22), 7968-7996.
97. Zhang, T.; Imanishi, N.; Hasegawa, S.; Hirano, A.; Xie, J.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Sammes, N., Li/Polymer Electrolyte/Water Stable Lithium-Conducting Glass Ceramics Composite for Lithium-Air Secondary Batteries with an Aqueous Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, *155* (12), A965-A969.
98. Sawicki, M.; Shaw, L. L., Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries. *Rsc Advances* **2015**, *5* (65), 53129-53154.
99. Adelhelm, P.; Hartmann, P.; Bender, C. L.; Busche, M.; Eufinger, C.; Janek, J., From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2015**, *6*, 1016-1055.

100. Kundu, D.; Talaie, E.; Duffort, V.; Nazar, L. F., The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage. Weinheim, 2015; Vol. 54, pp 3431-3448.

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

En el presente capítulo se muestran los métodos de síntesis y de procesamiento empleados en esta tesis, así como los tratamientos realizados a las muestras estudiadas. Además se explican brevemente las técnicas de caracterización utilizadas.

2.1 Métodos de síntesis

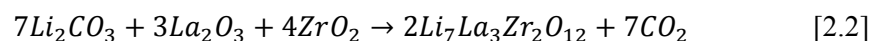
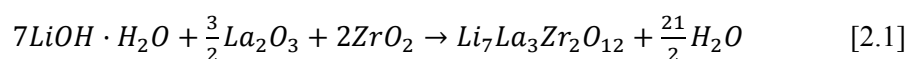
Existe una amplia variedad de métodos para sintetizar materiales cerámicos. Entre ellos, en esta tesis se han empleado la reacción de estado sólido y el método de complejos polimerizables, que se detallan a continuación.

2.1.1 Reacción de estado sólido

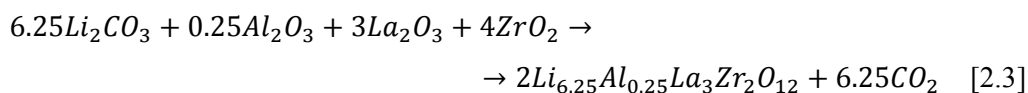
La síntesis de las composiciones $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ se ha realizado mediante el procedimiento de reacción de estado sólido convencional partiendo de diferentes reactivos.

Los materiales comunes empleados han sido La_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.99%, precalentado a 900°C durante 12 horas) y ZrO_2 (Sigma-Aldrich, 99%). Respecto al compuesto de litio se han realizado experimentos partiendo de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, tanto en abundancia natural (Sigma-Aldrich, 98%) como enriquecido en el isótopo ^6Li (ISOTEC, 95%), y de Li_2CO_3 en abundancia natural (Alfa Aesar, 99%) y enriquecido en el isótopo ^7Li (Aldrich, 99%).

La reacción producida dependiendo del reactivo de partida viene dada por las ecuaciones [2.1] y [2.2].



Respecto a los granates de Zr que han sido dopados con aluminio se ha empleado Al_2O_3 (Ceralox, 99.99%), siendo la reacción:



De acuerdo con las ecuaciones [2.1]-[2.3] los reactivos de partida han sido preparados en las cantidades estequiométricas adecuadas y mezclados mediante molienda en mortero. Posteriormente han sido sometidos a diferentes tratamientos térmicos que se detallan en el Capítulo 3.

2.1.2 Complejos polimerizables

Los métodos de síntesis basados en la obtención de partículas sólidas a partir de una fase líquida son potencialmente más adecuados que otros métodos (como el de reacción de estado sólido) para obtener polvos cerámicos con una morfología homogénea y un tamaño de grano controlado.

En esta tesis se ha empleado el método de complejos polimerizables para sintetizar la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) de los compuestos de tipo NASICON. Este método de Pechini modificado (¹) consiste en obtener a partir de una disolución una distribución de cationes metálicos en una red polimérica que posteriormente se elimina por recocido. La posibilidad de mezclar uniformemente los precursores a nivel atómico en la disolución facilita la homogeneidad del polvo precursor, lo que favorece su reactividad y permite emplear temperaturas de síntesis bajas, y en consecuencia obtener tamaños de grano pequeños.

Como ya se dijo anteriormente, el grupo de investigación de la Dra. Maud Barre en el que realicé la estancia en Le Mans tiene una amplia experiencia en la síntesis mediante el método de complejos polimerizables, por lo que se ha seguido el procedimiento experimental que han puesto a punto para la síntesis de otros compuestos de la familia NASICON como $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_{x/3}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$; $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$; $\text{M} = \text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$).²

En concreto, para la síntesis de los compuestos de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) se han empleado los siguiente reactivos: $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%), Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99%), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck Milipore, 99%) y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Sigma-Aldrich, 99%). Tras pesar las cantidades de cada reactivo en las proporciones estequiométricas necesarias para cada composición, se ha seguido el siguiente guion:

- Se disuelven por separado las cantidades necesarias de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Na_2CO_3 en una disolución de HNO_3 en agua (2M) y el $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada.

- Dichas disoluciones se mezclan y se añade ácido cítrico (AC), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, en la siguiente relación molar: $\text{AC}/\text{M}=15/1$, donde $\text{M}=[\text{Li}]+[\text{Na}]+[\text{Zr}]$. El ácido cítrico actuará como agente complejante, de manera que la proporción AC/M es fundamental, puesto que si dicha proporción es baja se producirá la precipitación de sales metálicas al no existir en la disolución moléculas orgánicas suficientes para complejar los metales. Pero si la proporción es muy alta la cantidad de materia orgánica a eliminar posteriormente será mayor.

Esta mezcla se deja en agitación durante aproximadamente 2h para favorecer la formación de los complejos metal-citrato.

- Por su parte el $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ también se disuelve en agua destilada, y se prepara Etilenglicol (EG), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, en una proporción molar $\text{AC}/\text{EG}=1/4$.

Dicha proporción describe el grado con el que se produce la esterificación entre los complejos metal-citrato y EG, y por lo tanto, la formación de la red polimérica que previene el contacto entre cationes y limita su aglomeración.

- Se añaden el $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y el EG a la disolución principal que ya está homogeneizada, y se calienta a temperaturas próximas a $110\text{ }^\circ\text{C}$ para acelerar el proceso de esterificación. A medida que se evapora la disolución se observa la formación de una especie de gel viscoso, que en principio es de color blanquecino (Figura 2.1). Al aumentar la temperatura ligeramente el gel se va oscureciendo con el tiempo para tomar un color caramelo, que al cabo de unas horas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ (3-5, dependiendo del compuesto y las proporciones) se seca.



Figura 2.1 Formación del gel durante el proceso de calentamiento a 135 °C.

- El polímero resultante se coloca en un horno (con flujo de aire) a 350 °C durante 12h para descomponer parte de la materia orgánica presente. Tras este tratamiento se obtiene el denominado precursor, que es sólido y de color negro (Figura 2.2).



Figura 2.2 Precursor obtenido tras el tratamiento a 350 °C.

- Dicho precursor se muele en molino mecánico y se almacena de cara a los diferentes tratamientos térmicos de calcinación que se mostrarán en el Capítulo 6.

2.2 Métodos de procesamiento por láser

Con el objetivo de obtener monocristales en los granates de Zr, se ha realizado el fundido de muestras policristalinas previamente sintetizadas por reacción de estado sólido y pre-sinterizadas. El fundido de las muestras se ha realizado mediante procesado laser, tanto en plano como mediante la técnica de *Laser Floating Zone* (LFZ).

2.2.1 Procesado en plano

En primer lugar, a partir del polvo previamente sintetizado de los granates de Zr y al que se le ha añadido un 20% en peso de Li_2CO_3 para tratar de compensar la posterior evaporación de Li durante el fundido, se han preparado pastillas mediante prensado uniaxial, y posteriormente han sido pre-sinterizadas a 980 °C. Para la fusión zonal de dichas muestras de geometría planar se ha utilizado un láser de CO_2 con un sistema de espejos y lentes que permite focalizar el haz en dirección vertical, además de una mesa de desplazamiento controlado.

En el procesado por láser hay varios parámetros a tener en cuenta. En nuestro caso, se ha optimizado la potencia necesaria para fundir el material con estructura de tipo granate, que ha sido de 75 W, y se ha escogido una velocidad de desplazamiento de aproximadamente 0.03 mm/s. El resultado de las muestras procesadas por este método se muestra en el Capítulo 3.

2.2.2 Fusión por zona flotante asistida por láser (LFZ)

El principio de esta técnica es la recristalización de un precursor fundido por radiación láser.

Para el procesado por LFZ se han pre-sinterizado barras cilíndricas obtenidas mediante prensado isostático de muestras de granate en polvo sintetizadas por reacción de estado sólido. Al igual que en el caso anterior, a las muestras de granate de Zr sintetizadas se les ha añadido un exceso de litio (35% en peso de Li_2CO_3) para compensar las pérdidas de Li durante el fundido.

El sistema de fusión por zona flotante empleado incluye una cámara de crecimiento que puede operar con cualquier tipo de atmósfera controlada.³ En nuestro caso se ha hecho circular nitrógeno.

La barra policristalina se ha cortado en dos partes de diferente longitud, y ambas se han colocado en dos soportes de manera que quedan alineadas verticalmente como se aprecia en la Figura 2.3. Al incidir con el láser de CO₂ sobre la barra de menor longitud (denominada semilla) esta comienza a fundirse, mientras que la muestra de mayor longitud se aproxima a ella y alimentará a la zona fundida. Ambas se hacen rotar independientemente en sentidos opuestos, y una vez unidas se desplazan conjuntamente para fundir la región de muestra deseada. El movimiento de traslación y rotación de las muestras se realiza con un subsistema de cuatro motores independientes, controlados por un ordenador.³ En concreto se han utilizado unas velocidades de rotación de 15 rpm, de traslación de 50 mm/h y una potencia del láser de aproximadamente 50 W.



Figura 2.3 Imagen de la semilla y la barra $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ en la cámara antes de ser procesada.

La muestra procesada por LFZ ha permitido tanto estudiar mediante espectroscopia Raman la polarización de la luz en función del plano cristalográfico en el que se orienta el cristal, como estudiar la conductividad iónica de dicha muestra, la cual posee una alta densidad y una morfología especial.

2.3 Tratamientos de intercambio H^+/Li^+

Como se verá en el Capítulo 4 de esta tesis, se han realizado tratamientos controlados de intercambio H^+/Li^+ en muestras de $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ previamente sintetizadas para estabilizar las fases resultantes y posteriormente poder estudiarlas. Los intercambios se han realizado tanto en aire como en agua, y siempre en muestras de granate en polvo. En los tratamientos en aire se ha esparcido el polvo (para favorecer el contacto con el aire) en navecillas de alúmina y se han realizado diferentes tratamientos térmicos (entre 90 °C y 350 °C) en un horno tubular o en una estufa, dependiendo de la temperatura del mismo. El tratamiento ha sido interrumpido en repetidas ocasiones para moler el polvo con el objetivo de homogeneizar la muestra y mejorar la reactividad del mismo.

Respecto al intercambio realizado en H_2O , se ha introducido la muestra de granate en agua destilada contenida en un matraz, en el que también se ha introducido un imán que nos permitirá mantener la mezcla en agitación. El matraz se ha sumergido en un baño de aceite de silicona sobre una placa calefactora que dispone de un sensor para controlar la temperatura del baño, como se observa en la Figura 2.4. Además el matraz se ha acoplado a un sistema de refrigeración que evita que el agua contenida en él se evapore.



En la disolución se observó que el pH aumentaba a valores superiores a 12. Este resultado pone de manifiesto que se produce intercambio entre los iones litio del granate y los protones del agua, ya que a medida que entran H^+ en la estructura del granate el pH de la disolución aumenta.

Figura 2.4 Dispositivo experimental empleado para realizar los intercambios H^+/Li^+ en muestras de $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ en polvo.

2.4 Lavados en H₂O

En los Capítulos 3 y 4 se mostrará que como consecuencia del intercambio H⁺/Li⁺ realizado en aire se forman fases secundarias de Li₂CO₃, LiOH y LiOH·H₂O que coexisten con los granates de Zr. Dado que dichas fases son solubles en H₂O, se han realizado lavados en agua destilada para poder estudiar el granate libre de impurezas.

Los lavados se han realizado en un matraz en el que se introduce la muestra de granate en polvo con agua destilada. El matraz se mantiene en agitación magnética durante 2 minutos. Tras este tiempo se deja decantar el granate y se filtra. Posteriormente se realiza el secado de la muestra filtrada introduciendo la muestra en un desecador conectado a vacío dinámico.

2.5 Técnicas de caracterización

2.5.1 Análisis químico (ICP)

La composición química de las muestras se ha determinado mediante Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES). En esta técnica las muestras se introducen en disolución mediante un sistema de nebulización. En el plasma, las muestras se atomizan, ionizan y excitan, generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características, que son recogidas por un detector. La longitud de onda y su intensidad permite obtener información cualitativa y cuantitativa de los distintos elementos.⁴

Las medidas de ICP-OES se han realizado en el servicio de Análisis Químico perteneciente al Servicio General de Apoyo a la Investigación - SAI de la Universidad de Zaragoza, con un equipo “Thermo Elemental IRIS Intrepid”. En concreto se han determinado los contenidos de Li, La, Zr y Al en muestras de granate, las cuales han sido disueltas previamente en una disolución de HNO₃ (0.5 M).

2.5.2 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización estructural básica de todas las muestras se ha realizado mediante difracción de rayos X en polvo.

La difracción de rayos X (DRX) es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda (λ), con los electrones que rodean los núcleos de los átomos.

Cada átomo de la muestra cristalina actúa como un centro de dispersión de las ondas incidentes (ver Figura 2.5), de manera que mediante la ley de Bragg [2.4] se predice la dirección en la que se produce interferencia constructiva entre dichos haces, obteniéndose un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal.

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad [2.4]$$

Donde d_{hkl} es el espaciado interplanar de la familia de planos (hkl), θ el ángulo de Bragg o de incidencia y n un número entero.

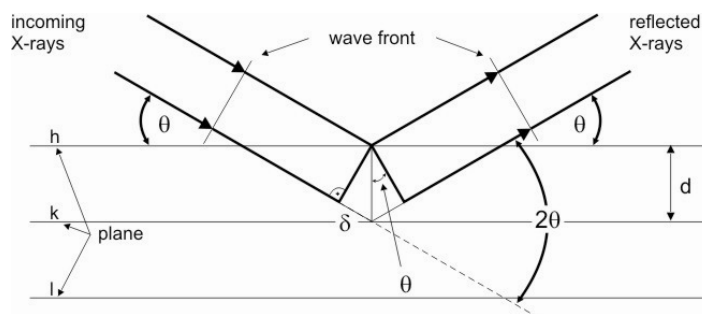


Figura 2.5 Esquema de la dispersión de los haces incidentes sobre los átomos de una muestra cristalina.⁵

Pese a los inconvenientes que presenta la difracción de rayos X para determinar los sitios y ocupaciones de los átomos ligeros (Li, H), esta técnica ha sido comúnmente empleada para determinar las fases presentes, tanto cualitativa como cuantitativamente, así como los parámetros de red de las muestras estudiadas.

Las medidas de difracción de rayos X se han realizado en diferentes equipos:

- La gran mayoría de medidas rutinarias para comprobar el estado de las muestras se han realizado en el Servicio de Difracción de rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. En concreto se ha usado un difractómetro "Rigaku D-Max 2500", provisto de un ánodo rotatorio de cobre. El difractómetro funciona a 40 Kv y 100 mA y se utiliza radiación Cu K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Los experimentos rutinarios se han realizado en el rango 2θ : 10-60 ° con un paso de $\Delta 2\theta=0.03 \text{ °}$ y un tiempo de adquisición de 1 s por paso, aunque en los experimentos de las muestras que requerían un estudio estructural más preciso se han aumentado los valores de 2θ y del tiempo de adquisición, y se ha disminuido el de $\Delta 2\theta$.
- Los experimentos de DRX que se han realizado a temperaturas superiores a 300 °C se han llevado a cabo en el Centro de Asistencia a la Investigación (C.A.I.) de difracción de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid. Para ello se ha empleado un difractómetro "X'Pert PRO MPD" con una cámara horno "Anton Paar HTK1200" con rotación de muestra y rango de temperatura RT-1200 °C. Los experimentos se han realizado a 45 kV y 40 mA, mientras que el rango 2θ ha variado en función del experimento.
- Durante la estancia en la *Université du Maine*, se realizaron medidas de DRX utilizando un difractómetro "Panalytical X'pert Pro" con una radiación K α_1 /K α_2 : 1.54056 Å/1.54433 Å. Los difractogramas rutinarios se realizaron entre 10° y 75° con un paso de 0.0668° y un tiempo de 100 s por paso, mientras que los estudios más precisos se realizaron en un rango 2θ de 5 a 140°, con un paso de 0.0167° y un tiempo de 370 s por paso.

Una vez obtenidos los difractogramas de cada muestra, estos han sido analizados mediante el método de Rietveld,⁶ empleando para ello el programa *FullProf*.⁷

Dicho método consiste en un ajuste teórico del patrón de difracción aplicando un modelo que incluye factores estructurales y experimentales. Los parámetros referenciales dados al inicio del proceso van siendo ajustados en un proceso iterativo

hasta que se alcanza una condición de convergencia entre los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

2.5.3 Difracción de neutrones (DN)

A diferencia de los rayos X, que son difractados por los electrones que rodean a los átomos, los haces de neutrones son difractados por los núcleos. La dispersión de neutrones no decae con $\sin\theta/\lambda$ y no varía con el número atómico de la misma manera que los rayos X. Además la interacción de un neutrón con un núcleo atómico cambia dependiendo del estado isotópico. Por todo ello, la difracción de neutrones es esencial para estudiar con precisión la posición de átomos ligeros en presencia de otros pesados. En nuestro caso ha sido de gran importancia para determinar la posición y ocupación de los átomos de Li, H y O en los granates de Zr, como veremos en el Capítulo 4.

Los experimentos de difracción de neutrones se han llevado a cabo en el *Institut Laue-Langevin* (ILL) de Grenoble en el difractómetro de alta resolución D2B (Figura 2.6), con $\lambda = 1.5942 \text{ \AA}$. En concreto los difractogramas se han realizado en el rango 2θ de 0 a 160° , con un tiempo de adquisición por muestra de 4 horas.

Tal y como se ha dicho, isótopos diferentes del mismo elemento difractan de forma diferente los neutrones, por lo que las muestras con estructura de tipo granate estudiadas mediante DN han sido previamente sintetizadas con reactivos de litio enriquecidos en el isótopo ^7Li .



Figura 2.6 Imagen de la línea D2B utilizada para la realización de los experimentos de difracción de neutrones en el *Institut Laue-Langevin* (Grenoble).

2.5.4 Espectroscopia Raman

El efecto Raman es un fenómeno que resulta de la interacción de la luz con la materia. Cuando un fotón de luz interacciona con una molécula o una red de átomos, es absorbido o dispersado.

La dispersión inelástica de la luz por la materia constituye el efecto Raman. En el proceso, la materia puede ganar energía del fotón o perderla. Si la transferencia de energía es del fotón a la materia, el fotón dispersado será de menor energía que el fotón incidente y el fenómeno se denomina *Stokes Raman scattering*. Por el contrario, si la transferencia de energía es de la materia al fotón, el fotón dispersado tendrá mayor energía que el fotón incidente y el fenómeno se denomina *Anti-Stokes Raman scattering*.⁸

En un espectro Raman se representa la intensidad de la radiación dispersada en función de la diferencia entre la frecuencia de la luz dispersada y la de la incidente. Esta diferencia es llamada *Raman shift*, y se suele expresar en números de onda (cm^{-1}). Parámetros como los entornos locales, la simetría del cristal, el desorden estructural, etc. afectan a las constantes de fuerza vibracionales, y en consecuencia a la energía vibracional. Como el *Raman shift* se corresponde con los niveles de energía vibracional, a partir de la espectroscopia Raman se pueden estudiar las vibraciones de los átomos de la red y otros movimientos de los sólidos.⁸

Respecto al equipo, el espectrómetro Raman está compuesto por la fuente de excitación (láser), el dispositivo colector (la luz incidente se focaliza en la muestra a través de un objetivo de microscopio y la luz dispersada es recogida por el mismo objetivo), el espectrógrafo (para separar por longitud de onda los fotones dispersados), y el detector (el cual registra la intensidad de la señal Raman para cada longitud de onda). En la Figura 2.7 se puede ver una imagen de la instalación experimental en la que se han realizado las medidas de espectroscopia Raman.

En concreto para las medidas de espectroscopia Raman se ha utilizado un espectrómetro DILOR XY con un detector CCD refrigerado por nitrógeno líquido. La resolución espectral depende del valor de las rendijas de entrada y salida de los

monocromadores (en nuestro caso $\sim 120 \mu\text{m}$) y de la longitud de onda. Para dichas condiciones la resolución espectral típica es de aproximadamente 2 cm^{-1} . Como fuentes de excitación se han utilizado tanto la línea de 496.5 nm como la de 514.53 nm de un láser de Ar^+ , siendo la potencia en la superficie de la muestra $\leq 25 \text{ mW}$. Los objetivos de microscopio empleados para focalizar la luz incidente y recoger la luz dispersada han sido diferentes en función del experimento ($\times 50$, $\times 50\text{ULWD}$ y $\times 10$).

Por otra parte, para las medidas realizadas a temperaturas superiores a RT se ha utilizado una placa calefactora *Linkam* TS1500V, mientras que las medidas a baja temperatura se han hecho en un criostato de flujo SMC-TBT con refrigeración por nitrógeno líquido.

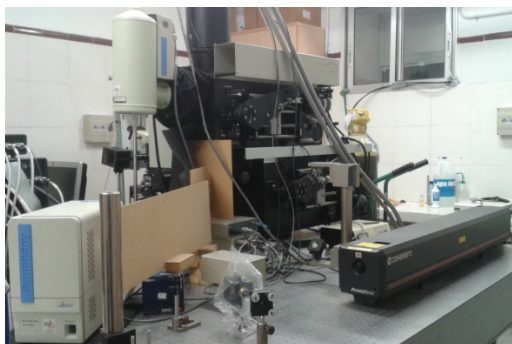


Figura 2.7 Instalación experimental de espectroscopia Raman.

2.5.5 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

El principio de esta técnica se basa en la absorción de fotones, por parte de la muestra, con energía correspondiente a la región del infrarrojo. Cuando la frecuencia del haz que incide sobre la red de átomos coincide con el valor de uno de sus modos vibracionales, este modo se excita y produce un cambio en el momento dipolar eléctrico de la molécula, dando lugar a una serie de bandas que configuran el espectro IR. Las medidas de espectroscopia de infrarrojo se han realizado en un rango de frecuencias entre 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} en el equipo *Spectrum 100*, con accesorio UATR de Perkin Elmer, perteneciente al grupo de investigación “M4-Multifunctional Magnetic Molecular Materials” del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.

2.5.6 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear se basa en la capacidad que tienen los núcleos de los átomos de interactuar con campos magnéticos debido al momento magnético μ que presentan [2.5].⁹

$$\mu = \gamma \hbar \mathbf{I} \quad [2.5]$$

donde γ es la constante giromagnética del núcleo, \hbar es la constante de Planck e \mathbf{I} es el espín nuclear. Cuando se aplica un campo magnético externo (B_0), el hamiltoniano \mathbf{H} de interacción con un espín nuclear viene dado por:⁹

$$\mathbf{H} = -\mu B_0 = -\gamma \hbar B_0 \mathbf{I} \quad [2.6]$$

de tal manera que el campo B_0 interactúa con el espín de los núcleos y se produce la separación de los niveles energéticos, siendo la energía de los autoestados:⁹

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m \quad , \quad m = I, I-1, \dots, -I \quad [2.7]$$

donde m es el número cuántico nuclear asociado al espín. La separación entre dos niveles de energía contiguos viene dada por:⁹

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad [2.8]$$

En equilibrio, los espines nucleares se distribuyen en los autoestados posibles siguiendo una distribución de *Boltzmann*, de manera que su población viene dada por:

$$n_{i+1}/n_i = e^{-\Delta E/\kappa_B T} \quad [2.9]$$

Siendo κ_B la constante de *Boltzmann*, T la temperatura y n_i los autoestados de energía E_i . En dicha situación los momentos magnéticos μ de los núcleos precesionan alrededor del campo magnético \mathbf{B}_0 , haciendo que la magnetización total ($\mathbf{M} = \sum_i \mu_i$) se encuentre orientada a lo largo del campo \mathbf{B}_0 , como se puede ver en la Figura 2.8.

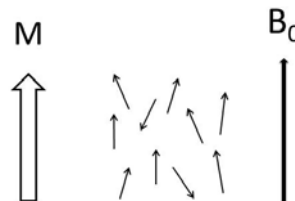


Figura 2.8 Representación de la orientación de la magnetización nuclear total \mathbf{M} y de los momentos magnéticos nucleares (\uparrow) en presencia de un campo magnético externo \mathbf{B}_0 .

Al aplicar un campo electromagnético alterno $\mathbf{B}_1(\nu)$ perpendicular a \mathbf{B}_0 y de frecuencia dada por la expresión [2.10], conocida como frecuencia *Larmor*, este hace girar los momentos magnéticos de los átomos a la frecuencia *Larmor*. El hamiltoniano que describe un espín en esta situación debe incluir la interacción del espín nuclear tanto con el campo magnético estático \mathbf{B}_0 como con el campo $\mathbf{B}_1(\nu)$ oscilante, y en consecuencia se modifican las poblaciones de los niveles de energía.

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi \quad [2.10]$$

Tras el pulso aplicado se producen los procesos de relajación, en los que \mathbf{M} precesiona en torno al campo \mathbf{B}_0 de la forma indicada en la Figura 2.9 hasta volver al equilibrio. La recuperación del equilibrio se lleva a cabo en dos procesos, una relajación longitudinal de la componente del vector de magnetización \mathbf{M} que es paralela al campo \mathbf{B}_0 (T_1 : tiempo de relajación espín-red) y una transversal (T_2 : tiempo de relajación espín-espín). El estudio de las señales generadas durante dichos procesos de vuelta al equilibrio es la base de la resonancia magnética nuclear.

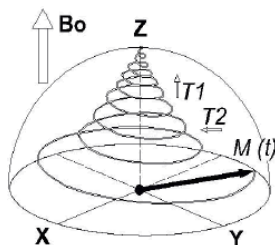


Figura 2.9 Movimiento de relajación de la magnetización tras un pulso de 90° .¹⁰

Cabe mencionar que solo hemos considerado las interacciones entre los espines nucleares y los campos externos, pero también hay campos magnéticos internos que afectan al sistema, como los acoplamiento dipolares y cuadrupolares, que dan lugar a ensanchamientos de las señales. Dichas contribuciones pueden reducirse mediante la rotación de la muestra alrededor de un eje inclinado $54^\circ 44'$ respecto al campo \mathbf{B}_0 , lo que se conoce como técnica de *magic-angle spinning* (MAS). En este caso es posible diferenciar frecuencias de resonancia de un mismo tipo de núcleo debidas a los diferentes entornos, que varían dependiendo de la geometría local (distancias

interatómicas, ángulos de enlace, etc.). Dichas variaciones de frecuencia son los denominados desplazamientos químicos.

Las medidas de Resonancia Magnética Nuclear se han realizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), en el marco de colaboración de los proyectos MAT2010-19837-C06-06 y MAT2010-19837-C06-03.

En concreto los experimentos de RMN han sido realizados en un espectrómetro Avance-400 de Bruker, con un imán superconductor de 9.4 T. Las muestras se colocaron en rotores de circonio de 2.5 mm con tapones de Kel-F, y las velocidades de giro fueron de 10 y 20 kHz.

Los experimentos de pulso sencillo de ${}^6\text{Li}$ -MAS-RMN se han realizado con una frecuencia de resonancia de 58.86 MHz tras irradiar las muestras con un pulso de 1 μs , empleando un tiempo de espera de 40 s y realizando 80 acumulaciones (*scans*). Los espectros de ${}^7\text{Li}$ -MAS-RMN se obtuvieron a 155.51 MHz tras irradiar con un pulso de 1.75 μs , usando un tiempo de espera de 10 s y 120 *scans*. Para situar los desplazamientos químicos se utilizó como referencia una solución acuosa de LiCl (1 M). Cabe notar que algunos experimentos fueron realizados con tiempos de relajación muy altos (15000 s) para evitar los efectos de saturación en la detección de las señales de Li.

Para las medidas de polarización cruzada ${}^6\text{Li}$ - ${}^1\text{H}$ -CP-MAS-RMN se han empleado tiempos de contacto de 7 ms y 64 *scans*, mientras que el tiempo de espera ha sido de 60 s.

Por su parte las medidas de pulso sencillo de ${}^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN se han realizado con una frecuencia de resonancia de 104.26 MHz, un pulso de 3 μs , un tiempo de espera de 5 s y 400 *scans*.

Para calcular los tiempos de relajación espín-red se ha utilizado una secuencia de pulsos ($180^\circ - \tau - 90^\circ$), siendo el pulso de 90° de 4 μs , τ toma valores entre 0 y 100 s, mientras que se ha utilizado un tiempo de relajación de 100 s y se han adquirido 8 *scans* por cada paso.

2.5.7 Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo

Tanto los polvos calcinados como la fractura de las pastillas sinterizadas de las muestras con estructura de tipo NASICON, así como la muestra de granate procesada por LFZ, han sido estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) con el objeto de conocer la morfología de las mismas. En concreto se ha empleado un microscopio *Carl Zeiss MERLIN*, que utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones muy focalizados, lo que permite observaciones de hasta 0.8 nm de resolución espacial. El funcionamiento consiste en barrer con un haz de electrones la superficie de la muestra, produciéndose interacciones entre los electrones y los átomos de la muestra, de manera que unos detectores miden la cantidad e intensidad de electrones devueltos tras la interacción, información que se visualiza en un monitor. El equipo empleado se muestra en la Figura 2.10. En nuestro caso el voltaje acelerador empleado fue de 5 kV en las muestras con estructura de tipo NASICON, y de 15 kV en el granate procesado por LFZ.



Figura 2.10 Imagen del dispositivo experimental utilizado para realizar las medidas de FESEM.

La preparación de las muestras fue diferente en función de su estado. En primer lugar se realizó el proceso de esmerilado con lijas P1200 y P2500, y posteriormente el proceso de pulido con pasta de diamante y sílice coloidal en base aceite para evitar la reactividad con H_2O . Respecto a las muestras en forma de polvo se dispersaron directamente sobre el portamuestras sobre cinta adhesiva de carbono.

Posteriormente todas ellas se recubrieron con platino mediante una unidad de recubrimiento de alto vacío por pulverización catódica EM SCD500 de Leica, para conseguir una superficie conductora.

La realización de las observaciones se ha realizado en el Servicio de Microscopia Electrónica de Materiales del Servicio General de Apoyo a la Investigación - SAI de la Universidad de Zaragoza.

2.5.8 Espectroscopia de Impedancia Compleja

La espectroscopia de impedancia compleja es una técnica experimental que permite caracterizar eléctricamente los materiales cerámicos conductores.

Esta técnica consiste en aplicar un voltaje alterno a la muestra [2.11], medir la intensidad que atraviesa el circuito [2.12], y a partir de ambas deducir la variación de su impedancia (real e imaginaria) en función de la frecuencia de la señal (ω).

$$V(t) = V_0 \text{sen} \omega t \quad [2.11]$$

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \emptyset) \quad [2.12]$$

Donde \emptyset es la diferencia de fase entre el potencial sinusoidal aplicado y la corriente sinusoidal resultante.

La impedancia viene dada por la relación [2.13]:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad [2.13]$$

Y teniendo en cuenta la relación de Euler [2.14], la impedancia eléctrica del material estudiado se puede expresar separando las componentes real y compleja mediante la ecuación [2.15].

$$e^{-i\emptyset} = \cos \emptyset - i \text{sen} \emptyset \quad [2.14]$$

$$Z = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \emptyset)}} = Z_0 e^{-i\emptyset} = Z_0 \cos \emptyset - i Z_0 \text{sen} \emptyset \quad [2.15]$$

Variando la frecuencia en el rango deseado se puede obtener información acerca de los distintos procesos eléctricos que tienen lugar en el sistema estudiado.

En esta tesis se han realizado las medidas de espectroscopia de impedancia compleja con un analizador de impedancias Solartron 1260, en el rango de frecuencias de 1 Hz a 10^7 Hz, con una amplitud del voltaje AC de 0.05 V y a temperaturas entre RT y 300 °C en aire.

Previo a la realización de las medidas se han pintado los electrodos en ambas caras de la muestra mediante pasta de oro (METALOR T10112), que posteriormente ha sido calcinada a 750 °C.

2.5.9 Análisis térmico

Durante esta tesis se han realizado análisis térmicos a las muestras estudiadas que nos han permitido analizar el cambio de comportamiento cuando estas son sometidas a un proceso programado de variación de la temperatura en atmósfera controlada. En concreto se han realizado análisis de termogravimetría (TGA), de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmico diferencial (DTA).

La termogravimetría se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de variación de la temperatura. La variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia.

La calorimetría de barrido diferencial mide la diferencia de calor entre una muestra y una referencia en función de la temperatura. El principio básico de esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Este flujo de calor determinará si se produce un proceso exotérmico o endotérmico.

Por su parte en el análisis térmico diferencial la magnitud constante no es la temperatura sino el flujo calorífico que se comunica a muestra y referencia, de manera que cuando ambas son calentadas se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia.

Los análisis térmicos mencionados se han realizado en diferentes equipos:

- La mayoría de los análisis de TGA y DSC se han realizado en el servicio de análisis térmico del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. En concreto en dos equipos: TA Instruments SDT Q600 y TA Instruments SDT 2960.
- En ocasiones puntuales se han realizado experimentos de TGA-MS, donde se analiza el gas desprendido por la muestra con un espectrómetro de masas. Dichas medidas se han realizado en el servicio de análisis térmico de la Universidad Autónoma de Madrid en una termobalanza Q-500
- Durante la estancia en la *Université du Maine*, se realizaron análisis de TGA y DTA mediante un equipo TA Instruments SDT 2960.

Habitualmente se han empleado rampas de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min, aunque en función de las muestras analizadas estas han podido variar.

2.6 Referencias

1. Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, US Patent, 3,330,697. 1967.
2. Barre, M. Synthèse, structure et propriétés de nouveaux composés de type NASICON $A_{1-x}Ln_xZr_2(PO_4)_3$ ($A = Li^+, Na^+$; $Ln = La^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+}$). Université du Maine, 2007.
3. PEÑA, J. I.; DiEZ, J. C.; FUENTE, G. F. D. L.; MERINO, R. L.; ORERA, V. M.; BECKER, U.; KUCH, S.; OPOWER, H., La fusión zonal láser: un método versátil para el procesamiento de materiales avanzados. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio: 1997; Vol. 36, pp 132-135.
4. Servicio de Análisis Químico de la Universidad de Zaragoza.
<http://sai.unizar.es/analisis/tecnicas.html>.
5. Jürgens, D. http://physik2.uni-goettingen.de/research/2_hofs/methods/XRD.
6. Rietveld, H. M., A PROFILE REFINEMENT METHOD FOR NUCLEAR AND MAGNETIC STRUCTURES. *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, 65-71.
7. Rodríguez-Carvajal, J., Recent Advances in Magnetic-Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B* **1993**, 192 (1-2), 55-69.
8. Cardona, M., *Light Scattering in Solids I*. Springer Berlin Heidelberg: 1983; p 1-333.
9. Duer, M. J., *Solid State NMR Spectroscopy : Principles and Applications*. Oxford, UK: Blackwell Science Ltd: 2007.
10. Aristizábal Torres, I. D., LA RESONANCIA MAGNÉTICA Y SUS APLICACIONES EN LA AGROINDUSTRIA, UNA REVISIÓN. *Revista Facultad Nacional de Agronomía, Medellín* **2007**, 60, 4037-4066.

Capítulo 3

Estudio del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

En este capítulo se muestra el proceso de síntesis desarrollado para obtener las estructuras tetragonal ($I4_1/acd$) y cúbica ($Ia\bar{3}d$) del granate de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Ambas fases se han caracterizado tanto estructural como espectroscópicamente mediante experimentos de DRX, RMN y Raman. Además se han realizado medidas de conductividad iónica del granate tetragonal densificado por procesado laser. Por otra parte se presenta el problema de la inestabilidad de los granates frente a la humedad y sus consecuencias. Por último se estudia la transición de la estructura tetragonal a cúbica en $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

3.1 Síntesis

En el momento en que se comenzó la experimentación en esta tesis doctoral existía disparidad respecto a las condiciones necesarias para sintetizar el granate de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Awaka *et al.* obtuvieron la fase tetragonal a una temperatura de síntesis de 980 °C,¹ mientras que posteriormente Kuhn *et al.* lo lograron a 900 °C,² y Geiger *et al.* a temperaturas entre 900 y 1100 °C.³ Por otra parte, Murugan *et al.* reportaron que con temperaturas de síntesis por encima de 1100 °C se obtenía una fase cúbica.⁴

Ante la variabilidad en las condiciones de síntesis mostrada por otros autores se realizaron numerosas pruebas debido a la existencia de fases secundarias no deseadas, que fueron detectadas tanto en los análisis de DRX como de Raman, de manera que se ha optimizado el proceso de preparación de las muestras mediante el método de reacción de estado sólido convencional mostrado en el Capítulo 2.

3.1.1 Efecto de los tiempos y temperaturas de síntesis

En las primeras síntesis, realizadas con reactivos de Li en abundancia isotópica natural, se emplearon tiempos de permanencia de 4h a 900 °C. Como se puede observar en la Figura 3.1-a, con este tratamiento los compuestos de partida no reaccionaron completamente, ya que además de la fase tetragonal del granate había una gran cantidad de fases secundarias (La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ y Li_2CO_3), por lo que se aumentaron los tiempos de tratamiento. En las muestras que se prepararon con Li_2CO_3 como reactivo, se consiguió disminuir las fases secundarias mediante tratamientos de 10h (Figura 3.1-b) y 15h a 900 °C, aunque todavía era notable la presencia de La_2O_3 y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. Sin embargo tras 20 horas a 900 °C además de La_2O_3 se detectaron nuevas fases secundarias no observadas previamente: Li_2ZrO_3 y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Figura 3.1-c). Se comprobó que la cantidad de zirconato y de pirocloro aumentaba con el número de horas de tratamiento a 900 °C, por lo que se descartó esta vía para lograr la fase tetragonal pura, y se procedió al aumento de la temperatura de síntesis.

El resultado fue mejor con la síntesis realizada durante 5 horas a 900 °C y 5 horas a 980 °C (Figura 3.1-d), con la cual se obtuvieron muestras monofásicas en rayos X con muy pequeñas cantidades de fases secundarias (La_2O_3 y Li_2CO_3) únicamente detectadas por espectroscopia Raman.

El litio es un mal dispersor de rayos X, por lo que las fases secundarias que contienen litio son difícilmente detectables mediante DRX. Al no presentar este problema la espectroscopia Raman, nos ha servido de gran ayuda para la identificación de fases secundarias minoritarias. Además de las impurezas de litio (LiOH , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3), durante las diferentes pruebas realizadas para optimizar la síntesis del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ se detectaron en los espectros de Raman unas señales débiles en la región de modos de tipo *stretching* de $[\text{CO}_3]^{2-}$, cuya atribución se desconocía. Este hecho propició un estudio de las fases involucradas en los procesos de carbonatación e hidratación de materiales basados en La_2O_3 , que dio lugar a la publicación del artículo “Spectroscopic study of the competition between dehydration and carbonation effects in La_2O_3 -based materials”, que se detallará en el Anexo 1.⁵

Este trabajo sirvió para identificar la presencia de impurezas de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ en los granates procedente de pequeñas cantidades de La_2O_3 no reaccionadas durante el proceso de síntesis.

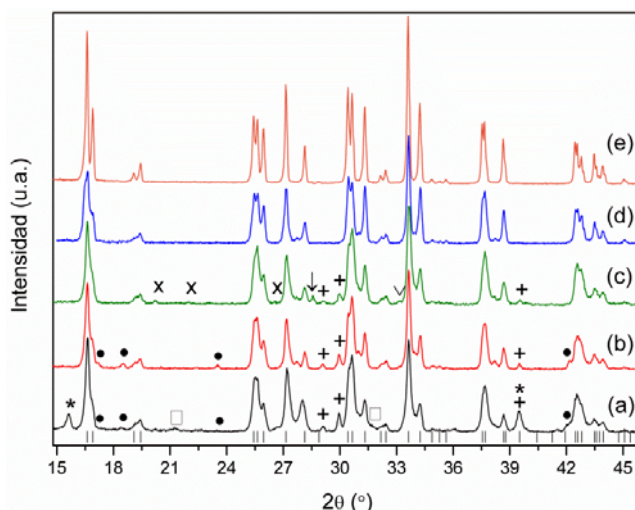


Figura 3.1 Difractogramas de rayos X de muestras sintetizadas con las siguientes temperaturas, tiempos de permanencia y rampas de calentamiento y enfriamiento: 4 h, 900 °C, 1°C/min (a); 10 h, 900 °C, 5 °C/min (b); 20 h, 900 °C, 5 °C/min (c); 5 h, 900 °C + 5 h, 980 °C, 7 °C/min (d); 5 h, 900 °C, 5 h, 980 °C, 7 °C/min y *quenching* desde 600 °C (e). Las líneas verticales denotan las reflexiones permitidas para el grupo espacial $I4_1/acd$. Los símbolos +, *, •, □, x y ↓ denotan La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_2CO_3 , Li_2ZrO_3 y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ respectivamente.

Cabe destacar que también se han sintetizado muestras enriquecidas en ^6Li , para su uso en algunas de las medidas de espectroscopia Raman y RMN, partiendo de $^6\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ como reactivo. En dichos casos se ha tenido que limitar la temperatura a 900 °C durante 10 horas, pues a temperaturas y tiempos superiores el granate se descompuso en forma de pirocloro y zirconato de litio.

3.1.2 Efecto de la estequiometría

Para compensar las pérdidas de litio por volatilización a alta temperatura se ha añadido en todas las síntesis realizadas un contenido extra de litio respecto a la cantidad necesaria para formular el granate estequiométrico. Para contenidos

inferiores al 10 % extra de litio se detecta la presencia de Li_2ZrO_3 junto a La_2O_3 . Por el contrario, cuando la cantidad adicional de litio es superior al 20 % hay una cantidad notable de Li_2CO_3 como fase secundaria. En nuestro caso hemos optimizado la síntesis de la fase tetragonal del granate de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ para el tratamiento de 5h a 900 °C y 5h a 980 °C con un aporte extra del 15 % en peso de litio.

3.1.3 Efecto de la velocidad de enfriamiento

Inicialmente, con el objetivo de obtener una buena reacción entre los reactivos de partida, las velocidades de calentamiento y enfriamiento a las que se realizaron los tratamientos de síntesis fueron lentas (1 °C/min). No obstante, en los difractogramas de rayos X se distinguieron unos picos entre los *splittings* de la fase tetragonal ($I_{41/acd}$) que no se corresponden con dicha fase ni con ninguna impureza relativa a los reactivos empleados (Figura 3.1-a). Al aumentar las velocidades de las rampas de calentamiento y enfriamiento a 5 °C/min seguían observándose dichos picos (Figura 3.1-b), aunque la presencia de la fase no identificada disminuía ligeramente al incrementar las velocidades de enfriamiento (Figura 3.1-d).

A la velocidad programada en los hornos hay que sumar la inercia térmica que mantienen, por lo que los procesos de enfriamiento se ralentizaban todavía más. Tras observar este fenómeno en numerosos experimentos se trató de acelerar el enfriamiento de las muestras al máximo posible mediante su *quenching* desde temperaturas entre 500 y 600 °C. En la Figura 3.1-e se puede observar que con este procedimiento, tras un tratamiento de 5h a 900 °C y 5h a 980 °C, se obtiene un granate puro en fase tetragonal bien cristalizado.

La explicación de la idoneidad de *quenchear* las muestras durante la síntesis se mostrará al final de este capítulo en el apartado de inestabilidad de los granates frente a la humedad.

3.1.4 Efecto del dopado

En paralelo a la experimentación llevada a cabo para la obtención de la fase tetragonal del granate de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, también se buscó la estabilización de la fase cúbica de dicha composición, la cual había sido reportada para temperaturas de síntesis superiores a las empleadas para sintetizar el grupo espacial $I4_1/acd$.⁴

Como se puede observar en la Figura 3.2 (a y b), con tratamientos de 4h a 1050 °C se obtiene la fase tetragonal, además de fases secundarias entre las que destacan La_2O_3 y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Estas impurezas aumentan notablemente tras 8 h de tratamiento, por lo que se descartó esta temperatura para estabilizar la fase cúbica.

En la Figura 3.2-c se puede observar que el tratamiento de 4 h a 1125 °C daba lugar a una mezcla de fases tetragonal y cúbica, aunque también había presencia de Li_2ZrO_3 y La_2O_3 . La resolución espacial que ofrece la espectroscopia Raman nos permitió ver una gran inhomogeneidad en estas muestras, siendo muy variable la fase predominante de un punto a otro, lo que podría ser un indicador de una reacción incompleta. Sin embargo, el aumento de horas de tratamiento a 1125 °C dio lugar a la descomposición de la muestra formando $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y Li_2ZrO_3 , por lo que se desechó esta temperatura para sintetizar el granate en fase cúbica.

Observamos que con el incremento de la temperatura de síntesis por encima de 1200 °C el granate se descomponía directamente en La_2O_3 y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Además, como se puede observar en la Figura 3.3-d, la fase de granate resultante que coexiste con las impurezas es la tetragonal, y no la cúbica, que había sido reportada por Murugan *et al.* como la propia de síntesis a alta temperatura.⁴

En paralelo a nuestros intentos de estabilización de la fase cúbica de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, Geiger *et al.* encontraron pequeñas cantidades de aluminio en las muestras estabilizadas en dicha fase, que atribuyeron a la contaminación accidental procedente de los crisoles de Al_2O_3 empleados durante la síntesis.³ En su trabajo propusieron que la incorporación de aluminio daba lugar a un mecanismo de sustitución heterovalente $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Li}^+$ que impedía la descomposición del granate a alta temperatura y facilitaba la estabilización de la fase cúbica. A partir de este momento,

varios autores centraron sus esfuerzos en optimizar la síntesis de la fase cúbica mediante el dopado con diferentes metales, así como en estudiar el papel que jugaban estos en la estructura del granate y las consecuencias en la conductividad iónica.^{6,7,8,9,10,11} Kotobuki *et al.* reportaron que la adición de Al_2O_3 en los reactivos de partida permitía reducir la temperatura de síntesis del granate cúbico hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y evitaba la formación de pirocloro.¹² Estos resultados confirmaron la imposibilidad de estabilizar la fase cúbica estequiométrica de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ a alta temperatura, tal y como habíamos observado en nuestros experimentos. A raíz del trabajo de Geiger *et al.*, realizamos medidas de ICP a varias muestras tratadas a alta temperatura, en las que se observaron pequeñas cantidades de aluminio, que variaban de unas muestras a otras. La incorporación de aluminio en las zonas en contacto con los crisoles de alúmina explicaba la inhomogeneidad de las muestras que habíamos tratado a alta temperatura observada tanto en DRX como en Raman.

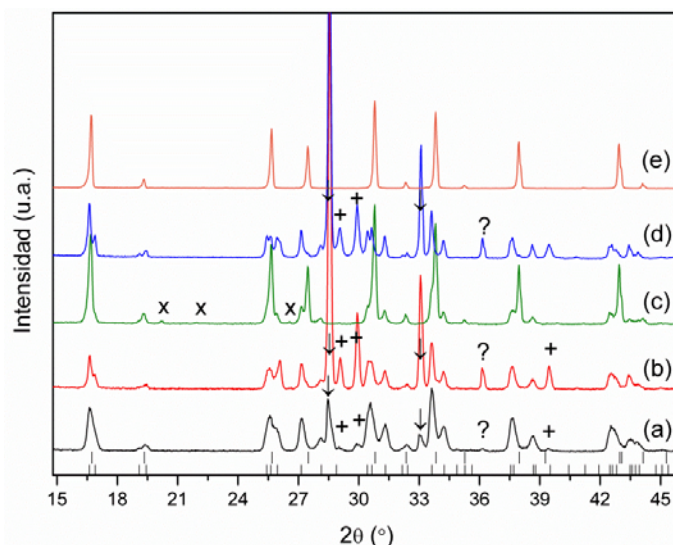


Figura 3.2 Difractogramas de rayos X de muestras sintetizadas con las siguientes temperaturas y tiempos de permanencia: 4 h, $900\text{ }^\circ\text{C}$ + 4 h, $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (a); 4 h, $900\text{ }^\circ\text{C}$ + 8 h, $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (b); 4 h, $900\text{ }^\circ\text{C}$ + 4 h, $1125\text{ }^\circ\text{C}$ (c); 5 h, $1250\text{ }^\circ\text{C}$ (d); 5h, $1020\text{ }^\circ\text{C}$ dopando con 0.25 moles de Al por mol de granate (e). Las líneas verticales denotan las reflexiones permitidas para el grupo espacial $I4_1/acd$ (inferiores) y el $Ia\bar{3}d$ (superiores). Los símbolos +, x, ↓ y ? denotan La_2O_3 , Li_2ZrO_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y una fase no identificada respectivamente.

Por tanto, la obtención de la fase cúbica pura precisaba la preparación de una muestra con una distribución homogénea de aluminio. De acuerdo con el trabajo de Rangasamy *et al.* en el que optimizaban las concentraciones de Al y Li,¹³ se preparó una síntesis con 0.25 átomos de Al por fórmula unidad de granate. La sustitución heterovalente $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Li}^+$ implica una cantidad de 6.25 átomos de litio por fórmula unidad. Sin embargo, teniendo en cuenta las habituales pérdidas de litio por volatilización a alta temperatura, se prepararon los reactivos de partida con 7 litios por fórmula unidad de granate, y añadiendo un exceso del 5% en peso con la intención de evitar la descomposición de la muestra.

Los tratamientos térmicos se iniciaron a 950 °C pero, pese al dopado con Al, se obtenía una coexistencia de las fases tetragonal y cúbica, con predominio de la primera de ellas, además de pequeñas cantidades de Li_2CO_3 . El aumento de los tiempos de recocido a 950 °C apenas supuso variaciones en la proporción de fases, por lo que se realizaron pruebas a temperaturas de síntesis superiores (980, 1000, 1010 °C), también sin éxito. No fue hasta los tratamientos realizados a 1020 °C cuando se observó un predominio de la fase cúbica del granate. Finalmente, tras 5 h de permanencia a dicha temperatura, distribuidas en varios tratamientos breves con moliendas intermedias para asegurar la reacción completa de los óxidos precursores, se consiguió estabilizar la fase cúbica, aunque fueron detectadas pequeñas cantidades de LaAlO_3 . El hecho de tener una segunda fase con aluminio hace que los resultados de análisis químico (ICP-OES) no sean representativos de la composición real del granate, y por tanto se usa la composición nominal: $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Como se puede observar en el difractograma de la Figura 3.2-e de la muestra dopada con Al, desaparecen los desdoblamientos que observábamos en el difractograma de la fase tetragonal. Por ejemplo, los picos de $2\theta=27.1^\circ$ y 28.1° correspondientes a las reflexiones 400 y 004 de la fase tetragonal, convergen en el difractograma de la fase cúbica en el pico de $2\theta=27.5^\circ$ (400).

3.2 Estudio estructural: Difracción de rayos X

Una vez optimizado el proceso de síntesis del granate de Zr tanto en fase tetragonal como en fase cúbica, se ha procedido a analizar su estructura. Mediante el programa *FullProf* se ha realizado el ajuste del perfil de los difractogramas de rayos X realizados a temperatura ambiente de muestras en polvo de ambas fases. En la Figura 3.3 se observa el resultado del ajuste para la fase tetragonal de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. La concordancia entre las posiciones observadas y las calculadas demuestra que el grupo espacial $I4_1/acd$ explica todo el patrón, sin observarse impurezas, por lo que nos referiremos a las muestras de dicha estequiometría y grupo espacial como T-LLZO. Los parámetros de red obtenidos para la fase tetragonal, así como otros datos cristalográficos del refinamiento realizado (Figura 3.3) se muestran en la Tabla 3.1.

El Li es un mal dispersor de rayos X, por lo que debido a la imposibilidad de localizar los iones litio no se han refinado ni sus posiciones ni sus ocupaciones en el difractograma de la Figura 3.3.

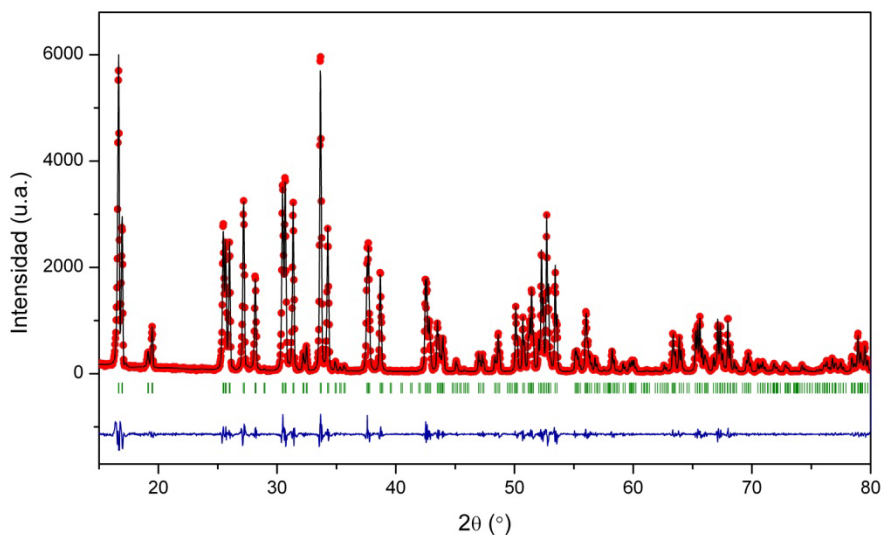


Figura 3.3 Ajuste del perfil del difractograma de rayos X de la muestra $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ de fase tetragonal. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea de color negro es el resultado del ajuste, la línea azul (inferior) es la diferencia existente entre las intensidades experimentales y calculadas. Las líneas verticales indican las posiciones de Bragg permitidas para el grupo espacial $I4_1/acd$ de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Tabla 3.1 Resultados de los ajustes del perfil de los difractogramas de rayos X de las muestras $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Sistema Cristalino	Tetragonal	Cúbico
Grupo espacial	$I4_1/acd$ (no. 142)	$Ia\bar{3}d$ (no. 230)
Parámetros de red (Å)	a=13.1179 (3) c=12.6663 (3)	a=12.9655 (2)
V (Å ³)	2179.60 (7)	2179.58 (5)
R _{Bragg}	1.10	1.68
R _p (%)	8.24	11.3
R _{wp} (%)	10.8	14.9
R _{exp} (%)	6.57	7.14
χ^2	2.72	4.43

Autores como Awaka *et al.*¹ y Logeat *et al.*⁷ observaron mediante difracción de rayos X en monocristal y de neutrones que la estructura de T-LLZO estaba formada por una red tridimensional de poliedros LaO_8 que comparten aristas entre sí y con las correspondientes a los octaedros ZrO_6 . La estructura obtenida por Logeat *et al.* se ha representado en la Figura 3.4 mientras que en la Tabla 3.2 se indican las posiciones atómicas y los factores de ocupación porcentual (g) que obtuvo dicho autor.⁷

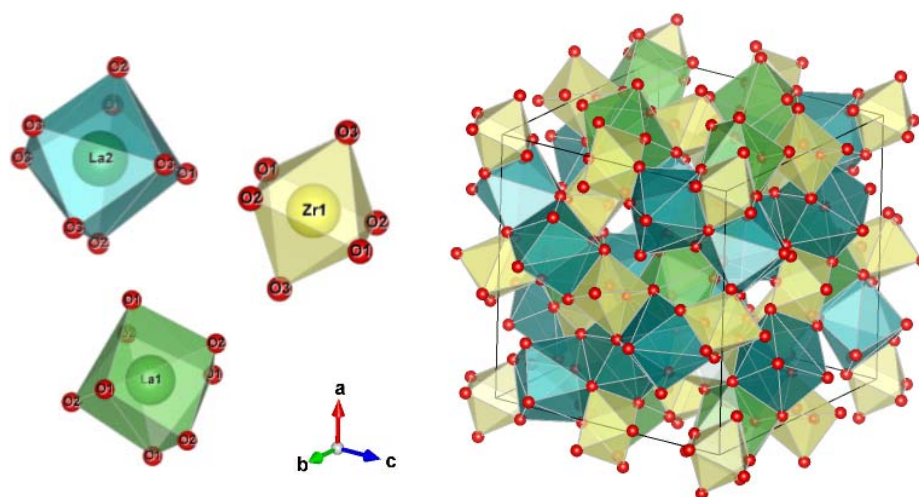


Figura 3.4 Distribución de los poliedros LaO_8 y ZrO_6 en la estructura de T-LLZO obtenida por Logeat *et al.*⁷ La representación se ha realizado mediante el programa VESTA.¹⁴

Tabla 3.2 Posiciones atómicas y ocupación de los granates de Zr en fase tetragonal y cúbica obtenidas por Logeat *et al.* y Buschmann *et al.* mediante experimentos de DN a RT.^{7,9}

<i>I41/acd</i> (N° 142)						<i>Ia$\bar{3}d$</i> (N° 230)					
Átomo	Sitio	Coordenadas ⁷			g ⁷	Átomo	Sitio	Coordenadas ⁹			g ⁹
		x	y	z				x	y	z	
La(1)	8b	0	0.25	0.125	1	La	24c	0	0.25	0.125	1
La(2)	16e	0.1273 (2)	0	0.25	1	Zr	16a	0	0	0	1
Zr	16c	0	0	0	1	Li(1-T)	24d	0.125	0	0.25	0.54
Li(1-T) ¹	8a	0	0.25	0.375	1	Li(2-O)	96h	0.1004 (8)	0.6853 (8)	0.5769 (8)	0.37
Li(2-O) ¹	16f	0.1774 (9)	0.42740 (9)	0.125	1	Al	24d	0.125	0.25	0.125	0.065
Li(3-O _d) ¹	32g	0.0800 (8)	0.0870 (8)	0.8049 (8)	1	O	96h	-0.03161 (8)	0.05454 (9)	0.14940 (8)	1
O(1)	32g	-0.0340 (2)	0.0551 (2)	0.1517 (2)	1						
O(2)	32g	0.0543 (2)	0.8519 (2)	0.5334 (2)	1						
O(3)	32g	0.1491 (3)	0.0281 (2)	0.4464 (2)	1						

Respecto a la distribución de los átomos de litio en T-LLZO, Awaka *et al.* y Logeat *et al.* observaron que se sitúan en 3 sitios cristalográficos: *8a*, *16f* y *32g*, los cuales están totalmente ocupados.^{1,7} Por su parte el sitio *16e* está vacío, por lo que dos terceras partes de las cavidades tetraédricas de la fase tetragonal están vacías. De esta manera, dado que la celda unidad del granate contiene 8 fórmulas, de los datos mostrados en la Tabla 3.2 se obtiene mediante la ecuación [3.1] un átomo de Li por fórmula de granate en los sitios tetraédricos y 6 en los octaédricos.

$$\text{Ocupación real} = g \times \frac{\text{multiplicidad sitio}}{\text{fórmulas} / \text{celda unidad}} \quad [3.1]$$

Cabe destacar que dichos autores obtuvieron en sus respectivos análisis estructurales de T-LLZO que tanto el octaedro Li(2)O_6 como el Li(3)O_6 están distorsionados.^{1,7} La mayor distorsión de este último hace que por abuso del lenguaje muchos autores denominen “octaédrico centrado” al sitio ocupado por el litio situado en el octaedro Li(2)O_6 . La distorsión de los octaedros es tal que las distancias interatómicas Li-O de los átomos de litio situados en los octaedros más distorsionados pueden llegar a ser inferiores a las de los situados en cavidades tetraédricas ($\text{Li(1)-O(2)} \sim 1.91 \text{ \AA}$), o muy superiores a estas ($\text{Li(3)-O(2)} \sim 2.88 \text{ \AA}$).⁷ En

consecuencia, la coordinación efectiva de los átomos de Li situados en los octaedros más distorsionados es más próxima a 4 que a 6.

Las cavidades tetraédricas en las que se encuentran los átomos de litio ($\text{Li}(1)\text{O}_4$) comparten sus caras con las de los octaedros en cuyo interior se encuentran los Li más desplazados de su centro ($\text{Li}(3)\text{O}_6$), que a su vez comparten aristas entre sí y con los octaedros menos distorsionados ($\text{Li}(2)\text{O}_6$), como se puede observar en la Figura 3.5. Por su parte los poliedros ZrO_6 comparten arista tanto con los octaedros $\text{Li}(2)\text{O}_6$ como con $\text{Li}(3)\text{O}_6$, y vértice con los tetraedros $\text{Li}(1)\text{O}_4$.

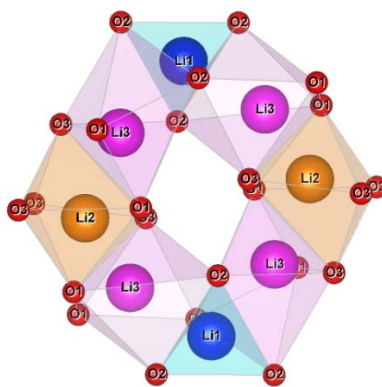


Figura 3.5 Distribución de los poliedros LiO_4 y LiO_6 en la estructura de T-LLZO.⁷ La red de sitios de Li es tridimensional pero para facilitar su visualización se ha representado en dos dimensiones y no se han mostrado más que dos de los cuatro caminos que cruzan con el Li(1).

Respecto a la fase cúbica del granate de Zr estabilizada mediante dopado con aluminio, el resultado y los datos cristalográficos del refinamiento con los que se ha obtenido el mejor ajuste del perfil se muestran en la Figura 3.6 y en la Tabla 3.1. La concordancia entre las posiciones observadas y las calculadas demuestra que el grupo espacial $Ia\bar{3}d$ explica todo el patrón, aunque también fue detectada una pequeña cantidad de LaAlO_3 , considerada despreciable. De ahora en adelante nos referiremos a las muestras de composición $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y grupo espacial $Ia\bar{3}d$ como C-LLZO(Al).

Como ya se ha indicado anteriormente, dada la imposibilidad de refinar posiciones y ocupaciones de los átomos ligeros con los datos de los difractogramas de rayos X en polvo, no se ha realizado un ajuste mediante Rietveld del difractograma de la Figura 3.6. Varios autores han estudiado la estructura de la fase cúbica del granate de Zr, pero existe controversia entre ellos en relación a la posición que ocupan los átomos de aluminio en la estructura. Por lo general se ha propuesto que el Al reemplaza al Li en la estructura, ya sea ocupando los sitios $24d$ tetraédricos como propusieron Geiger *et al.*³, Buschmann *et al.*⁹ y Lee *et al.*¹⁵, o los sitios $48g$ octaédricos como publicaron Li *et al.*¹⁶ Además otros autores han propuesto que el Al puede sustituir al Zr,¹⁷ o incluso al La.¹⁸ Como veremos en el apartado 3.5, las señales observadas en las medidas realizadas de Al-MAS-RMN a las muestras dopadas con Al sugieren un emplazamiento tetraédrico. Por ello en la Tabla 3.2 se muestran las posiciones atómicas y las ocupaciones obtenidas por Buschmann *et al.* mediante experimentos de difracción de neutrones, en los que observó que los átomos de Al se situaban en el sitio $24d$ (el del litio tetraédrico) del grupo espacial $Ia\bar{3}d$.⁹

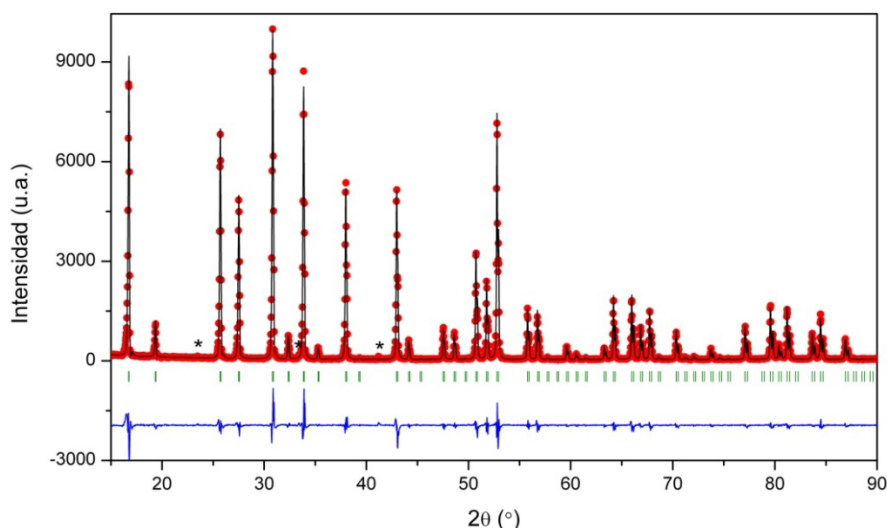


Figura 3.6 Ajuste del perfil del difractograma de rayos X de la muestra $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea negra es el resultado del ajuste, la línea azul (inferior) es la diferencia existente entre las intensidades experimentales y calculadas. Las líneas verticales indican las posiciones de Bragg permitidas para el grupo espacial $Ia\bar{3}d$ de $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Los símbolos * denotan LaAlO_3 .

En el granate de Zr estabilizado en la fase cúbica $Ia\bar{3}d$ se mantiene la base de la estructura mostrada en la Figura 3.4, con los poliedros LaO_8 que comparten aristas entre sí y con las correspondientes a los octaedros ZrO_6 . Sin embargo la distribución de los iones Li es diferente a la mostrada en la Figura 3.5 para el grupo espacial $I4_1/acd$. En la Figura 3.7 se ha representado la distribución de los átomos de Li en las cavidades tetraédricas y octaédricas de C-LLZO(Al). Como se puede observar no se ha incluido el sitio 48g centrado en las cavidades octaédricas ya que en los resultados de DN^{9,19} y DRX en monocristal²⁰ realizados por otros autores no se observó que estuviese ocupado por átomos de litio.

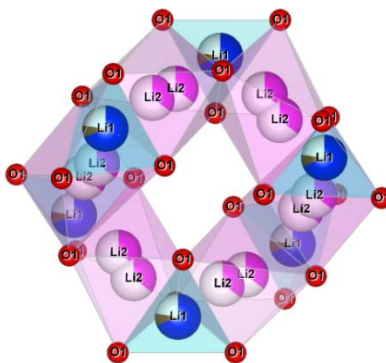


Figura 3.7 Distribución de los poliedros LiO_4 y LiO_6 en C-LLZO(Al).⁹ La ocupación porcentual de los átomos se denota con el relleno de los mismos. La red de sitios de Li es tridimensional pero para facilitar su visualización se ha representado en dos dimensiones.

En los resultados cristalográficos de Buschmann *et al.*, Xie *et al.* y Awaka *et al.* también se observa que en los granates estabilizados en fase cúbica la población de los sitios tetraédricos es mayor (>1.6 átomos de Li(1) por fórmula) que en T-LLZO, que únicamente presenta un litio tetraédrico por fórmula.^{9,19, 20} La mayor población de los sitios tetraédricos disminuye la posibilidad de tener ocupados los sitios octaédricos centrados (48g), puesto que para que pueda darse el caso debe haber dos sitios tetraédricos contiguos vacíos.

Podemos concluir que los grupos espaciales $I4_1/acd$ e $Ia\bar{3}d$ explican el patrón de difracción de las muestras de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ respectivamente, sintetizadas bajo las condiciones especificadas en el apartado 3.1.

3.3 Caracterización espectroscópica: Espectro Raman de granates LLZO

Ante las limitaciones de la difracción de rayos X en el estudio de los átomos de Li son necesarias otras técnicas que nos aporten una mayor información estructural de los granates. Entre ellas se encuentra la espectroscopia Raman, por lo que se han medido los espectros de las muestras de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ con el objetivo de profundizar así en el estudio detallado de estos compuestos.

En la Figura 3.8 se pueden observar los espectros Raman de T-LLZO y C-LLZO(Al). Al presentar ambas fases entornos locales muy similares, las frecuencias vibracionales son parecidas y globalmente se aprecia similitud entre ambos espectros. No obstante, la fase tetragonal presenta un mayor número de bandas en el espectro respecto al de la fase cúbica.

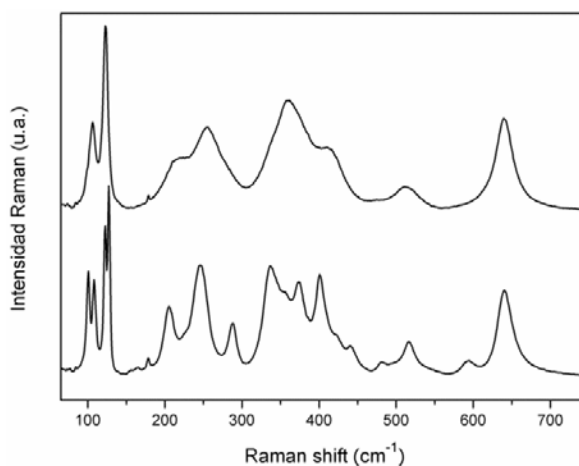


Figura 3.8 Espectros Raman de la fase tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (inferior) y cúbica $\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (superior).

Con el objetivo de explicar el origen de las señales observadas en los espectros Raman del granate se muestran en la Tabla 3.3 los sitios ocupados (total o parcialmente) y la actividad Raman esperada para la fase tetragonal y la cúbica del granate. Cabe mencionar que no se muestra el sitio 48g de la fase cúbica puesto que pese a ser un sitio disponible en la estructura del granate, ningún autor ha observado que esté ocupado por átomos de litio en esta composición.

En espectroscopia habitualmente se emplea la notación de Schoenflies para describir la simetría de los grupos puntuales. En dicha notación el grupo espacial $I4_1/acd$ se denota como D_{4h}^{20} y el $Ia\bar{3}d$ como O_h^{10} .

Tabla 3.3 Sitios ocupados y actividad Raman esperada para los grupos espaciales $I4_1/acd$ e $Ia\bar{3}d$ del granate de Zr.

Átomo	Sitio	Simetría	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	E_g	E_u	T_{1g}	T_{1u}	T_{2g}	T_{2u}
La	24c	D_2'			1	1	1	1	3	3	2	2
Zr	16a	S_6		1		1		2		3		3
Li(1-T)	24d	S_4		1	1		1	1	2	3	3	2
Li(3-Od)	96h	C_1	3	3	3	3	6	6	9	9	9	9
O	96h	C_1	3	3	3	3	6	6	9	9	9	9
Totales			6	8	8	8	14	16	23	27	23	25

Átomo	Sitio	Simetría	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	E_g	E_u
La(1)	8b	D_2'			1	1	1	1			2	2
La(2)	16e	C_2	1	1	2	2	1	1	2	2	3	3
Zr	16c	C_i		3		3		3		3		6
Li(1-T)	8a	S_4		1		1	1		1		2	2
Li(2-Oc)	16f	C_2'	1	1	2	2	2	2	1	1	3	3
Li(3-Od)	32g	C_1	3	3	3	3	3	3	3	3	6	6
O(1)	32g	C_1	3	3	3	3	3	3	3	3	6	6
O(2)	32g	C_1	3	3	3	3	3	3	3	3	6	6
O(3)	32g	C_1	3	3	3	3	3	3	3	3	6	6
Totales			14	18	17	21	17	19	16	18	34	40

En la Tabla 3.3 se observa que los modos activos Raman (sombreados) deben ser pares cuando se tiene un grupo espacial con simetría de inversión como los de los materiales estudiados. El descenso de simetría de la fase tetragonal hace que el número de modos activos Raman sea mayor, 81 ($14 A_{1g} + 17 B_{1g} + 16 B_{2g} + 34 E_g$), que en la fase cúbica, 43 ($6 A_{1g} + 14 E_g + 23 T_{2g}$).

Es evidente que en la Figura 3.8 no se observa el número de modos esperado a partir de la actividad Raman. Esto puede deberse a varios factores: la temperatura, que ensancha las bandas y las solapa; la baja ocupación parcial de algunos sitios, que hará que las intensidades de los modos provenientes de esos sitios sean muy bajas; la posible existencia de modos solapados o muy próximos. De entre los factores que influyen en las dificultades para distinguir las señales presentes en el espectro del granate, podemos minimizar el debido al ensanchamiento térmico de las bandas mediante medidas de espectroscopia Raman a baja temperatura. Como puede observarse en la Figura 3.9, a medida que se disminuye la temperatura el espectro de T-LLZO presenta bandas más estrechas e intensas, lo que disminuye el solapamiento entre ellas y facilita su distinción. Además se ha observado el esperable cambio en la posición de las bandas con la temperatura, de manera que por lo general se produce un aumento en la frecuencia Raman a medida que disminuye la temperatura. En concreto en el espectro Raman medido a 77 K se han observado 41 bandas, cuya frecuencia se ha especificado en la Tabla 3.4. De esta manera, aunque se consigue resolver un número de bandas superior al observado a RT (aproximadamente 25), dicho número sigue siendo inferior al esperado para el grupo espacial $I4_1/acd$ (81 modos). No obstante, la dificultad para resolver algunas señales en los espectros a temperaturas superiores a 220 K, como las situadas entre 107 y 112 cm^{-1} a 77 K así como entre 247 y 257 cm^{-1} , hace que no podamos descartar la coalescencia de dichas bandas, lo que podría ser debido a cambios estructurales entre 77 K y RT en el granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

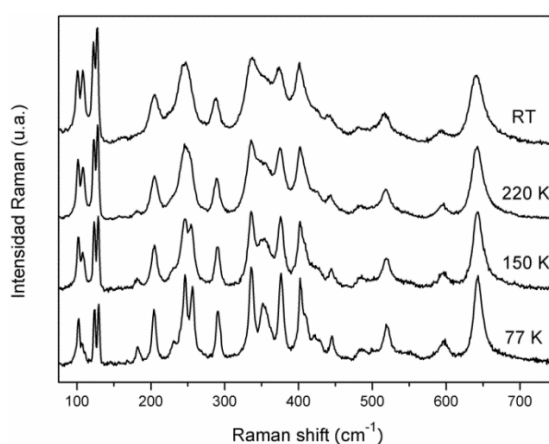


Figura 3.9 Espectros Raman de T-LLZO a RT, 220 K, 150 K y 77 K.

Para comprobar que los desdoblamientos observados en los espectros de baja temperatura no se deben a cambios de fase, se han realizado medidas de DRX a 90 K del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Figura 3.10), pudiéndose indexar el difractograma con el grupo espacial $I4_1/acd$. Este resultado está de acuerdo con el obtenido por Logeat *et al.*, que observaron mediante difracción de neutrones que tanto la fase ($I4_1/acd$) como las poblaciones de los sitios ocupados en T-LLZO se conservan entre RT y 2 K.⁷ Los parámetros de red obtenidos en el refinamiento, $a=13.0846$ (4), $c=12.6070$ (4), disminuyen con el descenso de temperatura, siendo la axialidad ligeramente superior a la obtenida para T-LLZO a temperatura ambiente (Tabla 3.1).

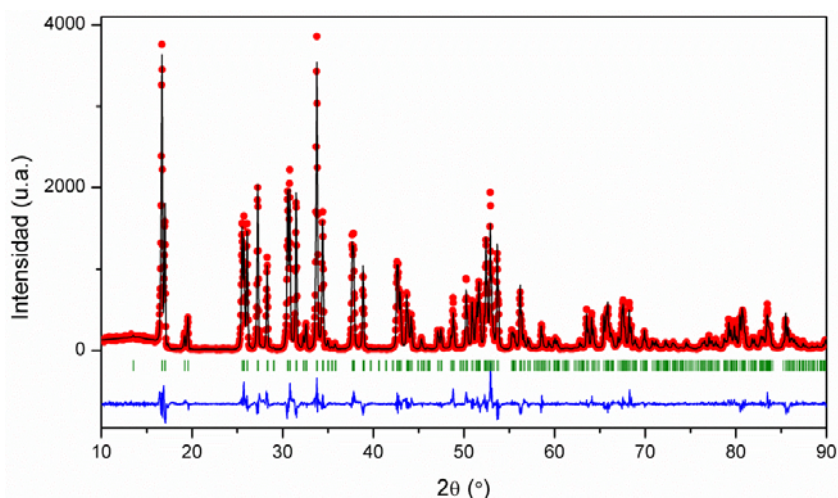


Figura 3.10 Ajuste del perfil del difractograma de RX de T-LLZO medido a 90 K. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea negra es el resultado del ajuste, la azul (inferior) es la diferencia entre las intensidades experimentales y calculadas. Las líneas verticales indican las posiciones de Bragg permitidas para el grupo $I4_1/acd$ de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Una vez identificado el espectro Raman de la muestra de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ se ha estudiado el origen de las señales observadas. Para asignar los modos observados a desplazamientos atómicos sería necesario un cálculo de *lattice dynamics*, si bien dichas simulaciones están más allá del propósito de esta tesis doctoral. Por tanto, dado el gran número de modos activos que presenta el espectro Raman de T-LLZO, se ha tratado de vincular de forma cualitativa dichos modos a los átomos del granate.

En primer lugar, y dado que el litio presenta dos isótopos estables, ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$, se han sintetizado muestras de granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ en fase tetragonal enriquecidas con el isótopo ${}^6\text{Li}$ con el objetivo de detectar en el espectro Raman variaciones en la frecuencia que nos permitan vincular dichas bandas a vibraciones relacionadas con los átomos de litio. El efecto isotópico esperado se basa en la relación inversa entre frecuencia de vibración y masa del átomo que vibra, que se refleja de forma muy general en la ecuación del oscilador armónico simple:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \quad [3.2]$$

donde κ es la constante de fuerza y m la masa del átomo que vibra. En el caso de que alguna banda fuera debida exclusivamente a la vibración de Li, su desplazamiento en frecuencias sería de un 8%, según la relación: ${}^6\text{Li}$

$$\frac{\nu({}^6\text{Li})}{\nu({}^7\text{Li})} = \sqrt{\frac{\mu({}^7\text{Li})}{\mu({}^6\text{Li})}} = 1.08 \quad [3.3]$$

No obstante lo habitual es que en un mismo modo estén involucrados átomos y coordenadas de vibración distintos, por lo que en general el efecto isotópico será menor que el dado por la relación [3.3]. En la Figura 3.11 se muestran los espectros a 77 K de T-LLZO con un 100% de sustitución de los isótopos ${}^6\text{Li}$, comparada con el granate sintetizado en abundancia natural.

Mediante el programa *LabSpec* se ha realizado el ajuste de las bandas de los espectros Raman, para lo cual se han empleado funciones de tipo Voigt (mezcla de contribución *gaussiana* y *lorentziana*). En ambas muestras se han detectado pequeñas cantidades de fases secundarias de $\text{II-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y Li_2CO_3 , mientras que en la muestra T- ${}^6\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ se ha observado también $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. Todas ellas se detallan en la Tabla 3.4. Respecto a la banda correspondiente a Li_2CO_3 (próxima a 158 cm^{-1}) se ha observado un corrimiento de aproximadamente 2.4 cm^{-1} a mayor frecuencia en el espectro de la muestra enriquecida en ${}^6\text{Li}$. Hemos comprobado que en muestras de Li_2CO_3 , tanto de ${}^6\text{Li}$ como de abundancia natural, también se detecta un desplazamiento en la frecuencia de aproximadamente 1.7 cm^{-1} , el cual puede cambiar

dependiendo del grado de cristalización. En consecuencia el error en la posición de las señales mostradas en la Tabla 3.4 se puede estimar en aproximadamente $\pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$.

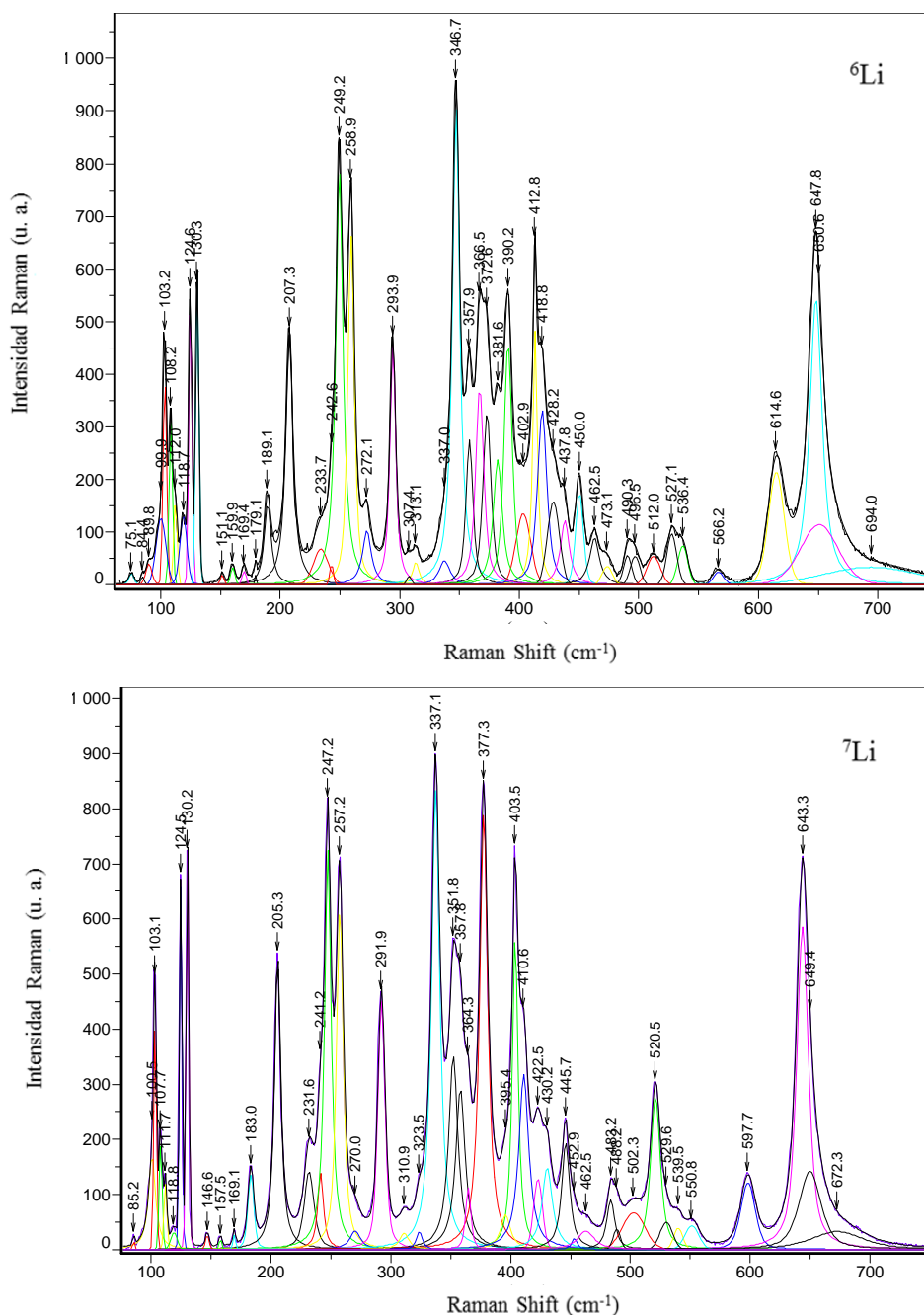


Figura 3.11 Espectros Raman a 77 K de $\text{T-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (inferior) y $\text{T-}{}^6\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (superior). Bajo cada espectro se muestran las componentes resultantes de los ajustes.

Una vez identificadas las señales correspondientes a las fases secundarias indicadas, se han distinguido un total de 41 bandas correspondientes al granate en fase tetragonal, que como ya se ha indicado anteriormente está lejos del número de modos Raman activos esperados (81).

Como era de esperar, los espectros de las muestras ${}^6\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ no son iguales. Dependiendo de la participación de los átomos de litio en los modos de vibración, los desplazamientos en las frecuencias pueden ser muy diferentes de unas bandas a otras, lo que dificulta la correlación de estas entre los espectros de T-LLZO de ambas muestras.

Por este motivo se ha sintetizado una nueva muestra de granate en fase tetragonal a partir de reactivos de litio al 50% en abundancia natural y 50% enriquecido en ${}^6\text{Li}$. De esta manera la frecuencia de las bandas que presentan efectos isotópicos se promedia entre la correspondiente a ${}^6\text{Li}$ y abundancia natural, y ha facilitado la correlación de las bandas en los espectros Raman de las diferentes muestras. En la Tabla 3.4 se comparan las frecuencias obtenidas en los ajustes mostrados en la Figura 3.11 de las diferentes bandas de los espectros Raman correspondientes a las muestras $\text{T-}{}^6\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y $\text{T-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Tabla 3.4 Posición de las señales obtenidas en los ajustes de los espectros Raman de $\text{T-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y $\text{T-}{}^6\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ a 77 K, diferencia entre ellas (Δ ${}^6\text{Li-}{}^7\text{Li}$) y máximo desplazamiento si la vibración fuese exclusivamente de Li.

$\text{p-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (cm^{-1})	$\text{p-}{}^6\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (cm^{-1})	Δ ${}^6\text{Li-}{}^7\text{Li}$ (cm^{-1})	Máx. Δ (cm^{-1})	Impurezas
85.2	84.4	-0.8		$\text{II-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
	89.8			$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$
100.5	99.9	-0.6	8.0	
103.1	103.2	0.1	8.2	
107.7	108.2	0.5	8.6	
111.7	112.0	0.3	8.9	
118.8	118.7	-0.1	9.5	
124.5	124.6	0.1	10.0	
130.2	130.3	0.1	10.4	
146.6	151.1	4.5	11.7	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$
157.5	159.9	2.4	12.6	Li_2CO_3

169.1	169.4	0.3	13.5	
	179.1			$\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$
183.0	189.1	6.1	14.6	
205.3	207.3	2.0	16.4	
231.6	233.7	2.1	18.5	
241.2	242.6	1.4	19.3	
247.2	249.2	2.0	19.8	
257.2	258.9	1.7	20.6	
270.0	272.1	2.1	21.6	
291.9	293.9	2.0	23.4	
	307.4			$\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$
310.9	313.1	2.2		
323.5	337.0	13.5	25.9	
337.1	346.7	9.6	27.0	
	357.9			$\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7, \text{II-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
351.8	366.5	14.7	28.1	
357.8	372.6	14.9	28.6	
364.3	381.6	17.3	29.1	
377.3	390.2	12.9	30.2	
395.4	402.9	7.5	31.6	
403.5	412.8	9.3	32.3	
410.6	418.8	8.2	32.9	
422.5	428.2	5.7	33.8	
430.2	437.8	7.6	34.4	
445.7	450.0	4.3	35.7	
452.9	462.5	9.6	36.2	
462.5	473.1	10.6	37.0	
483.2	490.3	7.1	38.7	
488.2	496.5	8.3	39.1	
502.3	512.0	9.7	40.2	
520.5	527.1	6.6	41.6	
529.6	536.4	6.8	42.4	
539.5				
550.8	566.2	15.4	44.1	
597.7	614.7	17.0	47.8	
643.3	647.8	4.5	51.5	
649.4	650.6	1.2	52.0	

Como se observa en la Tabla 3.4, en ningún caso se ha alcanzado el desplazamiento isotópico máximo permitido (ecuación 3.3), por lo que no se puede asignar ninguna banda únicamente a vibración de Li, sino que entra en juego al menos la vibración de los átomos de oxígeno de la red. No obstante, de acuerdo con los desplazamientos observados podemos dividir el espectro en cuatro regiones:

1. La región de baja frecuencia, que abarca la zona del espectro inferior a 150 cm^{-1} . En la Tabla 3.4 se observa que la variación entre las posiciones de las señales de las muestras enriquecidas y de abundancia natural es inferior a 1 cm^{-1} . De hecho se obtienen valores negativos para $\Delta {}^6\text{Li}-{}^7\text{Li}$ en algunas bandas, que están dentro del error indicado anteriormente, por lo que se consideran despreciables. En consecuencia, la ausencia de desplazamientos isotópicos señala que en esos modos no participan los átomos de Li. Debido a la zona del espectro en la que aparecen, podemos asignar dichas bandas a las vibraciones de los cationes pesados de La. Este asignación está de acuerdo con los cálculos realizados por Mukhopadhyay *et al.* para este compuesto, en los que obtenían que las densidades de estados fonónicas proyectadas sobre los átomos de La tenían intensidad apreciable para frecuencias inferiores a 200 cm^{-1} , como se puede ver en la Figura 3.12.²¹

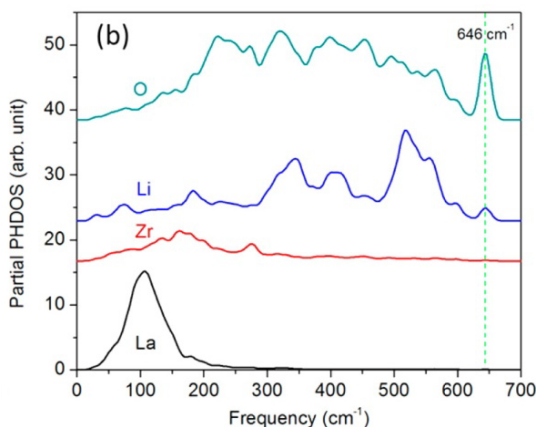


Figura 3.12 Densidades de estados fonónicas de T-LLZO proyectadas sobre los átomos de La, Zr, Li y O calculadas por Mukhopadhyay *et al.*²¹

Por su parte, Rulmont *et al.*, en los estudios realizados en los granates $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, también propusieron la atribución de las bandas de baja frecuencia a los modos que implican el movimiento de los cationes lantánidos, basándose en las variaciones de frecuencia observadas al reemplazar los cationes Ln.²²

En las medidas realizadas a temperatura ambiente únicamente se distinguían 4 bandas en la región de baja frecuencia del espectro Raman de la fase tetragonal del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Figura 3.8), frente a los 10 modos activos Raman esperados para los átomos de La (Tabla 3.3). Gracias a las medidas realizadas a baja temperatura hemos sido capaces de distinguir hasta 7 bandas en esta región para la fase tetragonal.

2. La región de 170-300 cm^{-1} . En ella se observan por lo general pequeños desplazamientos en la posición de las bandas, entre 1.4 y 2.2 cm^{-1} , por lo que se encuentran en el límite de estar considerados dentro de error. Estas señales probablemente sean debidas a modos *bending* de los oxígenos. En esta región del espectro se ha detectado un desplazamiento en frecuencia de 6.1 cm^{-1} para la banda situada en 183 cm^{-1} , por lo que los átomos de litio podrían estar participando en este modo. De hecho en los cálculos de las densidades de estados fonónicas proyectadas sobre los átomos de Li realizados por Mukhopadhyay *et al.* (Figura 3.12) se observa señal para frecuencias próximas a 180 cm^{-1} .²¹

3. Región 300-615 cm^{-1} . Es la zona del espectro donde se observan los mayores desplazamientos isotópicos y por tanto estas señales implican en mayor o menor medida vibraciones de los átomos de litio. Como se indica en la Tabla 3.4, los desplazamientos isotópicos observados en la muestra enriquecida con ^6Li son inferiores al 8% (ecuación 3.3), por lo que las vibraciones de los átomos de litio estarían acopladas con las de los átomos de oxígeno, lo que como se puede ver en la Figura 3.12 de nuevo está de acuerdo con los cálculos teóricos.²¹

Con la intención de obtener una mayor información sobre el entorno de los átomos de Li correspondiente a las bandas observadas, hemos medido el espectro Raman de granates con diferente estequiometría provenientes del grupo del Profesor

Peter R. Slater (University of Birmingham). Es de especial interés el granate $\text{Li}_3\text{Nd}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, puesto que los estudios estructurales realizados muestran que los átomos de litio se encuentran exclusivamente en los sitios tetraédricos, los cuales están totalmente ocupados.²³ Como se puede observar en el espectro Raman de $\text{Li}_3\text{Nd}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (Figura 3.13) hay dos señales principales en 419 y 439 cm^{-1} , que de acuerdo con los desplazamiento isotópicos observados por Rulmont *et al.* en el granate de composición $\text{Li}_3\text{Y}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ se asignarían a los Li tetraédricos.²² Sin embargo el gran número de bandas observadas en esta región de frecuencias en los espectros Raman de T-LLZO, así como la variación en las dimensiones de la celda unidad, complican mucho la comparativa e identificación de dichas bandas.

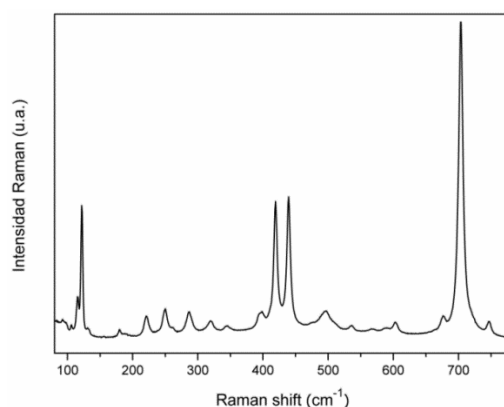


Figura 3.13 Espectro Raman del granate $\text{Li}_3\text{Nd}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ a temperatura ambiente.

Siguiendo con compuestos que puedan ser empleados como referencias, para el caso del $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ hemos comprobado mediante medidas de Raman en muestras enriquecidas y de abundancia natural, que las señales correspondientes a las vibraciones de los átomos de litio aparecen a frecuencias entre 350 y 500 cm^{-1} . El hecho de que los átomos de litio se encuentren en coordinación tetraédrica en el hidróxido de litio monohidratado sugiere que dicha región sea propia de las vibraciones de Li en entornos tetraédricos. Dicha distinción está de acuerdo con los estudios realizados en otros compuestos inorgánicos de Li, como Li_2CO_3 , $\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$, Li_2WO_4 , LiMnO_2 , etc. para los que se ha propuesto que la vibración correspondiente a los átomos de Li en entornos tetraédricos (LiO_4) aparece en el rango 350-500 cm^{-1} y en los octaédricos (LiO_6) para frecuencias inferiores.^{24,25,26}

En los modos vibracionales de tensión (*stretching*) de enlaces catión-oxígeno la frecuencia viene determinada principalmente por la constante de fuerza del enlace, la cual aumenta con la disminución de su longitud, así como con la carga del catión. Partiendo de las coordenadas atómicas obtenidas mediante DN por Logeat *et al.* para T-LLZO, es de esperar que los modos de *stretching* aparezcan a frecuencias mayores para los enlaces Li(1)-O(2), ya que por lo general son los que presentan distancias de enlace inferiores ($\sim 1.9083 \text{ \AA}$). No obstante ya se ha comentado anteriormente la variabilidad de distancias de enlace dentro de un mismo poliedro de coordinación distorsionado, en el que por ejemplo la distancia Li(3)-O(3) del átomo de litio que se encuentra más desplazado del centro del octaedro es inferior ($\sim 1.8706 \text{ \AA}$) a la de los átomos de litio situados en cavidades tetraédricas. En consecuencia dada la complejidad de la estructura de T-LLZO, en la que se tienen poliedros distorsionados y que además no están aislados, no ha sido posible distinguir una región del espectro propia de un entorno de litio.

Dadas las dificultades para atribuir los modos Raman en función de las distancias de enlace Li-O se ha pensado en la posibilidad de utilizar métodos indirectos, como por ejemplo la diferente movilidad esperada para los átomos de litio dependiendo de la cavidad en la que se encuentren. En este sentido Xu *et al.* obtuvieron mediante cálculos teóricos que los átomos de litio situados en cavidades octaédricas presentan una energía de activación inferior a la de los Li situados en entornos tetraédricos.²⁷

Como ya se ha observado en los espectros de la Figura 3.9, la anchura de las bandas de los espectros Raman disminuye al bajar la temperatura. Por su parte, podemos pensar que hipotéticamente los átomos con mayor movilidad serán los más sensibles a estas variaciones. Con el objetivo de diferenciar bandas del espectro Raman en función de la dinámica de los átomos responsables de dichas señales, se han comparado las evoluciones de sus anchuras en función de la temperatura en los espectros Raman de T-LLZO mostrados en la Figura 3.9. En la Figura 3.15 se ha representado una selección de las anchuras a media altura (FWHM) de las bandas comparadas. Entre ellas, las que muestran un incremento mayor de FWHM con la temperatura son las situadas en 337 , 377 , 403 , 446 y 501 cm^{-1} , por lo que

tentativamente y a modo de aproximación se propone su atribución a los átomos de litio situados en cavidades octaédricas.

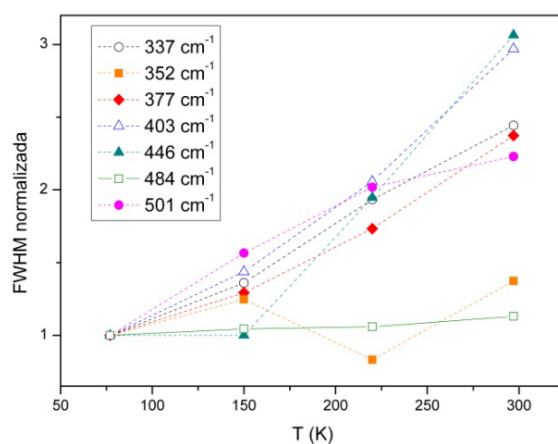


Figura 3.14 Evolución con la temperatura de FWHM (normalizada) de diferentes bandas del espectro Raman del granate T-LLZO. En el recuadro se indica la frecuencia en la se sitúan.

4. Alta frecuencia (600-800 cm^{-1}), en la que domina la señal situada en 645 cm^{-1} . El elevado valor de la frecuencia implica una constante de fuerza alta. Dado que el Zr^{4+} es el catión con mayor carga del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y que la distancia de enlace Zr-O es relativamente corta, ($\sim 2.106 \text{ \AA}$ en promedio),⁷ se puede considerar que la mayor contribución al modo de 645 cm^{-1} proviene del *stretching* de los enlaces Zr-O por vibración del oxígeno.

Durante la escritura de esta tesis, Mukhopadhyay *et al.* demostraron la participación de los átomos de Zr en la banda situada en $\sim 645 \text{ cm}^{-1}$ basándose en la disminución de la intensidad de dicha señal a medida que dopaban con Ta ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$), al mismo tiempo que crecía una nueva, correspondiente al enlace Ta-O.²¹

No obstante, el hecho de observar un desplazamiento isotópico para esta señal ($\sim 4.5 \text{ cm}^{-1}$) en la muestra enriquecida en ^6Li hace pensar que también podría tener una contribución de los átomos de Li. Además cabe destacar que en la región $640\text{-}675 \text{ cm}^{-1}$ hay un solapamiento de varias señales, de manera que la frecuencia de las

mismas depende mucho de qué bandas se incluyen en el ajuste, e incluso se han observado pequeñas variaciones de unas muestras a otras. Por su parte Mukhopadhyay *et al.* también propusieron la participación de los átomos de Zr, Li y O en la banda situada en $\sim 645 \text{ cm}^{-1}$.

Respecto a la fase cúbica del granate de Zr, de la misma manera que para T-LLZO, se han realizado medidas de espectroscopia Raman a baja temperatura para minimizar el ensanchamiento térmico de las bandas y facilitar su distinción (Figura 3.15).

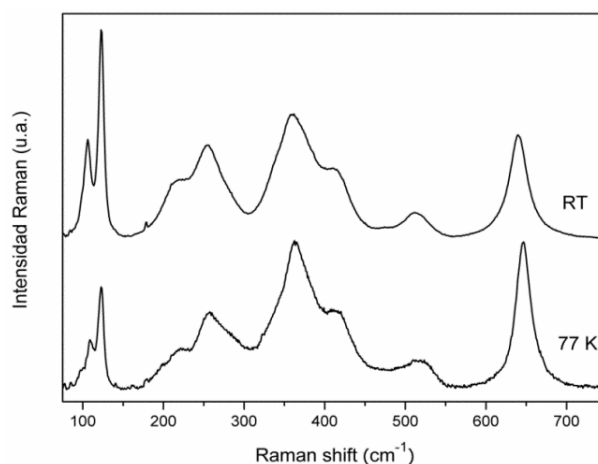


Figura 3.15 Espectros Raman de C-LLZO(Al) a temperatura ambiente y 77 K.

Sin embargo, como se puede apreciar en la Figura 3.15 la resolución de las bandas en el espectro de C-LLZO(Al) apenas mejora al medirlo a 77 K, manteniendo el espectro un aspecto general ensanchado en comparación con el del granate en fase tetragonal, posiblemente debido al desorden posicional de los iones litio.

Por su parte el difractograma de C-LLZO(Al) medido a 90 K (Figura 3.16) se puede indexar con el grupo espacial $Ia\bar{3}d$. El parámetro de red obtenido en el refinamiento es $a=12.9288(3)$, inferior al obtenido a RT (Tabla 3.1) como era de esperar.

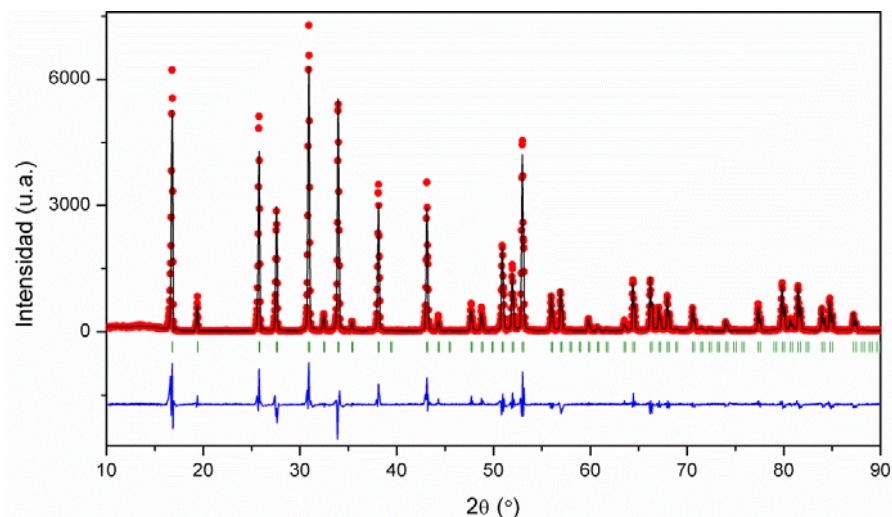


Figura 3.16 Ajuste del perfil del difractograma de rayos X de C-LLZO(Al) medido a 90 K. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea negra es resultado del ajuste, la azul (inferior) es la diferencia entre las intensidades experimentales y calculadas. Las líneas verticales indican las posiciones de Bragg permitidas para el grupo espacial $Ia\bar{3}d$.

Dada la similitud en los espectros Raman de ambas fases ($I4_1/acd$ e $Ia\bar{3}d$), se puede generalizar al caso cúbico la distinción de zonas del espectro realizada para la fase tetragonal. En lo que respecta a la fase cúbica, no se muestran los resultados del ajuste del espectro Raman ya que la anchura de las bandas incluso a baja temperatura hace que se solapen y dificulta notablemente el ajuste, de manera que los resultados presentan una gran variabilidad en función de los parámetros empleados. No obstante, en la región de baja frecuencia del espectro de C-LLZO(Al) se pueden distinguir tres señales (en aproximadamente 99, 109 y 122 cm^{-1}), lo que está de acuerdo con la actividad Raman esperada para los átomos de La (Tabla 3.3).

Los resultados mostrados, tanto para la fase tetragonal como para la cúbica, se han realizado en muestras de granate en polvo, por lo que debido a la orientación aleatoria de los policristales no es posible asignar la simetría de los modos Raman. Para poder realizar dicho estudio es necesario realizar medidas en monocristales, como se verá en el siguiente subapartado.

3.4 Caracterización espectroscópica: Medidas Raman de polarización

La intensidad de los modos activos Raman de diferente simetría depende de la orientación del cristal respecto de la polarización de la luz incidente (como veremos más adelante, en algunos casos también depende de la dirección de propagación de la luz).²⁸ En consecuencia, para poder asignar la simetría correspondiente a las diferentes bandas del espectro es necesario medir en configuraciones precisas de polarización de la luz incidente y dispersada en relación con los ejes cristalográficos. Sin embargo, la orientación aleatoria de los granos micrométricos que componen las muestras policristalinas sintetizadas por SSR hace que no podamos medir espectros Raman en planos cristalográficos concretos. Por tanto es necesario realizar medidas en monocristales, donde sí podremos estudiar los efectos de la polarización de la luz en función del plano cristalográfico en el que se oriente el cristal.

Tietz *et al.* realizaron medidas de espectroscopia Raman en un monocristal de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ en fase tetragonal, en las que se observan muy bien los efectos de polarización. Sin embargo no fueron capaces de determinar la orientación del cristal, y la interpretación que realizaron fue errónea, ya que los modos Raman a los que asignaron las bandas no se corresponden con los activos para la fase tetragonal que presentaba su muestra.

En nuestro caso, una vez identificado el espectro Raman correspondiente a T-LLZO el objetivo es determinar la simetría de los modos activos observados en el espectro, en especial de los que impliquen vibraciones de átomos de litio, como paso previo al estudio de su dinámica y su participación en los procesos de conducción.

3.4.1 Crecimiento de monocristales mediante procesado láser

Una forma de obtener monocristales a partir del compuesto policristalino es mediante el fundido de la muestra sólida, previamente sintetizada por reacción de estado sólido, y posterior cristalización controlada. El fundido se ha realizado mediante procesado laser, tanto en plano como mediante la técnica de *Laser Floating*

Zone (LFZ). Ambos procedimientos empleados se han detallado previamente en la sección 2.

En primer lugar se realizó el procesado en plano, explicado en el Capítulo 2. Con este tratamiento de fusión zonal se consiguió procesar la superficie de una muestra de caras plano paralelas, como se puede observar en la Figura 3.17 (izquierda). Sin embargo, las irregularidades superficiales que presentaba la muestra dificultaron la orientación de los microcristales respecto de la polarización incidente. Pese a que las medidas de espectroscopia Raman presentaban efectos de polarización, el hecho de no conseguir identificar el plano cristalográfico en el que se realizaron imposibilitó la atribución de los modos observados.



Figura 3.17. Muestra de T-LLZO procesada en plano (izquierda) y mediante LFZ (derecha).

Ante los problemas encontrados para orientar correctamente los cristales obtenidos por fusión zonal en plano, se procesaron muestras de granate mediante *Laser Floating Zone*. No obstante el objetivo de procesar muestras mediante LFZ no es exclusivamente este, sino que también lo es estudiar la conductividad iónica en las muestras procesadas por este método, como veremos posteriormente. En la Figura 3.17 (derecha) se puede observar la barrita obtenida tras el procesamiento por LFZ. Mediante el método de Arquímedes se ha medido la densidad obteniendo un valor de 5.029 g/cm^3 , lo que supone una densidad relativa del 98.4 %.

Con el objetivo de obtener muestras que pudieran ser orientadas en planos cristalográficos concretos para las medidas de polarización de Raman, la barrita se cortó perpendicularmente a la dirección de crecimiento, en piezas de caras plano paralelas, y posteriormente se realizó un pulido para obtener una superficie plana.

El difractograma realizado a una de estas piezas cilíndricas se muestra en la Figura 3.18. Entre los picos observados destaca el situado en $2\theta=27.2^\circ$, que se corresponde con los índices hkl 400. El hecho de observar también una intensidad elevada en el pico de $2\theta=56.0^\circ$ correspondiente a la reflexión 800 apoya la posibilidad de una orientación preferencial de la muestra en la dirección [100]. Sin embargo en el difractograma se observan otros picos que no se corresponden con los índices $h00$, por lo que no se tiene una orientación única, y por tanto no se tiene un monocristal. En la Figura 3.18 podemos comprobar que los picos más intensos del difractograma de la muestra procesada por LFZ presentan algunas características comunes: el valor del índice l es siempre 0 ó 1, el índice k es 0, 1 ó 2 y el índice h es muy elevado, lo que hace que $h>k$ y $h>>l$. Mediante el producto escalar de los vectores directores, hemos comprobado que los planos correspondientes a los índices hkl maximizados en el difractograma de la muestra procesada no difieren en más de 28° con el plano (100). De esta manera se puede concluir que pese a no tener un monocristal, los cristales han crecido siguiendo la dirección preferencial [100] (o [010]), aunque también hay cristales orientados en planos con pequeñas desviaciones respecto del principal.

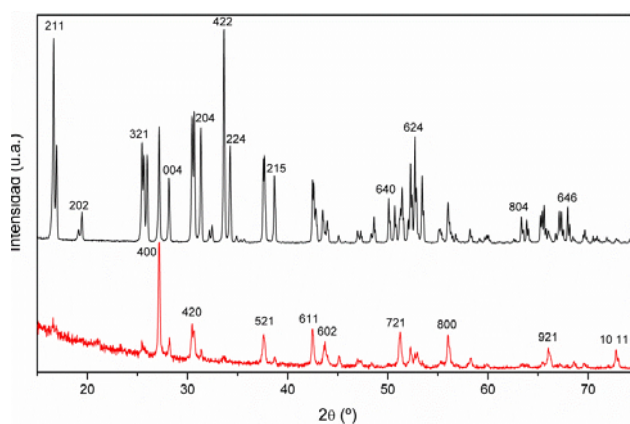


Figura 3.18 Difractogramas de rayos X de T-LLZO en polvo (superior) y procesada por LFZ (inferior) rotando la muestra. Los dígitos indican los índices hkl correspondientes a los picos.

El granate T-LLZO procesado por LFZ se ha caracterizado morfológicamente mediante imágenes obtenidas tanto por microscopio óptico como electrónico. En la Figura 3.19 se muestran micrografías realizadas sobre un corte longitudinal, paralelo a

la dirección de crecimiento de la muestra, en las que se puede apreciar que el granate ha solidificado en granos alargados aproximadamente paralelos a dicha dirección. La anchura de los granos varía entre 50 y 120 μm . Cabe destacar que en las imágenes tomadas con el microscopio óptico se observan irregularidades en la superficie de la muestra, que podrían ser debidas a una reacción superficial.

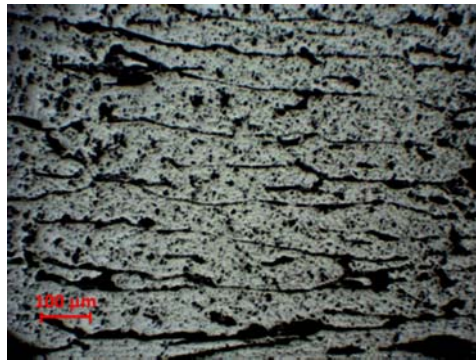


Figura 3.19 Imagen de la sección longitudinal a la dirección de crecimiento del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ procesado por LFZ obtenida mediante microscopio óptico.

En la Figura 3.20 se muestra la sección transversal al eje de crecimiento de la muestra, en la que se puede observar que los granos son lo suficientemente grandes para hacer el estudio de polarización Raman.

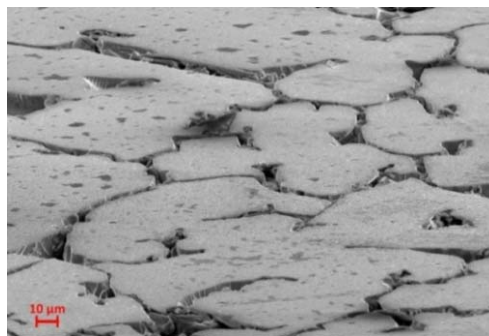


Figura 3.20 Imagen de FESEM de la sección transversal de la muestra procesada por LFZ.

3.4.2 Asignación de modos de vibración a bandas del espectro Raman de T-LLZO procesado por LFZ

La dirección de crecimiento mayoritaria se ha identificado mediante DRX como la [100], de manera que los granos de la sección transversal de la muestra están en el plano (100), cuyos ejes de referencia se han definido en la Figura 3.21 como \vec{y} y \vec{z} . En dicha figura $\vec{\kappa}_i$ y $\vec{\kappa}_d$ indican las direcciones de propagación de la luz incidente y dispersada, mientras que \vec{E}_i y \vec{E}_d son los vectores de polarización del campo eléctrico correspondiente a las luces incidente y dispersada, siendo $\vec{E}_{d\perp}$ la componente de este último perpendicular al campo eléctrico incidente.

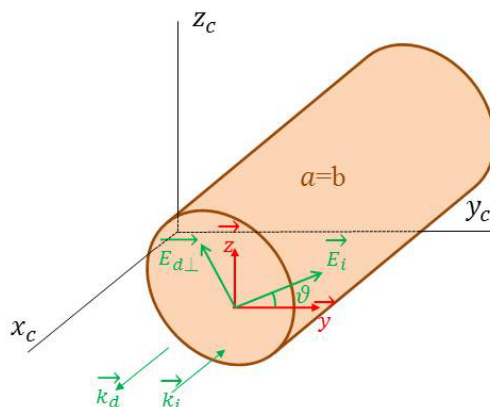


Figura 3.21 Esquema de los sistemas de referencia empleados en las medidas de Raman.

Los experimentos se han realizado en retrodispersión sobre el plano (100), dentro de un mismo grano, y en función del ángulo (θ) formado entre el campo eléctrico de la luz incidente y el eje \vec{y} . Este ángulo se controla mediante un portamuestras rotatorio que permite girar la muestra alrededor del eje [100]. Para realizar las medidas se han dispuesto polarizadores a la entrada y a la salida de la muestra, de tal manera que podemos polarizar la luz incidente y seleccionar la polarización de la luz dispersada, ambas en la misma dirección (configuración paralela: //), o en direcciones perpendiculares (configuración cruzada: \perp). Denotaremos $I_{//}$ a la intensidad medida en la configuración paralela, y I_{\perp} a la resultante en configuración cruzada. En las Figuras 3.22a y 3.22b se pueden observar los espectros Raman medidos para ambas configuraciones en el plano (100) del monocristal de T-LLZO.

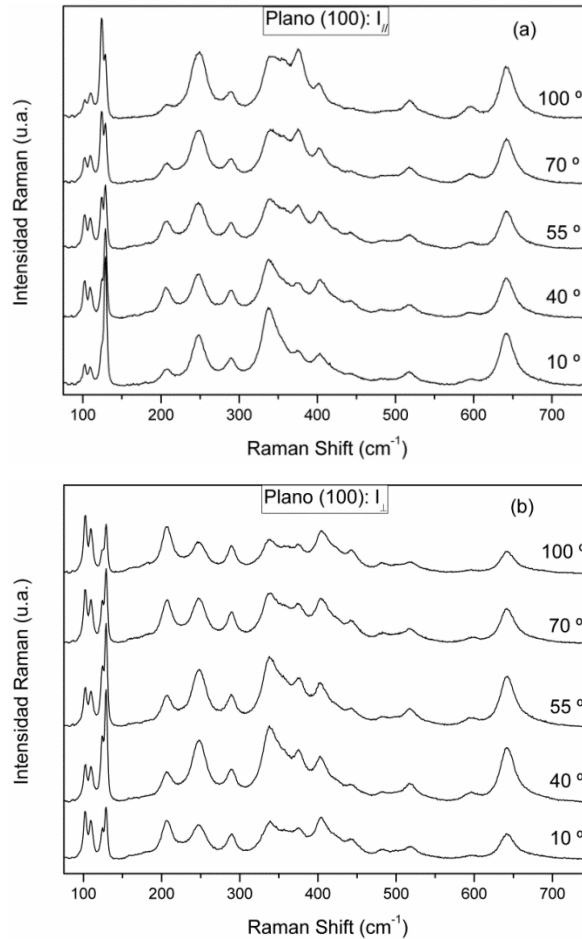


Figura 3.22 Espectros Raman de T-LLZO medido en retrodispersión en el plano (100) del monocristal, en función del ángulo ϑ formado por el campo eléctrico incidente y el eje \vec{y} . Los espectros se han medido en configuración paralela (a) y perpendicular (b), seleccionando el campo eléctrico de la luz dispersada paralelo y perpendicular al de la luz incidente respectivamente.

La determinación del eje z en las medidas del rotacional se ha realizado mediante la medida de los espectros Raman a lo largo del eje de crecimiento de los granos. Como se puede observar en la Figura 3.23, el espectro medido en configuración paralela a lo largo del eje longitudinal es muy similar al observado para $\vartheta=10^\circ$ en la sección transversal, también en paralelo, por lo que se confirma la asignación realizada en la Figura 3.21 en la que el ángulo ϑ de rotación va de y a z .

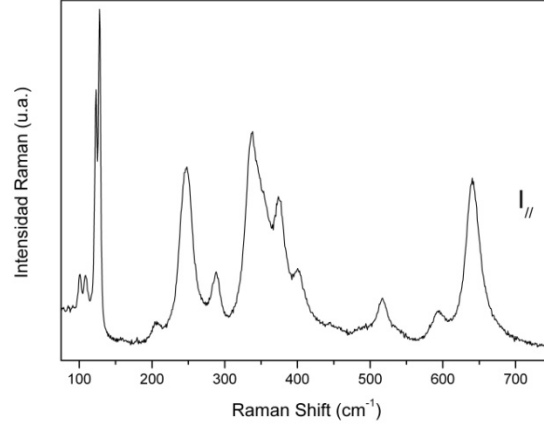


Figura 3.23 Espectro Raman de T-LLZO medido en configuración paralela a lo largo del eje de crecimiento.

Cuando se tiene un sistema ópticamente isótropo, la intensidad Raman de un modo de vibración σ viene determinada por la relación:

$$I(\sigma) \propto \left| \sum_{j,k=x,y,z} \vec{E}_d^j R(\sigma)^{jk} \vec{E}_i^k \right|^2 \quad [3.4]$$

Donde \vec{E}_i y \vec{E}_d se han definido previamente, y $R(\sigma)^{jk}$ es la componente jk del tensor Raman asociado al modo σ .

La forma de los tensores Raman depende de la simetría del material. Para el caso del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ en fase tetragonal, los tensores Raman correspondientes al grupo D_{4h} se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Tensores Raman de la simetría D_{4h} .

$$A_{1g} = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \quad B_{1g} = \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad B_{2g} = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$E_{g1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad E_{g2} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}$$

A partir de la expresión [3.4] y de acuerdo con la configuración mostrada en la Figura 3.20, las intensidades paralela y cruzada en el plano (100) de los modos activos Raman de la simetría D_{4h} presentan la siguiente dependencia angular:

$$I_{//}(A_{1g}) = |a \cos^2\vartheta + b \sin^2\vartheta|^2 \quad ; \quad I_{\perp}(A_{1g}) = (a - b)^2 \sin^2\vartheta \cos^2\vartheta \quad [3.5]$$

$$I_{//}(B_{1g}) = |c \cos^2\vartheta|^2 \quad ; \quad I_{\perp}(B_{1g}) = \left| -\frac{c}{2} \sin 2\vartheta \right|^2 \quad [3.6]$$

$$I_{//}(B_{2g}) = 0 \quad ; \quad I_{\perp}(B_{2g}) = 0 \quad [3.7]$$

$$I_{//}(E_g) = I_{//}(E_{g1}) + I_{//}(E_{g2}) = |e \sin 2\vartheta|^2 \quad [3.8]$$

$$I_{\perp}(E_g) = I_{\perp}(E_{g1}) + I_{\perp}(E_{g2}) = |e \cos 2\vartheta|^2 \quad [3.9]$$

La representación gráfica de la evolución angular obtenida a partir de las ecuaciones [3.5], [3.6], [3.8] y [3.9] se muestra en la Figura 3.24.

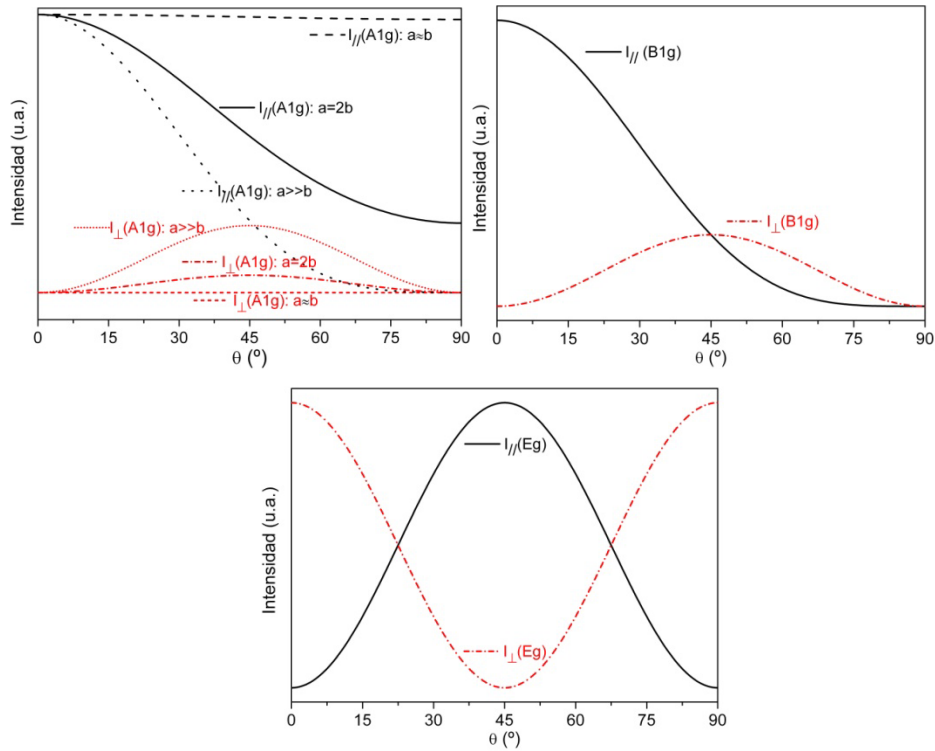
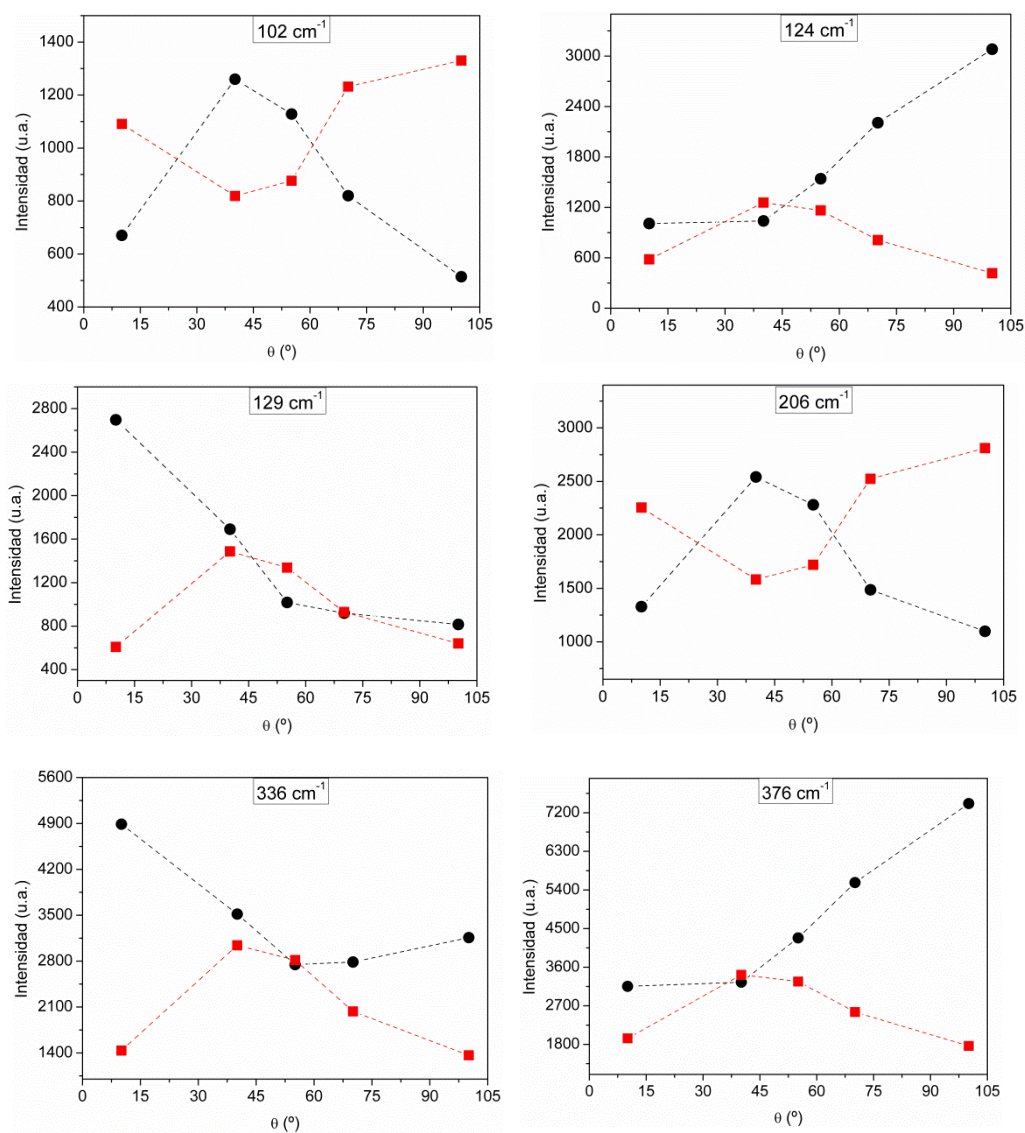


Figura 3.24 Dependencias teóricas $I_{//}(\vartheta)$ y $I_{\perp}(\vartheta)$ calculadas con las ecuaciones [3.5]-[3.9]. En los modos A_{1g} se muestran las dependencias esperadas para tres valores relativos de a y b .

Tal y como se observó en la Figura 3.9, el gran número de modos activos Raman que presenta el granate T-LLZO, así como el solapamiento de bandas presentes en el espectro a temperatura ambiente, dificulta la distinción de las señales y su asignación. En consecuencia, tras realizar la descomposición en bandas de cada uno de los espectros mostrados en las Figuras 3.22a y 3.22b, se ha estudiado únicamente la dependencia angular de las bandas que en el espectro Raman de baja temperatura no se ven desdobladas. Los resultados experimentales se pueden observar en los gráficos de la Figura 3.25.



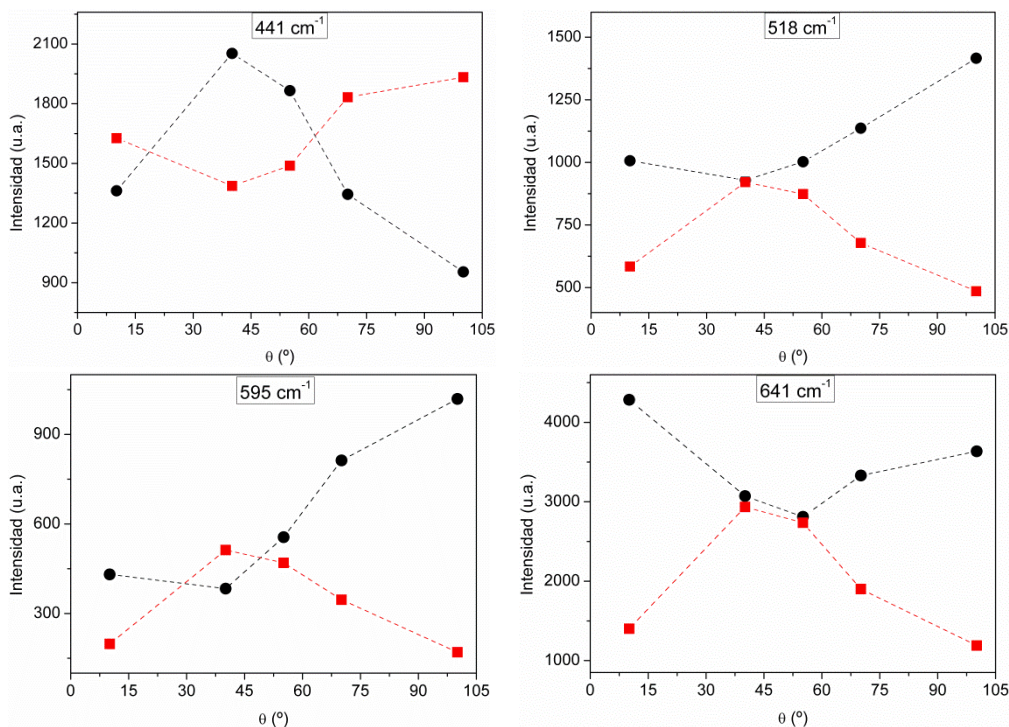


Figura 3.25 Dependencias experimentales $I_{\parallel}(\vartheta)$ (círculos) y $I_{\perp}(\vartheta)$ (cuadrados) de las bandas Raman no desdobladas a baja temperatura en el plano (100). La frecuencia Raman correspondiente a cada banda se especifica en el recuadro superior de cada gráfica.

Por lo general se puede observar que la componente perpendicular de la intensidad sigue una dependencia simétrica respecto de 45° al rotar la muestra, como era de esperar por las ecuaciones [3.5], [3.6] y [3.9], mientras que la componente paralela presenta variabilidad en las dependencias en función de la banda estudiada.

De acuerdo con las dependencias teóricas mostradas en la Figura 3.24, observamos que la componente perpendicular de la intensidad de los modos E_g presenta un mínimo en $\vartheta = 45^\circ$, mientras que dicha componente es máxima en $\vartheta = 45^\circ$ para los modos A_{1g} y B_{1g} . En los resultados experimentales mostrados en la Figura 3.25 vemos que I_{\parallel} e I_{\perp} presentan un máximo y un mínimo respectivamente en aproximadamente 45° para las bandas situadas en 102, 206 y 441 cm^{-1} . Además se ha comprobado que la suma de la intensidad de las componentes paralela y perpendicular de dichas bandas da un valor aproximadamente constante, al igual que cabe esperar

por las dependencias angulares de $I_{//}(E_g)$ e $I_{\perp}(E_g)$ mostradas en [3.8] y [3.9], por lo que tentativamente se propone la asignación de estas señales a modos E_g .

No obstante, al comparar los resultados experimentales con la dependencia teórica calculada mediante los tensores Raman correspondientes al grupo D_{4h} , observamos que por lo general las evoluciones no concuerdan exactamente con lo esperado, lo que dificulta la asignación de los modos. Especialmente llama la atención la presencia de unos mínimos para $\vartheta \neq 0, 90^\circ$ en la componente paralela de la intensidad de algunas bandas como la de $336, 518, 595 \text{ cm}^{-1}$, lo cual no se puede explicar con la dependencia teórica calculada en las ecuaciones [3.5]-[3.8]. Además, la intensidad que se observa para la componente perpendicular es en general mucho mayor que la que cabría esperar, y no ha sido posible su ajuste para ningún valor de los coeficientes a y b de la ecuación [3.5]. Finalmente, en ningún caso se observa la extinción esperada en 0 y 90° , bien en $//$ o en \perp . Estas discrepancias tienen orígenes distintos, que se discuten a continuación:

- **El plano en el que se realizan las medidas no es exactamente el (100).**

Ya vimos en el difractograma de rayos X de la Figura 3.18 que con el procesado por LFZ los cristales habían crecido en direcciones con pequeñas desviaciones respecto de la principal (100). En un caso general, el plano perpendicular a la dirección de crecimiento es un plano de índices $[hkl]$ cuya normal forma un ángulo β con el eje Y_c , y un ángulo γ con el eje Z_c . No obstante, dado que las direcciones observadas por DRX cumplían que $h > k$ y $l \approx 0$, se ha considerado $\gamma \sim 90^\circ$, es decir el eje Z_c está contenido en el plano.

La realización de las medidas en un plano general que contiene al eje Z_c y cuyo vector normal forma un ángulo β con el eje Y_c , modifica la orientación relativa de los vectores de polarización de los campos eléctricos incidente y dispersado respecto a los ejes (x_c, y_c, z_c) . Este ángulo no influye en los modos A_{1g} , cuya intensidad seguiría estando expresada por la ecuación [3.5]. Sin embargo, en la intensidad de los modos B_{1g} , E_{g1} y E_{g2} sí que contribuye con un factor multiplicativo $\cos^2(2\varepsilon)$, $\cos^2(\varepsilon)$ y $\sin^2(\varepsilon)$ respectivamente, tanto para la

contribución paralela como perpendicular de las ecuaciones [3.6], [3.8] y [3.9], siendo $\varepsilon = \beta - 90^\circ$. Por otra parte, cuando se incide sobre un plano general que contiene al eje Z_c , los modos B_{2g} no se anulan como en la expresión [3.7], sino que muestran la siguiente dependencia:

$$I_{//}(B_{2g}) = |d \cos^2 \vartheta \sin 2\varepsilon|^2 \quad ; \quad I_{\perp}(B_{2g}) = \left| \frac{d}{2} \sin 2\vartheta \sin 2\varepsilon \right|^2 \quad [3.10]$$

Por tanto la posibilidad de que el plano de medida contenga al eje Z_c y su vector normal forme un ángulo β con el eje Y_c , implica que veamos en los espectros Raman más bandas que las que cabría esperar para el plano (100), ya que observaríamos los modos B_{2g} , y que las intensidades de los modos B_{1g} , E_{g1} y E_{g2} se vean reducidas por un factor multiplicativo. Sin embargo esta posibilidad no explicaría la presencia observada en la Figura 3.25 de unos mínimos para $\vartheta \neq 0, 90^\circ$ en la componente paralela de la intensidad de algunas bandas, ni el mayor valor observado en la intensidad de la componente perpendicular, ni tampoco el hecho de que no se anulen las intensidades en $\vartheta = 0^\circ$ ni $\vartheta = 90^\circ$.

- **Influencia de la geometría óptica del objetivo del microscopio.**

Tal y como se explicó en el capítulo de Técnicas Experimentales, la luz del láser incide sobre la muestra a través de un microscopio, para el cual se dispone de varios objetivos. La lente de dichos objetivos no es puntual, por lo que la luz no incide perpendicular a la muestra en su totalidad sino que forma un cono de luz (caracterizado por el ángulo β' , ver Figura 3.26) que viene determinado por la apertura numérica (AN) y el índice de refracción del medio (n).

$$\sin \beta' = \frac{AN}{n} \quad [3.11]$$

Dado que las medidas se han realizado en aire, y si se estima un índice de refracción similar al de otros granates ($\sim 1.7-1.9$), de la ley de Snell se deduce que los rayos de luz se pueden propagar en el granate con ángulos de hasta 25°

para el objetivo de mayor apertura numérica empleado: $\text{AN}=0.75$. Este hecho hará que se tengan fugas de polarización correspondientes a otros planos, con un ángulo β'' como el mostrado en la Figura 3.26 entre el haz refractado y la normal al plano del monocristal. Dichos planos pueden tener una orientación aleatoria que no contenga al eje Z_c , por lo que darán lugar a contribuciones que sí que nos explicarían el hecho de que las intensidades experimentales representadas en la Figura 3.25 no se anulen en $\vartheta = 0^\circ$ ni $\vartheta = 90^\circ$. En este sentido, además de las fugas de polarización por otros planos también cabe mencionar la posibilidad de que se produzca la despolarización de la luz por reflexiones internas dentro de la muestra.

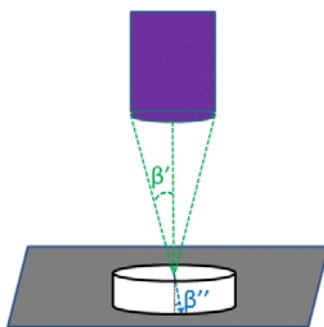


Figura 3.26 Geometría óptica del objetivo del microscopio de medida.

Además, debido a la divergencia en la propagación de los haces del láser, el spot que incide sobre la muestra tiene un cierto diámetro, que viene determinado por los aumentos del objetivo y la apertura numérica. En nuestro caso, hemos realizado medidas con los objetivos de 50 aumentos ($\text{AN}=0.75$) y 10 aumentos ($\text{AN}=0.25$), que proporcionan una resolución espacial lateral de aproximadamente 2 y 10 μm respectivamente. Mediante las imágenes de FESEM determinamos un tamaño de grano de entre 80 y 130 μm para el granate procesado por LFZ (ver apartado 3.4.1), por lo que si se mide en un punto aproximadamente céntrico del grano, no se debería tener problemas de fugas de polarización por la incidencia del haz en diferentes granos cristalinos. No obstante hemos comprobado como dependiendo del punto de medida en la

muestra los efectos de polarización se observan mejor con el objetivo de x50 (AN=0.75) que con el de x10, probablemente debido a que al presentar este último una mayor superficie de incidencia, se puede llegar a medir sobre fronteras de grano o granos con diferente orientación.

- **Influencia de la anisotropía en la propagación de la luz.**

El granate tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ es un medio anisótropo uniáxico, por lo que tiene una dirección característica respecto de la cual las propiedades ópticas del material presentan dependencia direccional. Cuando la luz incide sobre un material uniáxico se descompone en dos ondas:

- Ordinaria: polarizada perpendicularmente al eje óptico, el cual en una simetría tetragonal suele coincidir con el eje tetragonal “c”, y que se propaga con un índice de refracción n_o .
- Extraordinaria: la polarización no tiene una dirección determinada y la luz se propaga con un índice variable n_{eff} , el cual depende del ángulo α formado por la dirección de propagación de la luz y el eje óptico:

$$\frac{1}{n_{eff}^2} = \frac{\cos^2\alpha}{n_o^2} + \frac{\sin^2\alpha}{n_e^2} \quad [3.12]$$

Donde n_e es el índice de refracción extraordinario correspondiente a la luz polarizada paralelamente al eje óptico. En nuestro caso, de acuerdo con la Figura 3.21 el eje óptico está en la dirección \vec{z} , y por tanto $\alpha=90^\circ$, por lo que los efectos se maximizan.

La diferencia entre n_o y n_{eff} da lugar a un desfase (δ) entre las ondas ordinaria y extraordinaria, que produce una despolarización de la luz mientras atraviesa el medio:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (n_{eff} - n_o) d \quad [3.13]$$

Donde d es la distancia que recorre la luz en el medio uniáxico, y λ la longitud de onda de la luz.

En consecuencia, el carácter anisótropo del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ complica el cálculo de las intensidades a partir de la ecuación [3.4], ya que hay que tener en cuenta el desfase que se produce entre las ondas ordinarias y extraordinarias de la luz tanto al incidir en el granate como al dispersarse. La dependencia angular para el modo A_{1g} en medidas realizadas en el plano y - z al considerar el desfase δ producido por un medio uniáxico viene dada por:²⁹

$$I_{//}(A_{1g}) = (a \cos^2\vartheta \cos 2\delta + b \sin^2\vartheta)^2 + a^2 \cos^4\vartheta \sin^2 2\delta \quad [3.14]$$

$$I_{\perp}(A_{1g}) = (a^2 + b^2 - 2ab \cos 2\delta) \sin^2\vartheta \cos^2\vartheta \quad [3.15]$$

Los modos B_{1g} , B_{2g} y E_g no sufren efectos uniaxiales en la geometría utilizada.²⁹

Una vez identificados los modos de simetría E_g a partir de las dependencias $I_{//}(\vartheta)$ (círculos) y $I_{\perp}(\vartheta)$ mostradas en la Figura 3.25 (102 cm^{-1} , 206 cm^{-1} y 441 cm^{-1}), los modos restantes podrían ser A_{1g} o B_{1g} .

De acuerdo con las ecuaciones [3.14] y [3.15], los efectos de desfase desaparecen para $\vartheta = 0^\circ$ y $\vartheta = 90^\circ$, por lo que las intensidades $I_{//}(A_{1g})$ en dichos ángulos nos permiten obtener los valores de los coeficientes a y b respectivamente. De las dependencias experimentales mostradas en la Figura 3.25 se obtienen valores aproximados de a y b , que por lo general difieren notablemente. Sin embargo, en el caso de la banda situada en 641 cm^{-1} , los valores de ambos coeficientes son similares, por lo que de no haber efectos de desfase la dependencia teórica esperada por la ecuación [3.5] daría lugar a un valor aproximadamente constante y elevado de $I_{//}$, mientras que I_{\perp} debería ser prácticamente nulo para cualquier valor de ϑ . Pero en la Figura 3.25 se observa que ambas componentes ($I_{//}$ y I_{\perp}) están muy cerca de cruzarse cuando $\vartheta \sim 45^\circ$. Esta situación únicamente es posible cuando se tiene un desfase $\delta \sim 45^\circ$, como se puede observar en la Figura 3.27. En dicha Figura podemos observar también el efecto de la anisotropía para otros valores de los coeficientes a y b , por ejemplo $a=2b$, cuya dependencia teórica es similar a la observada

experimentalmente para la banda situada en 336 cm^{-1} . De forma análoga se ha comprobado que para los modos de 124 , 376 , 518 y 595 cm^{-1} la relación entre los parámetros a y b es aproximadamente de $2a=b$. Por lo general, la contribución del desfase en las ecuaciones [3.14] y [3.15] da lugar a un aumento de la intensidad de la componente perpendicular del modo A_{1g} , así como al desplazamiento del mínimo en $I_{//}$, que ya no aparece en $\vartheta = 0^\circ$ o $\vartheta = 90^\circ$ como era de esperar por la ecuación [3.5].

De esta manera, teniendo en cuenta las dependencias experimentales obtenidas y el efecto de la anisotropía, se pueden asignar las bandas de 124 , 336 , 376 , 518 , 595 y 641 cm^{-1} a modos A_{1g} con diferente relación de parámetros a/b pero un único valor de δ .

Respecto a la banda de 129 cm^{-1} , la disminución progresiva de $I_{//}$ para $\vartheta > 45^\circ$ nos lleva a pensar que se trata de un modo B_{1g} , aunque debido a los múltiples factores comentados en este capítulo que pueden influir en las dependencias angulares, no se puede descartar que se trate de un modo A_{1g} con $a \gg b$.

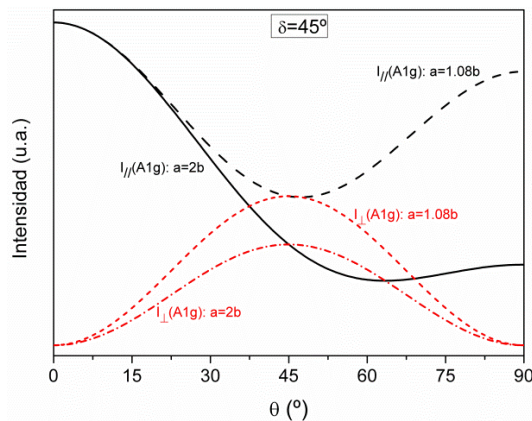


Figura 3.27 Dependencias teóricas $I_{//}(\vartheta)$ y $I_{\perp}(\vartheta)$ calculadas con las ecuaciones [3.14] y [3.15] para $\delta=45^\circ$ y diferentes valores de los coeficientes a y b .

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se propone en la Tabla 3.6 una asignación tentativa de modos para las bandas Raman principales no solapadas del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ con grupo espacial $I4_1/acd$.

Tabla 3.6 Asignación de simetría para las bandas principales del espectro Raman de T-LLZO.

Raman Shift (cm^{-1})	102	124	129	206	336	376	441	518	595	641
Modo	E_g	A_{1g}	B_{1g}/A_{1g}	E_g	A_{1g}	A_{1g}	E_g	A_{1g}	A_{1g}	A_{1g}

De acuerdo con la Tabla 3.3, en el grupo espacial $I4_1/acd$ los modos activos Raman para los litios tetraédricos situados en los sitios 8a son:

$$\text{Li1 (T): } 1 B_{1g} + 1 B_{2g} + 2 E_g \quad [3.16]$$

Al no esperarse ningún modo A_{1g} de los átomos de litio en el sitio 8a, una banda Raman que presente desplazamiento isotópico y una dependencia con el rotacional del tipo A_{1g} , se podrá vincular a los átomos de Li situados en cavidades octaédricas. Por tanto, de acuerdo con los resultados mostrados en este capítulo, se propone la asignación de las bandas situadas en 336, 376, 518 y 595 cm^{-1} del espectro Raman de T-LLZO a modos A_{1g} en los cuales participan los átomos de Li octaédricos. La relación de las bandas de 336 y 376 cm^{-1} con dichos átomos está de acuerdo con la propuesta realizada a priori en el apartado 3.3 de este capítulo, basada en la evolución de la anchura de las bandas con la temperatura.

Respecto a la banda situada en 441 cm^{-1} y asignada al modo E_g , no se puede vincular con ningún entorno específico de los átomos de litio, ya que de acuerdo con la Tabla 3.3 se esperan modos E_g tanto en los sitios 8a, como 16f y 32g ocupados por los átomos de litio.

Por otra parte, los modos activos Raman para las vibraciones de los cationes pesados de La situados en los sitios 8b son:

$$\text{La1: } 1 B_{1g} + 2 E_g \quad [3.17]$$

La ausencia de efecto isotópico en la banda de 124 cm^{-1} (Figura 3.11), así como la dependencia angular obtenida que ha permitido identificarla con el modo A_{1g} (Tabla 3.6), sugieren la relación de dicha banda con los átomos de La situados en el sitio 16e, debido a la ausencia de modos activos Raman A_{1g} para el sitio 8b.

A modo de resumen se muestra en la Figura 3.28 un esquema de las principales contribuciones de los átomos del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ en el espectro Raman.

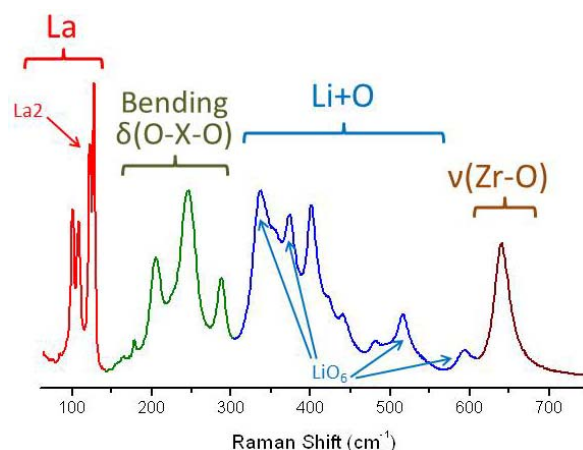


Figura 3.28 Contribuciones principales a las bandas del espectro Raman de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

3.5 Caracterización espectroscópica mediante RMN de granates LLZO

Desde el descubrimiento de Murugan⁴ de la alta conductividad del granate de Zr en su fase cúbica se han realizado numerosos estudios con el objetivo de estabilizar dicha fase mediante diferentes dopados.^{7,9,10,11,12,30,31,32,33} Al mismo tiempo se están realizando estudios teóricos de modelización de las vías de conducción del litio y del rol que juegan los sitios tetraédricos y octaédricos en los mecanismos de difusión.^{34,35,36}

Del conjunto de estos estudios se extrae una relación entre el contenido de litio, la ocupación de los diferentes sitios del granate y la conductividad total, lo cual pone en evidencia la necesidad de una profunda caracterización de la distribución del litio tanto en la fase tetragonal como en la cúbica.

En el contexto de los conductores iónicos de litio, la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en sólidos es una técnica muy valiosa que proporciona información estructural y dinámica, permitiéndonos el estudio de los entornos locales de los iones litio en la estructura.^{37,38} La información estructural se obtiene principalmente mediante medidas de alta resolución con rotación en ángulo mágico ${}^6,7\text{Li}$ -MAS-RMN, que permiten identificar bandas que pertenecen a diferentes especies de Li presentes en la red. Con un modelado apropiado se puede proponer una relación

entre los desplazamientos químicos y los entornos de Li de la estructura.^{39,40,41} La intensidad de RMN es proporcional a la concentración de litio, por lo que la integración de las áreas proporciona información de la población de litio en cada uno de los sitios.

3.5.1 Caracterización mediante RMN de T-LLZO

En la Figura 3.29 se puede observar que el espectro de ^7Li -MAS-RMN del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ en fase tetragonal sintetizado a partir de Li_2CO_3 con Li de abundancia natural presenta una banda principal central y un conjunto de bandas satélites. Al representar un zoom de la zona central del espectro (recuadro Figura 3.29) se observa que la señal principal está centrada en aproximadamente +1.2 ppm, sin embargo, la asimetría que presenta requiere la consideración de varias señales, cuyo rango de desplazamiento químico (δ) es muy estrecho. La anchura del espectro de ^7Li debido a las interacciones cuadrupolares de segundo orden y los acoplamientos dipolares, hace complicado separar dichas señales. Este hecho confirma la necesidad de realizar medidas de ^6Li -RMN para mejorar la resolución y poder distinguir los átomos de Li en diferentes sitios cristalográficos de la estructura del granate, como sugieren otros autores.⁴²

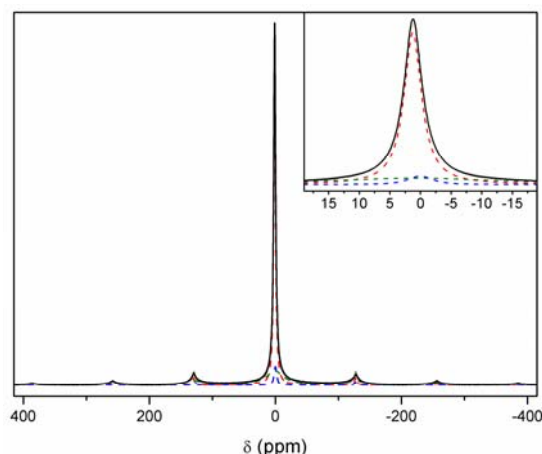


Figura 3.29 Espectro ^7Li -MAS-RMN de T-LLZO sintetizado con abundancia isotópica natural de litio. Las líneas a trazos muestran las diferentes componentes ajustadas.

En la Figura 3.30 se puede observar que la anchura del espectro del granate en fase tetragonal medido con ^6Li -MAS-RMN es mucho menor que en el caso de ^7Li -MAS-RMN, debido a que tanto el momento cuadrupolar como las interacciones dipolares son mucho más débiles en núcleos de ^6Li que de ^7Li . Este hecho proporciona una mayor resolución en las medidas de ^6Li -MAS-RMN que permite distinguir mejor la presencia de diferentes bandas además de la principal. Sin embargo las medidas de ^6Li -MAS-RMN tienen la desventaja de presentar una mala relación señal-ruido, ya que el isótopo ^6Li únicamente representa un 7% de abundancia natural.

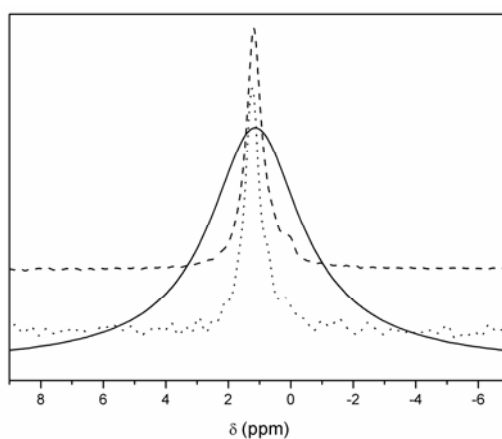


Figura 3.30 Zoom de la banda central de los espectros de ^7Li (sólido) y ^6Li -MAS-RMN (puntos) de T-LLZO sintetizado con abundancia isotópica natural de litio comparada con el espectro ^6Li -MAS-RMN (discontinua) de la muestra enriquecida en ^6Li .

Con el objetivo de mejorar la relación señal/ruido, se han sintetizado muestras de granate en fase tetragonal enriquecidas en ^6Li no reportadas en la literatura hasta la fecha. En la Figura 3.30 se observan al menos dos bandas en el espectro de ^6Li -MAS-RMN de la muestra $^6\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: la principal centrada en +1.2 ppm, y una menos intensa en aproximadamente $\sim+0.1$ ppm. Kuhn *et al.* publicaron la existencia de estas dos señales para los mismos desplazamientos químicos, que inicialmente atribuyeron a los átomos de litio situados en los entornos octaédricos y tetraédricos respectivamente.² No obstante, en un trabajo posterior, plantearon la posibilidad de que la señal de menor desplazamiento químico se correspondiese con Li_2CO_3 .¹⁸ Por el

contrario Geiger *et al.* encontraron una única banda situada entre 1.2-1.3 ppm en el granate cúbico estabilizado con aluminio.³ Basándose en los valores del desplazamiento químico así como en la pequeña anchura de dicha señal, la atribuyeron a los sitios tetraédricos y concluyeron que es en dichos sitios donde los átomos de litio permanecen la mayor parte de su tiempo.

En lo que respecta a granates de diferente composición, O'Callaghan *et al.* observaron como en el espectro de ^7Li -MAS de $\text{Li}_3\text{Nd}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ únicamente se detectaba una señal, correspondiente a los átomos de Li en entornos tetraédricos, que son los únicos ocupados para el granate cúbico de dicha composición.⁴³ Como se ha explicado anteriormente, debido a los efectos de ensanchamiento por lo general no es posible resolver más que una banda en los espectros de ^7Li -MAS.^{3,44,45,46} No obstante O'Callaghan *et al.* observaron que al dopar con Sb y aumentar así el contenido de Li en el compuesto $\text{Li}_{3+x}\text{Nd}_3\text{Te}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{12}$, eran capaces de resolver dos señales en el espectro de ^7Li -MAS. Mediante experimentos de difracción de neutrones detectaron que el Li también ocupaba las cavidades octaédricas, por lo que asociaron las dos señales del espectro de ^7Li -MAS con los átomos de litio en diferentes entornos: tetraédrico y octaédrico para las señales de menor y mayor desplazamiento químico (δ) respectivamente.⁴³

Por su parte Van Wüllen *et al.* encontraron dos bandas en el espectro de ^6Li -MAS de $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ con desplazamientos químicos ligeramente diferentes de los observados para $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, pero con la misma separación aproximadamente: ~ 1.2 ppm. Atribuyeron la señal de menor y mayor desplazamiento químico (δ) a los sitios tetraédricos y a los octaédricos respectivamente.⁴² Estas dos bandas también fueron encontradas por Nyman *et al.* en los compuestos de $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, asignándolas a los iones de litio inmóviles y móviles respectivamente.⁴⁷ Un resultado muy similar fue obtenido por Spencer *et al.* para los granates de composición $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$.⁴⁸ Para el compuesto de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Sn}_2\text{O}_{12}$, el cual presenta una distribución del Li muy similar al granate de Zr, Galven *et al.* encontraron en el espectro de ^6Li -MAS un único pico situado en +1.7 ppm para el

compuesto estequiométrico, y dos señales en aproximadamente +1.7 y +1 ppm en la muestra protonada.⁴⁹

A pesar del gran número de estudios de RMN realizados en conductores de litio con estructura de tipo granate, la atribución de las señales observadas es todavía fuente de controversia. En nuestro caso se han medido los espectros de ^6Li -MAS-RMN de varias muestras de granate en fase tetragonal enriquecido en ^6Li . Sin embargo, pese a presentar todas ellas un difractograma muy similar sin apenas diferencias en los parámetros de red, observamos variabilidad en la intensidad de la señal próxima a +0.1 ppm (Figura 3.31).

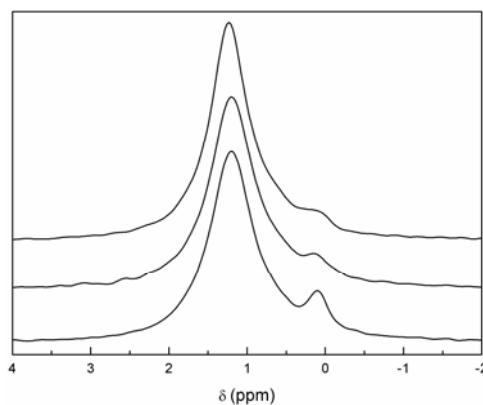


Figura 3.31 Espectros ^6Li -MAS-RMN de $\text{T-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ con diferente contenido de Li_2CO_3 .

Como veremos posteriormente, la facilidad de los granates para intercambiar litio con protones de la atmósfera hace que sea frecuente la presencia de fases secundarias como carbonato o hidróxidos de litio.^{49,50,51} Estas impurezas son difícilmente detectables mediante las medidas rutinarias de difracción de rayos X utilizadas para caracterizar las muestras debido a la mala dispersión del litio en los rayos X, así como por el pequeño peso molecular que tienen dichas fases secundarias en comparación con el granate. Sin embargo, la espectroscopia Raman permite la detección de pequeñas cantidades de Li_2CO_3 , LiOH y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ en las muestras. Tanto los hidróxidos como el carbonato de litio son solubles en agua, por lo que mediante lavados en H_2O (ver capítulo 2) hemos sido capaces de eliminar dichas fases

secundarias. Nuestros experimentos llevados a cabo en paralelo mediante RMN y Raman sobre muestras de T-LLZO con diferente contenido de Li_2CO_3 nos han permitido confirmar la atribución de la banda de +0.1 ppm al Li_2CO_3 . Es interesante reseñar que se han necesitado tiempos de adquisición largos (de hasta 15000 s) para evitar la saturación de la señal de +0.1 ppm, como ya propusieron Kuhn *et al.* en su trabajo.¹⁸ La asignación de la señal de menor δ a fases secundarias en vez de a los átomos de litio en sitios tetraédricos tiene importantes implicaciones respecto al modelo de difusión. Por ejemplo, varios autores han publicado tiempos de relajación muy altos para dicha señal, de hasta dos órdenes de magnitud superior a la principal, lo que ha llevado a la conclusión comúnmente aceptada de que los iones litio situados en cavidades tetraédricas no participan en los procesos de difusión.^{42, 52, 53}

Al descomponer el espectro de ^6Li -MAS-RMN del granate T-LLZO se encuentra que, además de la señal correspondiente a Li_2CO_3 , son necesarias al menos dos señales más situadas en aproximadamente +0.7 y +1.2 ppm. No obstante, el solapamiento entre ellas no hace posible determinar con fiabilidad sus posiciones e intensidades relativas ni realizar una atribución de las mismas. La interpretación de dicho espectro se hará en el siguiente capítulo, apoyándonos en los resultados allí presentados.

3.5.2 Caracterización mediante RMN de C-LLZO(Al)

En la Figura 3.32 se muestra el espectro ^6Li -MAS-RMN de C-LLZO(Al). Al igual que observamos para la fase tetragonal, la asimetría que presenta el espectro hace que sean necesarias al menos dos funciones para descomponerlo, en aproximadamente +0.6 y +1.2 ppm. Sin embargo, la mala relación señal-ruido del espectro así como el solapamiento de las señales, han impedido determinar con fiabilidad sus posiciones e intensidades relativas, por lo que a partir de estos datos no es posible realizar una interpretación sobre la distribución de los átomos de litio en la estructura del granate en fase cúbica.

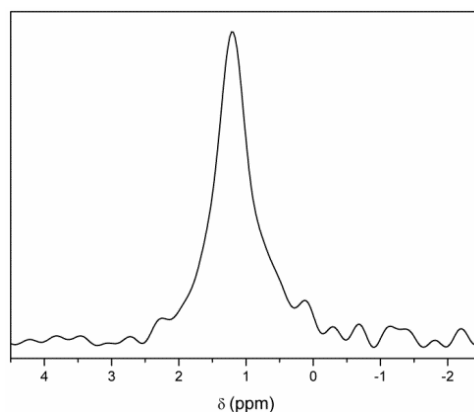
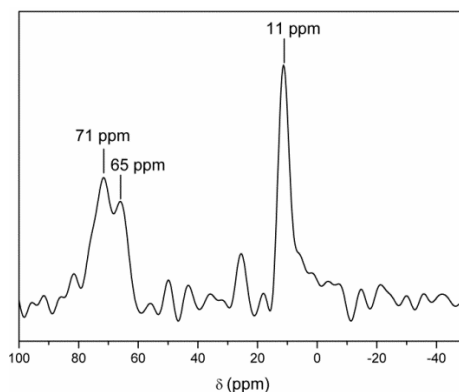


Figura 3.32 Espectro ^6Li -MAS-RMN de C-LLZO(Al).

Por otra parte, en la Figura 3.33 se muestra el espectro ^{27}Al -MAS-RMN de C-LLZO(Al), el cual presenta dos resonancias principales situadas en ~ 11 y 70 ppm. La señal de 11 ppm es característica de Al en entorno octaédrico, por lo que la asignamos a las pequeñas cantidades de LaAlO_3 detectadas mediante difracción de rayos X (Figura 3.6). Otros autores como Geiger,³ Buschmann,⁹ Duvel⁵⁴ y Li⁵⁵ también observaron dicha fase secundaria y le asignaron la señal de 11 ppm.

Respecto a la señal próxima a 70 ppm, la mala relación señal/ruido que tiene el espectro de la Figura 3.33 nos hace pensar que el desdoblamiento pueda ser aparente, ya que está a nivel de ruido. De hecho se ha comprobado que el ajuste del espectro admite una sola banda en dicha posición, cuyo desplazamiento químico es típico de átomos de Al en coordinación 4. En la bibliografía se pueden observar señales próximas a 65 y a 80 ppm en el espectro ^{27}Al -MAS-RMN de granates de Zr dopados con Al. Los autores identifican la primera de ellas con los átomos de Al situados en los sitios 24d, y están de acuerdo en que 80 ppm es un desplazamiento químico propio de entornos tetraédricos, pero la interpretación está todavía por resolver.^{3, 9, 54} Recientemente Duvel *et al.* han propuesto que las señales observadas próximas a 78 y 82 ppm se corresponden con Al en diferentes sitios cristalográficos, procedentes del intercambio de Al con La y Zr además de con el Li.⁵⁴

Figura 3.33 Espectro ^{27}Al -MAS-RMN de C-LLZO(Al).

3.6 Conductividad iónica de T-LLZO densificado por procesado laser

El descubrimiento de la alta conductividad iónica ($\sigma=2.4 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente)⁴ en la fase cúbica del granate de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ha estimulado recientemente numerosos estudios en este material.⁵⁶ A raíz de ellos se evidenció la diferencia entre los dos polimorfos, siendo la conductividad en la fase cúbica ($Ia\bar{3}d$) aproximadamente dos órdenes de magnitud superior a la obtenida para la fase tetragonal ($I4_1/acd$).¹ El motivo de tal diferencia se atribuye a la distribución de los átomos de litio en la estructura del granate: mientras para la fase tetragonal las cavidades octaédricas están totalmente ocupadas, en la fase cúbica hay vacantes tanto en sitios tetraédricos como octaédricos que facilitan la movilidad de los átomos de Li.^{1,56}

Dado que la fase cúbica en los granates de Zr presenta mejores propiedades conductoras, la estabilización de dicha fase ha centrado la atención de varios autores, que han abordado el objetivo en dos direcciones diferentes. Por un lado la obtención de la fase cúbica mediante métodos de baja temperatura.^{16,57,58,59,60} Por otro, la estabilización de la fase cúbica mediante dopado con diferentes metales, tanto en el sitio del Zr, con Nb,⁶ Ta,⁷ e Y,⁸ como en el sitio de Li, principalmente con Al^{9,10,61} y Ga,^{62,63} o incluso en el sitio de La.⁶⁴ El estudio de la influencia de la variación en la

composición química, así como las condiciones de sinterizado empleadas (método convencional, prensado en caliente, atmósfera, etc.) han dado lugar a una mejora progresiva de las propiedades conductoras de los materiales con estructura granate,⁵⁶ llegándose a obtener valores de conductividad iónica total del orden de $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente para el granate $\text{Li}_{6.55}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_{0.3}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ en fase cúbica sinterizado por Bernuy *et al.* en O_2 seco.⁶³

En cualquier caso, los materiales susceptibles de ser utilizados como electrolitos en baterías de Li deben presentar una alta densidad relativa, y para ello habitualmente se realizan tratamientos prolongados de sinterización a alta temperatura ($>1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Sin embargo los materiales que contienen litio tienen el inconveniente de perder una notable cantidad de dicho elemento por volatilización a alta temperatura, con lo que para evitar cambios en la estequiometría del granate se deben reducir las temperaturas y/o los tiempos de sinterizado, lo que podría dar lugar a una disminución de la densidad relativa del material y en consecuencia de su conductividad. Esta situación ha dado lugar al empleo de otras técnicas como el prensado en caliente (entre 1000 y $1100 \text{ }^\circ\text{C}$), con el que se han obtenido densidades relativas superiores al 95% y conductividades iónicas superiores a las obtenidas para los mismos compuestos sinterizados mediante métodos convencionales.^{64,65,66}

En nuestro caso, mediante prensado isostático y posterior sinterizado en horno se han obtenido densidades relativas de entre el 55 y el 60%, un valor que se consideró muy bajo para la realización de medidas de conductividad.

Como alternativa se ha empleado la tecnología láser para procesar los precursores del granate previamente sintetizados por reacción de estado sólido con exceso de Li_2CO_3 . Con la radiación láser podemos focalizar elevadas densidades de energía, de manera que es posible conseguir unos gradientes térmicos muy altos disminuyendo así el tiempo de tratamiento.⁶⁷ En los trabajos publicados hasta la fecha se ha estudiado la conductividad en T-LLZO con tamaños de grano de entre 1 y $40 \text{ }\mu\text{m}$ (ver Tabla 3.8), pero nadie ha estudiado la conductividad en monocristales o quasi-monocristales, ni se ha estudiado el empleo de la tecnología láser en la sinterización.

En el caso del granate dopado con aluminio para estabilizar la fase cúbica, $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, los tratamientos con láser dieron lugar a la aparición de fases secundarias de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y La_2O_3 , debido a las pérdidas de Li por volatilización. Ante esta situación se añadieron cantidades extra de Li durante la etapa previa de sinterizado. Sin embargo, el exceso de litio daba lugar a inhomogeneidades en la muestra, con zonas ricas en litio ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) que presentaban fase tetragonal, y regiones pobres en litio ($\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) que tenían fase cúbica, además de Li_2CO_3 . Pese a variar parámetros como la potencia aplicada y la velocidad del tratamiento, no se ha conseguido controlar la evaporación de Li para optimizar la composición y homogeneizar la estructura cúbica del granate.

En el caso del granate en fase tetragonal, las pérdidas por evaporación de Li durante el procesado láser se consiguieron contrarrestar con un exceso de litio de aproximadamente el 35% en peso durante la síntesis por SSR y de un 5% de exceso de Li previo al tratamiento con láser. En el Capítulo 2 se indican los parámetros empleados para la optimización del tratamiento de fusión por zona flotante asistida por láser, con los que se obtuvo un equilibrio entre la volatilización del Li de la estructura del granate y el exceso en forma de Li_2CO_3 , que permitió la obtención de un granate de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ en fase tetragonal libre de impurezas (ver espectros Raman de la Figura 3.22) y homogéneamente procesado (Figura 3.17). El precursor cilíndrico obtenido fue cortado en piezas de caras plano paralelas transversales a la dirección de crecimiento que facilitaron la realización de medidas de impedancia compleja. Tras el pulido se obtuvieron piezas con las siguientes dimensiones: 3.1 (± 0.3) mm de diámetro y 1.12 (± 0.03) mm de espesor. Como se ha comentado anteriormente en el apartado 3.4.1, la densidad relativa medida mediante el método de Arquímedes fue del 98 %. Este valor discrepa de lo observado en la micrografía mostrada en la Figura 3.20, en la que se aprecian huecos y fronteras de grano que parecen representar un porcentaje superior al 2% obtenido por el método de Arquímedes, por lo que dichos defectos podrían ser únicamente superficiales, como es de esperar en materiales tan reactivos. La densidad relativa obtenida mediante LFZ es muy superior a la obtenida por otros autores para muestras de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ en fase tetragonal mediante

sinterizado convencional (60-73%),^{1,60,68} y similar al obtenido por Rangasamy *et al.* (95%)⁶⁴ y Wolfenstine *et al.* (98%)⁶⁵ mediante prensado en caliente. No obstante, la diferencia fundamental con dichos métodos de sinterizado es la morfología específica y el tamaño de los granos que se obtienen al procesar la muestra por LFZ. Tal y como se ha mostrado en las micrografías de la Figura 3.19, con el tratamiento láser el granate se ha solidificado en granos alargados por lo que las medidas de conductividad nos proporcionarán información característica de dicha morfología, que no ha sido estudiada previamente.

Las medidas de conductividad se han realizado en la dirección de crecimiento de los granos debido a la menor contribución a la resistencia que presentan en esta dirección las fronteras de grano, como se verá posteriormente. Para ello se pintaron los electrodos con pasta de oro sobre las caras de la muestra transversales a la dirección de crecimiento y fue necesario un tratamiento térmico de una hora a 750°C para eliminar los restos de material orgánico presentes en la pasta de Au y conseguir una buena conectividad entre las partículas de Au.

En la Figura 3.34 se muestra el diagrama de Nyquist, es decir, impedancia imaginaria (Z'') en función de la impedancia real (Z'), obtenido a temperatura ambiente. En dicho gráfico se puede observar a alta frecuencia un semicírculo y a baja frecuencia el comienzo de otro semicírculo. Además, entre ambos ($\sim 10^4$ Hz) se aprecia una contribución adicional a la impedancia, aunque no presenta un arco definido. Por analogía con los resultados de otros autores, que identificaron la contribución del grano (*bulk*) en los granates de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ para altas frecuencias (superiores a 10^5 Hz),^{1,65, 68} y valores de capacidad próximo a 10^{-12} F (como se verá más adelante), asignamos la componente resistiva de mayor frecuencia a la contribución del *bulk*. Para identificar la procedencia de las otras dos contribuciones será necesario analizar otros parámetros como la capacitancia, que serán característicos de la muestra estudiada y vendrán determinados por su morfología, historia de la muestra, etc.

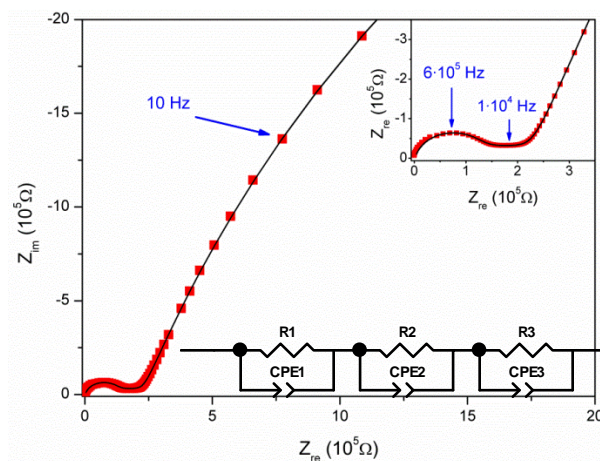


Figura 3.34 Diagrama de Nyquist a temperatura ambiente de T-LLZO fabricado por LFZ. Los cuadrados rojos muestran los datos experimentales y la línea negra representa el ajuste calculado con el circuito equivalente mostrado en la esquina inferior derecha. En el recuadro superior derecho se muestra un zoom de la región de alta frecuencia.

Tal y como se ha mostrado en las micrografías de la Figura 3.19, con el procesado por LFZ el granate se ha solidificado en granos alargados. Al medir la conductividad en la dirección de crecimiento de los mismos, los portadores de carga por lo general no se verían obstaculizados por las fronteras de grano, y en consecuencia el modelo de ladrillos o “brickwork”⁶⁹ (Figura 3.35-a) no es aplicable para asignar el fenómeno responsable de las diferentes componentes observadas en el diagrama de Nyquist.

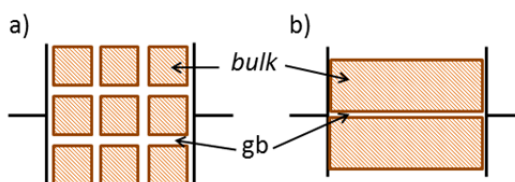


Figura 3.35 Representación de la distribución de granos (*bulk*) y fronteras de grano (*gb*) en una muestra situada entre los electrodos con el modelo de ladrillos (a) y de cilindros alineados a la dirección de crecimiento (b).

Un modelo más realista para nuestras muestras se ha dibujado en la Figura 3.35-b y consistiría en una serie de cilindros alineados en torno a la dirección de crecimiento, entre los cuales tendríamos también las fronteras de grano. El circuito equivalente se

puede representar mediante dos circuitos RC (resistencia y condensador) dispuestos paralelamente, uno correspondiente al *bulk* y otro a la frontera de grano (gb), como se puede apreciar en la Figura 3.36. En los granates de litio la resistividad de la frontera de grano es muy superior a la del *bulk* ($R_b \ll R_{gb}$),^{1,58,65, 70} por lo que es de esperar que los portadores de carga elijan preferentemente el camino menos resistivo y sean transportados a lo largo del *bulk*. En consecuencia, en un sistema crecido en granos alargados difícilmente distinguiremos la contribución de las fronteras de grano si se mide la conductividad en la dirección paralela al crecimiento de estas. No obstante, aunque podamos considerar los granos individualmente como un monocristal, nuestro sistema no es tal, y las pequeñas variaciones observadas en la anchura de los granos pueden hacer que la contribución resistiva de las fronteras de grano se manifieste mínimamente, enmascarada por las otras contribuciones.

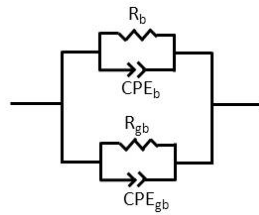


Figura 3.36 Circuito equivalente para voltaje aplicado paralelo a la dirección de crecimiento de las fibras.

Los datos de la impedancia se han ajustado mediante el programa *Zview*, de manera que cada semicírculo detectado en el diagrama de Nyquist se ha simulado con un conjunto de una resistencia (R) y un condensador imperfecto (CPE) en paralelo, tal y como se muestra en el circuito equivalente de la Figura 3.34. En el diagrama de impedancias se ha representado el resultado de la simulación mediante la línea sólida. A partir de los datos obtenidos en el ajuste, se han calculado las capacidades equivalentes (C) de los condensadores dispuestos en el modelo mediante la ecuación [3.18], donde $CPET$ es el elemento de fase constante, y $CPEP$ es una constante que puede tomar valores entre 0 y 1 (condensador ideal).

$$C = R \left(\frac{1-CPEP}{CPEP} \right) \times CPET \left(\frac{1}{CPEP} \right) \quad [3.18]$$

En la Tabla 3.7 se muestra un resumen de los valores de resistencia y capacidad equivalente obtenidos.

Tabla 3.7 Valores de resistencia y capacidad equivalente obtenidos para las diferentes componentes observadas en el diagrama de Nyquist a temperatura ambiente.

$\mathbf{R_1 (\Omega)}$	$\mathbf{C_1 (F)}$	$\mathbf{R_2 (\Omega)}$	$\mathbf{C_2 (F)}$	$\mathbf{R_3 (\Omega)}$	$\mathbf{C_3 (F)}$
$1.1 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^5$	$8.8 \cdot 10^{-11}$	$\sim 10^7$	$1.7 \cdot 10^{-8}$

La capacidad equivalente obtenida para el semicírculo de mayor frecuencia es del orden de $2 \cdot 10^{-12}$ F, por lo que de acuerdo con los valores observados en otros sistemas,⁶⁹ podemos asignar dicha contribución al interior del grano (*bulk*).

Por otra parte para la contribución observada en el diagrama de impedancias a frecuencia intermedia (10^4 Hz) se ha obtenido una capacidad equivalente de $\sim 9 \cdot 10^{-11}$ F. En la micrografía de FESEM mostrada en la Figura 3.37 se puede ver la presencia de maclas, es decir, la coexistencia de planos diferentes simétricamente orientados dentro de un mismo grano. Este hecho podría ser debido a que el material solidifica a alta temperatura, a la cual presenta estructura cúbica, mientras que por debajo de 620 °C la fase estable es la tetragonal (como se mostrará en el apartado 3.7). El enfriamiento se produce con un gradiente térmico muy elevado, por lo que se pueden producir tensiones dentro de los granos que den lugar a estas deformaciones. Wolfenstine *et al.* ya observaron la existencia de maclas en el granate tetragonal de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ densificado mediante prensado en caliente, y propusieron la posibilidad de que los defectos de este tipo añadiesen una contribución resistiva significativa.⁶⁵

De acuerdo con estas observaciones proponemos atribuir la contribución observada en el diagrama de Nyquist de temperatura ambiente a frecuencias del orden de 10^4 Hz con la presencia de maclas en los granos del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ densificado por LFZ. En consecuencia, no se hará distinción entre ambas componentes, puesto que ambas son propias de los granos de la muestra, y se designará la contribución total de los granos como la debida a “*bulk*”. No obstante, como ya se ha indicado anteriormente, tampoco se puede descartar una contribución muy pequeña de las fronteras de grano, al no estar los granos perfectamente alineados.

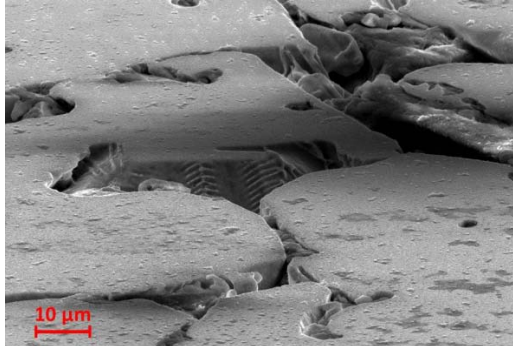


Figura 3.37 Micrografía FESEM de la sección transversal de la muestra de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ procesada por LFZ.

En el caso de la tercera componente observada a menor frecuencia en el diagrama de Nyquist de la Figura 3.34, las limitaciones del equipo hacen que sólo observemos el inicio de la curvatura del arco, lo que nos impide realizar un ajuste preciso a temperatura ambiente. No obstante, como se observa en la Figura 3.38, a medida que aumenta la temperatura podemos resolver dicho arco, así como una cuarta contribución a baja frecuencia, con una trayectoria rectilínea. Esta última es típica de los electrodos bloqueantes, en nuestro caso de oro, que dan lugar a un comportamiento casi exclusivamente capacitivo, por lo que en los ajustes se ha simulado únicamente con un componente CPE.

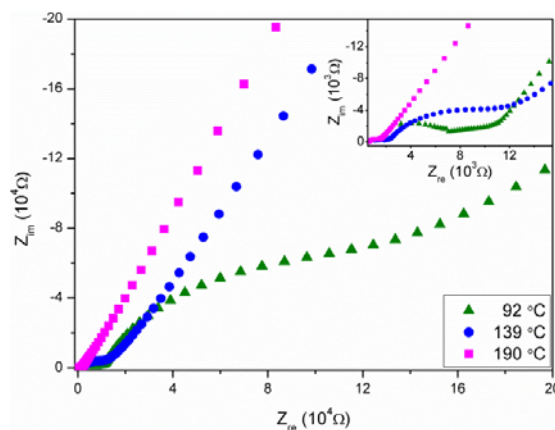


Figura 3.38 Diagrama de Nyquist de T-LLZO densificado por LFZ medido a diferentes temperaturas.

En los ajustes realizados a diferentes temperaturas se ha comprobado que los valores de la capacidad equivalente de las diferentes contribuciones se mantienen aproximadamente constantes con la temperatura, como era de esperar. En concreto para el caso de la tercera componente observada en el diagrama de Nyquist: $C \sim 1.7 \cdot 10^{-8}$ F. Dicho valor obtenido para la capacitancia es inferior al esperado para la contribución de los electrodos, por lo que se deben estudiar otros fenómenos como los debidos a una capa superficial, fronteras de grano, etc.⁶⁹

En las micrografías realizadas tanto en la sección longitudinal como en la transversal de la muestra procesada por LFZ (Figuras 3.19 y 3.20) se observan una serie de defectos como rugosidades, huecos y en algunos casos fronteras de grano grandes. El hecho de haber obtenido una densidad relativa tan alta (>98%), nos hace pensar que los defectos mencionados sean únicamente superficiales. Como veremos en el apartado 3.8 de este trabajo, el granate de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ es muy sensible a la humedad. Un intercambio H^+/Li^+ conlleva la formación de fases secundarias de litio en forma de LiOH y/o Li_2CO_3 , además de regiones pobres en litio con una estequiometría $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ que implica cambios estructurales.⁵¹

En nuestro caso, es de esperar que la superficie de la muestra se haya visto afectada durante el proceso de pulido de la misma (explicado en el capítulo 2), así como en el proceso de deposición de electrodos y durante las medidas de conductividad, todos ellos realizados en atmósfera de aire. De hecho, tras la realización de las medidas de impedancia se observó cómo los electrodos habían cambiado ligeramente de color, lo que demuestra que sufrieron un ataque. Además, mediante espectroscopia Raman se han detectado fases secundarias de Li_2CO_3 en la superficie de la muestra que no estaban inicialmente, probablemente debidas al intercambio H^+/Li^+ de los átomos de litio con los protones de la atmósfera, como se verá más adelante. En tal situación las reacciones superficiales dan lugar a la formación de una capa externa en la muestra, con presencia de fases secundarias y granos de diferente estequiometría y estructura respecto al interior de la muestra procesada.

A raíz de los resultados obtenidos proponemos la asignación del semicírculo achatado de baja frecuencia a una capa superficial entre la muestra y los electrodos. El valor de la capacitancia que se obtiene del ajuste, $C \sim 1.7 \cdot 10^{-8}$ F, está de acuerdo con esta asignación.⁶⁹ Además durante el periodo de escritura de esta tesis doctoral Cheng *et al.* han observado la formación de una capa resistiva superficial en los granates de Zr que disminuye notablemente la conductividad total de la muestra.⁷¹ En concreto mostraron que las muestras con tamaños de grano grandes (100-200 μm) son mucho más sensibles a la formación de dicha capa resistiva que las de granos pequeños (20-40 μm). Por lo tanto, de acuerdo con los resultados de Cheng *et al.*⁷¹ el gran tamaño de grano observado en T-LLZO procesado por LFZ apoyaría la interpretación propuesta en esta tesis de la contribución resistiva procedente de una capa superficial.

Por otra parte, las conductividades (σ) correspondientes a las diferentes contribuciones distinguidas en el diagrama de Nyquist se han calculado a partir de las resistividades obtenidas en los ajustes de los diagramas de impedancias y de las dimensiones de la muestra estudiada, mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_i = \frac{1}{R_i} \frac{L}{S} \quad [3.19]$$

Donde R_i es la resistencia de cada contribución, y L y S el espesor y la superficie de la muestra medida respectivamente.

La resistividad total del *bulk* (sin hacer distinción entre granos maclados y sin maclar) da lugar a una conductividad iónica a RT para T-LLZO procesado por LFZ de $6.35 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Como se puede comparar en la Tabla 3.8, este valor es muy superior al obtenido por Shimonishi *et al.*,⁶⁰ y del mismo orden de magnitud y ligeramente superior a los obtenidos por otros autores como Awaka *et al.*,¹ Il'ina *et al.* (sintetizado mediante SSR),⁶⁸ Kokal *et al.*⁵⁸ y Toda *et al.*⁷⁰ Todos ellos tienen en común la realización del tratamiento de consolidación de la muestra mediante el método convencional en aire, para el cual se han empleado temperaturas que varían entre los 800 °C y los 1250 °C (Tabla 3.8). Como ya se ha mostrado anteriormente, a alta temperatura se produce la volatilización del litio, lo que puede dar lugar a la aparición

de fases secundarias, por lo que la variabilidad en los resultados obtenidos para la conductividad iónica del *bulk* de los diferentes autores puede ser debida a diferencias en la estequiometría de las muestras. Llama la atención especialmente la alta conductividad iónica del *bulk* obtenida por Wolfenstine *et al.*,⁶⁵ del orden de 10^{-4} S/cm a RT, que es más propia de la fase cúbica que de la fase tetragonal de los granates de Zr.⁵⁶ A diferencia de otros autores, que como se puede ver en la Tabla 3.8 tienen presencia de fases secundarias, Wolfenstine *et al.* consiguieron una fase pura de granate mediante disolución en HNO_3 de los reactivos de partida, que sintetizaron a alta temperatura y posteriormente consolidaron mediante prensado en caliente. La ausencia de fases secundarias en la muestra de Wolfenstine *et al.* podría implicar un mayor contenido en Li y ser la explicación de la diferencia en el valor de la conductividad del *bulk*, aunque dos órdenes de magnitud parecen excesivos.

Tabla 3.8 Resultados de conductividad iónica a RT correspondiente a *bulk* (σ_b), frontera de grano (σ_{gb}) y total (σ_t), energía de activación del *bulk* ($E_{a(b)}$) y total ($E_{a(t)}$), y densidad relativa (ρ_{rel}), obtenidos por diferentes autores para T-LLZO. Se especifica el procedimiento de sinterizado empleado, así como la temperatura del mismo.

σ_b (S/cm)	σ_{gb} (S/cm)	σ_t (S/cm)	$E_{a(b)}$ (eV)	$E_{a(t)}$ (eV)	ρ_{rel} (%)	Sinterizado	T (°C)	Ref.
$1.63 \cdot 10^{-6}$	$5.59 \cdot 10^{-7}$	$4.16 \cdot 10^{-7}$		0.54	60	Convencional aire	1000	Awaka <i>et al.</i> ¹
		$2.00 \cdot 10^{-6}$		0.49	-	Convencional aire	1230	Buschmann <i>et al.</i> ⁹
$2.09 \cdot 10^{-6}$	$3.32 \cdot 10^{-6}$	$1.28 \cdot 10^{-6}$		0.46	73	Convencional aire	1250	Il'ina <i>et al.</i> ⁶⁸
$8.91 \cdot 10^{-6}$	$1.24 \cdot 10^{-5}$	$5.19 \cdot 10^{-6}$		0.48	66	Convencional aire	1100	Il'ina <i>et al.</i> ⁶⁸
$4.40 \cdot 10^{-7}$	$2.80 \cdot 10^{-7}$	$1.71 \cdot 10^{-7}$	0.54	-	-	Convencional aire	800	Shimonishi <i>et al.</i> ⁶⁰
$1.00 \cdot 10^{-6}$	$1.00 \cdot 10^{-7}$	$3.12 \cdot 10^{-7}$		0.67	-	Convencional aire	900	Kokal <i>et al.</i> ⁵⁸
$3.30 \cdot 10^{-6}$	$2.20 \cdot 10^{-7}$	$2.06 \cdot 10^{-7}$	0.52	-	-	Convencional aire	800	Toda <i>et al.</i> ⁷⁰
		$5.77 \cdot 10^{-6}$		0.40	95	Prensado en caliente (Ar)	1050	Rangasamy <i>et al.</i> ⁶⁴
$1.10 \cdot 10^{-4}$		$2.30 \cdot 10^{-5}$		0.41	98	Prensado en caliente (Aire)	1050	Wolfenstine <i>et al.</i> ⁶⁵
$6.35 \cdot 10^{-6}$		$2.22 \cdot 10^{-7}$	0.47	0.64	98	LFZ	Fusión	Este trabajo

Por otro lado, los autores que han sinterizado las muestras del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mediante el método convencional han observado una notable contribución resistiva de las fronteras de grano que por lo general es del orden de 10^{-6} - 10^{-7} S/cm a RT (Tabla 3.8). Además, los datos reportados de la densidad relativa de las muestras procesadas por este método son de entre el 60 y el 73%. En comparación con los sinterizados convencionales, se ha observado que mediante el prensado en caliente se reduce la contribución resistiva de las fronteras de grano (tanto Rangasamy *et al.*⁶⁴ como Wolfenstine *et al.*⁶⁵ han tenido dificultades para distinguir su contribución), probablemente debido al aumento de la densidad relativa⁶⁵ (>95%).

En nuestro caso con el procesado por láser, además de obtener una densidad relativa muy elevada (98%), se ha logrado una morfología con granos de gran longitud en comparación con los obtenidos por otros autores ($\sim\mu\text{m}$), lo que nos ha permitido medir la conductividad en la dirección de crecimiento de los granos y minimizar así la contribución resistiva de las fronteras de grano.

En relación con la conductividad total, como ya se ha indicado, la ausencia de puntos experimentales a baja frecuencia en el diagrama de Nyquist (Figura 3.34) hace que no podamos realizar un ajuste fiable de la contribución de la capa superficial a temperatura ambiente, por lo que el valor a RT se obtiene por extrapolación de los datos obtenidos a diferentes temperaturas de la gráfica 3.39. De esta manera para la muestra procesada por LFZ se obtiene una conductividad iónica total a temperatura ambiente de $2.22 \cdot 10^{-7}$ S/cm. Como se puede comprobar en la Tabla 3.8, la contribución resistiva de la capa superficial hace que la conductividad total de nuestra muestra sea inferior a las correspondientes a muestras obtenidas mediante prensado en caliente, y similar (en algunos casos superior y en otros inferior) a la obtenida para muestras sinterizadas mediante método convencional. No obstante, las altas temperaturas empleadas por algunos autores como Buschmann *et al.* para el sinterizado de las muestras (Tabla 3.8) han dado lugar a coexistencia de las fases tetragonal y cúbica, por lo que no son comparables.

La evolución de las conductividades con la temperatura se muestra en la Figura 3.39.

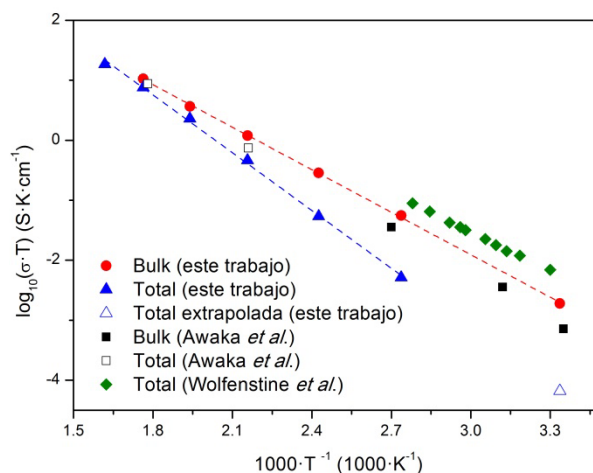


Figura 3.39 Dependencia con la temperatura de la conductividad iónica total (triángulos sólidos) y del *bulk* (círculos). El triángulo hueco es la contribución total extrapolada para RT a partir de los ajustes lineales realizados (líneas discontinuas). Los cuadrados corresponden a los datos obtenidos por Awaka *et al.*¹ para la conductividad del *bulk* (sólidos) y total (huecos), y los rombos a la conductividad total obtenida por Wolfenstine *et al.*⁶⁵

La relación entre temperatura y conductividad viene de modo general determinada por la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{\kappa \cdot T}\right)} \quad [3.20]$$

Donde σ_0 es un factor pre-exponencial, T la temperatura absoluta, E_a la energía de activación y κ la constante de Boltzmann.

A partir de dicha ecuación se ha calculado la energía de activación mediante la pendiente obtenida en los ajustes mostrados en la Figura 3.39. Para la contribución del *bulk* se ha obtenido $E_{a(b)}=0.47$ eV, mientras que la energía de activación total es $E_{a(t)}=0.64$ eV. El elevado valor obtenido para la energía de activación total es consecuencia de la fuerte contribución resistiva de la capa superficial formada en la muestra. Este efecto hace que la dependencia de la conductividad total con la temperatura diste mucho de la obtenida por Wolfenstine *et al.*, como se puede apreciar en la Figura 3.39. En consecuencia, pese a disponer ambas muestras de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ de densidades relativas similares ($\rho \sim 98\%$), los valores de E_a son muy diferentes, ~ 0.41

eV en la muestra de Wolfenstine *et al.* frente a 0.64 eV en la muestra procesada por LFZ en este trabajo.

De acuerdo con lo observado se concluye que con el procesado mediante fusión por zona flotante asistida por láser se puede obtener un granate en fase tetragonal altamente densificado, con una morfología de granos alargados que permite minimizar la contribución de las fronteras de grano. Por tanto esta técnica abre un abanico de posibilidades para la aplicación del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ en dispositivos electroquímicos, para lo cual será de especial importancia el control de dicho procesado para evitar la aparición de las posibles reacciones superficiales, los cuales suponen una contribución resistiva adicional.

3.7 Transición de fase en T-LLZO

En los apartados anteriores se ha mostrado que los granates de Zr se pueden estabilizar a temperatura ambiente en dos fases: tetragonal ($I4_1/acd$) en el granate de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, y cúbica ($Ia\bar{3}d$), que se estabiliza al reducir el contenido de Li mediante el dopado con diferentes cationes.

Varios autores han reportado la existencia de una transición de fase de la simetría tetragonal a la cúbica, sin embargo existen discrepancias en la temperatura (100-200 °C) y el origen de dicha transición.^{3,72,73} Además, en el compuesto análogo de Sn ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Sn}_2\text{O}_{12}$), que también presenta dos polimorfos, Percival *et al.* observaron una transición de la fase tetragonal a la cúbica a temperaturas superiores a 750 °C, que es un valor muy superior al que había sido publicado para el granate de Zr.⁷⁴ Estos resultados nos hacen dudar de si los cambios de fase observados al calentar T-LLZO son debidos a una verdadera transición de fase por desorden de los átomos de Li como propuso Adams *et al.*,⁷² o es una transformación influida por factores externos como propuso Percival debido a la sensibilidad que presentan los granates a la humedad.⁷³

Con el objetivo de estudiar en detalle el origen de la transición de la fase tetragonal a la fase cúbica en el granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, se han realizado medidas *in situ* de DRX a vacío en función de la temperatura de una muestra recién sintetizada.

Además se ha tomado especial precaución en la manipulación de la muestra para minimizar la exposición al aire y tratar de evitar la posible influencia de la hidratación que ha sido observada en otros granates.^{50, 73,75,47, 49, 76, 77}

En la Figura 3.40 se muestran los difractogramas de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ medidos en vacío entre RT y 700 °C. Se puede observar que la fase tetragonal se mantiene hasta al menos 550 °C. Sin embargo, en el difractograma realizado a 650 °C se puede observar una fase cúbica, que todavía coexiste con pequeñas cantidades de la fase tetragonal, mientras que a 700 °C han desaparecido claramente. Estos datos evidencian que alrededor de 650 °C se produce una transición de fase de la simetría tetragonal a la cúbica. Tras enfriar la muestra a temperatura ambiente el granate recupera la simetría tetragonal inicial, lo que demuestra que la transición de fase es reversible.

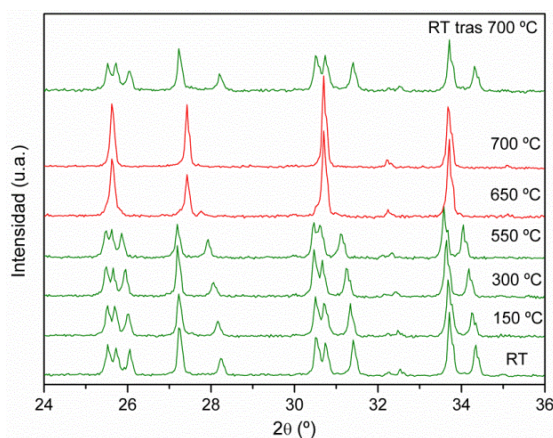


Figura 3.40 Difractogramas de rayos X de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ a diferentes temperaturas en vacío.

Los parámetros de red obtenidos de los ajustes del perfil realizados a los difractogramas de la Figura 3.40 se muestran en la Figura 3.41, y se detallan en la Tabla 3.9. Los parámetros de red aumentan con la temperatura como era de esperar debido a la expansión térmica de la red, mientras que la tetragonalidad decrece ($c/a \rightarrow 1$) a medida que aumenta la temperatura. Esta tendencia de los parámetros a y c a igualarse se incrementa por encima de 550 °C, lo que sugiere que el granate se aproxima a una transición de fase. Además en la Figura 3.41 se observa que, dentro de error, el volumen de celda permanece prácticamente constante en la transición de fase.

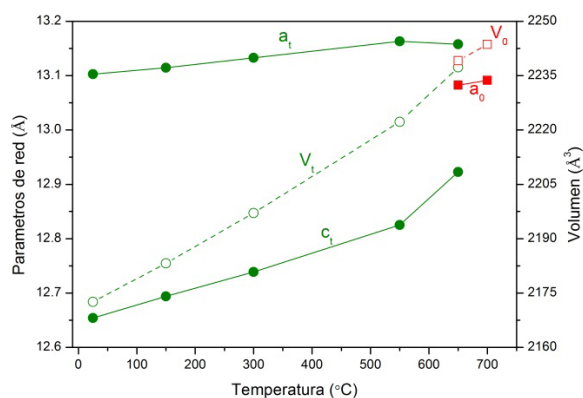


Figura 3.41 Evolución de los parámetros de red (símbolos rellenos) y del volumen (símbolos huecos) de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ con la temperatura en vacío. Los círculos y los cuadrados denotan los resultados de los grupos espaciales $I4_1/acd$ y $Ia\bar{3}d$ respectivamente.

Tabla 3.9 Parámetros de red y volumen de celda de la muestra $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ a diferentes temperaturas. Los datos fueron obtenidos de los refinamientos de los difractogramas de la Figura 3.34 mediante el programa *FullProf*.

T (° C)	Fase Tetragonal				Fase Cúbica	
	a_t (Å)	c_t (Å)	c_t/a_t	V_t (Å ³)	a_0 (Å)	V_0 (Å ³)
RT	13.1030 (7)	12.6542 (7)	0.966	2172.6 (2)		
150	13.1145 (9)	12.6938 (9)	0.968	2183.2 (3)		
300	13.1329 (8)	12.7386 (9)	0.97	2197.1 (2)		
550	13.1633 (8)	12.8252 (9)	0.974	2222.3 (2)		
650	13.1576 (16)	12.9230 (35)	0.982	2237.3 (7)	13.0826 (6)	2239.1 (3)
700					13.0913 (6)	2243.6 (3)

Con el objetivo de obtener una información más precisa sobre la transición de fase detectada a ~ 650 °C en los experimentos de DRX, se han llevado a cabo medidas de TGA y DSC. En la Figura 3.42 se observa la curva TGA de la muestra recién sintetizada que ha estado protegida del contacto con el aire.

En la curva TGA observamos que la pérdida de peso total es ligeramente inferior al 0.5 %, muy pequeña en comparación con las pérdidas observadas en muestras que han estado en contacto con el aire, como se mostrará posteriormente.

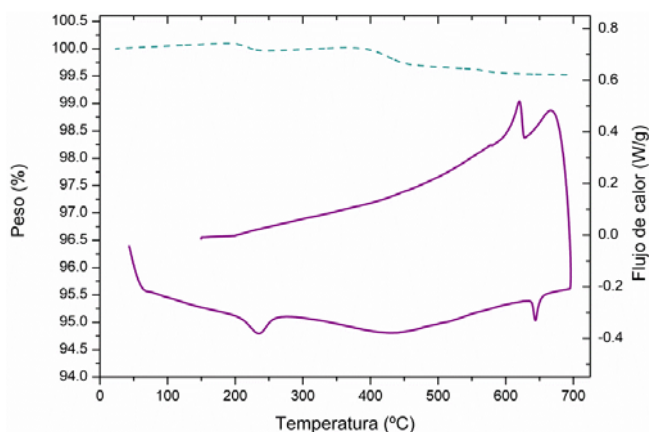


Figura 3.42 Curvas TGA (a trazos) y DSC (continua) de la muestra $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Por otro lado, la curva DSC nos proporciona información relevante sobre los cambios estructurales observados en DRX a alta temperatura. Los dos picos anchos endotérmicos próximos a 200 °C y 400 °C pueden atribuirse a la eliminación de pequeñas cantidades de H_2O y CO_2 que podrían haberse formado por un leve intercambio H^+/Li^+ en el granate durante la manipulación de la muestra pese a las medidas tomadas para aislarla del contacto con el aire. Esta atribución se confirmará más adelante al estudiar la evolución con la temperatura de muestras que han estado expuestas de forma controlada a la humedad. Más interesantes resultan los picos estrechos que aparecen entre 620 °C y 650 °C, y que relacionamos con la transición de fase reversible observada en los experimentos de DRX mostrados en la Figura 3.40. Se observa una histéresis entre los ciclos de calentamiento y enfriamiento, ya que la transición de la fase tetragonal a la cúbica durante el calentamiento se produce a ~645 °C, mientras que en el enfriamiento tiene lugar a ~620 °C, por lo que podemos afirmar que se trata de una transición de fase de primer orden.

Tras publicar estos resultados,⁵¹ la experimentación realizada por Matsui *et al.*⁷⁸ y Wang *et al.*⁷⁹ refrendó nuestro trabajo, ya que además de observar el cambio de la fase tetragonal a la cúbica por encima de 620 °C, ambos observaron un aumento notable en la conductividad iónica así como una gran disminución de la energía de activación por encima de dicha temperatura.

De acuerdo con los cálculos realizados por Bernstein *et al.* en los que combinan la teoría del funcional de la densidad y la dinámica molecular,⁸⁰ el mecanismo responsable de la transición de fase sería la activación dinámica de los iones litio, que da lugar a un desorden de la red de litios y, como consecuencia, a un cambio de la simetría tetragonal a la cúbica sin variaciones en el volumen de la celda, como se ha mostrado en la Figura 3.41. Asimismo, la temperatura crítica (T_c) que hemos observado en el experimento de DSC (Figura 3.42) está de acuerdo con el rango ($800 \text{ K} \leq T_c \leq 1000 \text{ K}$) propuesto por Bernstein *et al.* para el caso particular del granate de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, dentro de la relación directa que obtuvieron entre la estequiometría de litio y la temperatura de transición de fase.⁸⁰

Los resultados experimentales obtenidos para la evolución térmica de los parámetros de red mostrados en la Figura 3.41 también están de acuerdo con las simulaciones realizadas recientemente por Klenk *et al.*⁸¹ Estos autores profundizan en el estudio de la dinámica de los átomos de litio en el granate de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mediante simulaciones de Dinámica Molecular. En concreto, mediante el cálculo de la probabilidad de ocupación de los sitios de litio en la estructura del granate, muestran que la transición de la fase tetragonal a la cúbica se produce a unos $625 \text{ }^\circ\text{C}$ a la vez que la redistribución de los átomos de litio de los sitios tetraédricos $8a$ a los sitios tetraédricos $16e$ (inicialmente no ocupados a RT), cuya difusión se realiza a través de los sitios octaédricos $32g$. De esta manera, Klenk *et al.* proponen que se produce intercambio de los átomos de Li entre los sitios tetraédricos y octaédricos.⁸¹

En resumen, la transición de la fase tetragonal a la cúbica observada mediante DRX y TGA-DSC (Figuras 3.40 y 3.42) entre ~ 620 y $\sim 645 \text{ }^\circ\text{C}$ en el granate de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ se puede atribuir al desorden de los átomos de litio en la estructura del granate como consecuencia de la difusión de estos entre los sitios disponibles.

3.7.1 Evolución térmica del espectro Raman de T-LLZO

Una vez observado que T-LLZO mantiene la fase tetragonal hasta aproximadamente 645 °C, se ha estudiado la evolución del espectro Raman en función de la temperatura con el objetivo tanto de identificar el espectro propio de la fase $I4_1/acd$ a una temperatura superior a la de ambiente, como de obtener una mayor información que nos permita relacionar las señales observadas con el movimiento de los átomos de Li de acuerdo con los modelos teóricos propuestos por otros autores.

En la Figura 3.43 se muestran los espectros Raman a diferentes temperaturas de una muestra de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ que ha estado protegida del contacto con la humedad. Se puede apreciar que a medida que se calienta la muestra el espectro evoluciona hacia el característico de la fase cúbica que obteníamos para el granate $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ a temperatura ambiente (Figura 3.8). Como ya se había observado previamente (Figura 3.9) al aumentar la temperatura las bandas del espectro se desplazan a menor frecuencia y se ensanchan, lo que dificulta su distinción.

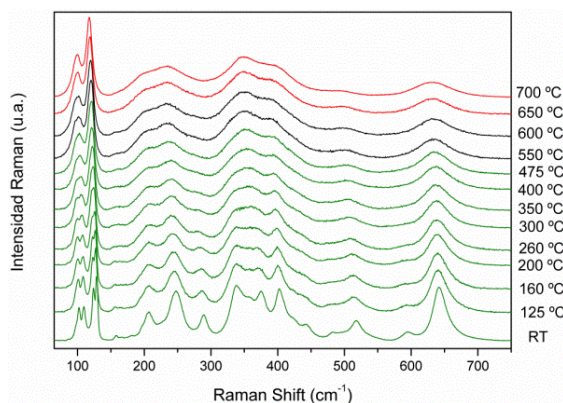


Figura 3.43 Espectros Raman del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ medidos a diferentes temperaturas.

En la sección 3.3 se propuso que las bandas de la región de baja frecuencia del espectro Raman de los granates están asociadas al movimiento de vibración de los átomos de La, de los cuales se esperan 10 modos activos Raman en el grupo espacial $I4_1/acd$ y 3 en el $Ia\bar{3}d$ (Tabla 3.3). De esta manera, las dos bandas observadas a RT en dicha región del espectro de C-LLZO se desdoblaron en al menos 5 señales debido a la

menor simetría de la fase tetragonal. Para verificar el rango de temperaturas en el que se conserva la fase tetragonal en T-LLZO durante este experimento, se muestra en la Figura 3.44 la evolución en la posición de las bandas situadas inicialmente en ~ 124 y $\sim 129 \text{ cm}^{-1}$, obtenida mediante ajustes con el programa LabSpec. La separación entre dichas señales disminuye poco a poco al calentar la muestra, sin embargo por encima de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ es complicado distinguirlas y parece que a $\sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ se produce la coalescencia en una única banda, lo que sería un indicador de fase cúbica.

El hecho de que hasta 550°C seamos capaces de resolver las dos señales características de la fase tetragonal nos permite estudiar la evolución del espectro desde RT hasta dicha temperatura con la seguridad de que no se producen cambios estructurales. No obstante, Klenk *et al.* predijeron que por encima de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ prácticamente están conectados todos los sitios de Li, por lo que la distinción de entornos mediante espectroscopia Raman se antoja complicada.⁸¹ Además el ensanchamiento de las bandas Raman al aumentar la temperatura afecta a la resolución debido al mayor solapamiento. Por tanto se han considerado para el estudio dinámico únicamente los datos obtenidos hasta $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

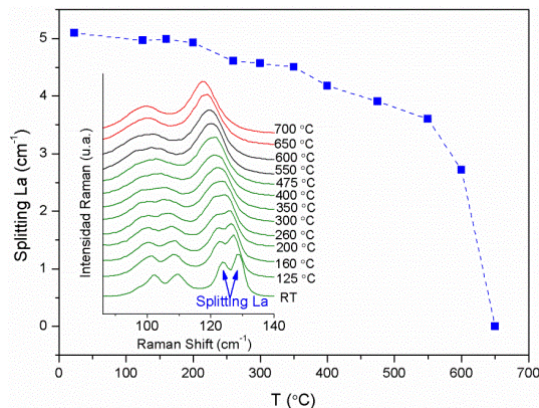


Figura 3.44 Evolución con la temperatura de la separación entre las bandas Raman (recuadro interior) situadas en ~ 124 y $\sim 129 \text{ cm}^{-1}$ a RT en el espectro del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Dado que se pretende obtener información de la dinámica de los átomos de litio en la estructura del granate, se ha comparado en la Figura 3.45 la evolución de las anchuras (normalizadas a la FWHM a RT para observar las variaciones relativas) de

las bandas principales del espectro Raman que implican vibraciones de los átomos de litio. No obstante, también se ha incluido en la comparativa la señal situada en aproximadamente 289 cm^{-1} a RT, ya que en los espectros de la Figura 3.43 se observa una pérdida de intensidad notable de dicha banda a medida que se calienta la muestra.

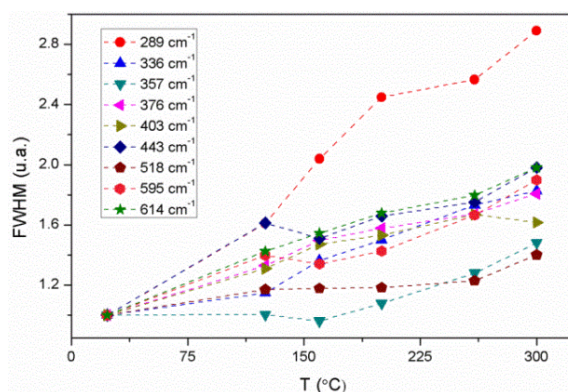


Figura 3.45 Evolución con la temperatura de la anchura normalizada de las principales señales del espectro del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Como se puede apreciar en la Figura 3.45, es precisamente la señal situada inicialmente en $\sim 289\text{ cm}^{-1}$ la que presenta un mayor incremento de la anchura al calentar hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$. Según se ve en la Tabla 3.4, no se observó desplazamiento isotópico para esta señal, que probablemente sea debida a modos *bending* de los oxígenos. Podría suceder que el movimiento de los átomos de Li activados térmicamente deformase la red de enlaces con oxígenos, y por este motivo se viese tan afectada por el calentamiento de la muestra.

En lo que respecta a las señales en las que sí hemos visto previamente en el apartado 3.3 que participan los átomos de litio, situadas a frecuencias superiores a 300 cm^{-1} , parece haber unas bandas que mostrarían una mayor sensibilidad a la temperatura ensanchándose en un factor (>1.8) ligeramente superior al resto. Se trata de las bandas situadas a RT en aproximadamente $336, 376, 443, 595$ y 641 cm^{-1} .

En el apartado 3.4.2 basándonos en los resultados observados en las medidas de polarización Raman realizadas en T-LLZO, se asignaron las bandas situadas en $336, 376$ y 595 cm^{-1} a los Li octaédricos. En la Figura 3.45 vemos que dichas bandas son

las que más se ensanchan al aumentar la temperatura, lo cual sería esperable dando por hecho que tienen mayor movilidad basándonos en los cálculos teóricos de la energía de activación realizados por Xu *et al.*²⁷.

La atribución a causas dinámicas del ensanchamiento diferencial observado en las bandas Raman mencionadas, implica que la fase tetragonal tolera un cierto grado de movimiento de los átomos de litio sin transitar a la fase cúbica. Este resultado es importante, puesto que en la fase tetragonal del granate de Zr los sitios 8a, 16f y 32g están totalmente ocupados, lo que ralentiza el movimiento de los iones Li respecto de la fase cúbica. En este aspecto Meier *et al.* realizaron simulaciones dinámicas en las que observaron que los iones Li se mueven de forma colectiva y sincronizada entre los sitios vecinos (Li2-Li3-Li1-Li3-Li2) de T-LLZO,³⁴ mientras que Klenk *et al.* observaron en las simulaciones de Dinámica Molecular una tendencia al movimiento preferente para los átomos de litio situados en entornos octaédricos al subir la temperatura,⁸¹ que estaría de acuerdo con la propuesta realizada en este trabajo. En concreto Klenk *et al.* observaron que los iones Li situados en los sitios 32g y 16f se desplazan hacia los sitios tetraédricos 16e, inicialmente no ocupados (ver Figura 3.46).⁸¹ Por tanto, el movimiento de los iones Li en la fase tetragonal explicaría la similitud que hemos observado en los espectros Raman de alta temperatura en fase tetragonal o cúbica (Figura 3.43).

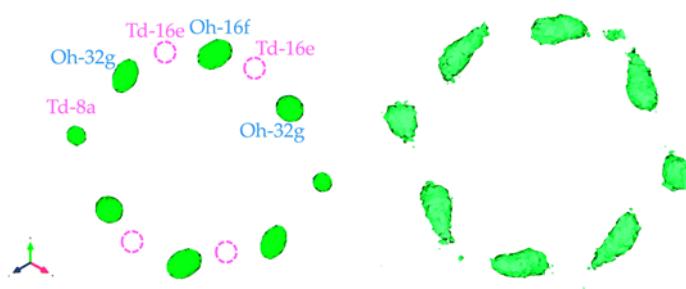


Figura 3.46 Mapa de la densidad de iones Li en el plano (111) T-LLZO obtenida por Klenk *et al.* mediante refinamientos Rietveld del difractograma de neutrones a 300 K (izquierda) y mediante simulación dinámica a 500 K (derecha).⁸¹

3.8 Inestabilidad de los granates frente a la humedad

En el apartado 3.7 de este capítulo se ha mostrado que al calentar en vacío el granate de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ transita de la fase tetragonal a la fase cúbica a temperaturas próximas a 645 °C.

Sin embargo, previamente a nuestro trabajo,⁵¹ otros autores habían observado mediante DRX la fase cúbica en el granate de Zr para temperaturas muy inferiores: entre 100 y 200 °C.^{3, 72, 73} Todos ellos realizaron los experimentos de DRX en aire, pero mientras Geiger *et al.*³ y Adams *et al.*⁷² interpretaron sus resultados como la transición del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ de la fase $I4_1/acd$ a la $Ia\bar{3}d$, Percival sugirió que la evolución podía estar condicionada por factores extrínsecos, como la incorporación de agua en la muestra, ya que observó diferencias en los difractogramas al realizar los experimentos en una atmósfera seca.⁷³ Además en otros granates de diferente composición como los de Nb,^{47, 50, 75} Ta,⁴⁷ y Sn^{49, 76} también se habían observado intercambios H^+/Li^+ que afectaban a la estabilidad del granate.

Con el objetivo de explicar la disparidad en los resultados de la temperatura a la cual se observa la fase cúbica del granate de Zr, así como en la interpretación de los mismos, se ha estudiado su estabilidad estructural en diferentes condiciones.

3.8.1 Evolución térmica de la fase tetragonal del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ dependiendo de la atmósfera del experimento

En primer lugar, dado que el experimento de DRX mostrado en el apartado 3.7 se había hecho en vacío, en esta ocasión se ha realizado en aire con el objetivo de comprobar si somos capaces de reproducir los resultados obtenidos por los autores mencionados anteriormente.^{3, 72, 73}

En la Figura 3.47 se muestran los difractogramas obtenidos para T-LLZO entre RT y 600 °C en aire. La evolución térmica de la fase tetragonal inicial es totalmente diferente de la observada en la Figura 3.40 para el mismo compuesto al realizar las medidas en vacío. Al calentar la muestra en aire a 150 °C la fase tetragonal observada a RT evoluciona a una fase cúbica, aunque todavía coexiste una pequeña proporción

de fase tetragonal. A temperaturas superiores a 150 °C únicamente se observa una fase cúbica. Cabe mencionar la presencia de pirocloro ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) en el difractograma realizado a 450 °C, cuya cantidad aumenta a medida que se calienta la muestra a temperaturas superiores. La formación de esta fase secundaria supone variaciones en la estequiometría de la muestra, por lo que el granate de Zr no se puede considerar estable a dichas temperaturas en esas condiciones.

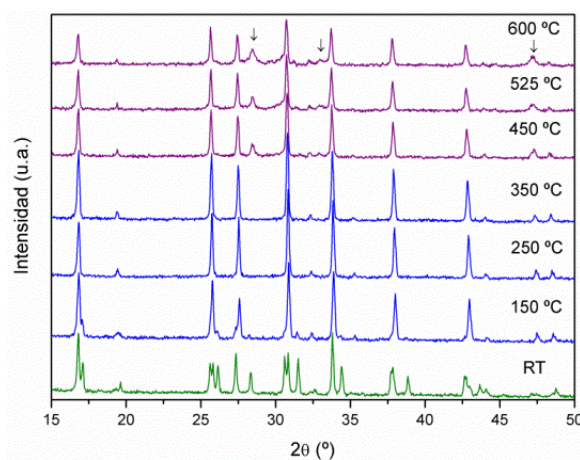


Figura 3.47 Difractogramas de rayos X de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ a diferentes temperaturas en aire. El símbolo ↓ indica la presencia de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

A modo de ejemplo se muestran en la Figura 3.48 los espectros Raman a 300 °C tanto en vacío como en aire del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Como se puede apreciar ambos espectros presentan diferencias: además del solapamiento de las señales de baja frecuencia correspondientes a las vibraciones de los átomos de La que se observa para la muestra medida en aire (desdobladas en la fase tetragonal en vacío), y del desplazamiento a mayor frecuencia de la señal vinculada al *stretching* de los enlaces Zr-O, el espectro realizado en aire destaca por la disminución de intensidad de las bandas próximas a 279, 334, 397, 435 y 585 cm^{-1} que en algunos casos llegan a desaparecer. Este espectro, pese al ensanchamiento debido a la temperatura, es muy similar al mostrado en la Figura 3.8 para la fase cúbica ($Ia\bar{3}d$) del granate $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

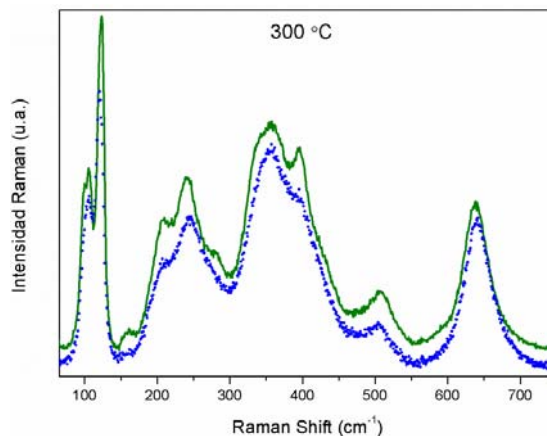


Figura 3.48 Espectros Raman a 300 °C del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ en aire (puntos) y en vacío (línea continua).

Los resultados tanto de DRX como de Raman confirman la observación realizada por Geiger *et al.*,³ Adams *et al.*⁷² y Percival⁷³ de la existencia de una fase cúbica de baja temperatura en el granate de Zr. No obstante, el hecho de que las condiciones de medida, en vacío (Figuras 3.40 y 3.43) o en aire (Figura 3.47 y 3.48), determinen la evolución de la muestra indica que el origen de las fases cúbicas obtenidas a alta y baja temperatura respectivamente es diferente, como se discutirá más adelante.

3.8.2 Evolución térmica de la fase tetragonal del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ dependiendo del estado inicial de la muestra

Una vez comprobada la importancia que tiene la atmósfera en la que se realiza el experimento en la evolución térmica del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, se han medido en vacío muestras que han estado almacenadas en condiciones diferentes con el objetivo de clarificar si el estado inicial determina también la evolución de la muestra.

En la Figura 3.49 se muestran los difractogramas realizados a diferentes temperaturas de una muestra que ha permanecido expuesta al aire a temperatura ambiente durante unos días (muestra 1). Como se puede observar, al calentar la muestra a 150 °C el estado no es el mismo que a RT. En el recuadro interior se muestra un zoom del difractograma donde se puede apreciar una mayor intensidad del pico central del *splitting* de la fase tetragonal, el cual se ha comprobado mediante

ajustes del perfil que corresponde a una fase cúbica de parámetro de red aproximadamente $a=12.98 \text{ \AA}$, que coexiste con la fase tetragonal inicial. Sin embargo, al calentar la muestra a temperaturas superiores se observa que a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ desaparece la fase cúbica, y se mantiene únicamente la fase tetragonal hasta al menos $450 \text{ }^\circ\text{C}$. A $525 \text{ }^\circ\text{C}$ vuelven a coexistir una fase tetragonal y una cúbica, mientras que por encima de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ya se tiene únicamente la fase cúbica de alta temperatura.

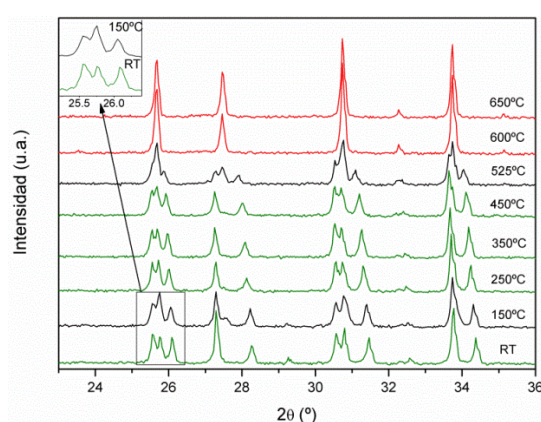


Figura 3.49 Difractogramas de rayos X a diferentes temperaturas en vacío del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ expuesto al aire unos días. El recuadro muestra un zoom de la región indicada.

Por otra parte, en la Figura 3.50 se muestra la evolución térmica en vacío de un granate de Zr que ha permanecido varias semanas expuesto a la humedad a RT (muestra 2). Se puede apreciar que el estado inicial de la muestra cambia por completo al calentar a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura para la cual se observa una fase cúbica principal, que coexiste con una pequeña proporción de la fase tetragonal. A $250 \text{ }^\circ\text{C}$ el difractograma presenta una única fase cúbica, pero al calentar la muestra por encima de dicha temperatura vuelven a coexistir las fases tetragonal y cúbica. La fracción de esta última se ha obtenido de los ajustes del perfil de los difractogramas, y se ha representado en la Figura 3.51, en la que se observa que a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ la proporción de la fase tetragonal es de aproximadamente un 55%. La proporción de fase cúbica vuelve a aumentar notablemente a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que a temperaturas superiores ya se tiene únicamente una monofase cúbica.

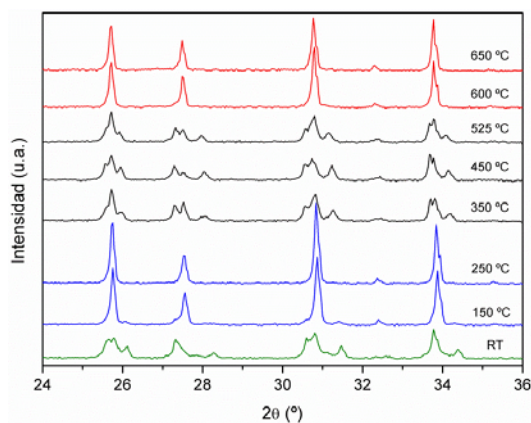


Figura 3.50 Difractogramas de RX a diferentes temperaturas en vacío de la muestra 2.

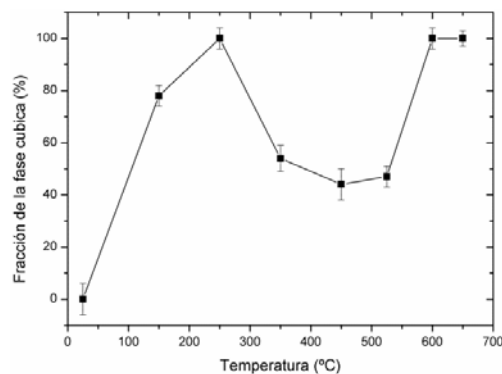


Figura 3.51 Evolución térmica de la fracción de fase cúbica presente en la muestra 2.

En la Figura 3.52 se muestra la evolución de los parámetros de red obtenidos mediante el ajuste del perfil de los difractogramas de rayos X de la Figura 3.50.

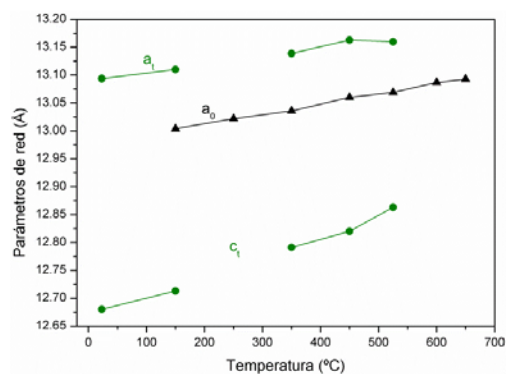


Figura 3.52 Evolución térmica de los parámetros de red de la muestra 2. Los círculos y los triángulos denotan los parámetros de la fase tetragonal y cúbica respectivamente.

Las evoluciones térmicas mostradas en las Figuras 3.40, 3.49 y 3.50 son diferentes pese a estar realizadas todas ellas en vacío, lo que demuestra que el estado inicial de la muestra determina su evolución.

Para obtener mayor información de la evolución térmica de estas muestras y poder explicar el origen de la fase cúbica observada a baja temperatura, se han realizado experimentos de termogravimetría. Como se puede apreciar en la Figura 3.53, la pérdida de peso total es superior en la muestra que ha estado más tiempo expuesta al aire ($\sim 2.3\%$) que en la que ha estado sólo unos días ($\sim 0.5\%$), como era de esperar por las diferencias observadas en las correspondientes evoluciones térmicas de los difractogramas (Figuras 3.49 y 3.50). En la Figura 3.53 se puede ver que la muestra 1 presenta una pérdida de peso principal, en aproximadamente $225\text{ }^\circ\text{C}$, y una segunda pérdida de peso muy leve a temperaturas por encima de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo la curva TGA de la muestra 2, además de la caída principal de la muestra 1, tiene otras dos pérdidas de peso notables entre $375\text{-}475\text{ }^\circ\text{C}$ y $575\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$.

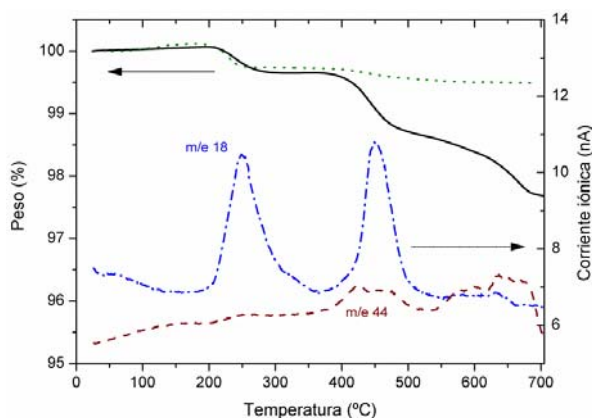


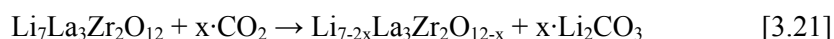
Figura 3.53 Curvas TGA de las muestras 1 (puntos) y 2 (línea continua). La curva de puntos y trazos corresponde a una relación masa/carga de 18 (H_2O), y la de sólo trazos de 44 (CO_2), ambas de la muestra 2.

Con el objetivo de identificar la procedencia de dichas pérdidas de peso, se ha medido mediante un espectrómetro de masas la relación masa/carga de los gases producto del calentamiento de la muestra 2. En la Figura 3.53 se puede observar que la pérdida de peso que se produce a menor temperatura es debida exclusivamente a la

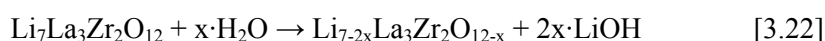
eliminación de H_2O de la muestra, mientras que en la que se produce en el rango 375-475 °C se elimina tanto H_2O como CO_2 , y la pérdida de peso de mayor temperatura es debida fundamentalmente a la eliminación de CO_2 .

Estos resultados sugieren vincular la transformación de la fase tetragonal a la fase cúbica observada en el granate de Zr con una variación en la estequiometría provocada por la reacción de este con H_2O y/o CO_2 presente en el aire atmosférico durante su almacenamiento. Las posibles reacciones entre ellos se muestran a continuación:

- 1- Carbonatación directa: Se produciría por la reacción de CO_2 con el granate, para dar lugar a un granate defectivo en litio y con vacantes de oxígeno, y a carbonato de litio. Esta reacción se muestra en la ecuación [3.21], y ha sido propuesta por Wang *et al.* para explicar la transformación entre las fases tetragonal y cúbica a 350 °C.⁸²



- 2- Reacción con H_2O : El granate reaccionaría con agua formando un granate defectivo en litio y con vacantes de oxígeno e hidróxido de litio [3.22]. Cheng *et al.* han propuesto recientemente este mecanismo para explicar la reacción del granate de Zr dopado con Al con el agua.⁸³



- 3- Intercambio H^+/Li^+ : El granate intercambia átomos de litio con protones de la atmósfera para formar un granate defectivo en litio y protonado, e hidróxido de litio como subproducto del intercambio [3.23]. La presencia de H_2O y CO_2 en el aire puede dar lugar tanto a la hidratación como a la carbonatación del LiOH para formar $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Li_2CO_3 respectivamente. Este mecanismo ha sido observado por otros autores en granates de diferente composición.^{47, 49, 50, 75, 76}



De acuerdo con lo observado, una presencia de H_2O y CO_2 en las muestras tan leve como un 2.3 % del peso total da lugar a una evolución térmica muy diferente de

la de una muestra aislada del aire atmosférico. Al ser un porcentaje tan pequeño, la proporción de fases secundarias de las que proceden dichas pérdidas será también muy baja. Como ya se ha comentado antes, el litio es un mal dispersor de rayos X, por lo que para identificar el origen de las pérdidas de peso ha sido de gran importancia la espectroscopia Raman.

En primer lugar se han tratado de buscar bandas que nos aporten información sobre la pérdida de peso que se produce próxima a 225 °C. Para ello, dado que el espectro Raman de la muestra 2 en la zona de baja frecuencia (recuadro Figura 3.54) es aparentemente igual que el de las muestras no expuestas a humedad, se ha medido la región del espectro Raman de 3500 cm^{-1} , característica de las señales OH. En el espectro a RT de la Figura 3.54 se pueden apreciar unas bandas entre 3475 y 3600 cm^{-1} , que como se mostrará en el siguiente capítulo son debidas a las vibraciones de los O-H formados por la inserción de protones en la estructura del granate. Por su parte, las bandas situadas en 3575 y 3675 se corresponden con $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y LiOH respectivamente. La presencia de una cantidad apreciable de protones en la estructura del granate implica que ha existido intercambio H^+/Li^+ [3.23] lo que nos lleva a concluir que este es el mecanismo principal responsable de la transformación de la fase tetragonal a la fase cúbica.

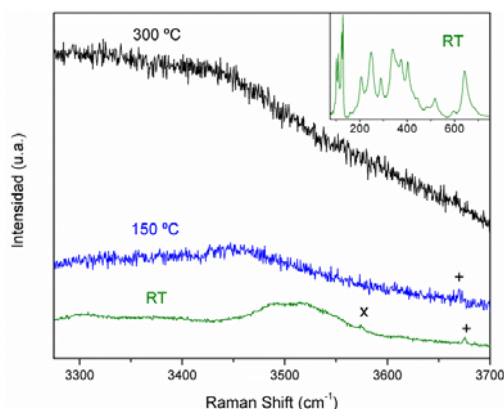
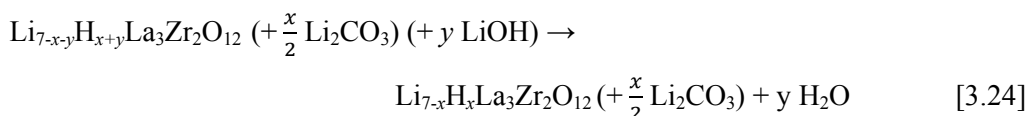


Figura 3.54 Espectros Raman de alta frecuencia de la muestra 2 a diferentes temperaturas. El cuadro interior muestra el espectro Raman de baja frecuencia a RT. Los símbolos x y + denotan $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y LiOH respectivamente.

Respecto a los mecanismos de carbonatación directa [3.21] y reacción con H_2O [3.22], ambos implican la formación de vacantes de oxígeno, la cual no va a ser favorecida debido a la dificultad de mantener dicha estequiometría sin que se descomponga el granate. En consecuencia su posible efecto sería despreciable respecto al del mecanismo de intercambio.

Al calentar la muestra observamos que en la región del espectro Raman característica de los OH aparece un fondo, cuyo origen podría estar relacionado con procesos superficiales de hidratación ya que también lo hemos observado al calentar otros materiales como ZrO_2 , en los que los procesos de intercambio no son posibles. No obstante, mientras las señales correspondientes a las vibraciones O-H permanecen en el espectro Raman (aunque desplazadas a frecuencias inferiores) hasta al menos $300\text{ }^\circ\text{C}$, a $150\text{ }^\circ\text{C}$ ha desaparecido el $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, mientras que el LiOH desaparece entre 200 y $300\text{ }^\circ\text{C}$. Por tanto, de acuerdo con el TGA mostrado en la Figura 3.53, la pérdida de agua observada por debajo de $300\text{ }^\circ\text{C}$ se correspondería con la eliminación de los OH procedentes del LiOH junto con protones del granate en la cantidad correspondiente. La reacción que tiene lugar en el rango de temperaturas de $200\text{ }^\circ\text{C}$ a $275\text{ }^\circ\text{C}$ se muestra en la ecuación [3.24]:

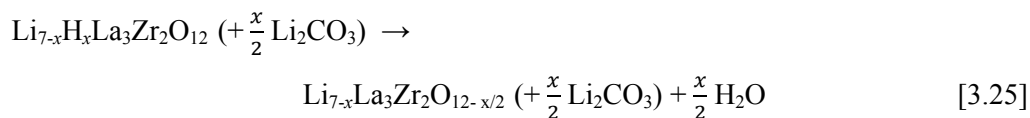


Dado que la pérdida de peso observada en la curva TGA de la Figura 3.53 para dicho rango de temperaturas es de aproximadamente el 0.4%, se obtiene un valor de $y \sim 0.19$ moles de H_2O por mol de granate.

Si observamos la evolución térmica de los difractogramas de rayos X (Figuras 3.49 y 3.50), a $150\text{ }^\circ\text{C}$ aparece una fase cúbica que está directamente relacionada con el defecto de litio y la presencia de protones en el granate. A temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$ observamos que la desaparición del LiOH coincide con la recuperación de la fase tetragonal inicial, total (Figura 3.49) o parcialmente (Figura 3.50), lo que asociamos con la reinsertión de Li en el granate mediante la reacción mostrada en la

ecuación [3.24]. En el caso de la muestra 2, a dicha temperatura se tiene una muestra inhomogénea, con regiones de la muestra con diferente estequiometría que hacen que observemos en DRX (Figura 3.50) la coexistencia de una fase tetragonal y otra cúbica.

Respecto a la pérdida de agua observada en la curva TGA de la Figura 3.53 para temperaturas entre 375 y 475 °C, proponemos que sea debida, al menos en parte, a la eliminación de los protones insertados en la estructura del granate, mediante la reacción mostrada en la ecuación [3.25]:



No obstante, en los experimentos de TGA/MS también se ha detectado la eliminación de CO_2 durante el calentamiento de la muestra para temperaturas superiores a 300 °C lo que sugiere reacciones de descomposición de carbonatos. Gracias a la espectroscopia Raman hemos sido capaces de estudiar los procesos involucrados en dichas pérdidas de peso. Para evitar los efectos del ensanchamiento térmico de los espectros a alta temperatura, que podrían dificultar la identificación de fases, se ha representado en la Figura 3.55 los espectros de la muestra 2 medidos a RT tras realizar breves calentamientos a diferentes temperaturas.

El espectro obtenido tras 15 minutos a 300 °C (curva b de la Figura 3.55) se parece mucho al que se tenía inicialmente (curva a), aunque se pueden apreciar pequeñas modificaciones, especialmente en la región de 300-400 cm^{-1} . La curva (c) obtenida al restar el espectro inicial (a) al obtenido tras 300 °C (b) es muy similar al espectro de la fase $Ia\bar{3}d$ del granate $\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mostrado en la Figura 3.8, lo que nos demuestra la coexistencia de las fases tetragonal y cúbica tras un breve tratamiento a 300 °C, temperatura previa a la de la segunda pérdida de peso observada en TGA. Si se observa en detalle la curva (c) se puede apreciar la presencia de bandas de Li_2CO_3 en 97, 156 y 195 cm^{-1} , cuya procedencia atribuimos al mecanismo de intercambio H^+/Li^+ .

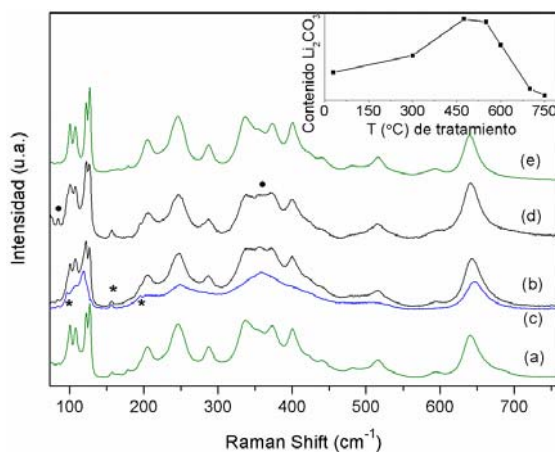
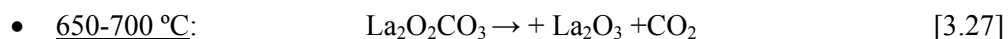
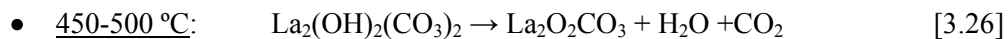


Figura 3.55 Espectros Raman a RT de la muestra 2 (a) tras tratamientos breves en aire a 300 °C (b), 550 °C (d) y 700 °C (e). La curva “c” se obtiene al restar el espectro inicial (a) al espectro obtenido tras 300 °C (b). Los símbolos * y • denotan Li_2CO_3 y $\text{H-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. El recuadro interior muestra la relación entre el área integrada de la banda de 156 cm^{-1} correspondiente al Li_2CO_3 y el área total del espectro medido tras enfriar desde cada T.

En la Figura 3.55 se puede observar que antes de cualquier calentamiento ya hay presencia de una pequeña cantidad de Li_2CO_3 en el espectro de la muestra 2. El contenido de carbonato de litio se incrementa tras enfriar la muestra desde 300 °C y 475 °C (en aire). Este hecho, que coincide con la temperatura para la que se ha observado la desprotonación, nos indica que el mecanismo de intercambio H^+/Li^+ se produce tanto a temperatura ambiente como durante el calentamiento de la muestra en presencia de H_2O y CO_2 . A raíz de estos resultados parece que para que se produzca la descomposición del Li_2CO_3 son necesarias temperaturas superiores. No obstante, como veremos en el siguiente capítulo puede haber una reinsertión parcial de litio del Li_2CO_3 , al mismo tiempo que se sigue produciendo el intercambio H^+/Li^+ , aunque debido a los tiempos que ha permanecido la muestra 2 entre 300 y 475 °C en el experimento de espectroscopia Raman de la Figura 3.55 predomina este último.

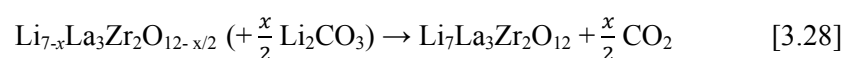
Por tanto, la pérdida de CO_2 observada en la curva TGA/MS (Figura 3.53) para temperaturas entre 400 y 550 °C no se puede explicar por la descomposición del Li_2CO_3 . En consecuencia, durante el calentamiento de las muestras debe haber otro

mecanismo que implique la participación de carbonatos. En las medidas de Raman realizadas a temperatura ambiente tras enfriar la muestra desde 550 °C (curva d, Figura 3.55) se ha detectado la aparición de unas bandas en 83 y 363 cm^{-1} , que son características de $\text{II-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.⁵ La formación de oxicarbonato de lantano a temperaturas ligeramente superiores a aquellas a las que se ha observado la segunda caída en peso en los experimentos de TGA sugiere que dicho compuesto se ha podido formar mediante la descomposición de carbonatos de lantano hidratados. Estos podrían proceder de pequeñas cantidades de La_2O_3 originadas en la síntesis del granate, que hubiesen reaccionado con H_2O y CO_2 del aire atmosférico para dar lugar a hidroxicarbonatos del tipo $\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, los cuales se descompondrían en dos etapas:



Suponiendo que todo el CO_2 de la segunda pérdida de peso (~0.9 %) de la curva TGA de la Figura 3.53 es debida a la descomposición de carbonatos de lantano hidratados [3.26], se obtiene un contenido de 0.1 moles de CO_2 por mol de granate, es decir, 0.1 moles de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ que coexisten con LLZO.

Por otro lado, en el recuadro de la Figura 3.55 también puede observarse que el contenido de Li_2CO_3 disminuye notablemente al enfriar desde temperaturas superiores a 600 °C. En la curva (e) se puede apreciar que tras 700 °C el granate recupera el espectro correspondiente a la fase tetragonal pura y el Li_2CO_3 ha desaparecido. Este hecho sugiere que la señal de CO_2 observada en la pérdida de peso del TGA a alta temperatura procede, al menos en parte, del Li_2CO_3 formado al carbonatarse el LiOH procedente del intercambio H^+/Li^+ . La reinserción del Li procedente del Li_2CO_3 da lugar a la recuperación de la estequiometría inicial del granate: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, como se puede ver en la reacción mostrada en la ecuación [3.28].



Teniendo en cuenta que tanto la descarbonatación de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [3.27] como la descomposición de Li_2CO_3 [3.28] contribuyen a la señal de CO_2 observada en la tercera pérdida de peso de la curva TGA/MS (Figura 3.53), que es de aproximadamente un 1%, se obtiene un valor de $x \sim 0.14$.

De esta manera, mediante las ecuaciones [3.24]-[3.28] se pueden explicar todos los procesos relativos a las pérdidas de peso observadas en el experimento de TGA para una muestra de granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ que ha estado expuesta a la humedad. En concreto, de los datos de TGA/MS se ha calculado una composición para la muestra 2 previa a los calentamientos de $\text{Li}_{6.67}\text{H}_{0.33}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Se puede concluir que las discrepancias observadas en la evolución térmica de los granates de Zr son debidas a las diferencias en la composición de los mismos, que vienen determinadas tanto por las condiciones de almacenamiento como del experimento. Un granate estequiométrico de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mantiene la fase tetragonal hasta que a ~ 645 °C se produce la transición a la fase cúbica. Sin embargo, una muestra T-LLZO que ha sido (o es) expuesta a la humedad sufre un intercambio H^+/Li^+ que favorece la aparición de la fase cúbica al calentar la muestra a baja temperatura, posiblemente por la presencia de vacantes de litio. De hecho Bernstein mostró, basándose en modelos teóricos, que la temperatura de transición de la fase tetragonal a la cúbica está relacionada con la estequiometría de la muestra, de manera que a menor contenido de Li menor es la temperatura de transición.⁸⁰

Por tanto, el intercambio H^+/Li^+ en los granates de Zr expuestos a la humedad da lugar a una inhomogeneidad en la muestra, con regiones de diferente estequiometría, lo que puede producir la coexistencia de fases con diferente simetría a la misma temperatura, como se ha observado en los difractogramas de las Figuras 3.49 y 3.50. A temperaturas superiores a 700 °C todo el litio que se había intercambiado se ha reinsertado en la estructura del granate, que recupera su estequiometría inicial, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. A dicha temperatura presenta la estructura cúbica ($Ia\bar{3}d$) debida al desorden de los litios, sin embargo al enfriar a temperatura ambiente recupera la fase tetragonal ($I4_1/acd$) estequiométrica.

3.8.3 Modificación estructural de T-LLZO debido a la humedad

Una vez comprobado que el estado inicial de las muestras determina su evolución con la temperatura, se ha prestado especial atención en comprobar cómo afectan los cambios estequiométricos debidos al intercambio H^+/Li^+ a la estructura de la muestra a temperatura ambiente. Mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman se ha comprobado sistemáticamente que el estado de las muestras del granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ no permanecía invariable en el tiempo. En las Figuras 3.56 y 3.57 se muestran las medidas realizadas a temperatura ambiente con ambas técnicas experimentales de muestras con diferente grado de hidratación.

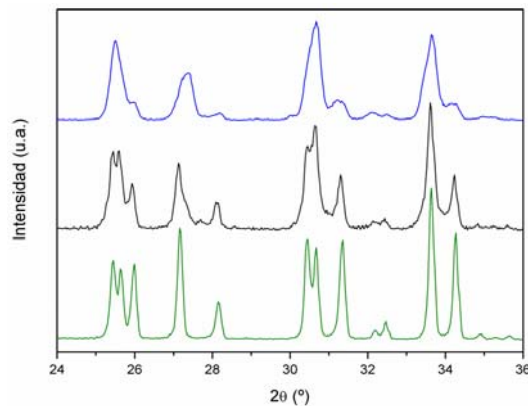


Figura 3.56 Difractogramas de rayos X a RT de T-LLZO recién sintetizada (inferior), almacenada al aire varias semanas (intermedia) y dos años (superior).

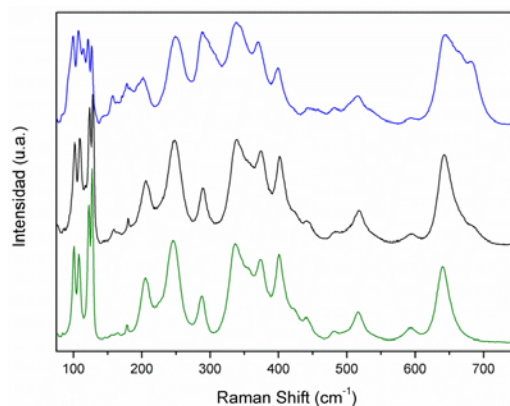


Figura 3.57 Espectros Raman a RT de T-LLZO recién sintetizada (inferior), almacenada al aire varias semanas (intermedia) y dos años (superior).

Si observamos en detalle el difractograma de rayos X de la muestra almacenada varias semanas (muestra 2), observamos que entre los *splittings* propios de la fase tetragonal han aparecido unos picos nuevos respecto a los que se tenían en una muestra de T-LLZO recién sintetizado, que parecen corresponder a una o varias nuevas fases.

Mediante el programa *FullProf* se ha tratado de ajustar el perfil de dicho difractograma con tres fases, una tetragonal principal similar a la de T-LLZO recién sintetizado; otra fase tetragonal con parámetros de red con una tetragonalidad ($1-c/a$) inferior a la de la fase mayoritaria y un volumen ($\sim 2198 \text{ \AA}^3$) superior a esta (2185 \AA^3); y una fase cúbica de volumen similar a la fase tetragonal menos axial. No obstante, el solapamiento de los picos dificulta su distinción.

Respecto al espectro Raman de la muestra 2 (Figura 3.57) aparentemente no muestra cambios significativos. Si bien cabe destacar un leve aumento de intensidad próximo a 300 cm^{-1} , así como la aparición de una nueva banda en aproximadamente 685 cm^{-1} . Estas bandas pensamos que están relacionadas con las nuevas fases observadas. No obstante el origen de dichas señales se estudiará en el Capítulo 4.

Hemos comprobado que con el paso del tiempo el estado de las muestras puede llegar a cambiar notablemente. Por ejemplo tanto el difractograma (Figura 3.56) como el espectro Raman (Figura 3.57) de una muestra inicialmente en fase tetragonal que ha estado almacenada en aire durante 2 años son totalmente diferentes de los que se tenían inicialmente. Mediante espectroscopia Raman se ha comprobado la inhomogeneidad de dicha muestra, lo que apoya la hipótesis de que con el intercambio H^+/Li^+ producido a temperatura ambiente se han formado regiones dentro de la muestra con diferente estequiometría. En los espectros de la muestra almacenada durante 2 años al aire se observa fundamentalmente como las señales próximas a 300 cm^{-1} y a 685 cm^{-1} , que ya se habían detectado en la muestra 2, crecen notablemente. Además, en la región de baja frecuencia aparecen bandas que no habían sido detectadas en el espectro del T-LLZO.

En el difractograma mostrado en la Figura 3.56 correspondiente a la muestra almacenada en aire durante dos años, se puede ver que la proporción de la fase tetragonal inicial ha disminuido notablemente y predomina una fase cúbica cuyo parámetro de red obtenido mediante los ajustes del perfil es de aproximadamente 13.06 Å, ambas coexistiendo con la fase tetragonal menos axial observada en la muestra 2.

Estos resultados sugieren que tanto la fase tetragonal menos axial como la fase cúbica observadas en las muestras que han estado expuestas al aire son debidas a las regiones de la muestra que presentan una estequiometría diferente de la inicial debido al intercambio H^+/Li^+ . Los protones tienen un radio atómico inferior al litio, por lo que en principio se esperaría una disminución del volumen de dichas fases, y sin embargo observamos que son superiores al de T-LLZO. Mediante DRX no es posible obtener la disposición concreta de los átomos de litio y de los protones, por lo que para estudiar las variaciones estructurales debidas a la hidratación de las muestras ha sido necesaria la realización de medidas de Difracción de Neutrones. Como veremos en el Capítulo 4, con el intercambio H^+/Li^+ se sustituyen los enlaces iónicos fuertes Li-O por enlaces débiles de puentes de hidrógeno, de manera que se produce una relajación de los átomos más ligeros y las cavidades tetraédricas y octaédricas incrementan su volumen, y en consecuencia también aumenta el volumen de la celda unidad.

La gran sensibilidad que presenta el granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ a las condiciones ambientales, así como la facilidad para modificar su estequiometría incluso de forma espontánea, nos ha llevado a estudiar el intercambio H^+/Li^+ mediante experimentos controlados, lo que se mostrará en el siguiente capítulo.

3.9 Referencias

1. Awaka, J.; Kijima, N.; Hayakawa, H.; Akimoto, J., Synthesis and structure analysis of tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with the garnet-related type structure. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (8), 2046-2052.
2. Kuhn, A.; Narayanan, S.; Spencer, L.; Goward, G.; Thangadurai, V.; Wilkening, M., Li self-diffusion in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as probed directly by diffusion-induced Li-7 spin-lattice relaxation NMR spectroscopy. *Physical Review B* **2011**, *83* (9).
3. Geiger, C. A.; Alekseev, E.; Lazic, B.; Fisch, M.; Armbruster, T.; Langner, R.; Fechtelkord, M.; Kim, N.; Pettke, T.; Weppner, W., Crystal Chemistry and Stability of " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ " Garnet: A Fast Lithium-Ion Conductor. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50* (3), 1089-1097.
4. Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W., Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46* (41), 7778-7781.
5. Orera, A.; Larraz, G.; Sanjuán, M. L., Spectroscopic study of the competition between dehydration and carbonation effects in La_2O_3 -based materials. *Journal of the European Ceramic Society* **2013**, *33* (11), 2103-2110.
6. Ohta, S.; Kobayashi, T.; Asaoka, T., High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_2\text{-X, Nb-X})\text{O}_{12}$ ($X=0-2$). *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (6), 3342-3345.
7. Logeat, A.; Koehler, T.; Eisele, U.; Stiaszny, B.; Harzer, A.; Tovar, M.; Senyshyn, A.; Ehrenberg, H.; Kozinsky, B., From order to disorder: The structure of lithium-conducting garnets $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{TaxZr}_{2-x}\text{O}_{12}$ ($x=0-2$). *Solid State Ionics* **2012**, *206*, 33-38.
8. Murugan, R.; Ramakumar, S.; Janani, N., High conductive yttrium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubic lithium garnet. *Electrochemistry Communications* **2011**, *13* (12), 1373-1375.
9. Buschmann, H.; Doelle, J.; Berendts, S.; Kuhn, A.; Bottke, P.; Wilkening, M.; Heitjans, P.; Senyshyn, A.; Ehrenberg, H.; Lotnyk, A.; Duppel, V.; Kienle, L.; Janek, J., Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ". *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 19378-19392.
10. Rangasamy, E.; Wolfenstine, J.; Sakamoto, J., The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics* **2012**, *206*, 28-32.
11. Howard, M. A.; Clemens, O.; Kendrick, E.; Knight, K. S.; Apperley, D. C.; Anderson, P. A.; Slater, P. R., Effect of Ga incorporation on the structure and Li ion conductivity of $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Li}_7\text{O}_{12}$. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (39), 12048-12053.
12. Kotobuki, M.; Kanamura, K.; Sato, Y.; Yoshida, T., Fabrication of all-solid-state lithium battery with lithium metal anode using Al_2O_3 -added $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (18).
13. Rangasamy, E.; Wolfenstine, J.; Sakamoto, J., The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics* **2012**, *206*.
14. Momma, K.; Izumi, F., VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44* (6), 1272-1276.
15. Lee, J.-M.; Kim, T.; Baek, S.-W.; Aihara, Y.; Park, Y.; Kim, Y.-I.; Doo, S.-G., High lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ synthesized by solid state reaction. *Solid State Ionics* **2014**, *258* (0), 13-17.
16. Li, Y.; Han, J.-T.; Wang, C.-A.; Vogel, S. C.; Xie, H.; Xu, M.; Goodenough, J. B., Ionic distribution and conductivity in lithium garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Journal of Power Sources* **2012**, *209*.

17. Raskovalov, A. A.; Il'ina, E. A.; Antonov, B. D., Structure and transport properties of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2-0.75\text{xAlxO}_{12}$ superionic solid electrolytes. *Journal of Power Sources* **2013**, *238* (0), 48-52.
18. Kuhn, A.; Choi, J.-Y.; Robben, L.; Tietz, F.; Wilkening, M.; Heitjans, P., Li Ion Dynamics in Al-Doped Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Crystallizing with Cubic Symmetry. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2012**, *226* (5-6).
19. Xie, H.; Alonso, J. A.; Li, Y.; Fernandez-Diaz, M. T.; Goodenough, J. B., Lithium Distribution in Aluminum-Free Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (16).
20. Awaka, J.; Takashima, A.; Kataoka, K.; Kijima, N.; Idemoto, Y.; Akimoto, J., Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chemistry Letters* **2011**, *40* (1).
21. Mukhopadhyay, S.; Thompson, T.; Sakamoto, J.; Huq, A.; Wolfenstine, J.; Allen, J. L.; Bernstein, N.; Stewart, D. A.; Johannes, M. D., Structure and Stoichiometry in Supervalent Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials* **2015**.
22. Rulmont, A.; Tarte, P.; Choynet, J., VIBRATIONAL-SPECTRA OF TELLURATES WITH THE GARNET STRUCTURE. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1992**, *48* (7), 921-930.
23. O'Callaghan, M. P.; Lynham, D. R.; Cussen, E. J.; Chen, G. Z., Structure and ionic-transport properties of lithium-containing garnets $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Lu}$). *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (19), 4681-4689.
24. Tarte, P., IDENTIFICATION OF LI-O BANDS IN THE INFRA-RED SPECTRA OF SIMPLE LITHIUM COMPOUNDS CONTAINING LiO_4 TETRAHEDRA. *Spectrochimica Acta* **1964**, *20* (2), 238-240.
25. Tarte, P., EFFET ISOTOPIQUE $6\text{Li}-7\text{Li}$ DANS LE SPECTRE INFRA-ROUGE DE COMPOSES INORGANIQUES DU LITHIUM .1. CARBONATE CHROMO-FERRITE TUNGSTATE MOLYBDATE ET NITRATE DE LITHIUM. *Spectrochimica Acta* **1965**, *21* (2), 313-&.
26. Julien, C. M.; Massot, M., Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries III. Lithium manganese oxides. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2003**, *100* (1), 69-78.
27. Xu, M.; Park, M. S.; Lee, J. M.; Kim, T. Y.; Park, Y. S.; Ma, E., Mechanisms of Li^+ transport in garnet-type cubic $\text{Li}_3+\text{xLa}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Te}, \text{Nb}, \text{Zr}$). *Physical Review B* **2012**, *85* (5), 5.
28. Cowley, R. A., The theory of Raman scattering from crystals. *Proceedings of the Physical Society* **1964**, *84* (2), 281.
29. An, T.; Orera, A.; Baikie, T.; Herrin, J. S.; Piltz, R. O.; Slater, P. R.; White, T. J.; Sanjuán, M. L., Structural Study of the Apatite $\text{Nd}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ by Laue Neutron Diffraction and Single-Crystal Raman Spectroscopy. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53* (17), 9416-9423.
30. Ohta, S.; Kobayashi, T.; Asaoka, T., High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_7-\text{X La}_3(\text{Zr}_2-\text{X}, \text{Nb}-\text{X})\text{O}_{12}$ ($\text{X}=0-2$). *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (6).
31. Murugan, R.; Ramakumar, S.; Janani, N., High conductive yttrium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubic lithium garnet. *Electrochemistry Communications* **2011**, *13* (12).
32. Takano, R.; Tadanaga, K.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M., Low temperature synthesis of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte by a sol-gel process. *Solid State Ionics* **2014**, *255*, 104-107.
33. Howard, M. A.; Clemens, O.; Knight, K. S.; Anderson, P. A.; Hafiz, S.; Panchmatia, P. M.; Slater, P. R., Synthesis, conductivity and structural aspects of $\text{Nd}_3\text{Zr}_2\text{Li}_{7-3\text{xAlxO}_{12}}$. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (44), 14013-14022.

34. Meier, K.; Laino, T.; Curioni, A., Solid-State Electrolytes: Revealing the Mechanisms of Li-Ion Conduction in Tetragonal and Cubic LLZO by First-Principles Calculations. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (13), 6668-6679.
35. Xu, M.; Park, M. S.; Lee, J. M.; Kim, T. Y.; Park, Y. S.; Ma, E., Mechanisms of Li⁺ transport in garnet-type cubic $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M = Te, Nb, Zr). *Physical Review B* **2012**, *85* (5).
36. Jalem, R.; Yamamoto, Y.; Shiiba, H.; Nakayama, M.; Munakata, H.; Kasuga, T.; Kanamura, K., Concerted Migration Mechanism in the Li Ion Dynamics of Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (3), 425-430.
37. Bohmer, R.; Jeffrey, K. R.; Vogel, M., Solid-state LiNMR with applications to the translational dynamics in ion conductors. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2007**, *50* (2-3), 87-174.
38. Grey, C. P.; Dupre, N., NMR studies of cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (10), 4493-4512.
39. Stebbins, J. F., Cation sites in mixed-alkali oxide glasses: correlations of NMR chemical shift data with site size and bond distance. *Solid State Ionics* **1998**, *112* (1-2), 137-141.
40. Xu, Z.; Stebbins, J. F., Li-6 NUCLEAR-MAGNETIC-RESONANCE CHEMICAL-SHIFTS, COORDINATION-NUMBER AND RELAXATION IN CRYSTALLINE AND GLASSY SILICATES. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1995**, *5* (1), 103-112.
41. Alam, T. M.; Conzone, S.; Brow, R. K.; Boyle, T. J., Li-6, Li-7 nuclear magnetic resonance investigation of lithium coordination in binary phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, *258* (1-3), 140-154.
42. van Wullen, L.; Echelmeyer, T.; Meyer, H. W.; Wilmer, D., The mechanism of Li-ion transport in the garnet $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9* (25), 3298-3303.
43. O'Callaghan, M. P.; Powell, A. S.; Titman, J. J.; Chen, G. Z.; Cussen, E. J., Switching on fast lithium ion conductivity in garnets: The structure and transport properties of $\text{Li}_{3+x}\text{Nd}_3\text{Te}_2\text{-xSb}_x\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (6), 2360-2369.
44. Ramakumar, S.; Satyanarayana, L.; Manorama, S. V.; Murugan, R., Structure and Li⁺ dynamics of Sb-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ fast lithium ion conductors. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (27), 11327-11338.
45. Narayanan, S.; Ramezanipour, F.; Thangadurai, V., Enhancing Li Ion Conductivity of Garnet-Type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ by Y- and Li-Codoping: Synthesis, Structure, Chemical Stability, and Transport Properties. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (38).
46. Gupta, A.; Murugan, R.; Paranthaman, M. P.; Bi, Z.; Bridges, C. A.; Nakanishi, M.; Sokolov, A. P.; Han, K. S.; Hagaman, E. W.; Xie, H.; Mullins, C. B.; Goodenough, J. B., Optimum lithium-ion conductivity in cubic $\text{Li}_7\text{-xLa}_3\text{Hf}_2\text{-xTa}_x\text{O}_{12}$. *Journal of Power Sources* **2012**, *209*.
47. Nyman, M.; Alam, T. M.; McIntyre, S. K.; Bleier, G. C.; Ingersoll, D., Alternative Approach to Increasing Li Mobility in Li-La-Nb/Ta Garnet Electrolytes. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (19), 5401-5410.
48. Spencer, T. L.; Plagos, N. W.; Brouwer, D. H.; Goward, G. R., The use of Li-6{Li-7}-REDOR NMR spectroscopy to compare the ionic conductivities of solid-state lithium ion electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (6), 2515-2526.
49. Galven, C.; Dittmer, J.; Suard, E.; Le Berre, F.; Crosnier-Lopez, M.-P., Instability of Lithium Garnets against Moisture. Structural Characterization and Dynamics of $\text{Li}_7\text{-xHxLa}_3\text{Sn}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_5\text{-xHxLa}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (17), 3335-3345.
50. Truong, L.; Thangadurai, V., Soft-Chemistry of Garnet-Type $\text{Li}_{5+x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (x=0, 0.5, 1): Reversible H⁺ <-> Li⁺ Ion-Exchange Reaction and Their X-ray, Li-7 MAS

- NMR, IR, and AC Impedance Spectroscopy Characterization. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (17), 3970-3977.
51. Larraz, G.; Orera, A.; Sanjuan, M. L., Cubic phases of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: the role of hydration. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (37), 11419-11428.
 52. Koch, B.; Vogel, M., Lithium ionic jump motion in the fast solid ion conductor $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2008**, *34* (1-2), 37-43.
 53. Kuhn, A.; Epp, V.; Schmidt, G.; Narayanan, S.; Thangadurai, V.; Wilkening, M., Spin-alignment echo NMR: probing Li^+ hopping motion in the solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with garnet-type tetragonal structure. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **2012**, *24* (3).
 54. Düvel, A.; Kuhn, A.; Robben, L.; Wilkening, M.; Heitjans, P., Mechanosynthesis of Solid Electrolytes: Preparation, Characterization, and Li Ion Transport Properties of Garnet-Type Al-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Crystallizing with Cubic Symmetry. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (29), 15192-15202.
 55. Li, Y.; Han, J.-T.; Vogel, S. C.; Wang, C.-A., The reaction of $\text{Li}_6.5\text{La}_3\text{Zr}_1.5\text{Ta}_0.5\text{O}_{12}$ with water. *Solid State Ionics* **2015**, *269* (0), 57-61.
 56. Thangadurai, V.; Narayanan, S.; Pinzaru, D., Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (13), 4714-4727.
 57. Xie, H.; Li, Y.; Goodenough, J. B., Low-temperature synthesis of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with cubic garnet-type structure. *Materials Research Bulletin* **2012**, *47* (5).
 58. Kokal, I.; Somer, M.; Notten, P. H. L.; Hintzen, H. T., Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with garnet-related type structure. *Solid State Ionics* **2011**, *185* (1).
 59. Janani, N.; Ramakumar, S.; Dhivya, L.; Deviannapoorani, C.; Saranya, K.; Murugan, R., Synthesis of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by modified sol-gel process. *Ionics* **2011**, *17* (7).
 60. Shimonishi, Y.; Toda, A.; Zhang, T.; Hirano, A.; Imanishi, N.; Yamamoto, O.; Takeda, Y., Synthesis of garnet-type $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-1/2x}$ and its stability in aqueous solutions. *Solid State Ionics* **2011**, *183* (1), 48-53.
 61. Kotobuki, M.; Kanamura, K.; Sato, Y.; Yoshida, T., Fabrication of all-solid-state lithium battery with lithium metal anode using Al_2O_3 -added $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (18), 7750-7754.
 62. Howard, M. A.; Clemens, O.; Kendrick, E.; Knight, K. S.; Apperley, D. C.; Anderson, P. A.; Slater, P. R., Effect of Ga incorporation on the structure and Li ion conductivity of $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Li}_7\text{O}_{12}$. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (39).
 63. Bernuy-Lopez, C.; Manalastas, W.; del Amo, J. M. L.; Aguadero, A.; Aguesse, F.; Kilner, J. A., Atmosphere Controlled Processing of Ga-Substituted Garnets for High Li-Ion Conductivity Ceramics. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (12), 3610-3617.
 64. Rangasamy, E.; Wolfenstine, J.; Allen, J.; Sakamoto, J., The effect of 24c-site (A) cation substitution on the tetragonal-cubic phase transition in $\text{Li}_{(7-x)}\text{La}_{(3-x)}\text{A}_x\text{Zr}_2\text{O}_{(12)}$ garnet-based ceramic electrolyte. *Journal of Power Sources* **2013**, *230*, 261-266.
 65. Wolfenstine, J.; Rangasamy, E.; Allen, J. L.; Sakamoto, J., High conductivity of dense tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Journal of Power Sources* **2012**, *208*.
 66. David, I. N.; Thompson, T.; Wolfenstine, J.; Allen, J. L.; Sakamoto, J., Microstructure and Li-Ion Conductivity of Hot- Pressed Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Journal of the American Ceramic Society* **2015**, *98* (4), 1209-1214.
 67. PEÑA, J. I.; DiEZ, J. C.; FUENTE, G. F. D. L.; MERINO, R. L.; ORERA, V. M.; BECKER, U.; KUCH, S.; OPOWER, H., La fusión zonal láser: un método versátil para el procesado de materiales avanzados. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*: 1997; Vol. 36, pp 132-135.

68. Il'ina, E. A.; Andreev, O. L.; Antonov, B. D.; Batalov, N. N., Morphology and transport properties of the solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ prepared by the solid-state and citrate-nitrate methods. *Journal of Power Sources* **2012**, 201.
69. Irvine, J. T. S.; Sinclair, D. C.; West, A. R., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Advanced Materials* **1990**, 2 (3), 132-138.
70. Toda, S.; Ishiguro, K.; Shimonishi, Y.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Imanishi, N., Low temperature cubic garnet-type CO_2 -doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics* **2013**, 233, 102-106.
71. Cheng, L.; Chen, W.; Kunz, M.; Persson, K.; Tamura, N.; Chen, G.; Doeff, M., Effect of Surface Microstructure on Electrochemical Performance of Garnet Solid Electrolytes. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7 (3), 2073-2081.
72. Adams, S.; Rao, R. P., Ion transport and phase transition in $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, x = 0, 0.25$). *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (4), 1426-1434.
73. Percival, J. D. Synthesis and Characterisation of Novel Lithium Ion Containing Garnet-related Materials for Potential Lithium Ion Battery Applications. University of Surrey at Guilford, 2009.
74. Percival, J.; Kendrick, E.; Smith, R. I.; Slater, P. R., Cation ordering in Li containing garnets: synthesis and structural characterisation of the tetragonal system, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Sn}_2\text{O}_{12}$. *Dalton Transactions* **2009**, (26), 5177-5181.
75. Truong, L.; Thangadurai, V., First Total H^+/Li^+ Ion Exchange in Garnet-Type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ Using Organic Acids and Studies on the Effect of Li Stuffing. *Inorganic Chemistry* **2012**, 51 (3), 1222-1224.
76. Galven, C.; Fourquet, J. L.; Crosnier-Lopez, M. P.; Le Berre, F., Instability of the Lithium Garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Sn}_2\text{O}_{12}$: Li^+/H^+ Exchange and Structural Study. *Chemistry of Materials* **2011**, 23 (7), 1892-1900.
77. Galven, C.; Suard, E.; Mounier, D.; Crosnier-Lopez, M.-P.; Le Berre, F., Structural characterization of a new acentric protonated garnet: $\text{Li}_{6-x}\text{H}_x\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$. *Journal of Materials Research* **2013**, 28 (16), 2147-2153.
78. Matsui, M.; Takahashi, K.; Sakamoto, K.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Imanishi, N., Phase stability of a garnet-type lithium ion conductor $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Dalton Transactions* **2014**, 43 (3), 1019-1024.
79. Wang, Y.; Lai, W., Phase transition in lithium garnet oxide ionic conductors $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: The role of Ta substitution and $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ exposure. *Journal of Power Sources* **2015**, 275 (0), 612-620.
80. Bernstein, N.; Johannes, M. D.; Khang, H., Origin of the Structural Phase Transition in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Physical Review Letters* **2012**, 109 (20).
81. Klenk, M.; Lai, W., Local structure and dynamics of lithium garnet ionic conductors: tetragonal and cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17 (14), 8758-8768.
82. Wang, Y. X.; Lai, W., Phase transition in lithium garnet oxide ionic conductors $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: The role of Ta substitution and $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ exposure. *Journal of Power Sources* **2015**, 275, 612-620.
83. Cheng, L.; Wu, C. H.; Jarry, A.; Chen, W.; Ye, Y. F.; Zhu, J. F.; Kostecki, R.; Persson, K.; Guo, J. H.; Salmeron, M.; Chen, G. Y.; Doeff, M., Interrelationships among Grain Size, Surface Composition, Air Stability, and Interfacial Resistance of Al-Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolytes. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7 (32), 17649-17655.

Capítulo 4

Intercambio controlado H^+/Li^+ en los granates $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$

La sensibilidad que presenta el T-LLZO a las condiciones ambientales, especialmente cuando se expone a humedad, nos ha llevado a estudiar las modificaciones estructurales que se producen en el granate de Zr por hidratación. Para ello, dada la facilidad que presentan dichos materiales para intercambiar litio por protón, se ha variado la estequiometría inicial mediante la realización de diferentes tratamientos controlados post-síntesis, con el objetivo de caracterizar los granates de composición $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$, los cuales no han sido estudiados en detalle hasta el momento.

Como se ha observado en el Capítulo 3, cuando el intercambio H^+/Li^+ se produce a temperatura ambiente son necesarios tiempos muy largos para que los cambios sean notables. De hecho tras 3 años de almacenamiento al aire todavía no se observa una monofase cúbica, sino que se tiene una mezcla de fases (Figura 3.56). El proceso de intercambio H^+/Li^+ implica la difusión de los iones litio, la cual suponemos que se acelerará con el incremento de temperatura, por lo que se han realizado tratamientos térmicos prolongados a muestras de T-LLZO a temperaturas seleccionadas a partir de los resultados observados en experimentos tanto de termogravimetría (Figura 4.1) como de espectroscopia Raman. Por un lado en la curva TGA de T-LLZO de la Figura 4.1 se observa un ligero incremento (y posterior pérdida) de peso entre aproximadamente 90 y 150 °C, lo que nos sugiere que para dicho rango de temperaturas se produce una reacción del granate con su entorno.

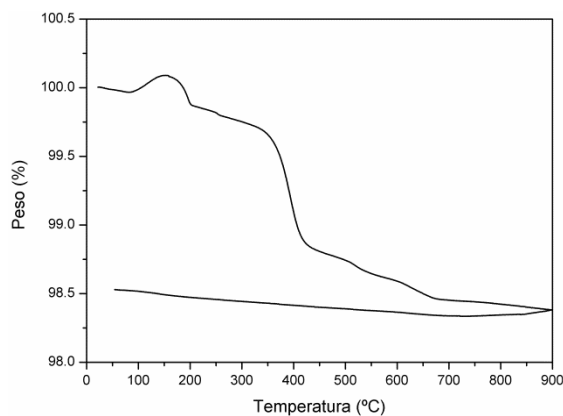


Figura 4.1 Curva TGA de T-LLZO.

Por otra parte en la Figura 3.55 del Capítulo 3 observábamos que tras la realización de tratamientos breves a 300 °C en aire se obtenía a RT una coexistencia de fases tetragonal y cúbica. El espectro de la fase cúbica era más parecido al obtenido para el granate dopado con Al (Figura 3.8), que al observado para una muestra que ha sido expuesta a la humedad a RT (Figura 3.57). Además, en la curva de TGA de la Figura 4.1 se observa que la caída principal de peso, que asociamos con la eliminación de los protones insertados en la estructura del granate (ver apartado 3.8), se produce a partir de 350 °C, por lo que esta se ha escogido como la máxima temperatura a la que se puede estudiar el proceso de intercambio en los granates de Zr.

Ante estas diferencias se han realizado tratamientos prolongados tanto a baja (≤ 150 °C) como a temperatura intermedia (300-350 °C) para tratar de estabilizar una fase característica del granate de Zr intercambiado a dichas temperaturas.

En este capítulo observaremos mediante experimentos de resonancia magnética nuclear, espectroscopia Raman, difracción de rayos X y de neutrones, cómo la temperatura a la que se realiza el tratamiento de intercambio H^+/Li^+ determina la fase estabilizada, ya que condiciona la distribución de los átomos de litio y de los protones en la estructura del granate. Además, estudiaremos la evolución térmica de dichas fases de granate defectivas en litio y protonadas.

4.1 Granate $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$ obtenido con tratamientos a baja T (≤ 150 °C)

Con el objetivo de obtener una monofase de granate de Zr mediante intercambios a baja temperatura, se han realizado tratamientos prolongados tanto a ~ 90 °C como a 150 °C en presencia de humedad. A continuación se muestra la evolución con el tiempo de tratamiento a dichas temperaturas de muestras en polvo de composición inicial $Li_7La_3Zr_2O_{12}$:

- Tratamiento prolongado del granate $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ en H_2O entre 80 y 90 °C:

La elección de temperaturas entre 80 y 90 °C para los envejecimientos se debe a la posibilidad de realizar los tratamientos sumergiendo la muestra en H_2O . De esta manera pensamos que al estar la muestra en agitación continua en el baño de agua todos los granos del granate estarán en contacto con los protones del H_2O , mientras que al hacer el intercambio en aire se podría limitar la superficie de contacto directo con los protones de la atmósfera. En la Figura 4.2 se muestran tanto los difractogramas de rayos X como los espectros Raman del granate tras diferentes tiempos de tratamiento. En el difractograma se puede observar que tras 4 días a 80 °C disminuye la intensidad de los picos correspondientes a la fase tetragonal inicial ($I4_1/acd$) y aparecen otros nuevos entre las reflexiones de Bragg permitidas en ella, que parecen corresponder a diferentes fases. El solapamiento de picos dificulta enormemente la realización de ajustes y en consecuencia no nos permite determinar con exactitud las fases que coexisten ni interpretar el espectro Raman correspondiente (Figura 4.2). Para evitar la presencia de fases intermedias se han aumentado los tiempos de tratamiento a 80 °C pero incluso tras 26 días, aunque predomina una fase cúbica, todavía se observan restos de otras fases.

Al realizar los tratamientos a 90 °C observamos que tras 18 días la muestra presenta un difractograma en el que se han reducido las fases intermedias respecto a lo observado con los envejecimientos a 80 °C y predomina una fase cúbica, por lo que deducimos que la cinética de la evolución es más rápida a medida que se aumenta la temperatura. Por otra parte, la realización de los tratamientos en H_2O implica que podamos descartar el mecanismo de carbonatación [3.21] explicado en el Capítulo 3

como el causante de la formación de la fase cúbica observada. El parámetro de red obtenido mediante refinamientos del difractograma de rayos X es de $a=13.076$ (1) Å, muy superior al obtenido para C-LLZO(Al), $a_c=12.9651$ (2) Å. Más adelante comprobaremos que el incremento de los parámetros de red se puede asociar con el intercambio H^+/Li^+ , como ya se ha visto en otros granates.¹

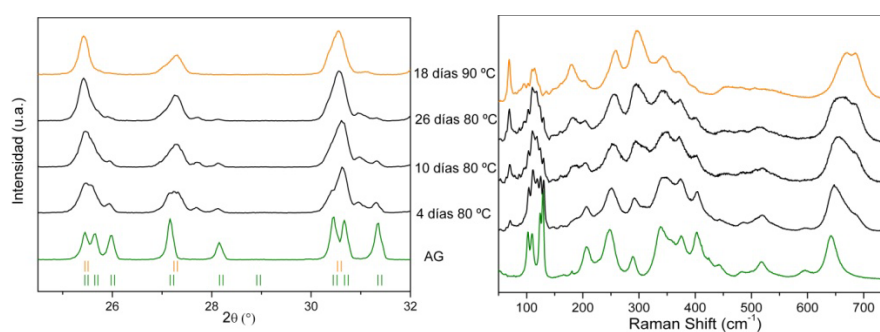


Figura 4.2 Difractogramas de rayos X (izquierda) y espectros Raman (derecha) a RT tras realizar tratamientos entre 80 y 90 °C en H_2O durante tiempos diferentes a T-LLZO.

En la Figura 4.2 también se muestran los espectros Raman para diferentes tiempos de tratamiento. Los correspondientes a los tratamientos a 80 °C parecen estados intermedios entre el de T-LLZO y el obtenido tras 18 días a 90 °C, el cual presenta diferencias notables tanto respecto al espectro Raman de la fase tetragonal inicial como al de la Figura 3.8 correspondiente a C-LLZO(Al). No obstante, dado que en los difractogramas de la Figura 4.2 todavía se observan pequeños restos de otras fases que no se han conseguido eliminar pese a incrementar las horas de tratamiento, se ha aumentado la temperatura con el objetivo de obtener una monofase cúbica que nos permita realizar una caracterización estructural completa.

- Exposición prolongada del granate $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ a 150 °C en aire:

En la figura 4.3 se pueden observar tanto el difractograma de rayos X como el espectro Raman del granate $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ envejecido 30 horas a 150 °C en aire. Esta y todas las muestras a las que se han realizado tratamientos de envejecimiento en aire para variar su estequiometría mediante el proceso de intercambio H^+/Li^+ han sido lavadas en agua para eliminar las fases secundarias de litio que se producen durante el intercambio ($LiOH \cdot H_2O$, $LiOH$ y Li_2CO_3), como se ha detallado en el Capítulo 2.

Mediante experimentos de Raman y de DRX se ha comprobado que el granate no varía durante el lavado. Por tanto, de ahora en adelante todas las muestras que se presenten estarán lavadas en H_2O a no ser que se indique lo contrario.

En el difractograma de la Figura 4.3 se puede observar que se ha conseguido estabilizar una monofase cúbica (C150-LLZO), con un número de horas muy inferior a las empleadas en los tratamientos a $90\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que consideramos que $150\text{ }^\circ\text{C}$ es la temperatura óptima para estabilizar dicha fase. Además, el espectro Raman de C150-LLZO es muy similar al de las muestras envejecidas a 80 y $90\text{ }^\circ\text{C}$, pero con las bandas mejor definidas. La presencia de bandas Raman en la región próxima a 3600 cm^{-1} , característica de iones OH^- , nos confirma que el mecanismo que provoca la formación de la fase cúbica es el intercambio H^+/Li^+ . Recientemente Wang *et al.* también han mostrado que a través de tratamientos prolongados a $150\text{ }^\circ\text{C}$ consiguen estabilizar una fase cúbica en el granate de Zr.² Según Wang *et al.*, la introducción de protones en la estructura del granate procedentes del intercambio H^+/Li^+ altera la distribución de carga (dado que los H^+ están mucho más cerca de los átomos de O que los Li), e induce el cambio de la fase tetragonal a la cúbica por desorden de la red de litios.² Dado que el espectro Raman de C150-LLZO que observamos en la Figura 4.3 es muy diferente al de C-LLZO(AI) (Figura 3.8), es necesario un estudio estructural completo para verificar el grupo espacial que se obtiene con los tratamientos a baja temperatura. No obstante para poder caracterizar el granate se debe determinar previamente la estequiometría resultante tras los intercambios H^+/Li^+ .

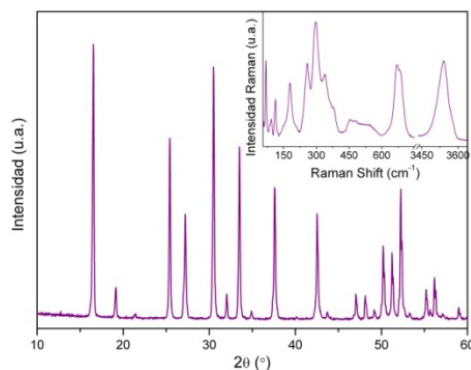


Figura 4.3 Difractograma de rayos X tras el envejecimiento a $150\text{ }^\circ\text{C}$ en aire. En el recuadro se muestra el espectro Raman de dicha muestra.

4.1.1 Grado de intercambio de las muestras tratadas a baja temperatura

La estequiometría de los granates de Zr que han sido sometidos a tratamientos de envejecimiento se ha determinado mediante ICP. La cantidad de protones se ha calculado para que se cumpla la neutralidad de la carga, no obstante, dichos valores se han verificado mediante experimentos de TGA. Por ejemplo en la Figura 4.4 se muestra la curva TGA de T-LLZO tratado a 150 °C. Como se puede apreciar dicha curva no indica ningún cambio de peso hasta aproximadamente 335 °C, cuando se observa una caída hasta ~ 650 °C que supone un 5.3 % del peso total. Dado que la muestra se ha lavado y por tanto no contiene Li_2CO_3 , esta pérdida, tal y como se explicó en el Capítulo 3 basándonos en las medidas de TGA realizadas con un equipo provisto de un espectrómetro de masas, es debida principalmente a la eliminación de H_2O procedente de los protones insertados en la estructura del granate durante el proceso de intercambio. En concreto para esta muestra supone la eliminación de 2.4 moléculas de H_2O , lo que equivale a una composición inicial de $Li_{2.2}H_{4.8}La_3Zr_2O_{12}$, mientras que por ICP se han obtenido 2.3 litios por fórmula de granate.

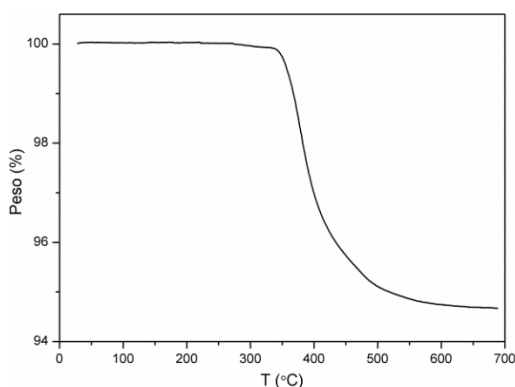


Figura 4.4 Curva TGA de $Li_{2.2}H_{4.8}La_3Zr_2O_{12}$ obtenido mediante envejecimiento a 150 °C.

Tras los intercambios H^+/Li^+ realizados a baja temperatura (≤ 150 °C) se han obtenido muestras con un contenido promedio de litio que varía entre 4 y 2 Li por fórmula de granate. En la Figura 4.5 se ha representado la relación entre el parámetro de red correspondiente a la fase cúbica, obtenido mediante refinamientos Rietveld de los difractogramas de rayos X, y la cantidad de H^+ insertado en la estructura. Como se

puede observar, existe una relación aproximadamente lineal entre ambos, lo que indica que se produce una expansión de la celda a medida que se introducen protones en la estructura, como ya se ha visto en otros granates.¹ Este resultado no es el que cabría esperar a partir de los radios iónicos, ya que el de los iones de litio (entre 0.59 y 0.76 Å, según la coordinación)³ es superior al de los protones. Sin embargo en el siguiente apartado veremos que dicha expansión es debida a la sustitución de los enlaces iónicos fuertes Li-O por enlaces débiles de puentes de hidrógeno: O-H...O.

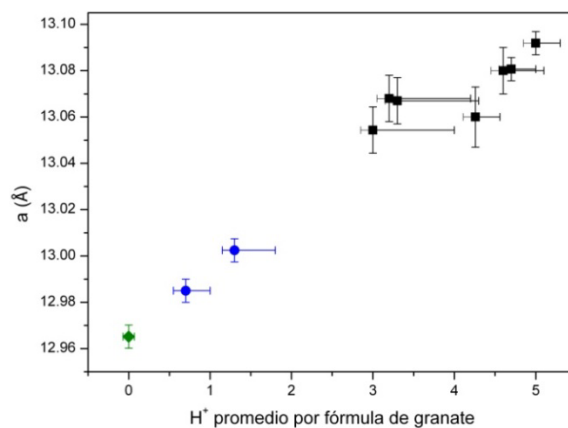


Figura 4.5 Relación entre el contenido promedio de H^+ por fórmula y el parámetro de red de la fase cúbica obtenida mediante tratamientos de envejecimiento a baja temperatura (cuadrados) y entre 300 y 350 °C (círculos). El rombo denota el parámetro de red promedio de T-LLZO.

No obstante con los tratamientos a baja temperatura no siempre se ha obtenido una monofase, como ya se observó en la Figura 4.2. La presencia de fases minoritarias, probablemente con un contenido de Li mayor que el que tiene la fase cúbica predominante, hace que el contenido de protones en esta pueda ser mayor que el que se da como contenido promedio, por lo que se ha indicado en la Figura 4.5 un error considerable en la determinación de dicho contenido.

Cabe destacar que en nuestros experimentos de envejecimiento a baja temperatura hemos observado cómo alcanzamos un límite de cinco protones por fórmula, $Li_2H_5La_3Zr_2O_{12}$, de manera que no ha sido posible intercambiar todo el litio que estaba presente en el granate inicial pese a realizar tratamientos muy prolongados.

4.1.2 Estudio estructural del granate de Zr obtenido con el intercambio H^+/Li^+ a baja temperatura

Tras homogeneizar la fase cúbica de baja temperatura en el granate de Zr con tratamientos a 150 °C se ha procedido a su caracterización estructural e identificación de su grupo espacial. En primer lugar se partió del grupo espacial $Ia\bar{3}d$ para realizar el ajuste del difractograma mediante el programa *FullProf*, sin embargo dicho grupo no explicaba algunos picos, como los situados en aproximadamente 21.4 °, 40.3 ° y 53.4 °. En un primer momento se pensó que el pico situado en ~ 21.4 ° podía corresponder al Li_2CO_3 , pero el espectro Raman demostraba que con los lavados en H_2O se había eliminado dicha impureza.

Por otra parte Galven realizó también intercambios H^+/Li^+ a baja temperatura en el granate de composición $Li_6CaLa_2Nb_2O_{12}$ y demostró mediante difracción de neutrones, microscopía electrónica de barrido y test de generación de segundo armónico que el granate obtenido, $Li_{6-x}H_xCaLa_2Nb_2O_{12}$, se estabiliza en una fase cúbica no centrosimétrica de grupo espacial $I\bar{4}3d$.⁴ El modelo estructural de dicho grupo espacial aplicado a la composición del granate de Zr se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Modelo estructural del grupo espacial $I\bar{4}3d$ para el granate de Zr.

$I\bar{4}3d$ (N° 220)		
Átomo	Sitio	Coordenadas atómicas
La	24d	x 0 ¼
Zr	16c	x x x
Li (1-T)	12a	¾ 0 ¼
Li (2-T)	12b	⅞ 0 ¼
Li (3-O)	48e	x y z
O (1)	48e	x y z
O (2)	48e	x y z

En la Figura 4.6 se puede observar que todos los picos del difractograma de RX del granate de Zr envejecido a baja temperatura se pueden indexar con la fase cúbica del grupo espacial $I\bar{4}3d$. El parámetro de red obtenido en el ajuste es de $a=13.0807$ (3)

Å, lo que supone un volumen de la red de 2238 \AA^3 , muy superior al volumen que presentaba la fase tetragonal inicial (2179 \AA^3). Como ya se ha indicado anteriormente la expansión de la red es debida a la inserción de protones en la estructura del granate.

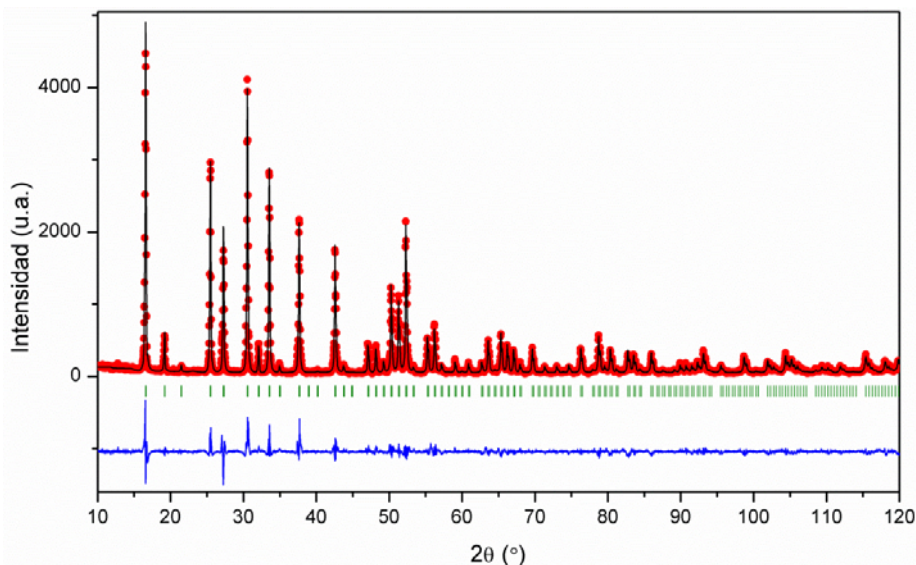


Figura 4.6 Ajuste del perfil del difractograma de rayos X medido a RT de la muestra tratada a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea negra es el resultado del ajuste, la azul (inferior) es la diferencia existente entre las intensidades experimentales y calculadas. Las líneas verticales indican las posiciones de Bragg permitidas para la fase $I\bar{4}3d$.

Por tanto, la inserción de H^+ en la estructura del granate de Zr da lugar a una redistribución de los átomos en una fase no centrosimétrica. Como vemos en la Tabla 4.1, una de las consecuencias es el desplazamiento de los átomos de Zr respecto al origen ($x x x$), situados en el sitio $16c$. Por su parte los oxígenos se sitúan en dos sitios $48e$, mientras que los átomos de Li pueden ocupar los sitios $12a$ y $12b$ tetraédricos y los $48e$ octaédricos. Dado que tanto los átomos de litio como los protones tienen un factor de *scattering* de rayos X bajo, dicha técnica se ha empleado únicamente para verificar el grupo espacial que se obtiene con los tratamientos a baja temperatura. Para obtener una mayor información estructural son necesarias otras técnicas que permitan el estudio de átomos ligeros (H, Li).

Con el objetivo de determinar la distribución de los átomos de litio y los protones en la estructura del granate de Zr intercambiado a baja temperatura, se ha realizado un estudio mediante Difracción de Neutrones de la muestra de composición ${}^7Li_{2.3}H_{4.7}La_3Zr_2O_{12}$. Para minimizar los efectos térmicos, los resultados que se muestran son los medidos a 77 K, tras comprobar que la fase del granate es la misma que a RT. De acuerdo con los resultados de DRX mostrados en el apartado anterior, se comenzaron los refinamientos con el grupo espacial no centrosimétrico $\bar{I}43d$, aunque inicialmente sólo se pusieron en la estructura los átomos de La (24d), Zr (16c) y O (48e), ya que desconocíamos la posición y ocupación de los átomos más ligeros (Li y H). Este primer ajuste evidentemente no fue bueno, con una notable diferencia de intensidad entre los datos experimentales y los calculados. Al observar dicha diferencia en los mapas de Fourier (Figura 4.7) se distinguieron fundamentalmente 3 picos diferentes no identificados, con una densidad de *scattering* negativa, por lo que dedujimos que se correspondían con átomos de Li o H^+ . Cabe reseñar que no se han realizado medidas de DN en muestras deuteradas, por lo que dada la similitud entre los factores de *scattering* de 7Li y de 1H no se han podido diferenciar ambos átomos directamente. Para ello se han tenido que tener en cuenta otros factores como los entornos o las distancias observadas en los mapas de Fourier.

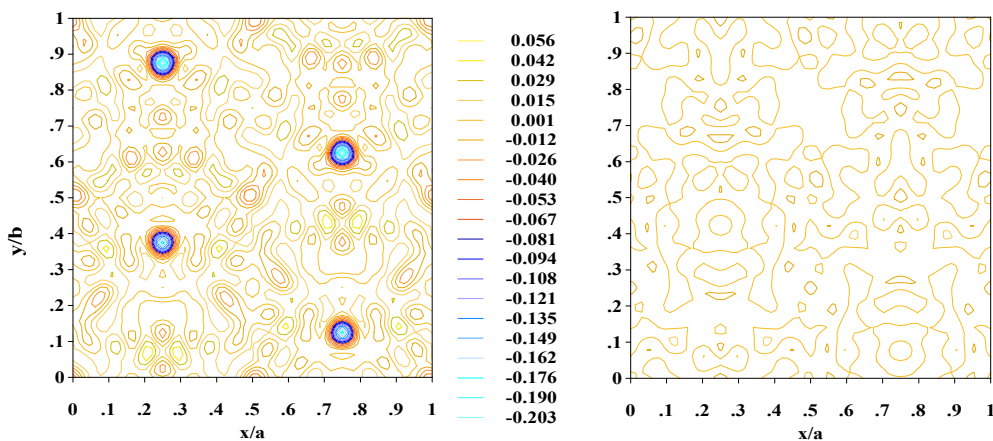


Figura 4.7 Mapas de Fourier de las diferencias ($F_{obs}-F_{cal}$) entre los datos experimentales de DN a 77 K de la muestra ${}^7Li_{2.3}H_{4.7}La_3Zr_2O_{12}$ y los calculados a partir del grupo espacial $\bar{I}43d$ sin Li ni H (izquierda) y tras el ajuste definitivo con *FullProf* incluyendo dichos átomos (derecha).

Tanto por la posición de los dos primeros picos como por la distancia a los átomos de oxígeno (4 distancias iguales para cada uno de ~ 2 Å) se pensó que podía tratarse de átomos de Li situados en cavidades tetraédricas. Por otra parte, la posición del tercer pico localizado en los mapas de Fourier está dentro de la cavidad octaédrica. Además la distancia de este pico a los átomos de O era de ~ 1 Å, que es una distancia típica de los enlaces H-O,^{4, 5} por lo que parecía que dicho pico se correspondía con protones situados en cavidades octaédricas.

Basándonos en estas suposiciones y de acuerdo con los resultados de ICP, se añadieron a la estructura inicial átomos de Li en los sitios tetraédricos 12a y 12b con igual ocupación, y protones en las cavidades octaédricas. Al realizar los refinamientos el ajuste mejoró notablemente y se observó que la ocupación de las cavidades tetraédricas 12a disminuía progresivamente, mientras que la correspondiente a los sitios 12b aumentaba. El resultado final del ajuste del difractograma de neutrones medido a 77 K de $C-{}^7Li_{2.3}H_{4.7}La_3Zr_2O_{12}$, en el que se ha obtenido un factor χ^2 de 2.18, se muestra en la Figura 4.8. En la Figura 4.7 (derecha) se representa el mapa de Fourier tras dicho ajuste, en el que apenas se observa diferencia entre los datos de DN y los calculados al situar los átomos de Li y los H^+ en las cavidades mencionadas.

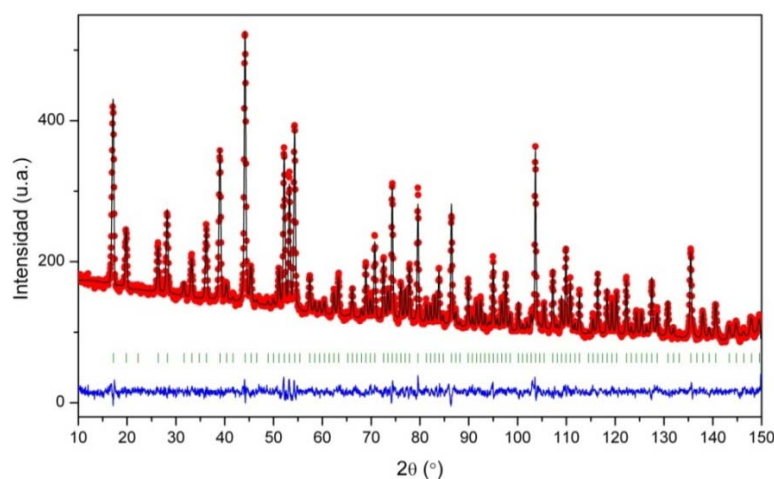


Figura 4.8 Ajuste mediante Rietveld del difractograma de neutrones medido a 77 K de ${}^7Li_{2.3}H_{4.7}La_3Zr_2O_{12}$. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea negra es el resultado del ajuste, y la azul (inferior) es la diferencia entre las intensidades experimentales y calculadas. Las líneas verticales indican las posiciones de Bragg permitidas para la fase $I\bar{4}3d$.

Los parámetros de red obtenidos para la fase cúbica no centrosimétrica, así como otros datos cristalográficos del refinamiento realizado se muestran en la Tabla 4.2. Por otra parte, en la Tabla 4.3 se indican las posiciones atómicas obtenidas en el ajuste, así como los factores de ocupación porcentual (g).

Tabla 4.2 Resultados del ajuste estructural mostrado en la Figura 4.8.

Sistema Cristalino	Cúbico
Grupo espacial	$\bar{I}43d$ (no. 220)
Parámetros de red (Å)	a=13.06245 (3)
V (Å³)	2228.81 (2)
D (g·cm⁻³)	4.833
R_{Bragg}	3.58
R_p (%)	15.4
R_{wp} (%)	12.6
R_{exp} (%)	8.63
χ^2	2.14

Tabla 4.3 Posiciones atómicas y factores de ocupación porcentual g del granate intercambiado a baja temperatura.

$\bar{I}43d$ (N° 220)						
Átomo	Sitio	Coordenadas				g
		x	y	z		
La	24d	0.1309 (2)	0	0.25	0.99	
Zr	16c	0.0120 (1)	0.0120 (1)	0.0120 (1)	0.99	
Li (1-T)	12a	0.25	0.375	0	0.34	
Li (2-T)	12b	0.75	0.625	0	0.91	
O (1)	48e	0.2862 (2)	0.1086 (2)	0.1955 (2)	1	
O (2)	48e	0.7273 (2)	0.9042 (2)	0.8113 (2)	1	
H	48e	0.3441 (6)	0.3912 (5)	0.0692 (6)	0.82	

Como se puede observar en los resultados de los factores de ocupación porcentual (g) mostrados en la Tabla 4.3, las cavidades tetraédricas no están igualmente pobladas. En concreto, mediante la ecuación [3.1] mostrada en el Capítulo 3 se calcula un

contenido real por fórmula de granate de 0.51 Li situados en los sitios 12a, y 1.36 Li en los sitios 12b, mientras que el contenido de protones es de 4.93. En consecuencia tanto el contenido total de Li (1.87) como de H (4.93) calculado mediante los ajustes del difractograma de neutrones discrepan ligeramente del obtenido mediante ICP (${}^7Li_{2.3}H_{4.7}La_3Zr_2O_{12}$). Además como se puede observar para dichos valores no se conserva la neutralidad de carga. Mediante el análisis de los mapas de Fourier se han detectado diferencias mínimas entre los datos experimentales y los calculados, pero pese a tratar de compensar dichas cargas no ha sido posible obtener un ajuste mejor que el mostrado en la Figura 4.8. La estructura obtenida en dicho ajuste para el granate intercambiado a baja temperatura se ha representado en la Figura 4.9 mediante el programa VESTA.⁶

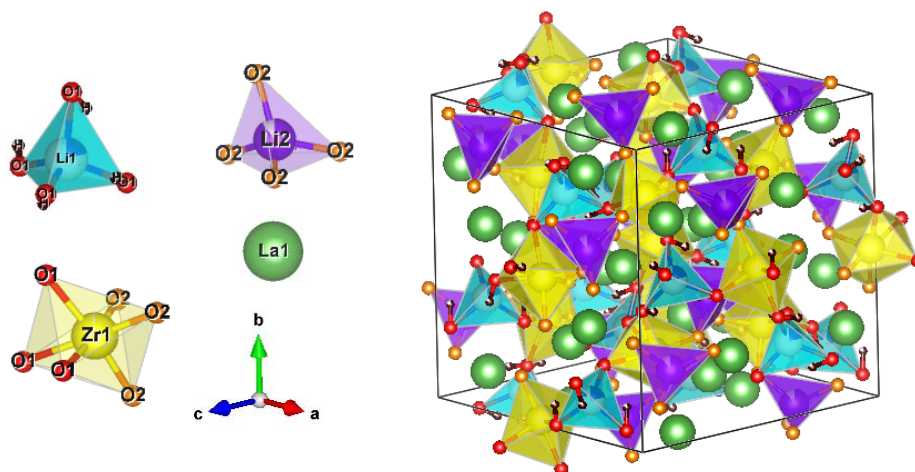


Figura 4.9 Esquema de la distribución de los átomos en el grupo espacial $I\bar{4}3d$ de C150-LLZO. Para tener mayor claridad han sido omitidos los poliedros de LaO_8 .

A diferencia de la fase tetragonal inicial $I4_1/acd$, en la que los átomos de litio ocupaban un tercio de los sitios tetraédricos y todos los octaédricos, en la fase cúbica no centrosimétrica $I\bar{4}3d$ estabilizada tras el intercambio H^+/Li^+ a baja temperatura observamos que estos se sitúan únicamente en las cavidades tetraédricas 12a y 12b, principalmente en las últimas. Este hecho es un indicador de que en T-LLZO los átomos de litio situados en entornos octaédricos han sido los más susceptibles de ser intercambiados por protones, posiblemente debido a una menor energía de activación que los Li tetraédricos, como ya propusieron Xu et al. mediante cálculos *ab initio*.⁷

En la Tabla 4.4 se muestran las distancias interatómicas obtenidas tras los refinamientos de C150-LLZO. Es importante señalar que los átomos de oxígeno que forman el poliedro correspondiente a los átomos Li(1) - situados en los sitios 12a- son los O(1), mientras que el tetraedro de los Li(2) situados en los sitios 12b lo forman los O(2).

Tabla 4.4 Distancias interatómicas (Å) calculadas a partir de los ajustes de DN.

$I\bar{4}3d$ (N° 220)						
LaO ₈	La(1)-O(1)	x2	2.5763	Li(1-T)O ₄	Li(1)-O(1)	x4 1.9652
	La(1)-O(1)	x2	2.6134	Li(2-T)O ₄	Li(2)-O(2)	x4 1.9986
	La(1)-O(2)	x2	2.5004	H-O	H-O(1)	x1 0.9855
	La(1)-O(2)	x2	2.4971	H-Li	H-Li(1)	x4 1.5503
ZrO ₆	Zr-O(1)	x3	2.2072	H-Li	H-Li(2)	x4 2.8381
	Zr-O(2)	x3	2.0176			

Respecto a la distribución de los protones se observa que estos se sitúan junto a los oxígenos O(1). Es decir, se encuentran en las cavidades octaédricas, pero más cerca de los sitios tetraédricos 12a, que como vimos en la Tabla 4.3 son los menos poblados por los átomos de Li (en comparación con los 12b). Dado el número de protones que se tienen por fórmula unidad (4.93) y el número de vacantes presentes en los sitios 12a (~1), podemos pensar que cada cavidad tetraédrica 12a vacía está rodeada por sus cuatro caras por H^+ , formando entidades O_4H_4 alrededor de estas (Figura 4.10). Dicha distribución es característica de los *hydrogarnets*, como $Ca_3Al_2(O_4H_4)_3$, en los que todos los sitios tetraédricos están vacíos.⁸

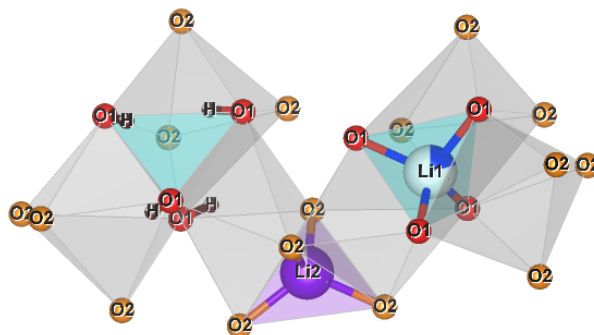


Figura 4.10 Representación de la distribución de H^+ en los entornos de las cavidades tetraédricas de la muestra C150-LLZO.

En el granate, cada protón está enlazado a un O(1), mientras que con los otros 5 átomos de oxígeno de las cavidades octaédricas forma enlaces de puentes de hidrógeno (O-H \cdots O). La sustitución del enlace iónico fuerte (Li-O) que se tenía en las cavidades octaédricas del granate T-LLZO por enlaces débiles O-H \cdots O da lugar a una expansión de los octaedros, de manera que en C150-LLZO el volumen del poliedro HO₆ es de 15.7 Å³, aproximadamente un 7.5 % superior al calculado por Logeat *et al.* para los octaedros LiO₆ de T-LLZO: 14.6 Å³ (medido en DN a 2 K)⁹. La comparación de las distancias interatómicas en ambos poliedros se puede apreciar en la Figura 4.11. De manera similar también se observa una expansión en las distancias de enlace Li-O y en los volúmenes de los tetraedros LiO₄ de C150-LLZO (3.89 Å³ y 3.94 Å³) respecto de T-LLZO (3.59 Å³)⁹.

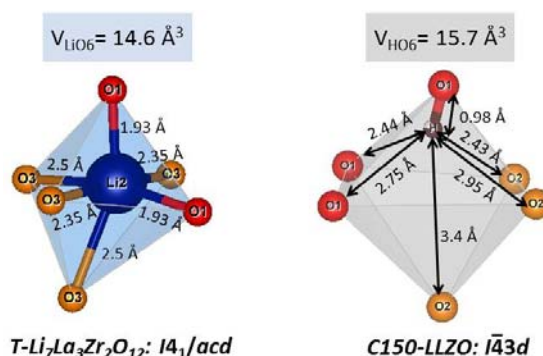


Figura 4.11 Comparativa de las distancias interatómicas en los octaedros LiO₆ y HO₆ de T- $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (obtenido por Logeat mediante DN a 2K)⁹ y C150-LLZO.

Respecto al resto de la red, a pesar de que en la fase $I\bar{4}3d$ los átomos de Zr se desplazan del centro del octaedro y por tanto hay dos distancias Zr-O diferentes (Tabla 4.4), el volumen del octaedro ZrO₆ es muy parecido en los granates de ambos grupos espaciales: 12.22 Å³ en $I4_1/acd$ y 12.37 Å³ en $I\bar{4}3d$.⁹ Asimismo el volumen de los poliedros LaO₈ también permanece aproximadamente constante en el granate estequiométrico (27.81 Å³ y 27.86 Å³)⁹ y tras el intercambio H^+/Li^+ (27.82 Å³). En definitiva podemos concluir que el aumento observado en los parámetros de celda y en el volumen de las muestras intercambiadas es debido principalmente a la expansión del volumen de los tetraedros (LiO₄) y octaedros (LiO₆) como consecuencia de la sustitución de los enlaces iónicos fuertes Li-O por enlaces débiles O-H \cdots O.

Galven *et al.* también observaron la existencia de una fase cúbica no centrosimétrica ($I\bar{4}3d$) tras realizar intercambios H^+/Li^+ en el granate de composición $Li_6CaLa_2Nb_2O_{12}$.⁴ Al igual que en nuestro caso, observaron que los átomos de Li ocupan únicamente los sitios tetraédricos, mientras que los octaédricos se encuentran vacíos tras el intercambio. No obstante Galven *et al.* obtuvieron del refinamiento de los datos de DN que sólo estaban poblados los sitios $12b$. En su caso particular estudiaron una muestra de composición $Li_{1.1}H_{4.9}CaLa_2Nb_2O_{12}$, por lo que al tener 1.1 Li por fórmula de granate no hay inconveniente para que estos ocupen únicamente un sitio de multiplicidad 12 (tetraédricos). En nuestro caso al tener 2.3 Li por fórmula de granate, y dado que en los sitios con multiplicidad 12 en el grupo espacial $I\bar{4}3d$ sólo caben 1.5 litios, forzosamente se necesita otro sitio para dar cabida a todos los átomos de litio presentes en la estructura. De cualquier manera, tanto los resultados obtenidos por Galven como los nuestros van en la misma línea, ya que aunque en los granates de Zr tengamos también poblados los sitios tetraédricos $12a$, su ocupación es inferior a la de los $12b$.

Es interesante señalar también que, simultáneamente a este trabajo, varios autores han obtenido resultados compatibles con los nuestros que les llevan a concluir que hay una distribución preferencial de los átomos de litio y de los protones en la estructura de los granates tras los intercambios H^+/Li^+ a baja temperatura. Es el caso de Ma *et al.*, que observaron mediante EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) en granates $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ de fase cúbica que los átomos de litio situados en entornos octaédricos son los que se intercambian preferentemente con los protones de las soluciones acuosas en las que realizaron los experimentos,¹⁰ y de Howard *et al.*, que propusieron también el intercambio preferencial de los protones con los átomos de litio octaédricos para el granate de composición $Li_7Nd_3Zr_2O_{12}$.⁵ Un resultado similar fue obtenido por Truong *et al.* mediante difracción de neutrones en la composición $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ con un intercambio H^+/Li^+ de aproximadamente el 49%.¹¹

4.1.3 Estudio del granate de Zr obtenido con el intercambio H^+/Li^+ a baja temperatura (≤ 150 °C) mediante espectroscopia Raman

Es evidente que la difracción de neutrones no puede utilizarse como técnica de caracterización de rutina. Para el día a día se ha dispuesto de la espectroscopia Raman, por lo que el primer paso es la interpretación de los espectros. Con el objetivo de explicar el origen de las señales observadas en el espectro Raman del granate $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$ (Figura 4.3) obtenido con tratamientos de envejecimiento a baja temperatura, se indican en la Tabla 4.5 los sitios ocupados (total o parcialmente) y la actividad Raman esperada para el grupo espacial $I\bar{4}3d$.

Tabla 4.5 Sitios ocupados y actividad Raman esperada para el grupo espacial $I\bar{4}3d$.

$I\bar{4}3d$ (N° 220), T_d (-43m)					
Átomo	Sitio	Coordenadas atómicas	A_1	E	T_2
La	24d	x, 0, 1/4	1	2	5
Zr	16c	x,x,x	1	2	3
Li (1-T)	12a	3/8,0,1/4		1	3
Li (2-T)	12b	7/8,0,1/4		1	3
O (1)	48e	x,y,z	3	6	9
O (2)	48e	x,y,z	3	6	9
Totales			8	18	32

Como se puede apreciar en la Tabla 4.5, y de acuerdo con las poblaciones observadas por difracción de neutrones para C150-LLZO, el número de modos activos Raman esperados es de 58: $8 A_1 + 18 E + 32 T_2$. El hecho de que se espere un número mayor de modos activos para este grupo espacial que para el $Ia\bar{3}d$, que como mostramos en el Capítulo 3 es de 43 modos, es debido a que el grupo espacial $I\bar{4}3d$ no tiene simetría de inversión y por tanto todos sus modos son activos Raman, mientras que en la fase cúbica centrosimétrica sólo eran activos los modos pares (Tabla 3.3). Una de las consecuencias de la pérdida del centro de inversión es que los átomos de Zr han pasado a ser activos Raman en la fase cúbica no centrosimétrica.

En la Figura 4.12 se puede ver el ajuste de las bandas del espectro Raman a RT de la muestra envejecida a baja temperatura. Se han distinguido un total de 23 bandas correspondientes al granate en la fase cúbica no centrosimétrica, que es un número inferior al esperado. Como ya se indicó en el Capítulo 3, esto puede deberse a diferentes factores como la temperatura, la baja ocupación parcial de algunos sitios, el solapamientos de modos, etc.

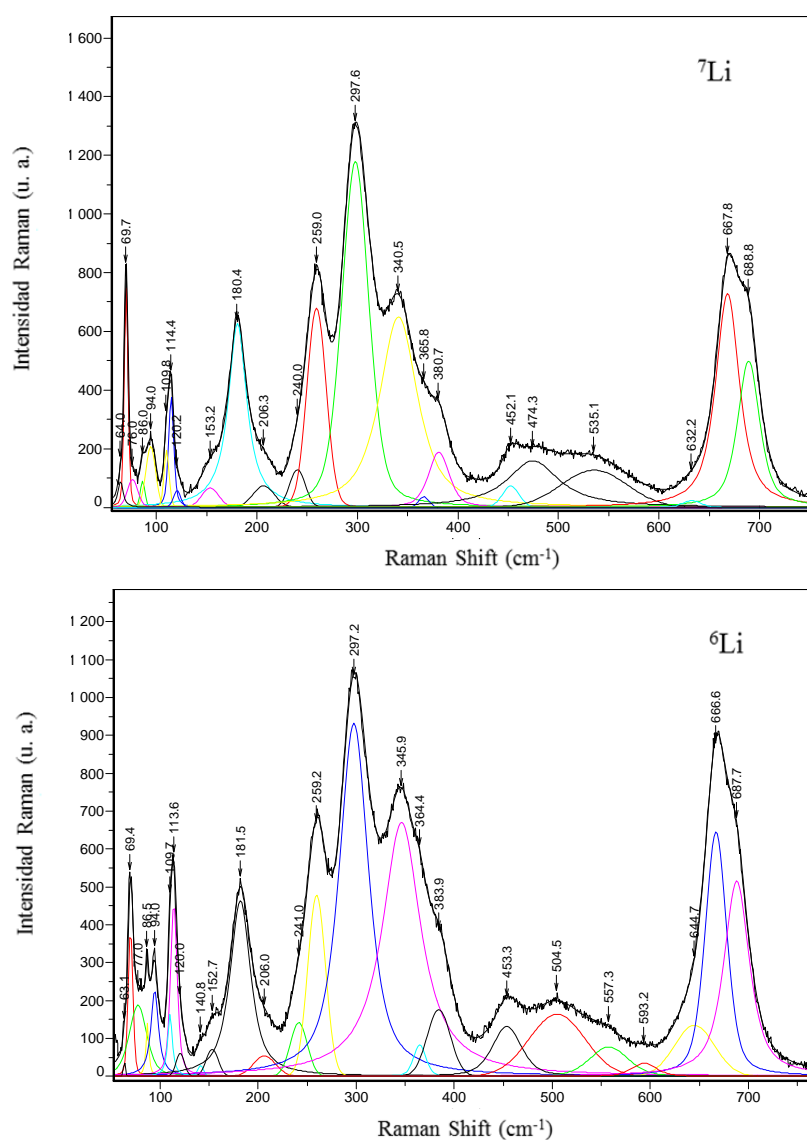


Figura 4.12 Espectros Raman a RT de ${}^7\text{Li}_{2.3}\text{H}_{4.7}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (superior) y ${}^6\text{Li}_2\text{H}_5\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (inferior). Bajo cada espectro se muestran las componentes resultantes de los ajustes.

Se han realizado tratamientos de envejecimiento H^+/Li^+ a baja temperatura en muestras enriquecidas con el isótopo 6Li con el objetivo de detectar en el espectro Raman variaciones en la frecuencia que nos permitan vincular dichas bandas a vibraciones de átomos de litio. En la Figura 4.12 se muestra el espectro a RT de dicha muestra, así como su descomposición en bandas. Como se puede observar los espectros Raman de las muestras enriquecidas en el isótopo 6Li y 7Li son muy parecidos, aunque se observan pequeñas diferencias entre ellos, especialmente en la región de 340 a 600 cm^{-1} . A raíz de los resultados de la descomposición en bandas de los espectros de la Figura 4.12, y de acuerdo con la distinción de regiones realizada en el capítulo anterior cuando se estudió el espectro de T-LLZO, podemos destacar las siguientes características del espectro Raman de las muestras C150-LLZO:

1. Coalescencia de las bandas de la región de baja frecuencia ($< 150 cm^{-1}$) en 4 señales principales, frente a las 7 que se distinguían en el espectro de T-LLZO a 77K. Dichas bandas se relacionaron en el Capítulo 3 con las vibraciones de los átomos de La, de los cuales se esperan 8 modos activos Raman en el grupo espacial $\bar{1}\bar{4}3d$ (Tabla 4.5). De hecho en los ajustes realizados se pueden llegar a distinguir 8 señales, aunque el solapamiento de las bandas hace que tengamos dudas de su validez.
2. Al igual que en la sección anterior cuando estudiábamos el espectro de T-LLZO, no se han observado desplazamientos isotópicos en la región entre 170 y 300 cm^{-1} , cuyas señales probablemente sean debidas a modos *bending* de los oxígenos. Tras los tratamientos de envejecimiento a baja temperatura destaca la aparición de una señal próxima a 300 cm^{-1} que domina el espectro, la cual posiblemente esté solapada con al menos otra señal.
3. En la Figura 4.12 se observan cambios notables en la zona central del espectro Raman (340-600 cm^{-1}) respecto a lo observado en T-LLZO (Figura 3.8), lo que era de esperar puesto que dicha región la asociábamos en el Capítulo 3 principalmente con la vibración de los átomos de litio, y tras los tratamientos de intercambio H^+/Li^+ a 150 °C el contenido de Li en el granate se ha reducido en más de un 65% y

además ha habido un cambio de simetría. Entre las bandas situadas en dicha zona del espectro se distinguen correctamente los desplazamientos isotópicos de las señales situadas aproximadamente en 340 y 380 cm^{-1} (para el caso de ${}^7Li_{2.3}H_{4.7}La_3Zr_2O_{12}$), por lo que estas señales implicarían vibraciones de los átomos de litio. Mediante los experimentos de Difracción de Neutrones hemos observado que C150-LLZO no tiene átomos de litio situados en entornos octaédricos, por lo que podemos relacionar las bandas mencionadas con los átomos de Li situados en cavidades tetraédricas. La actividad Raman esperada para cada uno de los dos sitios tetraédricos disponibles en el grupo espacial $I\bar{4}3d$ es de cuatro modos: $E+3T_2$ (Tabla 4.5). Sin embargo, mediante DN observamos que la población de los sitios 12b es muy superior respecto a la de los 12a (Tabla 4.3), por lo que proponemos que las señales observadas en ~ 340 y 380 cm^{-1} implican vibraciones de átomos de litio situados en los sitios 12b.

Por otra parte, también podría haber desplazamiento isotópico de las bandas situadas en aproximadamente 473 y 534 cm^{-1} . Sin embargo cabe resaltar que en la zona entre 450 y 600 cm^{-1} se tienen varias bandas solapadas, por lo que probablemente estemos obviando alguna en la descomposición del espectro mostrada en la Figura 4.12. El solapamiento de las señales hace que no podamos decir con certeza si realmente existen desplazamientos isotópicos o simplemente se tienen variaciones en la intensidad de las señales, dado que las muestras no tienen exactamente la misma composición (${}^6Li_2H_3La_3Zr_2O_{12}$ y ${}^7Li_{2.3}H_{4.7}La_3Zr_2O_{12}$).

4. En la región del espectro Raman entre 600 y 750 cm^{-1} se observa que hay dos señales. Suponiendo que en la fase $I\bar{4}3d$ el modo de alta frecuencia sigue siendo el *stretching* Zr-O, las dos componentes serían la vibración correspondiente a los enlaces Zr-O(1) y Zr-O(2) separadamente, lo que explicaría el desdoblamiento de dicha banda respecto a lo observado en la fase cúbica centrosimétrica (Figura 3.8), que únicamente presenta una señal. Ambas señales aparecen en el espectro Raman de la fase $I\bar{4}3d$ a frecuencias mayores (~ 668 y 689 cm^{-1}) que la observada en el espectro de T-LLZO (~ 640 cm^{-1}). La alta frecuencia a la que aparecen estas

bandas no concuerda con la observación realizada mediante DRX de la expansión de la red, la cual implicaría distancias interatómicas mayores y por tanto una constante de fuerza menor. Pero como se observa en la Tabla 4.4, la inserción de protones en la estructura del granate da lugar a modificaciones en la distribución de los átomos, de manera que la distancia Zr-O(2) es menor ($\sim 2.02 \text{ \AA}$) que las observadas para T-LLZO (entre 2.09 \AA y 2.16 \AA), por lo que la frecuencia del *stretching* aumentará. Respecto a los O(1), su distancia a los átomos de Zr es mayor ($\sim 2.21 \text{ \AA}$), pero por otra parte como se ha visto mediante DN, la mayoría de los O(1) están ligados a un protón, por lo que es muy posible que la presencia tan cercana de un protón endurezca la constante de fuerza para la vibración del oxígeno y dé lugar al aumento de la frecuencia.

Hasta ahora se ha estudiado el espectro Raman de baja frecuencia ($\leq 750 \text{ cm}^{-1}$). Sin embargo la estructura de los granates que han sido sometidos a tratamientos de intercambio H^+/Li^+ viene determinada por la distribución de los protones en la misma, cuya información se encuentra en la región del espectro comprendida entre 3300 y 3700 cm^{-1} , que es la característica de las vibraciones de *stretching* de los grupos hidroxilo. En la Figura 4.13 se muestra dicha región del espectro Raman del granate C150-LLZO así como su descomposición en bandas.

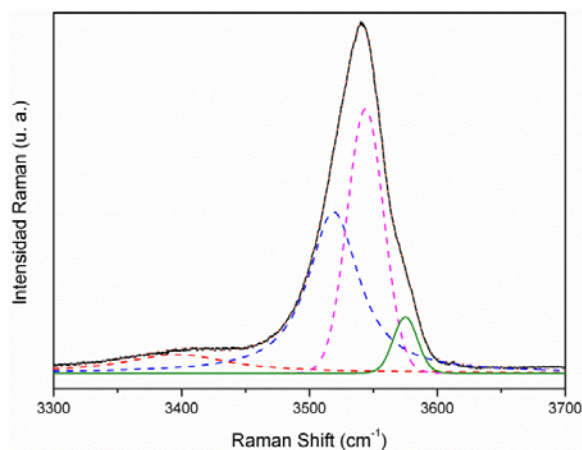


Figura 4.13 Zona de alta frecuencia del espectro Raman de C150-LLZO. Las líneas de trazos muestran las componentes resultantes del ajuste y la de puntos el resultado final del ajuste.

Como se puede apreciar, tras el intercambio H^+/Li^+ aparecen varias bandas que no se observaron en los espectros medidos en las muestras recién sintetizadas. Entre ellas destaca la presencia de una señal intensa asimétrica que puede descomponerse en al menos tres componentes, con máximos en aproximadamente 3519 , 3544 y 3575cm^{-1} .

Al intercambiar un átomo de Li por un protón este se une a un oxígeno formando un enlace covalente O-H, por lo que en principio si el contenido de protones no fuese muy grande se debería observar una única banda correspondiente a las vibraciones de dicho enlace (recordemos que sólo los O(1) se enlazan con protones). Sin embargo en la Figura 4.13 observamos que se tienen varias señales y que además aparecen a frecuencias algo menores de las que cabría esperar para los enlaces covalentes de los aniones hidroxilo, que normalmente se encuentran por encima de 3600cm^{-1} .¹² Este último hecho puede explicarse por la presencia de puentes de hidrógeno débiles (O-H...O) entre el hidroxilo y otros átomos de oxígeno que forman la cavidad octaédrica en la que se encuentra dicho protón. En la Figura 4.14 se puede apreciar que además del enlace O-H covalente, hay 3 átomos de oxígeno situados a distancias de hasta 2.75Å , por lo que dichos O pueden perturbar el enlace covalente fuerte y provocar una disminución en la frecuencia de vibración.

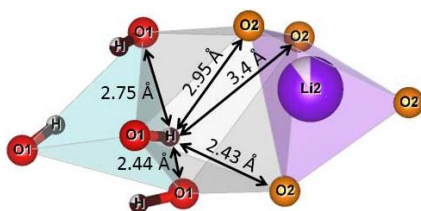


Figura 4.14 Representación de la distribución de los protones y los átomos de oxígeno en la estructura del granate C150-LLZO, especificando las distancias O-H.

Libowitzky obtuvo una relación empírica entre la frecuencia de *stretching* (ν_{O-H}) y la distancia oxígeno-oxígeno (d_{O-O}) en un enlace de puente de hidrógeno O-H...O, de manera que a medida que d_{O-O} disminuye los enlaces de hidrógeno se hacen más fuertes, lo que da lugar a una reducción de ν_{O-H} .^{13,14} Dicha expresión se muestra en la ecuación [4.1]:

$$\nu_{O-H} = 3592 - 304 \cdot 10^9 \cdot e^{(-d_{O-O}/0.1321)} \quad [4.1]$$

Al sustituir en [4.1] la frecuencia de la señal más intensa observada en el espectro de la Figura 4.13, situada en 3544 cm^{-1} , se obtiene una d_{O-O} de 2.98 \AA , mientras que la menor distancia O(1)-O(2) obtenida en los ajustes de DN de C150-LLZO es de 3.06 \AA , y de 3.22 \AA para O(1)-O(1). La discrepancia en la determinación de las distancias d_{O-O} es debido a que la ecuación propuesta por Libowitzky es válida para sistemas lineales, pero en nuestro caso, al igual que observó Lutz en varios compuestos sólidos inorgánicos,¹⁵ tenemos la influencia de diferentes átomos de O que además forman ángulos con el enlace covalente O-H (Figura 4.15), por lo que la relación entre la frecuencia Raman de las señales OH y d_{O-O} sería más compleja.

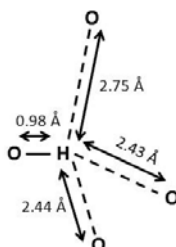


Figura 4.15 Representación de los enlaces de hidrógeno débiles en C150-LLZO.

Por otra parte, las muestras C150-LLZO tienen un alto contenido de protones, y mediante difracción de neutrones hemos observado que se forman entidades O_4H_4 alrededor de las vacantes de litio tetraédricas. En consecuencia, los enlaces O-H no vibran de forma independiente sino que se acoplan entre sí, como propuso Kolesov para los *hydrogarnets*.⁸ En concreto las entidades O_4H_4 tienen tres modos de vibración de tipo *stretching* diferentes (uno de ellos doblemente degenerado), los cuales se han representado en la Figura 4.16.⁸ Por tanto las diferentes señales solapadas observadas en torno a 3544 cm^{-1} de la Figura 4.13 se pueden asignar a los diferentes modos de vibración del tetraedro O_4H_4 .

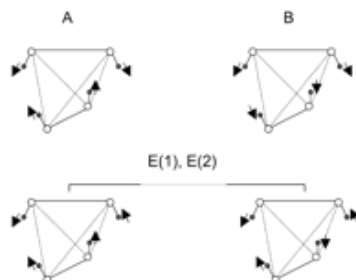


Figura 4.16 Modos de vibración posibles de los tetraedros O_4H_4 en $Ca_3Al_2(O_4H_4)_3$.⁸

4.1.4 Evolución térmica de las muestras tratadas a baja temperatura

En el Capítulo 3 se ha visto que la evolución térmica de T-LLZO depende tanto del estado inicial de la muestra como del medio en el que se realice, de manera que la presencia de protones juega un papel importante. Dado que la fase $I\bar{4}3d$ tiene un gran número de estos, podemos pensar que será sensible a los cambios de temperatura. Por tanto, con el objetivo de estudiar la estabilidad térmica de la fase $I\bar{4}3d$ obtenida por intercambio H^+/Li^+ a baja temperatura en los granates de Zr, se han realizado experimentos de TGA, espectroscopia Raman y DRX a diferentes temperaturas.

En la Figura 4.4 observamos que la curva TGA de C150-LLZO no indica ningún cambio de peso hasta aproximadamente 335 °C, por lo que consideramos que mantiene su estequiometría inicial hasta dicha temperatura. Para comprobar si se produce alguna transición de fase al calentar la muestra C150-LLZO se han realizado medidas de espectroscopia Raman a diferentes temperaturas, cuyos espectros se muestran en la Figura 4.17. Podemos observar que salvo un pequeño ensanchamiento de las bandas no se aprecian diferencias entre RT y 300 °C, por lo que consideramos que la fase cúbica no centrosimétrica se mantiene estable en este rango de temperaturas. Anteriormente ya se ha mencionado que las bandas de los espectros Raman se ensanchan al calentarse, aunque en la región entre 330 y 390 cm^{-1} parece haber un ensanchamiento mayor, que podría atribuirse a movilidad de los iones Li. No obstante el solapamiento de las bandas nos impide confirmar esta hipótesis.

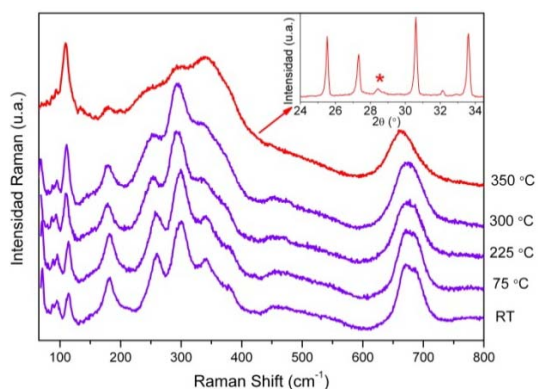


Figura 4.17 Espectros Raman de C150-LLZO a diferentes temperaturas en vacío. En el recuadro se muestra el difractograma de rayos X medido a 350 °C. * denota $La_2Zr_2O_7$.

Sin embargo en la Figura 4.17 se puede observar que a 350 °C el espectro Raman se modifica, de manera que tiende a parecerse al espectro característico del grupo espacial $Ia\bar{3}d$. Además, en el difractograma de rayos X medido a dicha temperatura se aprecia la formación de $La_2Zr_2O_7$, que coexiste con un granate en fase cúbica. Para verificar dicha transformación sin que influya el ensanchamiento de las bandas debido a la temperatura se muestran en la Figura 4.18 los espectros Raman de C150-LLZO a RT (tanto a baja frecuencia como en la región de 3500 cm^{-1}) tras calentarla a diferentes temperaturas. En dicha Figura se puede apreciar que a 350 °C las señales características de los OH han disminuido su intensidad notablemente (indicador de que la muestra se está desprotonando), mientras que a 450 °C ya no se observan señales en dicha región, y el espectro de baja frecuencia es similar al del grupo espacial $Ia\bar{3}d$ que observábamos en el Capítulo 3 para C-LLZO(Al). Por tanto pensamos que los cambios observados en los espectros Raman al calentar la muestra por encima de 300 °C son debidos a la eliminación de los H^+ que estaban insertados en la estructura del granate, de manera que si este no dispone de una reserva de litio termina descomponiéndose formando pirocloro y una fase cúbica centrosimétrica.

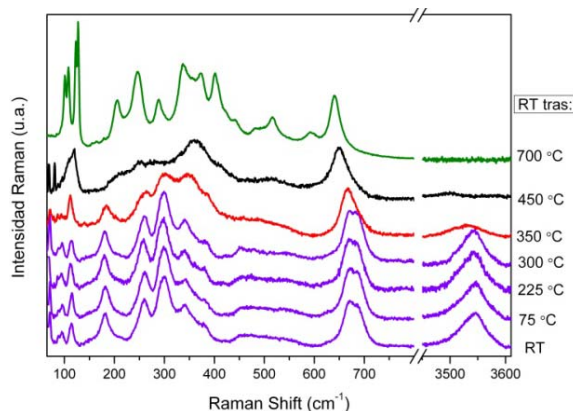


Figura 4.18 Espectros Raman de C150-LLZO a RT tras enfriar en vacío desde diferentes temperaturas. El tratamiento a 700 °C (espectro superior) se ha realizado en presencia de los subproductos del intercambio H^+/Li^+ .

Por otra parte, en el espectro superior de la Figura 4.18 se puede observar que al calentar C150-LLZO por encima de 700 °C en presencia de los subproductos del

intercambio (Li_2CO_3 y $LiOH$) se recupera el espectro característico del granate $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ en fase tetragonal ($I4_1/acd$). La curva TGA de dicha muestra se representa en la Figura 4.19. Como se puede apreciar, por encima de $700\text{ }^\circ\text{C}$ concluye la pérdida de peso que asociábamos en el Capítulo 3 con el CO_2 procedente del Li_2CO_3 , por lo que proponemos que la recuperación de la fase tetragonal del granate de Zr es debida a la re inserción de todo el litio que previamente había intercambiado con protones de la atmósfera durante los tratamientos de envejecimiento.

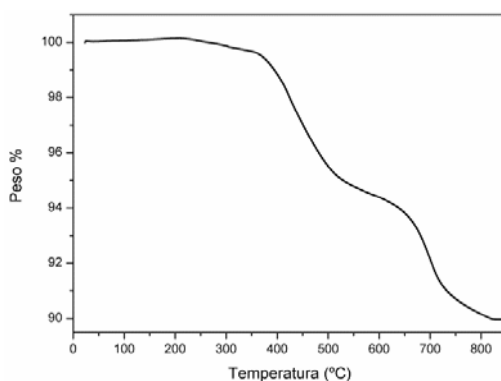


Figura 4.19 Curva TGA de C150-LLZO en presencia de los subproductos del intercambio.

4.1.5 Estudio mediante ${}^6\text{Li}$ -MAS-RMN del granate obtenido por intercambio H^+/Li^+ a baja T: $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$

Como se ha mostrado en los apartados 3.3 y 4.1.3 de esta tesis, el gran número de modos activos Raman esperados de acuerdo con los grupos espaciales de las fases del granate de Zr que hemos obtenido ($I4_1/acd$, $Ia\bar{3}d$ e $I\bar{4}3d$), así como el solapamiento de las bandas, limita en gran manera la información que se puede obtener de los espectros Raman sobre la distribución de los átomos de litio en la estructura del granate. Entre las técnicas que nos permiten el estudio de dichos átomos se ha empleado la Resonancia Magnética Nuclear. En el Capítulo 3 se ha mostrado que el solapamiento de las señales de litio en el espectro ${}^6\text{Li}$ -MAS-RMN de T-LLZO dificulta su distinción e impide su asignación a los diferentes entornos cristalográficos.

Sin embargo, la posibilidad de reducir el contenido de litio en el granate de Zr mediante el intercambio H^+/Li^+ podría facilitar la distinción de las señales correspondientes a diferentes entornos de Li. Para comprobarlo se han medido los espectros 6Li -MAS-RMN de muestras que han sido intercambiadas a baja temperatura y que presentan diferente estequiometría ($Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$). En concreto en la Figura 4.20 se comparan los espectros correspondientes a T-LLZO, $^6Li_{3,8}H_{3,2}La_3Zr_2O_{12}$ y $^6Li_2H_5La_3Zr_2O_{12}$. Mediante medidas de DRX y espectroscopia Raman se ha comprobado que estas dos últimas muestras se encuentran mayoritariamente en la fase cúbica no centrosimétrica de grupo espacial $I\bar{4}3d$.

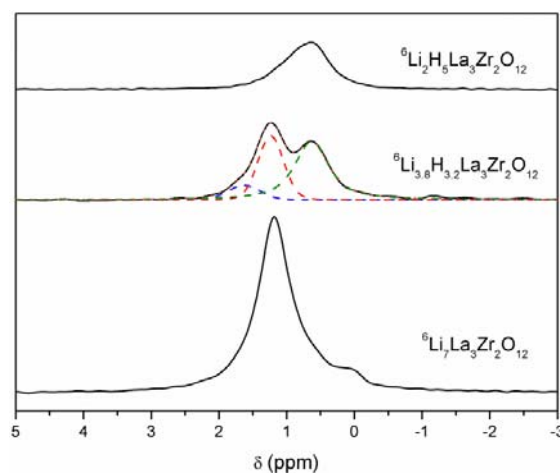


Figura 4.20 Espectros 6Li -MAS-RMN de las muestras de composición $^6Li_7La_3Zr_2O_{12}$, $^6Li_{3,8}H_{3,2}La_3Zr_2O_{12}$ y $^6Li_2H_5La_3Zr_2O_{12}$. Los espectros están normalizados al contenido total de Li determinado por ICP. Las líneas de trazos muestran las componentes del ajuste y la de puntos el resultado final del ajuste.

Como se puede observar en la Figura 4.20, a medida que disminuye el contenido de litio en el granate de Zr varía el perfil del espectro 6Li -MAS-RMN. En concreto, la señal principal pasa de estar centrada en aproximadamente +1.2 ppm en T-LLZO, a situarse en $\sim +0.6$ ppm tras intercambiar 5 Li^+ de su estructura por H^+ . Dado que esta muestra está enriquecida en el isótopo 6Li , no se ha medido en difracción de neutrones. No obstante, en el apartado 4.1.3 hemos observado que en la muestra de composición $^7Li_{2,3}H_{4,7}La_3Zr_2O_{12}$, la inserción de protones en la estructura daba lugar a

una redistribución de los átomos, de manera que se estabilizaba la fase cúbica $I\bar{4}3d$ con átomos de Li situados únicamente en entornos tetraédricos. Debido a la similitud tanto en composición como en los espectros Raman de ambas muestras, proponemos que la señal de menor δ observada en el espectro 6Li -MAS-RMN del granate ${}^6Li_2H_5La_3Zr_2O_{12}$ se corresponde con los átomos de litio situados en entornos tetraédricos. Cabe destacar que dicha señal presenta una leve asimetría, que podría ser debida a una pequeña cantidad de Li situado en entornos octaédricos, o incluso a los dos sitios tetraédricos (12a y 12b) disponibles en la estructura del grupo espacial $I\bar{4}3d$, los cuales vimos por DN que estaban parcialmente ocupados.

En la Figura 4.20 podemos observar que conforme el intercambio H^+/Li^+ es menor, el espectro se parece más al obtenido para T-LLZO y nos permite distinguir varias señales. También se muestra en la Figura 4.20 la descomposición del espectro 6Li -MAS-RMN del granate ${}^6Li_{3.8}H_{3.2}La_3Zr_2O_{12}$, el cual precisa de tres bandas de perfil pseudo-Voigt: dos señales claramente distinguibles en +0.6 y +1.2 ppm, y una tercera en \sim +1.6 ppm, que aparece como un hombro de la señal principal. Los resultados del ajuste de dicho espectro se muestran en la Tabla 4.6. No obstante, el solapamiento entre las bandas impide la determinación precisa de sus intensidades, ya que en función del carácter Gaussiano o Lorentziano de cada componente se obtienen variaciones notables en el ajuste sin una pérdida apreciable de la calidad del mismo. Dicha variabilidad es el motivo de los errores tan grandes mostrados en la Tabla 4.6 para el contenido de Li.

Tabla 4.6 Resultado del ajuste del espectro 6Li -MAS-RMN de la muestra ${}^6Li_{3.8}H_{3.2}La_3Zr_2O_{12}$. δ^6Li y % denotan el desplazamiento químico y el porcentaje de área correspondiente a cada señal respectivamente.

Composición	δ^6Li (ppm)	%	Li por fórmula unidad
	1.6	10	0.37 ± 0.15
$Li_{3.8}H_{3.2}La_3Zr_2O_{12}$	1.2	35	1.33 ± 0.15
	0.6	55	2.1 ± 0.1

Por tanto, la disminución del contenido de Li en el granate de Zr nos ha permitido descomponer su espectro de 6Li -RMN como suma de tres señales correspondientes a diferentes entornos de litio en la estructura del granate. A pesar de que el grupo espacial no se conserva tras el intercambio H^+/Li^+ , se ha considerado que los sitios disponibles para el litio en el cristal son básicamente los mismos, y en consecuencia se ha realizado una extrapolación de las bandas resueltas en el espectro 6Li -MAS-RMN de ${}^6Li_{3.8}H_{3.2}La_3Zr_2O_{12}$ (Figura 4.20) para el correspondiente al granate recién sintetizado de composición ${}^6Li_7La_3Zr_2O_{12}$, como se puede ver en la Figura 4.21.

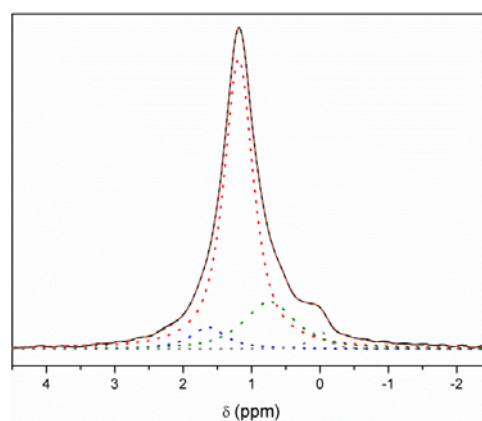


Figura 4.21 Descomposición del espectro 6Li -MAS-RMN de T- ${}^6Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Las líneas punteadas muestran las componentes del ajuste, y la de trazos el resultado del ajuste.

En el ajuste de la Figura 4.21 se observa que las bandas situadas en aproximadamente +0.6 y +1.6 ppm permiten ajustar la asimetría que presenta la señal principal del espectro de ${}^6Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Además de estas señales propias del granate también es necesaria una banda en +0.1 ppm que dé cuenta de la presencia de Li_2CO_3 detectado mediante espectroscopia Raman. Los resultados del ajuste del espectro 6Li -MAS-RMN del granate ${}^6Li_7La_3Zr_2O_{12}$ se muestran en la Tabla 4.7. Es importante destacar de nuevo que en función de los parámetros de ajuste empleados (en especial del carácter Gaussiano o Lorentziano de las señales), se obtienen resultados diferentes para las áreas relativas de las bandas ajustadas, por lo que en la Tabla 4.7 se muestran errores del contenido de litio por fórmula unidad de granate lo suficientemente grandes como para que cubran la variabilidad observada.

Tabla 4.7 Resultado del ajuste del espectro de T- ${}^6Li_7La_3Zr_2O_{12}$. $\delta {}^6Li$ y % denotan el desplazamiento químico y el porcentaje de área correspondiente a cada señal respectivamente.

Composición	$\delta {}^6Li$ (ppm)	%	Li por fórmula unidad
Li₇La₃Zr₂O₁₂	1.6	7	0.50 ± 0.20
	1.2	70	4.8 ± 0.8
	0.7	20	1.5 ± 0.5
	0.1	3	$0.2 \pm 0.05 (Li_2CO_3)$

Una vez distinguidas las diferentes señales necesarias para la descomposición del espectro 6Li -MAS-RMN de los granates de Zr, se han tratado de relacionar con los diferentes sitios cristalográficos permitidos para los átomos de litio en la estructura. Dicha asignación es complicada debido tanto a las dificultades para calcular con exactitud el área correspondiente a cada señal del espectro 6Li -MAS-RMN, como a la ausencia de un modelo fiable que relacione el desplazamiento químico y la coordinación de los átomos. En este trabajo proponemos una atribución para estas bandas basada en los resultados observados al modificar el contenido de litio de los granates de Zr.

Como se puede observar en la Figura 4.21, entre las señales presentes en el espectro 6Li -MAS-RMN del granate T- ${}^6Li_7La_3Zr_2O_{12}$ destaca la situada en +1.2 ppm. Los resultados de la Tabla 4.7 muestran que dicha señal contribuye en aproximadamente un 70 %, lo que supone 4.8 litios por fórmula de granate suponiendo un contenido total de 7 litios. De esta manera, dado que en el grupo espacial $I4_1/acd$ los sitios tetraédricos admiten únicamente 3 litios, la señal de +1.2 ppm se asocia con los litios situados en entornos octaédricos. Tal y como ha sido descrito en la literatura para el grupo espacial $I4_1/acd$ de T-LLZO, 1 átomo de litio se sitúa en el sitio tetraédrico $8a$ y 6 átomos de Li en las cavidades octaédricas: 2 de ellos en sitios débilmente distorsionados ($16f$) y 4 en sitios altamente distorsionados ($32g$).^{9,16,17} De acuerdo con dicha ocupación, y basándonos en la gran intensidad que observamos de la señal de +1.2 ppm (Figura 4.20), asignamos esta banda a los átomos de litio situados en los octaedros más distorsionados (O_d). Por otra parte, los modelos numéricos predicen una energía de activación menor para el sitio $32g$,¹⁸ por lo que es

razonable asumir que los iones litio situados en dicho entorno presentan una mayor facilidad para ser intercambiados por los protones a temperatura ambiente. En la Figura 4.20 se observa que la señal de Li que ha sufrido una variación de intensidad mayor tras el intercambio H^+/Li^+ a RT es la situada en $\sim +1.2$ ppm. Este hecho apoya la hipótesis que asigna la señal de $+1.2$ ppm con los átomos de litio situados en los entornos octaédricos más desplazados.

Respecto a la banda situada en $\sim +0.6$ ppm, la asignamos a los iones litio que ocupan los sitios tetraédricos basándonos en los resultados previamente mostrados en los que para granates de Zr que habían insertado aproximadamente 5 protones se observaba en RMN una señal en $\sim +0.6$ ppm (Figura 4.20), y por DN se obtenía litio únicamente en entornos tetraédricos (Tabla 4.3). Si se comparan los resultados de los ajustes realizados a los espectros de las muestras ${}^6Li_7La_3Zr_2O_{12}$ y ${}^6Li_{3.8}H_{3.2}La_3Zr_2O_{12}$ (Tablas 4.6 y 4.7), se puede observar un ligero aumento de intensidad de la banda centrada en aproximadamente $+0.6$ ppm tras el envejecimiento a baja temperatura. La ocupación parcial de los sitios tetraédricos en el compuesto tetragonal¹⁹ permite el paso de los iones litio a través de dichos sitios en los procesos de conducción,^{17,18,20} de manera que su ocupación puede aumentar durante el intercambio H^+/Li^+ . En consecuencia, el intercambio H^+/Li^+ a baja temperatura no solo afectaría a un entorno específico de litio, sino que también favorecería el incremento de la ocupación de los sitios tetraédricos. Además la asignación de la señal de $+0.6$ ppm a los iones litio situados en los sitios tetraédricos coincide con la atribución realizada recientemente por Wang *et al.* para los granates de composición $Li_{7-2x}La_2Zr_{2-x}Te_xO_{12}$.²⁰ Respecto a la señal situada en $+1.6$ ppm, su origen no está claro, pero debido al aumento de la ocupación de los sitios tetraédricos con el intercambio H^+/Li^+ , es de esperar que disminuya la ocupación de los sitios octaédricos menos distorsionados (O_c), como así se observa en las Tablas 4.6 y 4.7, por lo que tentativamente proponemos la asignación de la señal de $+1.6$ ppm a los átomos de Li situados en dichos sitios.

Por tanto, al relacionar los datos de la Tabla 4.7 con la asignación preliminar realizada, la distribución de los iones Li en la estructura de T-LLZO resulta: 1.5 Li en

entornos tetraédricos, 0.5 en los octaedros menos distorsionados, y 4.8 en los octaedros más distorsionados. El desacuerdo con los valores reportados anteriormente para el granate tetragonal^{9,19,17} podría deberse a la historia térmica de la muestra (por ejemplo la influencia de la velocidad de enfriamiento empleada durante la síntesis en la distribución atómica) así como a la gran sensibilidad que presentan los granates a la humedad. De hecho en el espectro de la Figura 4.21 es necesario para su ajuste tener en cuenta una pequeña cantidad de Li_2CO_3 (0.2 Li por fórmula de granate) que probablemente sea debida a un ligero intercambio H^+/Li^+ , aunque también podría proceder del exceso de litio empleado en la síntesis.

Las asignaciones realizadas para las diferentes señales del espectro 6Li -MAS-RMN de T-LLZO se han extrapolado para el caso del granate de fase cúbica de composición ${}^6Li_{3.8}H_{3.2}La_3Zr_2O_{12}$. De acuerdo con los ajustes realizados, que se muestran en la Tabla 4.6, se tendrían aproximadamente 1.7 litios situados en cavidades octaédricas y 2.1 litios en entornos tetraédricos.

Con el objetivo de detectar estados de movilidad correspondientes a las señales observadas en el espectro 6Li -MAS-RMN de ${}^6Li_{3.8}H_{3.2}La_3Zr_2O_{12}$, se han medido los tiempos de relajación espín-red, T_1 , de las tres señales asignadas al granate mediante experimentos de recuperación del equilibrio de la magnetización. Los valores obtenidos para la muestra ${}^6Li_{3.8}H_{3.2}La_3Zr_2O_{12}$ han sido 8 ± 2 , 12 ± 4 y 17 ± 2 s para las señales situadas de mayor a menor desplazamiento químico respectivamente. El hecho de obtener valores más pequeños para las dos señales de mayor ppm apoyaría su asignación a los litios más móviles, situados en los entornos octaédricos.

Para esta situación, en la cual se tiene una distribución intermedia de protones con ocupación parcial de litio tanto de las cavidades tetraédricas como octaédricas, se ha medido el espectro 6Li - 1H -CP-MAS-RMN (Figura 4.22) con el objetivo de estudiar la distribución de los protones en la estructura del granate, ya que la presencia de estos da lugar a efectos de polarización cruzada entre los protones y los iones litio.

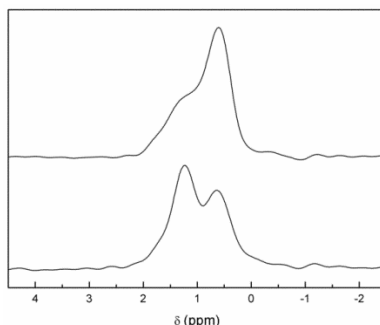


Figura 4.22 Comparación de los espectros ${}^6\text{Li}$ - ${}^1\text{H}$ -CP-MAS RMN (superior) y ${}^6\text{Li}$ -MAS RMN (inferior) de $\text{C-}{}^6\text{Li}_{3.8}\text{H}_{3.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

En la parte superior de la Figura 4.22 se puede ver que las tres bandas que observábamos en los espectros de ${}^6\text{Li}$ -MAS-RMN situadas en $\sim+0.6$, $+1.2$ y $+1.6$ ppm son evidentes también en el espectro ${}^6\text{Li}$ - ${}^1\text{H}$ -CP-MAS-RMN de $\text{C-}{}^6\text{Li}_{3.8}\text{H}_{3.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Sin embargo sus intensidades relativas cambian al medir el espectro de polarización cruzada, en el cual se observa un predominio de la señal situada en $+0.6$ ppm. En la Figura 4.23 se ha simulado la distribución atómica correspondiente a los resultados mostrados en la Tabla 4.6, es decir, una estructura con grupo espacial $I\bar{4}3d$ pero con las cavidades octaédricas parcialmente ocupadas por átomos de litio (Li3). Aunque por las distancias interatómicas podría esperarse ver en el espectro de CP la señal de los Li situados en cavidades octaédricas (ya que la ocupación de los sitios $12a$ (Li1) es muy pequeña y $d_{\text{H-Li3}} < d_{\text{H-Li2}}$), en dicho espectro observamos el predominio de la señal que asociamos con los Li tetraédricos, lo que nos indica que a nivel local las regiones con alto contenido de H^+ tienen también un contenido menor de átomos de Li situados en cavidades octaédricas.

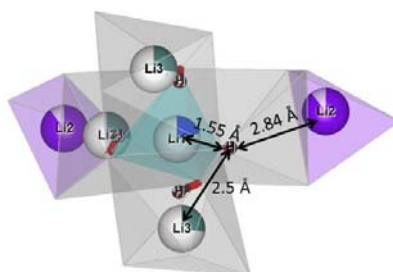


Figura 4.23 Simulación de la hipotética distribución atómica en el grupo espacial $I\bar{4}3d$ del granate de Zr con ocupación parcial de las cavidades tetraédricas y octaédricas.

A modo de resumen, y de acuerdo con las asignaciones realizadas de los δ a los diferentes entornos de Li en los granates de Zr, se ha representado en la Figura 4.24 la ocupación de los sitios tetraédricos y octaédricos obtenida en los ajustes de los espectros de 6Li -MAS-RMN en función del contenido de litio del granate. Los entornos octaédricos admiten hasta 6 litios por fórmula, frente a los 3 disponibles de los tetraédricos, por lo que la disminución de la ocupación en los entornos de LiO_6 , que pasarían de estar totalmente ocupados en $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ a estar vacíos (o prácticamente) en C150-LLZO, es el cambio principal que se produce en los granates de Zr a medida que disminuye la cantidad total de litio.

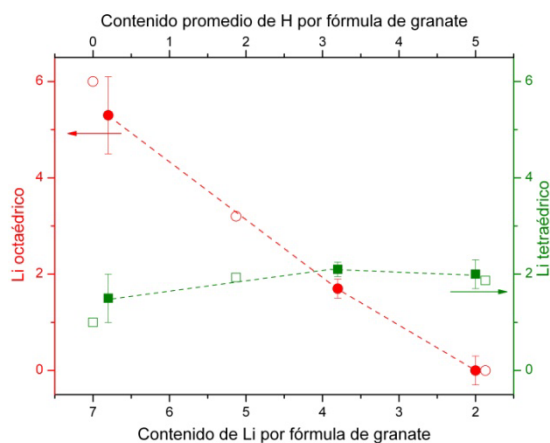


Figura 4.24 Ocupación de los sitios tetraédricos (cuadrados) y octaédricos (círculos) en función del contenido de Li y H en el granate de Zr. Los resultados que se muestran con símbolos sólidos se han obtenido mediante RMN, los huecos mediante DN en C150-LLZO y C350-LLZO (que se mostrará más adelante) y en T-LLZO (Logeat y Awaka).^{9,19}

4.1.5.1 Dependencia de δ con los entornos de Li

La asignación realizada de las señales 6Li observadas en los espectros 6Li -MAS-RMN para los diferentes entornos de T-LLZO, basada en los resultados experimentales obtenidos al extraer Li de los granates de Zr, ha sido evaluada mediante varios modelos teóricos.

En primer lugar se ha tratado de relacionar dichas señales con el número de coordinación de los átomos. Xu y Stebbins propusieron un modelo para los silicatos de litio ($Li_2Si_2O_5$, $Li_2Si_4O_9$ y Li_4SiO_4) en el que concluían que la disminución en el desplazamiento químico a medida que aumenta el número de coordinación del oxígeno está directamente relacionada con el incremento de la longitud de los enlaces Li-O y con la mayor ionicidad Li^+ que acompaña a los números de coordinación elevados.²¹ Si este modelo se aplica a T-LLZO, los litios situados en cavidades tetraédricas estarían representados por la componente de mayor desplazamiento químico, lo que no está de acuerdo con nuestra interpretación mostrada en el apartado anterior. Sin embargo, como ya se ha dicho anteriormente, los datos obtenidos mediante difracción de neutrones por otros autores como Logeat *et al.*⁹ o Awaka *et al.*¹⁹ muestran que los átomos de litio situados en octaedros muy distorsionados presentan distancias Li-O que pueden llegar a ser más pequeñas (1.87 \AA)⁹ que las de los propios enlaces Li-O de iones litio situados en tetraedros (1.92 \AA).⁹ Por este motivo creemos que no es el modelo apropiado para asignar las señales de 6Li observados en RMN a los diferentes entornos de los granates de Zr.

Una aproximación mejor es la propuesta por Alam *et al.*, en la que para interpretar el desplazamiento químico van más allá del número de coordinación y basan el modelo en la transferencia electrónica, para la que no sólo tienen en cuenta la primera esfera de coordinación sino también la interacción de segundos vecinos.²² En concreto Alam *et al.* estudiaron los sistemas de fosfatos de litio, y relacionaron mediante la expresión [4.2] el desplazamiento químico δ y las interacciones de los átomos de Li con los oxígenos de su entorno.²²

$$\delta({}^6Li) = A \cdot a + b \quad [4.2]$$

Donde el parámetro A fue definido por Koller *et al.* como la suma de las contribuciones de las valencias (W_i) de los átomos de oxígeno que se encuentran a una distancia de hasta unos $3\text{-}4 \text{ \AA}$ de cada átomo de litio, escalado por la correspondiente distancia litio-oxígeno (r_i):²³

$$A = \sum_i \frac{W_i}{r_i^3} \quad [4.3]$$

De manera que los parámetros a y b de la ecuación [4.2] son la pendiente y la ordenada en el origen correspondientes al ajuste lineal entre los valores de δ y A obtenidos de los espectros 6Li -MAS-RMN y de los datos cristalográficos de T-LLZO respectivamente.

La valencia (W_i) de un átomo de oxígeno i de la estructura del granate se obtiene de la suma de todas las valencias de enlace s_{ij} para cada uno de los j cationes:

$$W_i = \sum_j s_{ij} \quad [4.4]$$

Mientras que la valencia de enlace (s_{ij}) entre el oxígeno i y el catión j se calcula a partir de las distancias oxígeno-catión (r_{ij}) empleando la relación: ^{24,25,26}

$$s_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/B] \quad [4.5]$$

Donde B y r_0 son parámetros determinados empíricamente. Para el primero se ha tomado el valor de $B=0.37$,^{24,25,26} mientras que para r_0 , que es la longitud del enlace oxígeno-catión de valencia unidad, se han empleado los valores previamente publicados de 1.466 Å para Li-O,^{24,26} 2.172 Å para La-O,²⁶ 1.928 Å para Zr-O,²⁶ y 1.4 Å para O-O. Las distancias r_{ij} con las que se han realizado los cálculos proceden de los datos cristalográficos de T-LLZO obtenidos mediante experimentos de difracción de neutrones por Logeat *et al.*⁹ En la Tabla 4.8 se muestran los parámetros A calculados para el granate en fase tetragonal.

Tabla 4.8 Parámetros de desplazamiento químico A calculados mediante las ecuaciones [4.3-4.5] para los datos obtenidos por Logeat *et al.* mediante DN.⁹

A	
A. Logeat ⁹	
LiO₄ (Tetr)	1.213
LiO₆ (Oc)	1.339
LiO₆ (Od)	1.278

Como se puede apreciar en la Tabla 4.8, a partir de los datos de Logeat *et al.* se obtiene que el menor valor del parámetro de desplazamiento químico A corresponde a los entornos tetraédricos del litio LiO_4 , mientras que el mayor corresponde a los entornos octaédricos menos desplazados LiO_6 (Oc). En la Figura 4.25 se muestra la relación entre los parámetros A calculados (Tabla 4.8) y los desplazamientos químicos de 6Li obtenidos experimentalmente del espectro 6Li -MAS-RMN (Tabla 4.7) de T-LLZO. El resultado del ajuste lineal de los datos representados en la Figura 4.25 se muestra en la ecuación [4.6].

$$\delta({}^6Li) = 7.1 \cdot A - 7.9 \quad [4.6]$$

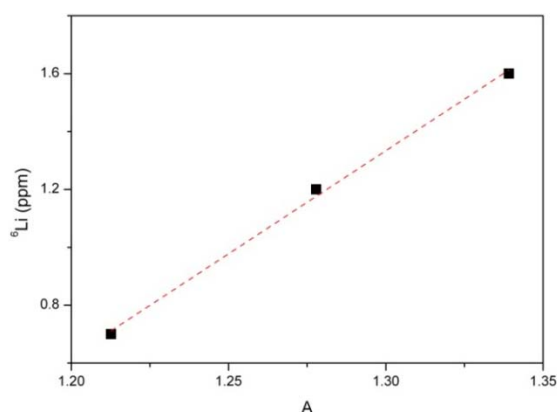


Figura 4.25. Relación entre el desplazamiento químico 6Li obtenido en la descomposición del espectro 6Li -MAS-RMN de T-LLZO, y el parámetro A calculado a partir de los datos de DN de Logeat *et al.* La línea a trazos muestra el ajuste lineal realizado.

Por tanto, la asignación propuesta para las diferentes señales de Li observadas en el espectro 6Li -MAS-RMN de T-LLZO estaría de acuerdo con el modelo de Alam *et al.* que relaciona el desplazamiento químico de los átomos de litio con las interacciones que estos tienen con los oxígenos de su entorno.

4.1.6 Estudio de la señal de 6Li -MAS-RMN a diferentes temperaturas en $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$

Con el objetivo de estudiar la movilidad de los átomos de Li en la estructura de los granates de Zr obtenidos por intercambio H^+/Li^+ a baja temperatura, se han realizado medidas de 6Li -MAS-RMN de una selección de muestras a diferentes temperaturas.

En primer lugar se ha estudiado la muestra en la que se ha alcanzado una estequiometría límite de 2 Li por fórmula de granate: ${}^6Li_2H_5La_3Zr_2O_{12}$. En la Figura 4.26 se muestran los espectros de 6Li -MAS-RMN desde RT hasta 70 °C del granate de dicha composición. Para las temperaturas estudiadas no se detectan cambios en el espectro 6Li -MAS-RMN, ni de posición (δ) ni de anchura (FWHM), lo que indicaría que los átomos de litio permanecerían en los entornos tetraédricos al menos hasta 70 °C, y que a priori no habría difusión.

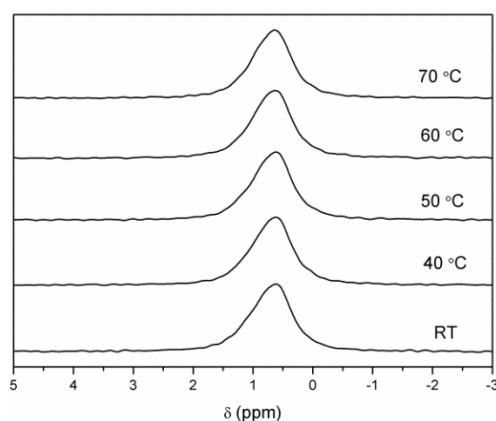


Figura 4.26 Evolución con la temperatura del espectro 6Li -MAS-RMN de ${}^6Li_2H_5La_3Zr_2O_{12}$.

Por su parte el tiempo de relajación espín-red (T_1) medido para la señal observada en esta muestra ha sido de 19 ± 3 s, que es un valor muy similar al obtenido para la señal correspondiente a los átomos de litio situados en entornos tetraédricos (+0.6 ppm) en la muestra ${}^6Li_{3.8}H_{3.2}La_3Zr_2O_{12}$. La disponibilidad de vacantes tetraédricas y octaédricas en ${}^6Li_2H_5La_3Zr_2O_{12}$, así como la obtención de unos tiempos de relajación no excesivamente grandes, sugiere que los procesos dinámicos serán posibles. No

obstante, de acuerdo con la Figura 4.26 son necesarias temperaturas superiores a 70 °C para activar dichos procesos, lo que era de esperar, puesto que como hemos visto en los experimentos de DN se tiene un gran número de protones en las cavidades octaédricas, los cuales actuarían de barrera dificultando la movilidad de los átomos de litio, ya que dichas cavidades no pueden estar ocupadas simultáneamente por un átomo de litio y un protón.

Sin embargo, en muestras intercambiadas a baja temperatura en las que tanto los sitios tetraédricos como los octaédricos están poblados parcialmente por átomos de litio sí que se han observado cambios en las señales de litio al aumentar la temperatura. En la Figura 4.27 se muestra la evolución con el incremento de temperatura del espectro ${}^6\text{Li}$ -MAS-RMN de ${}^6\text{Li}_4\text{H}_3\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, el cual se ha comprobado mediante DRX y espectroscopia Raman que se encuentra en la fase cúbica no centrosimétrica de grupo espacial $\bar{I}43d$. Se puede apreciar que a 30 °C se resuelven dos señales en aproximadamente +1.2 y +0.6 ppm, que por lo comentado anteriormente atribuimos a los átomos de Li situados en los entornos octaédricos y tetraédricos respectivamente, aunque no es posible diferenciar las señales de los sitios correspondientes a los octaedros más y menos distorsionados. A 40 °C el espectro permanece invariable, sin embargo al calentar la muestra a 60 °C se observa como ambas señales comienzan a converger de manera que es difícil distinguirlas. Cuando se alcanza la temperatura de 80 °C únicamente se tiene una señal en el espectro ${}^6\text{Li}$ -MAS-RMN situada en $\sim +1$ ppm. Mediante DRX y Raman se ha comprobado que a dichas temperaturas se mantiene la fase cúbica no centrosimétrica. Además no presenta alteraciones en su estequiometría, ya que no se observan pérdidas de peso en la curva TGA.

El hecho de que la posición de la señal observada a 80 °C concuerde dentro del error con el promedio ponderado de los desplazamientos químicos de las diferentes señales observadas a 30 °C, no solo implica que los iones litio situados inicialmente en entornos tetraédricos y octaédricos son móviles a 80 °C, sino que también hay intercambio entre los sitios como consecuencia de su activación térmica.

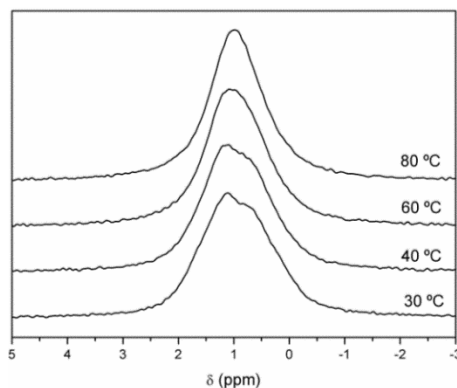


Figura 4.27 Evolución térmica del espectro ${}^6\text{Li}$ -MAS RMN de ${}^6\text{Li}_4\text{H}_3\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Aunque lo ideal para estudiar los procesos de intercambio químico en RMN sería desarrollando el formalismo de Liouville–von Neumann para nuestros datos experimentales,²⁷ dicho estudio está más allá del objetivo de esta tesis. En consecuencia, de la evolución del espectro ${}^6\text{Li}$ -MAS-RMN con la temperatura se ha obtenido simplemente un valor aproximado de la energía de activación del intercambio de los sitios, Ea_{ex} , mediante la relación empírica de Waugh y Fedin (ecuación 4.7),²⁸ que relaciona dicha energía con la temperatura T_c a la que comienza el promediado de las señales.

$$Ea_{ex} = 1.617 \cdot 10^{-3} \cdot T_c \quad [4.7]$$

Para el caso del granate de composición ${}^6\text{Li}_4\text{H}_3\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ observamos en la Figura 4.27 que los efectos dinámicos comienzan a ser detectables en torno a 60 °C, lo que implicaría una energía de activación del intercambio Ea_{ex} de aproximadamente 0.5 eV. No obstante hay que considerar un error de al menos ± 0.1 eV debido al solapamiento de las señales de ${}^6\text{Li}$ -MAS-RMN.

Este modelo tiene ciertas limitaciones, al igual que los datos experimentales de los que disponemos. Por ejemplo únicamente nos permiten dar una estimación de la energía de activación general del intercambio de los sitios de litio, mientras que otros autores han propuesto mediante simulaciones dinámicas que puede haber diferencias en las energías de activación dependiendo de la cavidad en la que se encuentre cada

átomo (tetraédrica u octaédrica) y de la ocupación de los entornos vecinos, como se aprecia en la Figura 4.28 para granates de diferente composición.⁷

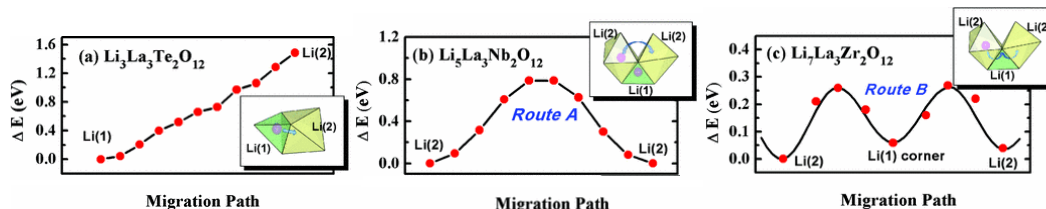


Figura 4.28 Energías de activación para la migración de los iones Li calculadas por Xu *et al.* mediante simulaciones *ab initio* en granates con diferente distribución de Li.⁷

Pese a la simplicidad del modelo, el resultado obtenido para la energía de activación del intercambio de sitios de $C^{-6}Li_4H_3La_3Zr_2O_{12}$ (~ 0.5 eV) mediante la ecuación [4.7] concuerda con la energía de activación de difusión determinada en el Capítulo 3 a partir de la Ecuación de Arrhenius [3.20] para el granate procesado por LFZ (0.47 eV), así como con los valores obtenidos por otros autores para T-LLZO.²⁹ Cabe mencionar que no se han realizado medidas de conductividad en muestras de composición $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$ debido a la imposibilidad de sinterizarlas manteniendo la estequiometría inicial, por lo que no se dispone de un valor de la energía de activación de largo alcance que nos permita comparar con los procesos locales de intercambio de sitios observados en RMN.

En resumen, en los granates de Zr que han sido intercambiados a baja temperatura y tienen población de átomos de litio únicamente en los sitios tetraédricos, no se ha observado movilidad al menos hasta 70 °C. Sin embargo para valores de intercambio menores, cuando las cavidades tetraédricas y octaédricas están parcialmente ocupadas, se observan procesos dinámicos entre ellos a temperaturas próximas a 80 °C. Ejemplos extremos de ocupación total en sitios tetraédricos y octaédricos son los compuestos $Li_3La_3Te_2O_{12}$ (³⁰) y $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (¹⁹) respectivamente, en los que la conductividad iónica que se ha medido es muy baja.

4.2 Granate $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$ obtenido con tratamientos en aire a temperatura intermedia (300-350 °C)

Una vez mostrados los efectos que tiene en la estructura del granate el intercambio H^+/Li^+ a baja temperatura, se han estudiado las características de las muestras tratadas entre 300 y 350 °C, que como vimos en el apartado 3.8.2 del Capítulo 3 son temperaturas para las que se ha observado la formación de una fase cúbica previa a la desprotonación del granate $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$.

Para ello en primer lugar se han realizado tratamientos prolongados a dichas temperaturas en aire con el objetivo de estabilizar una monofase. En la Figura 4.29 se muestran las modificaciones tanto en los difractogramas de rayos X como en los espectros Raman a medida que aumentan las horas de tratamiento. En el difractograma se puede observar que entre las reflexiones de Bragg permitidas de la fase tetragonal inicial ($I4_1/acd$) aparecen unos picos. Mediante ajustes de perfil de los difractogramas se ha comprobado que dichos picos corresponden a una fase cúbica con grupo espacial $Ia\bar{3}d$ (C350-LLZO) como se verá en la Figura 4.36, cuya proporción respecto a la fase tetragonal aumenta con las horas de tratamiento (ver Figura 4.29), pero cuyo parámetro de red se mantiene aproximadamente constante, con un valor promedio de $a=12.989$ (3) Å. Tras más de 100 horas de tratamiento a 350 °C se estabiliza una monofase cúbica, y se detectan pequeñas cantidades de Li_2CO_3 . Con tiempos superiores de envejecimiento a 300 °C se ha llegado a un parámetro de red de aproximadamente $a=13.01$ Å.

No obstante, estos valores de los parámetros de red son inferiores a los observados para la fase cúbica del granate estabilizado mediante envejecimiento a baja temperatura ($a \geq 13.05$ Å), por lo que suponemos que la cantidad de H^+ insertado en la estructura con tratamientos a 300-350 °C es inferior. Además el espectro Raman que se obtiene con ambos tratamientos es muy diferente (ver Figuras 4.12 y 4.29), por lo que suponemos que se trata de fases cúbicas diferentes. En concreto, la similitud del espectro del granate obtenido por intercambio a 300-350 °C con el correspondiente a $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ (Figura 3.5) concuerda con la determinación del grupo espacial

$Ia\bar{3}d$ realizada mediante DRX, como veremos posteriormente. Mediante espectroscopia Raman también se observa una evolución de los espectros con las horas de tratamiento a 350 °C, de manera que para tiempos de tratamiento inferiores a 100 h el espectro resultante es suma de una fase tetragonal y una cúbica, además de Li_2CO_3 , que no estaba en el espectro inicial.

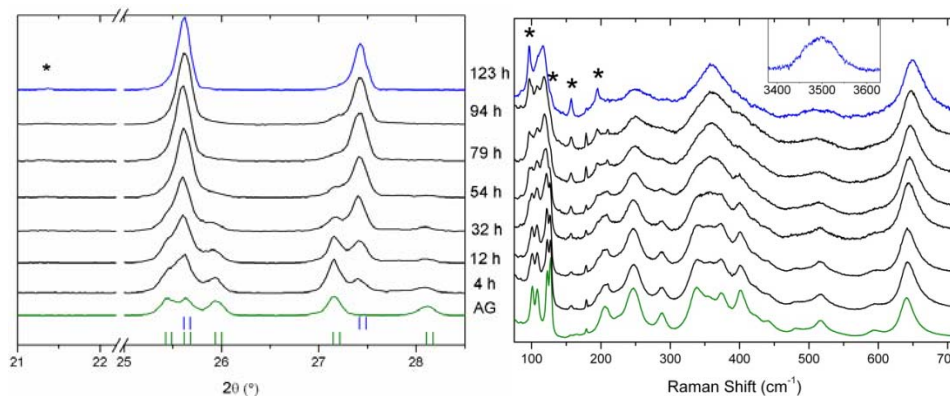


Figura 4.29 Difractogramas de rayos X (izquierda) y espectros Raman (derecha) a RT tras diferentes tratamientos en aire a 350°C. (*: Li_2CO_3).

Por otra parte, también se han medido los espectros de Infrarrojo (IR) tras diferente número de horas de tratamiento (Figura 4.25). En la Figura 4.30 se puede observar que dicha espectroscopia nos ofrece una gran sensibilidad a las señales de carbonatos. Dado que en la región 1400-1600 cm^{-1} puede haber señales correspondientes a carbonatos de La ($La_2O_2CO_3$ y $LaOHCO_3$), se ha evaluado únicamente el contenido de Li_2CO_3 de cada espectro por integración de las señales de 865 y 1089 cm^{-1} .

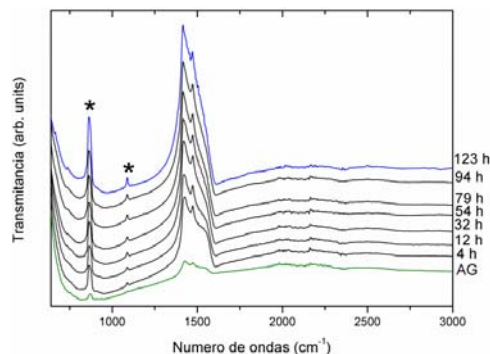


Figura 4.30 Espectros IR a RT tras diferentes horas de tratamiento a 350 °C. (*: Li_2CO_3).

En la Figura 4.31 se muestra la evolución con las horas de tratamiento de la proporción de fase cúbica, obtenida mediante ajustes del perfil de los difractogramas, y de la cantidad de Li_2CO_3 presente en la muestra, calculada mediante integración de las bandas IR de la Figura 4.30 asociadas a dicha fase secundaria. Como se puede apreciar hay un paralelismo entre el incremento de Li_2CO_3 y la formación de la fase cúbica. Este hecho, unido a la observación de protones insertados en la estructura del granate mediante los experimentos de espectroscopia Raman (bandas en la región de $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ de la Figura 4.29) y de difracción de neutrones que veremos más adelante, confirman la correlación entre el intercambio H^+/Li^+ y la estabilización de C350-LLZO. No obstante no podemos descartar que se produzcan también en menor proporción las reacciones de carbonatación directa y/o de reacción con H_2O que se explicaron en el Capítulo 3 y que han propuesto Wang *et al.*² y Cheng *et al.*³¹ como mecanismos responsables de la transformación de la fase tetragonal a la cúbica en los granates de Zr.

Además, es importante destacar que tanto el porcentaje de fase cúbica como la cantidad de Li_2CO_3 aumentan rápidamente con las primeras horas de tratamiento a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en aire, sin embargo dicho aumento no es lineal en el tiempo sino que se ralentiza. Para que el proceso avance es necesario realizar moliendas intermedias y/o lavados a la muestra en H_2O para eliminar el Li_2CO_3 .

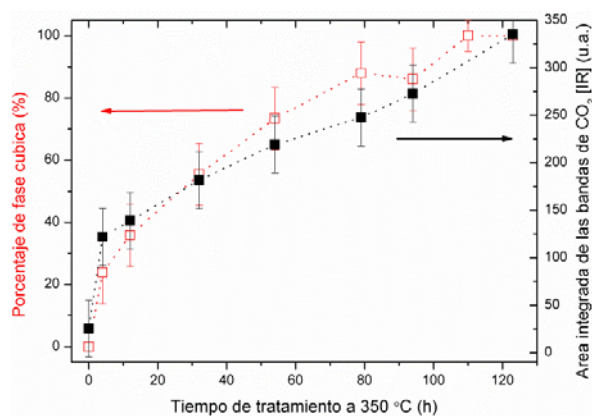


Figura 4.31 Porcentaje de fase cúbica (cuadrados huecos) y cantidad de Li_2CO_3 (cuadrados rellenos) presente en el granate de Zr tras diferentes horas de tratamiento a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en aire.

De acuerdo con estas observaciones proponemos un proceso en el cual los iones Li del granate se intercambian progresivamente con protones de la atmósfera, de manera que se forman regiones pobres en litio ($Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$) que presentan fase cúbica, las cuales coexisten con regiones que todavía mantienen la estequiometría inicial y por tanto la fase tetragonal. Ambas fases podrían distribuirse en los granos del granate en forma de capas, como se muestra en la Figura 4.32, situándose la región defectiva en Li en el exterior de los granos. Esta inhomogeneidad de la muestra explicaría la coexistencia de fases observada en el granate para tratamientos breves. Por otro lado, las fases secundarias procedentes del mecanismo de intercambio se acumularían en la superficie del grano, lo que explicaría la ralentización observada en el proceso de formación de la fase cúbica a medida que aumenta el contenido de Li_2CO_3 (Figura 4.31), ya que esta capa haría un efecto barrera entre los iones Li del granate y los H^+ de la atmósfera que dificultaría el intercambio.

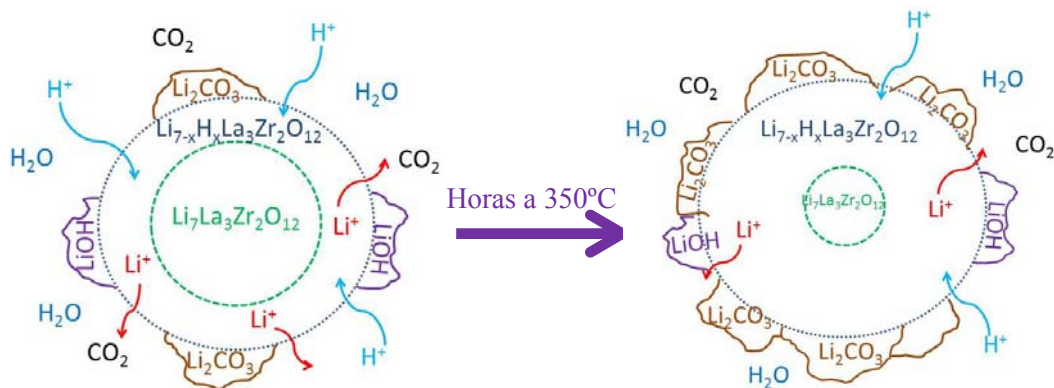


Figura 4.32 Hipótesis sobre la distribución de las regiones de diferente estequiometría en los granos del granate tratado a $300-350^\circ C$ en aire.

En la Figura 4.33 se muestra una comparativa de los espectros Raman de varios granates de Zr: T-LLZO (a), envejecido a $350^\circ C$ en vacío (b), en aire (c) y C-LLZO(Al) (d). En el espectro de la Figura 4.33-b se puede observar que cuando los tratamientos a $350^\circ C$ se realizan en vacío la fase mayoritaria es la tetragonal inicial, como era de esperar, ya que el intercambio H^+/Li^+ se inhibe.

En la Figura 4.33 también se puede observar que pese a la similitud global de los espectros de C350-LLZO (c) y C-LLZO(Al) (d), existen diferencias en la posición y en la intensidad de varias bandas: Por ejemplo en el espectro (c) de la Figura 4.33 la señal asociada a las vibraciones Zr-O se sitúa a mayor frecuencia ($\sim 647\text{ cm}^{-1}$) que la correspondiente para C-LLZO(Al) ($\sim 641\text{ cm}^{-1}$). Este hecho está en contradicción con el mayor parámetro de red de C350-LLZO ($\sim 12.99\text{ \AA}$) respecto de la muestra dopada con Al ($\sim 12.96\text{ \AA}$), ya que con la expansión de la red se esperaría un aumento de las distancias de enlace Zr-O y en consecuencia una constante de fuerza menor. Esta situación es análoga a lo que ocurría en las muestras hidratadas a baja temperatura y se discutirá posteriormente con los datos de DN.

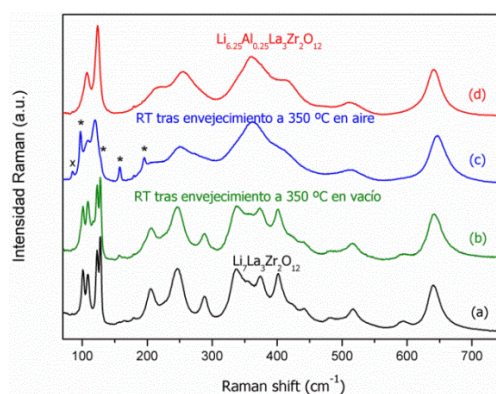


Figura 4.33 Espectros Raman a RT de T-LLZO (a), tras ser tratado a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ en vacío (b) y en aire (c), y de C-LLZO(Al) (d). * y x denotan Li_2CO_3 y $La_2O_2CO_3$ respectivamente.

En lo que respecta a la región central del espectro, es llamativa la disminución de la intensidad de la señal próxima a 415 cm^{-1} del espectro Raman de C350-LLZO respecto del correspondiente al granate dopado con Al, así como la desaparición en los espectros de estas dos muestras de la señal situada en $\sim 595\text{ cm}^{-1}$ en el espectro Raman de T-LLZO. En el Capítulo 3 atribuíamos tentativamente ambas bandas a los litios situados en entornos octaédricos, la de $\sim 415\text{ cm}^{-1}$ basándonos en el incremento de la anchura a media altura que mostraba al aumentar la temperatura respecto a otras bandas, y la situada en $\sim 595\text{ cm}^{-1}$ por los resultados obtenidos en las medidas Raman de polarización. La variación en las intensidades de las bandas puede atribuirse tanto a

cambios en las poblaciones de los distintos sitios como a la diferente actividad Raman que conlleva el cambio de simetría. Discutiremos esta cuestión más adelante.

Respecto a la región del espectro característica de las vibraciones O-H, las muestras envejecidas entre 300 y 350 °C presentan unas señales anchas superpuestas a un fondo intenso, el cual creemos que está relacionado con procesos superficiales de hidratación ya que también lo hemos observado al calentar a temperaturas próximas a 300 °C otros materiales como ZrO_2 , en los que los procesos de intercambio no son posibles. A diferencia de las muestras intercambiadas a 150 °C en las que el máximo de las señales de los OH^- se situaba próximo a 3544 cm^{-1} , en C350-LLZO la banda de los OH^- está centrada en aproximadamente 3494 cm^{-1} . La disminución en la frecuencia de vibración de la muestra intercambiada a 350 °C puede estar relacionada con un aumento de la distancia de enlace entre los protones insertados y los átomos de oxígeno, como se confirmará más adelante al presentar los resultados de DN.

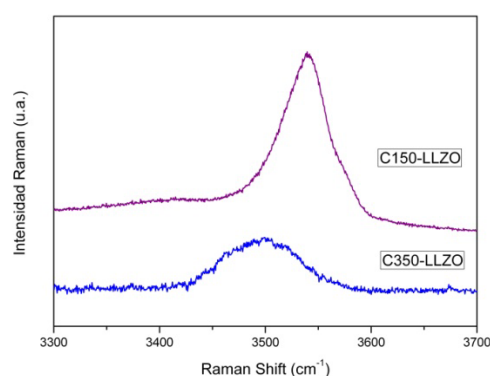


Figura 4.34 Comparativa de los espectros Raman a RT en la región de OH de C150-LLZO (superior) y C350-LLZO (inferior), tras restar el fondo en este último.

De cualquier manera hay una diferencia clara entre los espectros Raman correspondientes a los granates de Zr dopados con Al, los intercambiados a baja temperatura ($\leq 150\text{ °C}$) y a 300-350 °C. Para poder comparar la distribución atómica en las fases obtenidas en cada caso es necesario en primer lugar determinar la estequiometría tras los intercambios H^+/Li^+ a 300-350 °C y posteriormente realizar una caracterización estructural completa mediante experimentos de difracción de neutrones, como veremos a continuación.

4.2.1 Grado de intercambio de las muestras tratadas a 300-350 °C

Mediante ICP se ha determinado el contenido de litio de las muestras que han sido tratadas a 300-350 °C, el cual varía entre 5.7 y 6.4 Li por fórmula de granate en función del número de horas de tratamiento. El contenido de protones insertado en la estructura del granate con dichos tratamientos es muy inferior en comparación con las muestras tratadas a baja temperatura (≤ 150 °C), que tenían en promedio entre 3 y 5 H^+ por fórmula de granate. De hecho en la Figura 4.5 se puede apreciar el salto que hay en los valores tanto del contenido de H^+ como del parámetro de red en función de la temperatura de tratamiento. En consecuencia parece que el intercambio H^+/Li^+ es más favorable a baja temperatura, lo que podría ser debido a la mayor concentración de H_2O , a la facilidad de formar los diferentes productos de la reacción, etc.

Una posible explicación de la limitación en el proceso de intercambio H^+/Li^+ es que a 350 °C haya una competición entre varios procesos: inserción de protones por intercambio, reinsertión de litio por intercambio inverso a partir del propio Li_2CO_3 formado y desinserción de protón, por estar ya cerca la temperatura de desprotonación. En el conjunto de procesos puede suceder que tras tiempos largos de tratamiento el granate no tenga disponibilidad de Li para reinsertar y se descomponga formando pirocloro, como hemos observado con tratamientos muy prolongados a 350 °C (Figura 4.35).

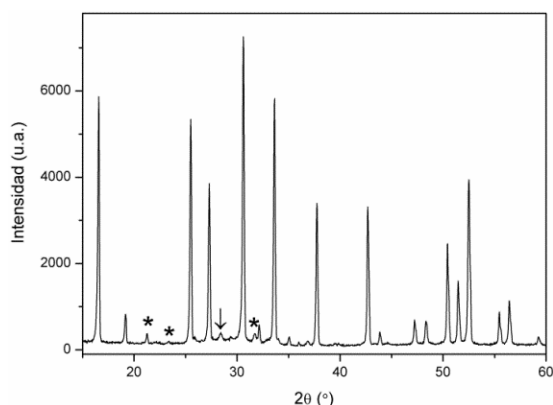


Figura 4.35 Diffractograma de rayos X de una muestra envejecida durante 12 días a 350 °C en aire. Los símbolos * y ↓ denotan Li_2CO_3 y $La_2Zr_2O_7$ respectivamente.

4.2.2 Estudio estructural del granate de Zr obtenido con el intercambio H^+/Li^+ a temperaturas entre 300 y 350 °C

Tras homogeneizar una única fase cúbica en el granate de Zr con tratamientos prolongados entre 300 y 350 °C en aire, se ha procedido a la identificación del grupo espacial mediante difracción de rayos X. Debido a la similitud observada en los espectros Raman del granate dopado con Al (Figura 4.33) y de la muestra envejecida a 350 °C en aire, pensamos que esta última se encontrará también en la fase $Ia\bar{3}d$. No obstante, en el difractograma de rayos X de la muestra tratada a 350 °C en aire (Figura 4.36) se ha observado que el Li_2CO_3 tiene un pico situado en $2\theta=21.3^\circ$, muy próximo a uno de los picos característico de la fase cúbica de grupo espacial $I\bar{4}3d$ obtenida mediante tratamientos prolongados a baja temperatura (Figura 4.6). Con el objetivo de asegurarnos a qué fase corresponde dicho pico se ha lavado la muestra. Tras el lavado desaparecen los picos correspondientes a Li_2CO_3 , entre ellos el situado en $2\theta=21.3^\circ$ (recuadro de la Figura 4.36), mientras que la fase cúbica del difractograma permanece sin alteraciones reseñables. Tras verificar este hecho mediante espectroscopia Raman, se ha realizado el ajuste del difractograma de la muestra tratada a 350 °C mediante el programa *FullProf* (Figura 4.36), partiendo de la fase $Ia\bar{3}d$.

En la Figura 4.36 se aprecia que todos los picos del difractograma se pueden indexar con la fase cúbica de grupo espacial $Ia\bar{3}d$ y con una fase secundaria de Li_2CO_3 . El parámetro de red obtenido en el ajuste para la fase cúbica del granate es de $a=12.9856(5) \text{ \AA}$, lo que supone un volumen de la celda unidad de 2190 \AA^3 , es decir, ligeramente expandido respecto al volumen de la fase tetragonal inicial (2179 \AA^3), pero muy inferior al obtenido para las muestras envejecidas a 150 °C (2238 \AA^3). Estas diferencias están probablemente relacionadas con la cantidad de protones insertados en la estructura del granate. Además podemos observar que el parámetro de red obtenido para la muestra intercambiada a 350 °C es también ligeramente superior al del granate dopado con Al que se mostró en el Capítulo 3: $a_c=12.9651(2) \text{ \AA}$.

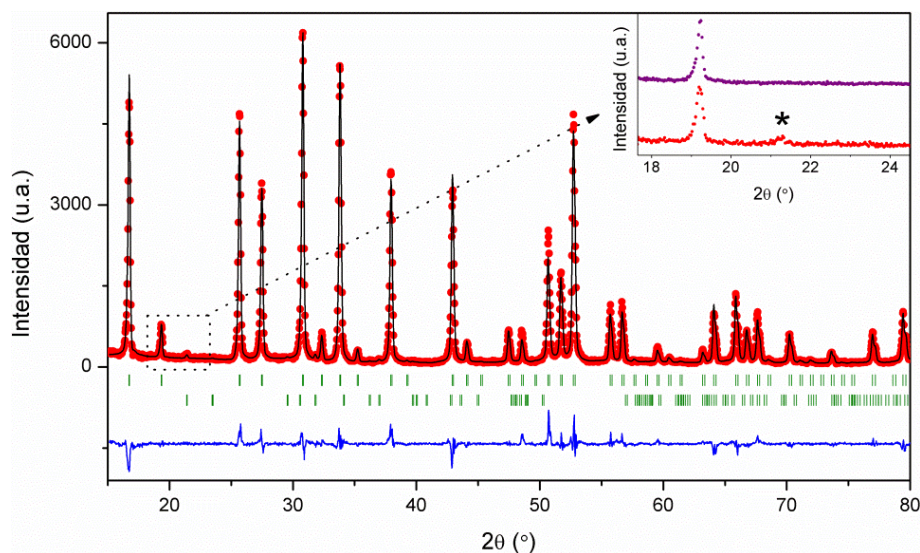


Figura 4.36 Ajuste del perfil del difractograma de rayos X medido a RT de la muestra tratada a 350 °C en aire. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea negra es el resultado del ajuste, la azul (inferior) es la diferencia entre las intensidades experimentales y calculadas. Las líneas verticales indican las posiciones de Bragg permitidas para la fase $Ia\bar{3}d$ (superior) y para Li_2CO_3 (inferior). En el recuadro se muestra un zoom del difractograma de la misma muestra (inferior) y tras lavarla (superior).

Por tanto, mediante difracción de rayos X hemos identificado la fase cúbica ($Ia\bar{3}d$ o $I\bar{4}3d$) estabilizada en los granates de Zr en función de la temperatura a la que se realiza el intercambio H^+/Li^+ (300-350 °C o $\leq 150^\circ\text{C}$ respectivamente).

Para obtener una mayor información de las posiciones y ocupaciones de los átomos de litio y de los protones en la estructura del granate de Zr estabilizado en la fase cúbica centrosimétrica con intercambios H^+/Li^+ a temperaturas entre 300 y 350 °C, se ha realizado un estudio mediante difracción de neutrones de la muestra de composición ${}^7Li_{5.7}H_{1.3}La_3Zr_2O_{12}$. Para ello, basándonos en la identificación de la fase en la que se encuentra dicha muestra ($Ia\bar{3}d$) a través de DRX, se han comenzado los refinamientos estructurales de la misma manera que en el apartado 4.1.2, es decir, partiendo de una estructura del granate en la que únicamente se colocan los átomos de La (24c), Zr (16a) y O (96h).

Los mapas de Fourier de este ajuste se muestran en la Figura 4.37. Los resultados de las diferencias observadas en las curvas de nivel nos indican que hay un defecto de carga en al menos 3 posiciones diferentes.

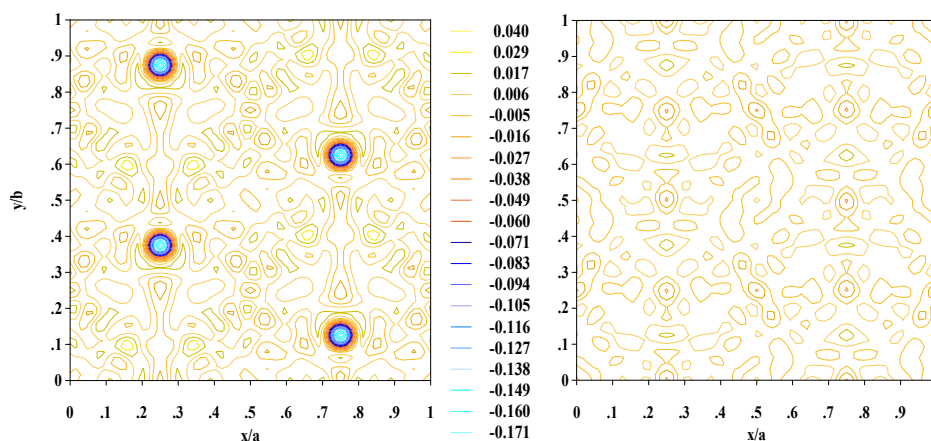


Figura 4.37 Mapa de Fourier de las diferencias ($F_{obs}-F_{cal}$) entre los datos experimentales de DN a 77 K de la muestra ${}^7Li_{5.7}H_{1.3}La_3Zr_2O_{12}$ y los calculados a partir del grupo espacial $Ia\bar{3}d$ sin Li ni H (izquierda) y tras el ajuste definitivo con *FullProf* incluyendo dichos átomos (derecha).

El primero de los picos distinguidos en los mapas de Fourier se sitúa en una posición característica del sitio $24d$, de coordinación tetraédrica, que equidista de 4 átomos de oxígeno en aproximadamente 1.92 \AA , por lo que se trata de átomos de Li situados en cavidades tetraédricas. La posición de los otros dos picos es propia de cavidades octaédricas. Uno de ellos se sitúa rodeado de 6 átomos de O, a distancias entre 2 y 2.4 \AA , lo que nos sugiere vincularlo con átomos de Li. Por el contrario, el tercer pico en cuestión se encuentra a una distancia ligeramente superior a 1 \AA de uno de los átomos de oxígeno, por lo que al tratarse de una distancia característica de los enlaces H-O creemos que denota la presencia de protones. En consecuencia se han añadido al modelo estructural del refinamiento átomos de Li situados en cavidades tetraédricas y octaédricas, así como H^+ en estas últimas. Con las sucesivas iteraciones el ajuste fue mejorando paulatinamente, hasta alcanzar un factor χ^2 de 1.86. El resultado final del ajuste se muestra en la Figura 4.38, mientras que en la Figura 4.37 (derecha) se puede comprobar que al situar los átomos de Li y los H^+ en las cavidades mencionadas las diferencias ($F_{obs}-F_{cal}$) son mínimas.

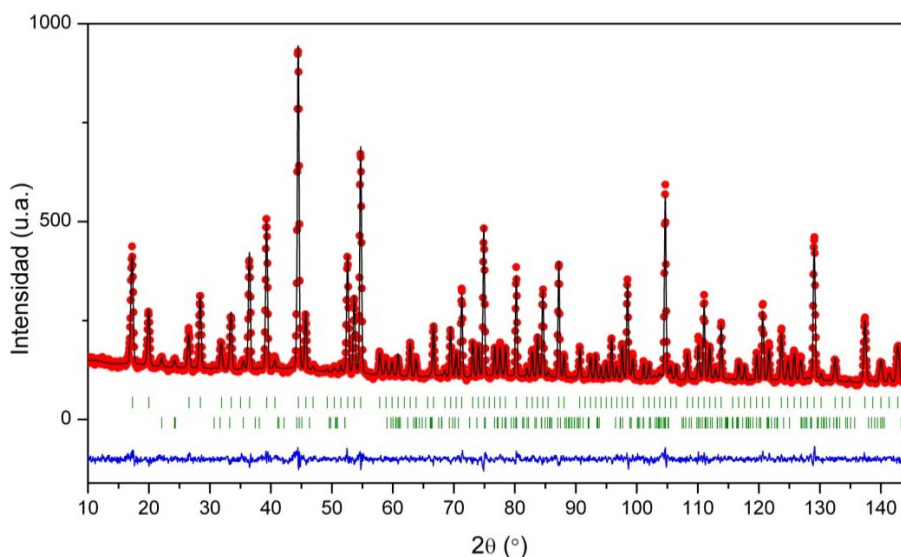


Figura 4.38 Ajuste mediante Rietveld del difractograma de neutrones medido a 77 K de la muestra tratada a 300 °C en aire. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea negra es el resultado del ajuste, la azul (inferior) es la diferencia entre las intensidades experimentales y calculadas. Las líneas verticales superiores indican las posiciones de Bragg permitidas para la fase $Ia\bar{3}d$, y las inferiores las correspondientes a Li_2CO_3 .

En la Tabla 4.9 se indican los parámetros de red obtenidos para la fase cúbica centrosimétrica, así como otros datos cristalográficos del refinamiento mostrado en la Figura 4.38. Las posiciones atómicas obtenidas en el ajuste así como los factores de ocupación porcentual (g) se detallan en la Tabla 4.10.

Tabla 4.9 Resultados del ajuste estructural mostrado en la Figura 4.38.

Sistema Cristalino	Cúbico
Grupo espacial	$Ia\bar{3}d$ (no. 230)
Parámetros de red (Å)	$a=12.9738$ (1)
V (Å³)	2183.75 (1)
D (g·cm⁻³)	5.049
R_{Bragg}	3.86
R_p (%)	14.1
R_{wp} (%)	11.4
R_{exp} (%)	8.41
χ^2	1.86

Tabla 4.10 Posiciones atómicas y factores de ocupación porcentual g del granate intercambiado a temperaturas entre 300 y 350 °C.

$Ia\bar{3}d$ (N° 230)					
Coordenadas					
Átomo	Sitio	x	y	z	g
La	24c	0.125	0	0.25	0.996
Zr	16a	0	0	0	1
Li (1-T)	24d	0.375	0	0.25	0.644
Li (2-O)	96h	0.6877 (8)	0.5750 (8)	0.0991 (7)	0.267
O	96h	-0.03162 (8)	0.0558 (1)	0.1493 (7)	1
H	96h	0.6649 (13)	0.6416 (12)	0.1055 (14)	0.131

En comparación con la muestra de partida (T-LLZO) en la que se tenían 6 Li en cavidades octaédricas y 1 en tetraédricas, al realizar tratamientos de intercambio H^+/Li^+ a 300-350 °C se produce una redistribución de los átomos en la estructura del granate de manera que se reduce la ocupación de LiO_6 y aumenta la de LiO_4 , quedando ambas con ocupación parcial. Este hecho, en el que tanto las cavidades tetraédricas como octaédricas tienen vacantes disponibles, fue propuesto por Bernstein³² como requisito para que la estructura cúbica fuese energéticamente favorable, y así ha sido comúnmente observado por otros autores mediante experimentos de DN en los granates de Zr estabilizados en la fase $Ia\bar{3}d$.^{9,33,34,35,36,37,38} En concreto de los datos de g mostrados en la Tabla 4.10 se deduce un contenido de ~3.20 y 1.93 Li por fórmula de granate en las cavidades octaédricas y tetraédricas respectivamente, lo que está de acuerdo con la tendencia observada en la Figura 4.24 para la distribución de Li en los granates de Zr intercambiados a baja temperatura.

En comparación con el granate cúbico estabilizado en el grupo espacial $Ia\bar{3}d$ mediante sustitución de átomos de litio situados en cavidades tetraédricas por átomos de aluminio, Buschmann *et al.*³³ y Lee *et al.*³⁸ obtuvieron mediante difracción de neutrones una ocupación de litio superior a la de C350-LLZO en las cavidades octaédricas (4.44 y 5.40 Li por fórmula de granate respectivamente) e inferior en las tetraédricas (1.62 y 1.07 Li por fórmula de granate). El menor número de átomos de Li

situados en las cavidades octaédricas de C350-LLZO respecto del granate de Zr dopado con Al coincide con la disminución observada en el espectro Raman de C350-LLZO de la intensidad de la banda centradas en aproximadamente 415, lo que apoyaría la propuesta realizada en el Capítulo 3 en la que atribuíamos dicha señal a la vibración de los átomos de litio situados en entornos octaédricos.

En cuanto a los protones, de los ajustes realizados se deriva un contenido de 1.57 protones por fórmula de granate, algo mayor que el obtenido mediante análisis químico (${}^7Li_{5.7}H_{1.3}La_3Zr_2O_{12}$). La distribución atómica obtenida en dicho ajuste para el granate de Zr intercambiado mediante tratamientos en aire a temperaturas entre 300 y 350 °C se ha representado con el programa VESTA⁽⁶⁾ y se muestra en la Figura 4.39.

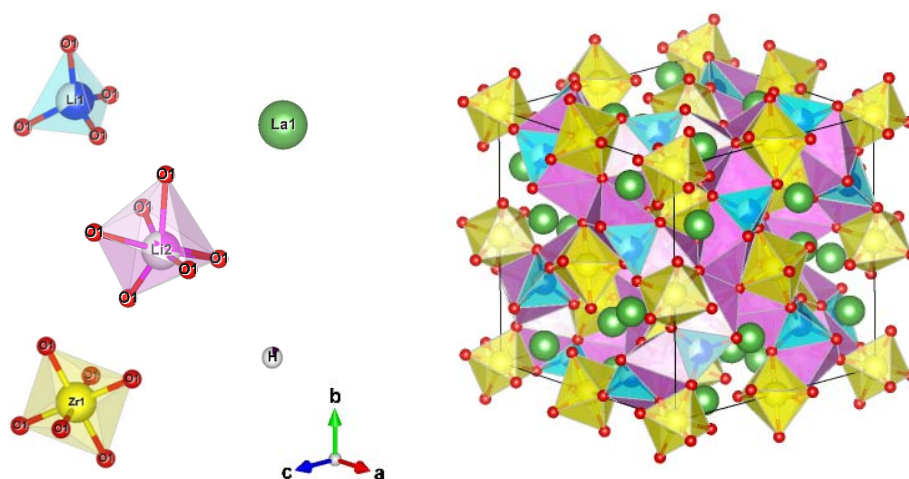


Figura 4.39 Estructura atómica del granate de Zr estabilizado en la fase $Ia\bar{3}d$ mediante tratamientos a 300-350°C. Para tener mayor claridad han sido omitidos los poliedros LaO_8 .

En la Tabla 4.11 se muestran las distancias interatómicas obtenidas tras los refinamientos. A diferencia de lo observado en C150-LLZO, tras realizar los tratamientos a 300-350 °C los átomos de Zr se sitúan centrados en el octaedro ZrO_6 , con una única distancia Zr-O de aproximadamente 2.108 Å. Este hecho explicaría que en el espectro Raman de las muestras estabilizadas en la fase $Ia\bar{3}d$ se observe una única señal correspondiente al *stretching* Zr-O (Figura 4.33). Dicha señal aparece a una frecuencia de $\sim 647\text{ cm}^{-1}$ en C350-LLZO, un valor ligeramente superior al

observado en C-LLZO(Al) ($\sim 641 \text{ cm}^{-1}$). Esta diferencia en la frecuencia de vibración de ambas muestras no se puede explicar por la diferencia entre las distancias Zr-O, ya que las obtenidas mediante DN por Buschmann *et al.* ($\sim 2.101 \text{ \AA}$ a 4 K)³³ y Lee *et al.* ($\sim 2.106 \text{ \AA}$ a 293 K)³⁸ son muy parecidas a la obtenida en este trabajo ($\sim 2.108 \text{ \AA}$ a 77 K). Por tanto la diferencia en la frecuencia de vibración se atribuye a la presencia de protones junto a los átomos de oxígeno en la muestra C350-LLZO, que como se explicó para las muestras intercambiadas a baja temperatura podría endurecer la constante de fuerza para la vibración del oxígeno y dar lugar a un aumento de la frecuencia Raman. En consecuencia, el mayor contenido de protones insertados en C150-LLZO respecto a C350-LLZO nos explicaría la diferencia existente entre las frecuencias del *stretching* Zr-O de ambas muestras: ~ 668 y 689 cm^{-1} para la intercambiada a baja temperatura y $\sim 647 \text{ cm}^{-1}$ en la envejecida a 300-350°C.

Tabla 4.11 Distancias interatómicas (\AA) calculadas a partir de los ajustes de DN.

$Ia\bar{3}d$ (Nº 230)							
LaO₈	La(1)-O	x4	2.5222	H-O	H-O	x1	1.0679
		x4	2.5719			Li(1)O₄	Li(1)-O
ZrO₆	Zr-O	x6	2.1077			x1	1.8622
						x1	2.1415
H-Li	H-Li(1)	x1	1.7696	Li(2)O₆	Li(2)-O	x1	2.1458
		x1	2.6537			x1	2.2597
		x1	2.2327			x1	2.7317
	H-Li(2)	x1	2.4709			x1	2.7317

Por otra parte, los protones se sitúan en las cavidades octaédricas junto a los átomos de oxígeno. Hay que tener en cuenta que dichas cavidades no pueden estar ocupadas simultáneamente por un átomo de Li y un protón. Los granates C350-LLZO tienen un bajo contenido de protones por fórmula (0.6-1.3), por lo que podemos suponer que se distribuyen aleatoriamente sin agruparse en entidades O_4H_4 alrededor de las vacantes de litio tetraédricas como en el caso de las muestras intercambiadas a baja temperatura. Los experimentos de ^6Li - ^1H -CP-MAS RMN pueden aportar información útil sobre la situación relativa del protón respecto de los litios más cercanos, más allá de los datos promedio obtenidos por DN. En el caso de que los H^+

se situasen junto a los oxígenos de sitios tetraédricos ocupados por Li, su primer vecino sería el Li de dicho tetraedro, lo que implicaría un crecimiento de la señal de Li tetraédrico en el espectro de ${}^6Li\text{-}{}^1H\text{-CP-MAS}$ RMN. Por el contrario, si el protón se coloca junto a sitios tetraédricos vacíos los primeros iones de Litio vecinos al protón serían los litios de los octaedros que comparten cara con dicho tetraedro (Figura 4.40). Si, más aún, los protones se agrupasen formando O_4H_4 en torno a vacantes tetraédricas, como en las muestras hidratadas a baja temperatura, los primeros litios vecinos serían nuevamente de tipo tetraédrico, pero situados a mayor distancia. Como vemos en la Figura 4.41, en el espectro ${}^6Li\text{-}{}^1H\text{-CP-MAS}$ RMN de C350-LLZO, predomina la señal correspondiente a los Li octaédricos (~ 1.2 ppm), lo que indica que los H^+ se sitúan preferentemente junto a las cavidades tetraédricas vacías pero sin agruparse en forma de O_4H_4 .

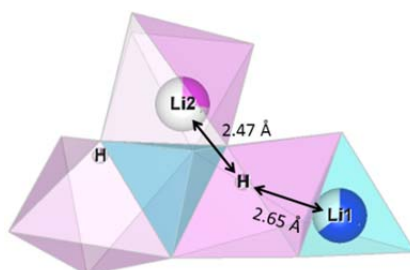


Figura 4.40 Distribución de Li y H^+ en las cavidades tetraédricas y octaédricas de C350-LLZO.

Por último cabe destacar que igual que observamos para C150-LLZO, los protones insertados en la estructura del granate mediante intercambios H^+/Li^+ a $350\text{ }^\circ\text{C}$ también forman enlaces débiles de puentes de hidrógeno con los átomos de oxígeno de la cavidad octaédrica en la que se encuentran. Por este motivo la frecuencia Raman observada en la región de los OH ($\sim 3494\text{ cm}^{-1}$) también es inferior a la que cabría esperar para los enlaces covalentes de los aniones hidroxilo ($>3600\text{ cm}^{-1}$).¹². No obstante, la distancia obtenida para los enlaces H-O mediante los ajustes de DN en C350-LLZO es de $\sim 1.07\text{ \AA}$, que es un valor apreciablemente superior al observado para C150-LLZO ($\sim 0.98\text{ \AA}$). Al aumentar la distancia de enlace disminuye la constante de fuerza y en consecuencia también disminuye la frecuencia Raman asociada a dicha vibración. Este hecho es el motivo por el cual las bandas Raman

correspondientes a la vibración de los enlaces H-O aparecen a frecuencias inferiores en el espectro de la muestra C350-LLZO ($\sim 3494\text{ cm}^{-1}$) que en el de C150-LLZO (3544 cm^{-1}), como observamos en la Figura 4.34.

Por tanto, pese a que la fase termodinámicamente estable en los granates de composición $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ es la tetragonal ($I4_1/acd$), obtenemos una fase cúbica centrosimétrica ($Ia\bar{3}d$) al variar su estequiometría. En concreto, en vez de dopando con cationes de Al,^{33,37,38} Ga,³⁶ Ta,⁹ etc. como han hecho otros autores, nosotros introducimos protones en la estructura mediante intercambios H^+/Li^+ . El efecto viene a ser el mismo en todos los casos: la disminución en el contenido de litio del granate crea vacantes que dan lugar a un desorden y en consecuencia a una fase cúbica.

4.2.3 Estudio de la señal ${}^6\text{Li}$ -MAS-RMN del granate obtenido por intercambio H^+/Li^+ a 300-350 °C

En la Figura 4.41 se comparan los espectros ${}^6\text{Li}$ -MAS-RMN correspondientes a C350-LLZO y a $T\text{-}{}^6\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, y el ${}^6\text{Li}$ - ${}^1\text{H}$ -CP-MAS RMN de C350-LLZO. A diferencia de los granates de Zr envejecidos a baja temperatura, en los que se podían distinguir con facilidad varias señales en el espectro de ${}^6\text{Li}$ -MAS-RMN (Figura 4.20), la pequeña cantidad de litio intercambiado en las muestras envejecidas a 300-350 °C (entre 0.6 y 1.3 Li por fórmula de granate) hace que las señales correspondientes a los diferentes entornos aparezcan solapadas. De esta manera, y a pesar de que con los experimentos de DN se ha determinado una ocupación de las cavidades tetraédricas para C350-LZO (~ 1.93 Li por fórmula de granate) superior a la reportada para la fase tetragonal (1 Li),¹⁶ en la Figura 4.41 se observa que los espectros ${}^6\text{Li}$ -MAS-RMN de ambas muestras son muy similares, con una banda principal que presenta una leve asimetría. No obstante hay que mencionar que la muestra C350-LLZO no estaba enriquecida en el isótopo ${}^6\text{Li}$, por lo que como se puede apreciar en la Figura 4.41 tiene una mala relación señal ruido. Este hecho hace que no podamos discernir con certeza si la asimetría es propia de la muestra o es ruido, y en consecuencia la interpretación de los ajustes pierde credibilidad. Ante esta situación, y dado que mediante DN se obtuvo información sobre la distribución y ocupación de los átomos

de Li en los granates de Zr intercambiados a temperaturas entre 300 y 350 °C, se decidió no emplear RMN para el estudio de estas muestras concretas.

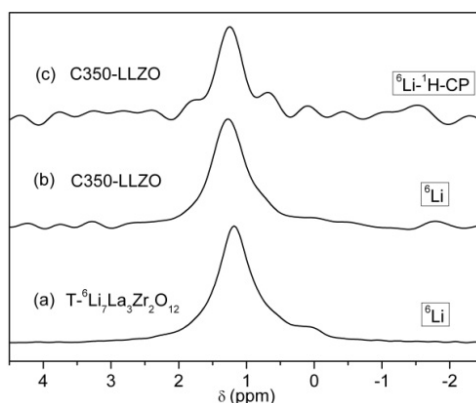


Figura 4.41 Espectros ${}^6\text{Li}$ -MAS-RMN de $T\text{-}{}^6\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (a) y C350-LLZO (b), y ${}^6\text{Li}$ - ${}^1\text{H}$ -CP-MAS RMN de C350-LLZO (c).

4.2.4 Evolución térmica de las muestras tratadas a 300-350 °C en aire

Con el objetivo de estudiar la estabilidad térmica de la fase $Ia\bar{3}d$ obtenida por intercambio H^+/Li^+ a temperaturas entre 300 y 350 °C en los granates de Zr, se han realizado tanto experimentos de termogravimetría como de espectroscopia Raman y de difracción de rayos X a diferentes temperaturas.

En primer lugar se muestra en la Figura 4.42 la curva TGA y los resultados del espectrómetro de masas de los gases emitidos durante el calentamiento de un granate envejecido a 350 °C (C350-LLZO) en presencia de los subproductos de dicho tratamiento. La pérdida total de masa es de un 7.7 %, repartido aproximadamente en un 3.8% en la primera caída, que se produce entre 350 y 500 °C, y un 3.9 % para temperaturas superiores. En la primera caída se elimina tanto H_2O como CO_2 , y la pérdida de peso de mayor temperatura es debida fundamentalmente a la eliminación de CO_2 . Sin embargo las proporciones observadas entre las cantidades de H_2O y CO_2 emitidos (superior la de este último) no se pueden explicar únicamente con el mecanismo de intercambio H^+/Li^+ , ya que para ello deberían emitirse el mismo número de moléculas de H_2O y CO_2 . Ya hemos mencionado anteriormente que puede

haber otros procesos para extraer litio del granate, como el de carbonatación directa, el cual no implicaría la presencia de protones en la estructura del granate. Sin embargo este mecanismo es poco probable porque al cabo de muchas horas apenas se forma fase cúbica y además parece difícil que el granate de Zr permanezca estable con la cantidad de vacantes de oxígeno (0.8 por fórmula de granate) propuesta por Wang *et al.*²

Como veremos en la Figura 4.43, se ha detectado $II-La_2O_2CO_3$ en los espectros Raman a temperaturas próximas a 450 °C, que de la misma manera que se explicó en el Capítulo 3 podría proceder de la eliminación de CO_2 y H_2O en oxicarbonatos de La que tuviésemos de partida [3.26]. Por tanto, teniendo en cuenta los mecanismos de descarbonatación y deshidratación, ecuaciones [3.26]-[3.27], se obtiene una estequiometría de aproximadamente $Li_{6.2}H_{0.8}La_3Zr_2O_{12}$.

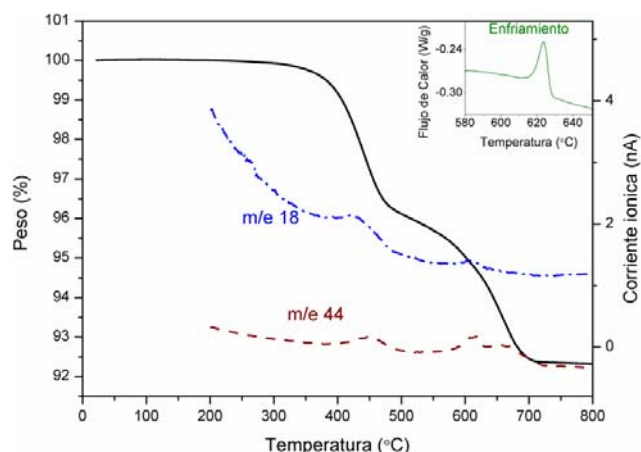


Figura 4.42 Curva TGA de la muestra envejecida a 350 °C en aire (continua). La curva de puntos y trazos corresponde a una relación masa/carga de 18 (H_2O), y la de trazos de 44 (CO_2). En el recuadro se muestra un zoom de la curva DSC durante el enfriamiento de la muestra.

Como ya se ha indicado previamente, el incremento de la anchura de las señales Raman con la temperatura solapa las bandas y dificulta su distinción, por lo que en la Figura 4.43 se representan los espectros Raman realizados a RT tras enfriar la muestra desde diferentes temperaturas.

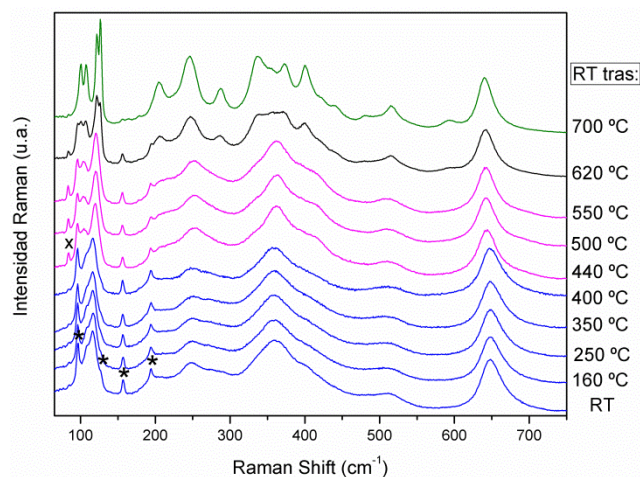


Figura 4.43 Espectros Raman a RT tras enfriar la muestra C350-LLZO en vacío desde diferentes temperaturas. Los símbolos * y x denotan Li_2CO_3 y $La_2O_2CO_3$ respectivamente.

Por su parte, con el objetivo de verificar la fase presente durante el calentamiento de C350-LLZO se han realizado medidas de DRX a diferentes temperaturas, las cuales se muestran en la Figura 4.44.

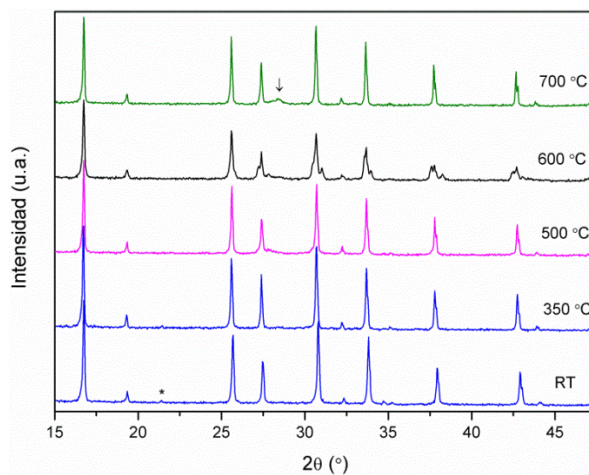


Figura 4.44 Difractogramas de rayos X en vacío a diferentes temperaturas de C350-LLZO. Los símbolos * y ↓ denotan Li_2CO_3 y $La_2Zr_2O_7$ respectivamente.

Al observar los resultados de los experimentos realizados se pueden distinguir tres rangos de temperaturas aproximados en los que se han observado diferencias en el granate de Zr intercambiado a 300-350 °C. No obstante es conveniente aclarar que la cinética de los experimentos no es la misma en las diferentes técnicas experimentales,

ni tampoco se ha utilizado la misma muestra (la estequiometría no es exactamente igual), por lo que estas variaciones pueden dar lugar a pequeños cambios en las fases observadas a determinadas temperaturas.

- **RT < T < 400 °C:** Las muestras que han sido calentadas en vacío durante tiempos breves a temperaturas inferiores a 400 °C mantienen el espectro Raman inicial de C350-LLZO, que ha sido identificado previamente con el grupo espacial $Ia\bar{3}d$. Además todos los picos del difractograma realizado a 350 °C (Figura 4.44) se indexan con dicha fase cúbica. La estabilidad de la muestra en este rango de temperaturas se ve todavía más reforzada por el hecho de que en la curva TGA mostrada en la Figura 4.42 no se observe ningún cambio de peso hasta al menos 350 °C, por lo que consideramos que se mantiene la estequiometría inicial.
- **400 °C < T < 600 °C:** A temperaturas próximas a 400 °C hemos observado en los análisis termogravimétricos (Figura 4.42) que se produce la primera pérdida de peso, tanto por la eliminación de H_2O como de CO_2 . Simultáneamente en el espectro Raman de la Figura 4.43 aparecen tras el calentamiento a 440 °C bandas correspondientes a $La_2O_2CO_3$. Con el objetivo de relacionar las pérdidas de peso observadas en TGA con los procesos de formación de oxicarbonato de La y su posterior descarbonatación, se ha integrado el área correspondiente a dichas bandas de los espectros Raman de la Figura 4.43, el cual se ha representado en la Figura 4.45. En ella se observa que la formación de $La_2O_2CO_3$ se produce entre 400 y 500 °C, creemos que a partir de hidroxicarbonatos de lantano presentes en la muestra, lo que implica la eliminación de H_2O y CO_2 en esta etapa (ecuación [3.26]). Vemos también que el CO_2 del $La_2O_2CO_3$ se pierde aproximadamente entre 550 y 700°C, para dar lugar a La_2O_3 .

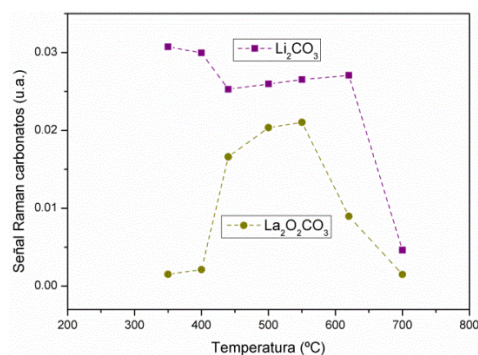


Figura 4.45 Área integrada de la señal Raman a RT correspondiente a Li_2CO_3 (cuadrados) y $La_2O_2CO_3$ (círculos) tras calentamientos breves a diferentes temperaturas. Notar que los valores del eje de ordenadas no se pueden comparar de un compuesto a otro ya que la actividad Raman de ambos es diferente.

En lo que respecta al granate, mediante el programa *FullProf* se han ajustado los difractogramas de la Figura 4.44, observándose que hasta 500 °C el granate permanece en la fase cúbica $Ia\bar{3}d$. En la Figura 4.46 se ha representado la evolución con la temperatura del volumen de celda obtenido mediante los refinamientos de los difractogramas de la Figura 4.44. Como se puede observar, la evolución del volumen no sigue un incremento lineal con la temperatura, sino que por encima de 350 °C aumenta de forma más suave que en el rango RT-350 °C. Estos cambios observados en la evolución térmica del volumen de celda están asociados con la eliminación de los protones de la estructura del granate, como ya se ha observado para estas temperaturas en la desprotonación de otros granates de Sn y Nb,^{1,39,40,41} lo que implica variaciones en la estequiometría.

En este punto es conveniente separar la evolución de C350-LLZO en función de si están presentes los subproductos del intercambio H^+/Li^+ o no. Caso de que la muestra haya sido lavada y no presente fases secundarias de Li, al calentar por encima de 400 °C el granate comienza a perder los protones de su estructura, y al igual que sucedía en las muestras intercambiadas a baja temperatura (Figura 4.18), la fase cúbica de grupo espacial $Ia\bar{3}d$ no es estable y el granate termina descomponiéndose formando pirocloro.

Por el contrario, si los productos del intercambio H^+/Li^+ permanecen junto al granate, este puede reinsertar en este punto una parte del litio extraído y permanecer en la fase cúbica $Ia\bar{3}d$ sin que aparezcan impurezas, siempre y cuando la cantidad de vacantes de oxígeno correspondientes a la parte de litio no reinsertado no sea muy grande (<0.3 por fórmula de granate aproximadamente) y permita la estabilidad de la fase.

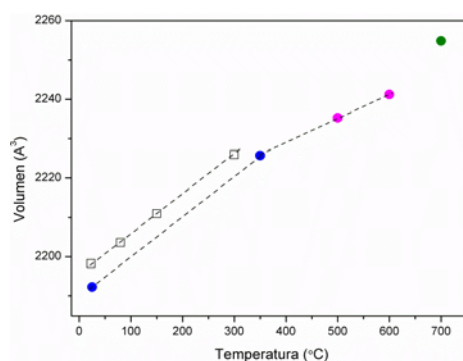


Figura 4.46 Evolución con la temperatura a vacío del volumen de celda obtenido de los difractogramas de rayos X de la Figura 4.44 (círculos), y de neutrones (cuadrados) de dos muestras con diferente estequiometría tras envejecimientos a 350 °C en aire. Las líneas de puntos son guías de ojos.

En la Figura 4.45 se observa que la cantidad de Li_2CO_3 detectada en los espectros Raman disminuye entre 350 y 440 °C, lo que demuestra que se está reinsertando parte del litio previamente extraído, y que por tanto no toda la curva correspondiente a las emisiones de CO_2 observada en los experimentos de TGA-MS entre 400 y 500°C procede de compuestos de lantano. Por su parte en la Figura 4.44 se observa que la muestra C350-LLZO permanece en la fase cúbica $Ia\bar{3}d$ a 500 °C sin que aparentemente aparezcan impurezas. La ausencia de pirocloro a esta temperatura es debida probablemente a que durante dicho experimento se ha reinsertado más litio en la estructura del granate que la que se podría pensar de los experimentos de espectroscopia Raman y TGA-MS, los cuales tienen cinéticas diferentes como ya se ha indicado anteriormente. No obstante es probable que se haya producido una descomposición local en algunas zonas de la muestra indetectable por DRX.

Es importante destacar una serie de modificaciones que se observan en los espectros Raman al calentar la muestra C350-LLZO en este rango de temperaturas (Figura 4.45):

- Desplazamiento a menor frecuencia de la señal que asociábamos al *stretching* Zr-O y que inicialmente se situaba en $\sim 647 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.47). Esto podría ser una consecuencia de la eliminación de protones de la estructura del granate, ya que vimos que la mayor frecuencia Raman estaba directamente relacionada con el contenido protónico. De hecho tras calentar la muestra a temperaturas de entre 440 y 550 °C la frecuencia a la que se sitúa esta banda ($\sim 641 \text{ cm}^{-1}$) es la misma que observábamos en el espectro Raman de C-LLZO(AI) (Figura 4.33).

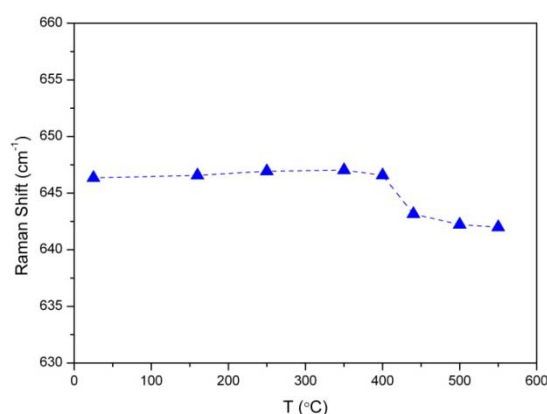


Figura 4.47 Evolución térmica de la frecuencia del *stretching* Zr-O del espectro Raman correspondiente a la muestra envejecida a 350 °C en aire.

- Respecto a la zona central del espectro lo más llamativo es el aumento de intensidad de la banda situada en $\sim 415 \text{ cm}^{-1}$, la cual hemos atribuido previamente a la vibración de los átomos de litio situados en las cavidades octaédricas. Este hecho, unido a la observación en los experimentos de Raman de la disminución de la cantidad de Li_2CO_3 entre 350 y 440 °C (Figura 4.45), sugiere que a estas temperaturas se puede estar produciendo una reacción química de descomposición de parte del

Li_2CO_3 intercambiado de manera que se reinserte litio al granate, y que el litio reinsertado vaya a ocupar las cavidades octaédricas. Esta hipótesis se ve apoyada por la similitud del espectro Raman obtenido tras realizar calentamientos breves a la muestra C350-LLZO en dicho rango de temperaturas (Figura 4.43), con el espectro del granate dopado con Al que se mostró en la Figura 4.33, puesto que ya hemos visto que la ocupación de las cavidades octaédricas es superior en los granates dopados con Al que en C350-LLZO.

A raíz de los resultados observados podemos concluir que al calentar la muestra C350-LLZO a temperaturas entre 400 y 600 °C esta se desprotona y se produce una re inserción parcial del Li que había sido previamente intercambiado, de manera que varía su estequiometría inicial, que ahora presenta un pequeño contenido de vacantes de oxígeno (<0.3 por fórmula de granate).

El hecho de mantener la fase cúbica $Ia\bar{3}d$ nos sugiere que en este rango de temperaturas se tiene una ocupación parcial de las cavidades tetraédricas y octaédricas, como propuso Bernstein³² y se comentó en el apartado anterior de difracción de neutrones. Por tanto, la variación en la estequiometría de la muestra podría dar lugar a una redistribución de los átomos en la estructura del granate que fuese parecida a la de C-LLZO(Al), lo que explicaría la similitud observada en ambos espectros Raman.

- **T > 600 °C:** De acuerdo con los resultados de TGA-MS (Figura 4.42), por encima de 600 °C se produce una notable pérdida de peso debida a la eliminación de CO_2 , que coincide con la disminución de la intensidad de las señales de Li_2CO_3 y $La_2O_2CO_3$ en los espectros Raman (Figuras 4.43 y 4.45). La descomposición del oxicarbonato de lantano suponemos que daría lugar a la formación de La_2O_3 (ecuación [3.27]), mientras que la del carbonato de litio implicaría la re inserción de Li en la estructura del granate.

Por otra parte se ha observado tanto por espectroscopia Raman (Figura 4.43) como por DRX (Figura 4.44) que a temperaturas próximas a 600 °C hay una coexistencia de fases de la cúbica ($Ia\bar{3}d$) correspondiente al granate observado entre 400 y 600 °C, y de la tetragonal ($I4_1/acd$) del granate estequiométrico. Esta coexistencia de fases sería debida a la reinsertión de litio en la estructura del granate, ya que se tendrían zonas que han recuperado la estequiometría inicial $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (sin haber transitado todavía a la fase cúbica de alta temperatura), mientras que otras seguirían siendo cúbicas defectivas en litio y con vacantes de oxígeno.

A temperaturas próximas a 700 °C se observa una monofase cúbica de grupo espacial $Ia\bar{3}d$, que de acuerdo con lo mostrado en el Capítulo 3 es la fase cúbica estequiométrica ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$) de alta temperatura. No obstante en algunos experimentos como el mostrado en la Figura 4.44 se han detectado pequeñas cantidades de pirocloro ($La_2Zr_2O_7$), que proceden del desajuste entre la temperatura de desprotonación y de reinsertión del litio en la estructura del granate. Hemos observado que la formación de pirocloro se facilita en muestras en las que el intercambio H^+/Li^+ ha sido mayor, lo que atribuimos a que cualquier desajuste entre los procesos mencionados da lugar a la formación de vacantes de oxígeno, pero el granate sólo tolera un cierto número de ellas.

Al enfriar la muestra desde temperaturas próximas a 700 °C se observa en la curva DSC (recuadro Figura 4.42) un pico exotérmico a ~623 °C que asociamos con la transición de la fase cúbica ($Ia\bar{3}d$) a la fase tetragonal ($I4_1/acd$), de manera que al enfriar a RT se vuelve a recuperar la fase original del granate que se tenía previa a los tratamientos de envejecimiento realizados entre 300 y 350 °C, como se aprecia en la Figura 4.43.

Para concluir el capítulo cabe destacar que la sensibilidad que presentan los granates de Zr a la humedad nos ha permitido variar su estequiometría mediante intercambios H^+/Li^+ . La temperatura a la que se producen estos juega un papel

fundamental en la distribución de los átomos de Li en la estructura, y en consecuencia en la estabilización de una fase u otra. En el siguiente capítulo se mostrará una visión general de los diferentes granates de Zr que se han estudiado en esta tesis.

4.3 Referencias

1. Galven, C.; Fourquet, J. L.; Crosnier-Lopez, M. P.; Le Berre, F., Instability of the Lithium Garnet $Li_7La_3Sn_2O_{12}$: Li^+/H^+ Exchange and Structural Study. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (7), 1892-1900.
2. Wang, Y. X.; Lai, W., Phase transition in lithium garnet oxide ionic conductors $Li_7La_3Zr_2O_{12}$: The role of Ta substitution and H_2O/CO_2 exposure. *Journal of Power Sources* **2015**, *275*, 612-620.
3. Database of Ionic Radii. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.
4. Galven, C.; Suard, E.; Mounier, D.; Crosnier-Lopez, M.-P.; Le Berre, F., Structural characterization of a new acentric protonated garnet: $Li_{6-x}H_xCaLa_2Nb_2O_{12}$. *Journal of Materials Research* **2013**, *28* (16), 2147-2153.
5. Howard, M. A.; Clemens, O.; Knight, K. S.; Anderson, P. A.; Hafiz, S.; Panchmatia, P. M.; Slater, P. R., Synthesis, conductivity and structural aspects of $Nd_3Zr_2Li_{7-3x}Al_xO_{12}$. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (44), 14013-14022.
6. Momma, K.; Izumi, F., VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44* (6), 1272-1276.
7. Xu, M.; Park, M. S.; Lee, J. M.; Kim, T. Y.; Park, Y. S.; Ma, E., Mechanisms of Li^+ transport in garnet-type cubic $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$ ($M = Te, Nb, Zr$). *Physical Review B* **2012**, *85* (5), 5.
8. Kolesov, B. A.; Geiger, C. A., The vibrational spectrum of synthetic hydrogrossular (katoite) $Ca_3Al_2(O_4H_4)(3)$: A low-temperature IR and Raman spectroscopic study. *American Mineralogist* **2005**, *90* (8-9), 1335-1341.
9. Logeat, A.; Koehler, T.; Eisele, U.; Stiaszny, B.; Harzer, A.; Tovar, M.; Senyshyn, A.; Ehrenberg, H.; Kozinsky, B., From order to disorder: The structure of lithium-conducting garnets $Li_{7-x}La_3TaxZr_{2-x}O_{12}$ ($x=0-2$). *Solid State Ionics* **2012**, *206*, 33-38.
10. Ma, C.; Rangasamy, E.; Liang, C.; Sakamoto, J.; More, K. L.; Chi, M., Excellent Stability of a Lithium-Ion-Conducting Solid Electrolyte upon Reversible Li^+/H^+ Exchange in Aqueous Solutions. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (1), 129-133.
11. Truong, L.; Howard, M.; Clemens, O.; Knight, K. S.; Slater, P. R.; Thangadurai, V., Facile proton conduction in H^+/Li^+ ion-exchanged garnet-type fast Li -ion conducting $Li_5La_3Nb_2O_{12}$. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (43), 13469-13475.
12. Beckenkamp, K.; Lutz, H. D., LATTICE VIBRATION-SPECTRA. 72. OH STRETCHING FREQUENCIES OF SOLID HYDROXIDES - CORRELATION WITH STRUCTURAL AND BONDING DATA. *Journal of Molecular Structure* **1992**, *270*, 393-405.
13. Libowitzky, E., Correlation of O-H stretching frequencies and O-H center dot center dot O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatshefte Fur Chemie* **1999**, *130* (8), 1047-1059.
14. Steiner, T., The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2002**, *41* (1), 49-76.
15. Lutz, H. D., Structure and strength of hydrogen bonds in inorganic solids. *Journal of Molecular Structure* **2003**, *646* (1-3), 227-236.

16. Awaka, J.; Kijima, N.; Hayakawa, H.; Akimoto, J., Synthesis and structure analysis of tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ with the garnet-related type structure. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (8), 2046-2052.
17. Cussen, E. J., Structure and ionic conductivity in lithium garnets. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (25), 5167-5173.
18. Xu, M.; Park, M. S.; Lee, J. M.; Kim, T. Y.; Park, Y. S.; Ma, E., Mechanisms of Li^+ transport in garnet-type cubic $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$ ($M = Te, Nb, Zr$). *Physical Review B* **2012**, *85* (5).
19. Awaka, J.; Kijima, N.; Hayakawa, H.; Akimoto, J., Synthesis and structure analysis of tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ with the garnet-related type structure. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (8).
20. Wang, D. W.; Zhong, G. M.; Dolotko, O.; Li, Y. X.; McDonald, M. J.; Mi, J. X.; Fu, R. Q.; Yang, Y., The synergistic effects of Al and Te on the structure and Li^+ -mobility of garnet-type solid electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (47), 20271-20279.
21. Xu, Z.; Stebbins, J. F., Li -6 NUCLEAR-MAGNETIC-RESONANCE CHEMICAL-SHIFTS, COORDINATION-NUMBER AND RELAXATION IN CRYSTALLINE AND GLASSY SILICATES. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1995**, *5* (1), 103-112.
22. Alam, T. M.; Conzone, S.; Brow, R. K.; Boyle, T. J., Li -6, Li -7 nuclear magnetic resonance investigation of lithium coordination in binary phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, *258* (1-3), 140-154.
23. Koller, H.; Engelhardt, G.; Kentgens, A. P. M.; Sauer, J., NA-23 NMR-SPECTROSCOPY OF SOLIDS - INTERPRETATION OF QUADRUPOLE INTERACTION PARAMETERS AND CHEMICAL-SHIFTS. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (6), 1544-1551.
24. Brese, N. E.; Okeeffe, M.; Rauch, P.; Disalvo, F. J., STRUCTURE OF Ta_3Ni_5 AT 16-K BY TIME-OF-FLIGHT NEUTRON-DIFFRACTION. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1991**, *47*, 2291-2294.
25. Brown, I. D.; Shannon, R. D., EMPIRICAL BOND-STRENGTH BOND-LENGTH CURVES FOR OXIDES. *Acta Crystallographica Section A* **1973**, *A 29* (MAY1), 266-282.
26. Brown, I. D.; Altermatt, D., BOND-VALENCE PARAMETERS OBTAINED FROM A SYSTEMATIC ANALYSIS OF THE INORGANIC CRYSTAL-STRUCTURE DATABASE. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1985**, *41* (AUG), 244-247.
27. Bain, A. D., Chemical exchange in NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2003**, *43* (3-4), 63-103.
28. Waugh, J. S.; Fedin, E. I., DETERMINATION OF HINDERED-ROTATION BARRIERS IN SOLIDS. *Soviet Physics-Solid State* **1963**, *4* (8), 1633-1636.
29. Thangadurai, V.; Narayanan, S.; Pinzaru, D., Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (13), 4714-4727.
30. O'Callaghan, M. P.; Lynham, D. R.; Cussen, E. J.; Chen, G. Z., Structure and ionic-transport properties of lithium-containing garnets $Li_3Ln_3Te_2O_{12}$ ($Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Lu$). *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (19), 4681-4689.
31. Cheng, L.; Wu, C. H.; Jarry, A.; Chen, W.; Ye, Y. F.; Zhu, J. F.; Kostecki, R.; Persson, K.; Guo, J. H.; Salmeron, M.; Chen, G. Y.; Doeff, M., Interrelationships among Grain Size, Surface Composition, Air Stability, and Interfacial Resistance of Al-Substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolytes. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (32), 17649-17655.
32. Bernstein, N.; Johannes, M. D.; Khang, H., Origin of the Structural Phase Transition in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *Physical Review Letters* **2012**, *109* (20).

33. Buschmann, H.; Doelle, J.; Berendts, S.; Kuhn, A.; Bottke, P.; Wilkening, M.; Heitjans, P.; Senyshyn, A.; Ehrenberg, H.; Lotnyk, A.; Duppel, V.; Kienle, L.; Janek, J., Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor "Li₇La₃Zr₂O₁₂" (vol 13, pg 19378, 2011). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (48).
34. Awaka, J.; Takashima, A.; Kataoka, K.; Kijima, N.; Idemoto, Y.; Akimoto, J., Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Chemistry Letters* **2011**, *40* (1).
35. Xie, H.; Alonso, J. A.; Li, Y.; Fernandez-Diaz, M. T.; Goodenough, J. B., Lithium Distribution in Aluminum-Free Cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (16).
36. Howard, M. A.; Clemens, O.; Kendrick, E.; Knight, K. S.; Apperley, D. C.; Anderson, P. A.; Slater, P. R., Effect of Ga incorporation on the structure and Li ion conductivity of La₃Zr₂Li₇O₁₂. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (39).
37. Li, Y.; Han, J.-T.; Wang, C.-A.; Vogel, S. C.; Xie, H.; Xu, M.; Goodenough, J. B., Ionic distribution and conductivity in lithium garnet Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Journal of Power Sources* **2012**, *209*.
38. Lee, J.-M.; Kim, T.; Baek, S.-W.; Aihara, Y.; Park, Y.; Kim, Y.-I.; Doo, S.-G., High lithium ion conductivity of Li₇La₃Zr₂O₁₂ synthesized by solid state reaction. *Solid State Ionics* **2014**, *258* (0), 13-17.
39. Galven, C.; Dittmer, J.; Suard, E.; Le Berre, F.; Crosnier-Lopez, M.-P., Instability of Lithium Garnets against Moisture. Structural Characterization and Dynamics of Li_{7-x}H_xLa₃Sn₂O₁₂ and Li_{5-x}H_xLa₃Nb₂O₁₂. *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (17), 3335-3345.
40. Truong, L.; Thangadurai, V., Soft-Chemistry of Garnet-Type Li_{5+x}Ba_xLa_{3-x}Nb₂O₁₂ (x=0, 0.5, 1): Reversible H⁺ <-> Li⁺ Ion-Exchange Reaction and Their X-ray, Li-7 MAS NMR, IR, and AC Impedance Spectroscopy Characterization. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (17), 3970-3977.
41. Truong, L.; Thangadurai, V., First Total H⁺/Li⁺ Ion Exchange in Garnet-Type Li₅La₃Nb₂O₁₂ Using Organic Acids and Studies on the Effect of Li Stuffing. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51* (3), 1222-1224.

Capítulo 5

Discusión general sobre los granates de Zr

A continuación se discuten los resultados experimentales mostrados en los Capítulos 3 y 4, en los que se ha realizado una caracterización estructural, espectroscópica, térmica y eléctrica del granate de Zr en fase tetragonal ($I4_1/acd$), y se han estudiado las fases cúbicas que es posible obtener a partir de T-LLZO gracias a la flexibilidad que presenta la estructura de los granates para realizar diferentes sustituciones catiónicas. La discusión en relación con los granates no solo se realiza desde el punto de vista académico sino también de cara a la aplicabilidad de los mismos.

En primer lugar, la experimentación realizada mediante DRX y espectroscopia Raman en los granates de Zr ha permitido verificar que la fase estable de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ a temperatura ambiente es la tetragonal ($I4_1/acd$), de manera que no es posible obtener la fase cúbica habitual de los granates clásicos ($Ia\bar{3}d$) mediante síntesis por reacción de estado sólido sin dopar el compuesto estequiométrico.

Ante la imposibilidad de detectar la posición de los átomos de litio mediante difracción de rayos X en polvo, se ha empleado la espectroscopia Raman para profundizar en el estudio estructural de los granates de Zr. La identificación del espectro Raman de las diversas fases derivadas de LLZO ha sido de gran utilidad en el desarrollo de esta tesis doctoral. El espectro de la fase tetragonal ha sido continuamente empleado como referencia y nos ha permitido, entre otras cosas, detectar cambios estructurales en los granates de Zr y proponer una explicación de su origen.

En este trabajo, para obtener un granate cúbico con el grupo espacial $Ia\bar{3}d$ se ha dopado el granate de Zr con cationes de Al (0.25 por fórmula de granate), que como hemos visto por RMN se sitúan en los sitios $24d$ en coordinación tetraédrica. La inserción de Al lleva asociada una disminución del contenido de Li para mantener la neutralidad de carga ($\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$). De acuerdo con los resultados de difracción de neutrones realizados por otros autores,^{1,2,3} la variación de la estequiometría da lugar a la formación de vacantes de litio y a cambios en la distribución de estos cationes, de manera que los átomos de Li pasan de estar ordenados ocupando totalmente los sitios $8a$, $16f$ y $32g$, a ocupar parcialmente todas las cavidades tetraédricas y octaédricas, lo que provoca el cambio de la fase tetragonal a la cúbica. No obstante, pese a la inserción de Al se mantiene intacta la red de poliedros de LaO_8 y ZrO_6 característica de la estructura del granate.

Por otra parte cabe destacar que la ocupación parcial de las cavidades tetraédricas y octaédricas observada en los granates de Zr de grupo espacial $Ia\bar{3}d$ es clave para permitir el movimiento de los iones Li entre ellas, y en consecuencia presentar unos valores de conductividad iónica muy superiores (~ 2 órdenes de magnitud) a los de la fase tetragonal, donde la ocupación total de los sitios limita el salto entre ellos.^{1,4}

La alta densidad relativa obtenida en las muestras de T-LLZO procesadas por LFZ, superior al 98%, así como su microestructura de granos alargados observada por SEM, estimularon el estudio de su conductividad iónica. La peculiar morfología que presentan los granos nos ha permitido medir la conductividad en la dirección de crecimiento de los mismos y minimizar así la contribución resistiva de las fronteras de grano. Sin embargo, en las muestras procesadas se ha observado la presencia de granos maclados que dan lugar a una contribución resistiva que disminuye los valores de la conductividad iónica del *bulk* hasta $6.35 \cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Además se ha detectado también la formación de una capa superficial en la muestra, debida a la interacción con el aire de la atmósfera, que da lugar a otra contribución resistiva, como observaron de forma similar Shimonishi *et al.*, Jin *et al.* y Cheng *et al.* al exponer a humedad el granate de Zr.^{5,6,7,8}

Respecto a la investigación realizada para mejorar las propiedades conductoras de los granates de Zr, pese a que hay autores que también han estudiado los efectos del método de sinterización empleado,^{9,10} la mayoría de ellos han centrado sus esfuerzos en estudiar las posibles formas de estabilizar la fase cúbica de los granates de Zr ($Ia\bar{3}d$),⁴ mientras que se ha profundizado poco en otros aspectos que también son determinantes de cara a la aplicabilidad de los materiales, como su estabilidad frente a la humedad. Esto probablemente sea debido a la aceptación inicial generalizada de los resultados de Murugan *et al.*, que al descubrir la alta conductividad iónica en $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ afirmaron, entre otras cosas, que dicho granate era químicamente estable en contacto tanto con compuestos de Li como en presencia de humedad, por lo que lo propuso como candidato a ser utilizado como electrolito sólido en dispositivos electroquímicos.¹¹

Sin embargo en esta tesis hemos estudiado en detalle la estabilidad estructural de T-LLZO, y hemos demostrado que la humedad sí que tiene una gran influencia en dicho compuesto. En concreto hemos observado que en presencia de H_2O se produce un intercambio H^+/Li^+ entre los átomos de Li del granate y los protones, incluso a temperatura ambiente, que da lugar a cambios en la distribución atómica del granate y a la formación de fases secundarias de litio. Para realizar esta observación ha sido fundamental la sensibilidad de la espectroscopia Raman, ya que la presencia de fases minoritarias de Li es muy difícil de detectar con otras técnicas como DRX.

La experimentación realizada, variando tanto las condiciones de medida (en vacío o en aire), como el estado de hidratación inicial de la muestra, nos ha permitido demostrar que la fase cúbica observada cuando se calienta a temperaturas próximas a 100 °C un granate de Zr que ha estado o está en presencia de H_2O , no es debida a una transición de fase como había sido propuesto por otros autores,^{12,13} sino al cambio de estequiometría producido por el intercambio H^+/Li^+ , que produce una redistribución de los átomos de Li que da lugar a la formación de una fase cúbica defectiva en litio y protonada.

Por otra parte, mediante medidas de DRX y DSC en ausencia de humedad, se ha detectado la existencia de una transición de la fase tetragonal a la fase cúbica a ~ 645 °C, en la cual se mantiene la estequiometría inicial y cuyo origen se debe al desorden de los átomos de litio. Hemos comprobado también que dicha transición de fase es reversible y presenta una histéresis en la temperatura entre los ciclos de calentamiento y enfriamiento, por lo que concluimos que se trata de una transición de fase de primer orden.

Además se ha observado que el intercambio H^+/Li^+ a RT puede afectar a toda o a una parte de la muestra, de manera que en este último caso hay una coexistencia de fases debido a la presencia de regiones de diferente estequiometría. Las diferentes evoluciones térmicas de T-LLZO obtenidas experimentalmente en función de las condiciones de medida se han esquematizado en la Figura 5.1.

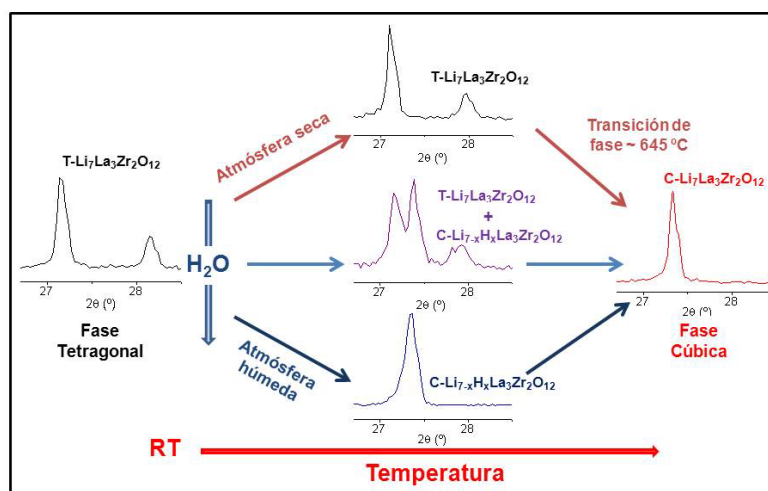


Figura 5.1 Esquema de la evolución térmica de T-LLZO en función de la atmósfera del experimento.

Estos resultados tienen una consecuencia inmediata en la aplicabilidad del granate de Zr, ya que en contacto con H_2O puede producirse un intercambio H^+/Li^+ que hará que disminuya el número de portadores de carga, y además se formarán fases secundarias de Li que darán lugar a una contribución resistiva, por lo que disminuirá la conductividad iónica total.

No obstante cabe destacar que los efectos de la hidratación son mucho más notorios en muestras en polvo, mientras que en la procesada por LFZ, cuya densidad relativa era superior al 98%, hemos observado que el intercambio H^+/Li^+ afecta únicamente a la superficie de la muestra, por lo que la aplicabilidad de estos materiales en atmósferas de trabajo con presencia de protones no se vería apenas perjudicada, siempre y cuando se tenga una densidad lo suficientemente alta.

La sensibilidad de los granates de Zr a la humedad precisaba un estudio estructural completo de las posibles fases protonadas. Para ello en primer lugar realizamos intercambios controlados H^+/Li^+ en muestras en polvo de T-LLZO mediante los cuales logramos homogeneizar a RT dos fases cúbicas protonadas diferentes: una centrosimétrica ($Ia\bar{3}d$) y otra no centrosimétrica ($I\bar{4}3d$). El origen de estas fases es el mismo que el observado al dopar con Al el granate de Zr, pero en este caso utilizando como catión el H^+ . Es decir, el intercambio H^+/Li^+ provoca una disminución del contenido de Li en el granate, y en consecuencia se produce una redistribución de los átomos de Li, tanto tetraédricos como octaédricos, que da lugar a la estabilización de una fase cúbica.

En función de la temperatura de tratamiento y del contenido de protones los átomos de Li se distribuyen de manera diferente y se estabiliza una simetría u otra. En concreto, con tratamientos prolongados de exposición a la humedad a baja temperatura (≤ 150 °C) se obtienen muestras con un alto grado de intercambio (entre 3 y 5 protones por fórmula de granate) que dan lugar a una fase cúbica no centrosimétrica ($I\bar{4}3d$). Mientras que para homogeneizar la fase centrosimétrica ($Ia\bar{3}d$) se realizan envejecimientos en aire entre 300 y 350 °C, con los que se obtiene un contenido limitado de protones ($0.6 \leq H^+ \leq 1.3$) probablemente debido a la ocurrencia simultánea de los procesos de intercambio H^+/Li^+ y reinsertión de litio procedente del Li_2CO_3 a esa temperatura.

La diferencia estructural entre ambas fases cúbicas protonadas es notable: mientras en la $Ia\bar{3}d$ los átomos de Zr se encuentran en el centro de los octaedros ZrO_6 , en la $I\bar{4}3d$ se desplazan a una posición (x,x,x) que da lugar a dos distancias de enlace

Zr-O muy diferentes. Además, el sitio tetraédrico $24d$ de la fase centrosimétrica se divide en dos sitios $12a$ y $12b$ en la fase no centrosimétrica, al igual que les ocurre a los átomos de oxígeno que pasan de situarse en los sitios $96h$ en $Ia\bar{3}d$ a disponerse en dos sitios $48e$ en la fase $I\bar{4}3d$.

Mediante experimentos de difracción de neutrones se ha conseguido dilucidar la distribución de los átomos de Li y de los protones en ambas fases. En la fase cúbica $Ia\bar{3}d$ obtenida por intercambio H^+/Li^+ a 300-350 °C los litios ocupan los mismos sitios que en los granates convencionales con simetría cúbica, es decir, sitios $24d$ tetraédricos y $96h$ octaédricos muy desplazados, mientras que los protones se sitúan en cavidades octaédricas. El número de iones Li en los sitios tetraédricos pasa de 1 por fórmula en la fase tetragonal inicial, a casi 2 en la fase cúbica protonada, mientras que la ocupación por Li de los sitios octaédricos disminuye con el intercambio H^+/Li^+ . Este hecho sigue la tendencia observada en los granates estabilizados en fase cúbica mediante dopado con otros cationes, en los que a medida que disminuye el contenido de Li aumenta la población de las cavidades tetraédricas y disminuye la de las octaédricas.¹⁴

Por otra parte, la gran disminución del contenido de litio, que puede llegar a ser inferior al de los granates convencionales ($Li_3B_3C_2O_{12}$), obtenida mediante los tratamientos a baja temperatura en el granate de Zr nos ha permitido en primer lugar distinguir las diferentes señales del espectro 6Li -MAS-RMN, que en $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ aparecían solapadas. Tras un estudio detallado en muestras de diferente composición obtenidas por intercambio a baja temperatura hemos identificado el entorno de Li al que corresponde cada señal del espectro 6Li -MAS-RMN, lo que nos ha servido para concluir que el intercambio H^+/Li^+ se produce de forma preferente con los átomos de Li situados en cavidades octaédricas. Por tanto a medida que aumenta el intercambio H^+/Li^+ disminuye el contenido de Li en las cavidades octaédricas, de manera que en la muestra de composición $Li_{2,3}H_{4,7}La_3Zr_2O_{12}$ los átomos de Li se sitúan exclusivamente en los sitios tetraédricos. Mediante difracción de neutrones hemos diferenciado 2 sitios tetraédricos en esta fase: $12a$ y $12b$, siendo el segundo de ellos el que presenta una

mayor ocupación. Por su parte los protones se sitúan en las cavidades octaédricas unidos a los oxígenos de los tetraedros menos ocupados (12a), formando entidades O_4H_4 alrededor de estos. Dichas entidades son características de los *hydrogarnets*, $A_3Al_2(O_4H_4)_3$ (A= Ca, Sr), en los que todos los sitios tetraédricos están vacíos.¹⁵ La distribución preferencial de los átomos de Li en los sitios tetraédricos 12b y de los protones alrededor de los sitios 12a es la causa de la pérdida de la centrosimetría en las muestras intercambiadas a baja temperatura.

Uno de los resultados fundamentales del estudio sobre muestras intercambiadas es que una vez alcanzado el máximo de hidratación la composición permanece estable tanto en aire como en medio acuoso.

En la Figura 5.2 se puede ver un esquema de la distribución característica de los átomos de Li que determina cada una de las fases protonadas obtenidas a partir de T-LLZO.

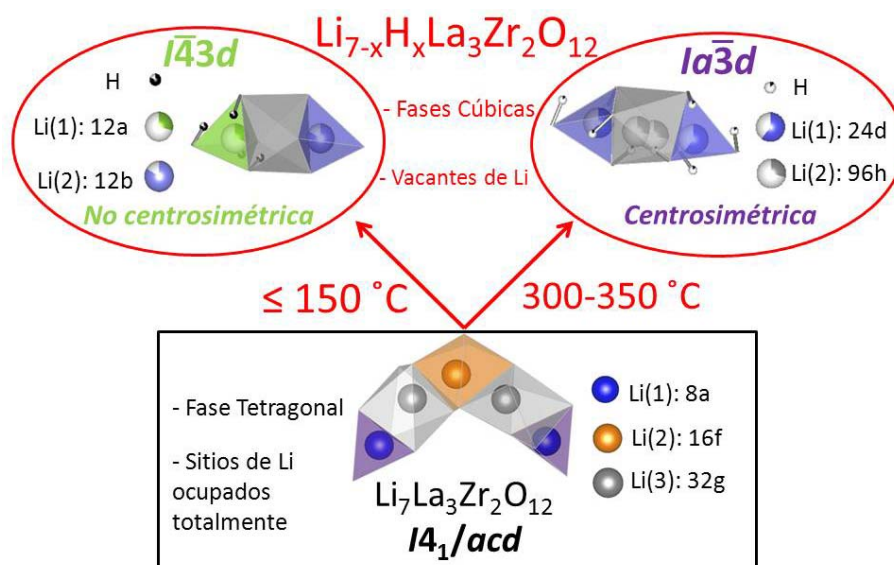


Figura 5.2 Esquema de los sitios ocupados por los átomos de Li y por los protones en los grupos espaciales $I4_1/acd$ (T-LLZO), $I\bar{4}3d$ (C150-LLZO) e $Ia\bar{3}d$ (C350-LLZO).

Una vez observado que es posible homogeneizar fases cúbicas protonadas en los granates de Zr sin que estos se descompongan, podemos plantearnos la utilización de estos materiales en medios que se encuentren en contacto con protones. Este es el caso de las baterías de litio acuosas y las prometedoras baterías de litio-aire. En dichas baterías el principal problema radica en la incompatibilidad entre el electrolito líquido y el Li metálico (explicada en el Capítulo 1), lo que impide la utilización de este como ánodo y por tanto limita la densidad de energía de la batería.

Ante esta situación, se ha propuesto como solución emplear una capa protectora en contacto con el Li metálico que proteja a la batería de posibles reacciones con el electrolito acuoso. Los materiales empleados en dicha capa deben cumplir, entre otras propiedades generales de los electrolitos que se han mostrado en el Capítulo 1, ser estables ante la humedad, de manera que mantengan su estructura sin descomponerse, y mantener unos valores de conductividad iónica elevados tras protonarse. En nuestro trabajo hemos podido comprobar que el granate de Zr, aunque sufre un cambio estructural como consecuencia del intercambio H^+/Li^+ , no se descompone. Además hemos comprobado la reversibilidad de la fase inicial al calentar los granates de Zr protonados en presencia de Li. Otros autores como Ma *et al.* y Liu *et al.* han observado también la reversibilidad del intercambio H^+/Li^+ en los granates $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ y $Li_{6.75}La_3Nb_{0.25}Zr_{1.75}O_{12}$ mediante disoluciones de LiOH y $LiNO_3$ respectivamente,^{16,17} lo que hace a los granates de Zr todavía más atractivos para su aplicación.

No obstante no hemos podido medir la conductividad iónica de nuestras muestras protonadas, ya que los intercambios H^+/Li^+ se han realizado en muestras en polvo, y los granates obtenidos ($Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$) pierden sus protones a temperaturas por encima de 300 °C, por lo que no ha sido posible sinterizarlos. Autores como Li *et al.*¹⁸ y Shimonishi *et al.*⁵ sí han observado una disminución de la conductividad iónica en las fases protonadas de $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ y $Li_6La_3Zr_2O_{11.5}$ respectivamente.

En nuestro caso particular, y de acuerdo con los resultados obtenidos mediante DN, podemos pensar que la movilidad de los iones Li será posible en las muestras con

bajo grado de protonación debido al alto contenido en litio (≥ 5.7 Li por fórmula de granate), así como a su distribución en cavidades tetraédricas y octaédricas con vacantes disponibles en ambos sitios. Sin embargo, las cavidades no pueden estar simultáneamente ocupadas por un átomo de Li y por un protón, por lo que creemos que la presencia de protones en los octaedros dificultará el paso de los átomos de Li a su través, y por tanto la conductividad iónica podría ser menor que en los granates de Zr de grupo espacial $Ia\bar{3}d$ que no tienen presencia de protones en su estructura.⁴

Respecto a las muestras más intercambiadas, homogeneizadas en el grupo espacial $I\bar{4}3d$, la disminución de los portadores de carga (Li) implicaría la disminución de la conductividad iónica. Además hemos observado mediante medidas de ^6Li -MAS-RMN que en el caso en el que el contenido de protones es mayor ($\text{Li}_2\text{H}_5\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) los iones Li permanecen inmóviles en las cavidades tetraédricas y no intercambian sitios al menos hasta 70 °C, probablemente debido a la alta ocupación de los octaedros por la presencia de protones, los cuales obstaculizarían el paso de los iones Li.

En consecuencia, partiendo de que el granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ tiene una excelente estabilidad en contacto con el Li metálico,¹¹ y debido a las características observadas en este trabajo de estabilidad en soluciones acuosas, en las que no se descompone, y de la reversibilidad del intercambio H^+/Li^+ , es interesante evaluar la movilidad de los iones Li en las fases protonadas para estudiar su posible uso como capa protectora entre el electrolito acuoso y el ánodo de Li metálico.

Por otro lado, el alto contenido de protones, así como la presencia de vacantes tanto en las cavidades octaédricas como en las tetraédricas, nos sugiere que los granates de Zr podrían ser conductores protónicos. Lina Truong durante su tesis midió muestras del granate de Nb protonado ($\text{Li}_{5-y}\text{H}_y\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$) y observó que la conductividad total no variaba respecto al compuesto de partida ($\text{Li}_{5+x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$), por lo que proponía que hubiese tanto conductividad iónica como protónica, y sugería la aplicación de dichos granates en pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM).¹⁹ No obstante los *hydrogarnets*, en los que la disposición de los

protones en entidades O_4H_4 es similar a la que hemos observado mediante DN para los granates de Zr más intercambiados, son muy malos conductores, por lo que esta posibilidad es dudosa y es necesario realizar un estudio para evaluar la movilidad protónica de estos materiales.

En definitiva podemos concluir que los granates de Zr presentan una gran versatilidad, ya que en función del dopado se consiguen estequiometrias que facilitan la estabilización de diferentes fases que podrían ser aplicadas en diversos dispositivos electroquímicos como baterías de litio de estado sólido y baterías de Li acuosas, aunque es necesario profundizar en el estudio de la movilidad de sus portadores para optimizar las propiedades conductoras.

5.1 Referencias

1. Awaka, J.; Kijima, N.; Hayakawa, H.; Akimoto, J., Synthesis and structure analysis of tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ with the garnet-related type structure. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (8), 2046-2052.
2. Buschmann, H.; Doelle, J.; Berendts, S.; Kuhn, A.; Bottke, P.; Wilkening, M.; Heitjans, P.; Senyshyn, A.; Ehrenberg, H.; Lotnyk, A.; Duppel, V.; Kienle, L.; Janek, J., Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor " $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ " (vol 13, pg 19378, 2011). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (48).
3. Lee, J.-M.; Kim, T.; Baek, S.-W.; Aihara, Y.; Park, Y.; Kim, Y.-I.; Doo, S.-G., High lithium ion conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ synthesized by solid state reaction. *Solid State Ionics* **2014**, *258* (0), 13-17.
4. Thangadurai, V.; Narayanan, S.; Pinzaru, D., Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (13), 4714-4727.
5. Shimonishi, Y.; Toda, A.; Zhang, T.; Hirano, A.; Imanishi, N.; Yamamoto, O.; Takeda, Y., Synthesis of garnet-type $Li_{7-x}La_3Zr_2O_{12-1/2x}$ and its stability in aqueous solutions. *Solid State Ionics* **2011**, *183* (1), 48-53.
6. Jin, Y.; McGinn, P. J., $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ electrolyte stability in air and fabrication of a $Li/Li_7La_3Zr_2O_{12}/Cu_0.1V_2O_5$ solid-state battery. *Journal of Power Sources* **2013**, *239*, 326-331.
7. Cheng, L.; Crumlin, E. J.; Chen, W.; Qiao, R.; Hou, H.; Lux, S. F.; Zorba, V.; Russo, R.; Kostecki, R.; Liu, Z.; Persson, K.; Yang, W.; Cabana, J.; Richardson, T.; Chen, G.; Doeff, M., The origin of high electrolyte-electrode interfacial resistances in lithium cells containing garnet type solid electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (34), 18294-18300.
8. Cheng, L.; Wu, C. H.; Jarry, A.; Chen, W.; Ye, Y. F.; Zhu, J. F.; Kostecki, R.; Persson, K.; Guo, J. H.; Salmeron, M.; Chen, G. Y.; Doeff, M., Interrelationships among Grain Size, Surface Composition, Air Stability, and Interfacial Resistance of Al-Substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolytes. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (32), 17649-17655.

9. Rangasamy, E.; Wolfenstine, J.; Allen, J.; Sakamoto, J., The effect of 24c-site (A) cation substitution on the tetragonal-cubic phase transition in $\text{Li}_{(7-x)}\text{La}_{(3-x)}\text{A}_{(x)}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet-based ceramic electrolyte. *Journal of Power Sources* **2013**, *230*, 261-266.
10. Wolfenstine, J.; Rangasamy, E.; Allen, J. L.; Sakamoto, J., High conductivity of dense tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Journal of Power Sources* **2012**, *208*.
11. Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W., Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46* (41), 7778-7781.
12. Adams, S.; Rao, R. P., Ion transport and phase transition in $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}$, $x = 0, 0.25$). *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (4), 1426-1434.
13. Geiger, C. A.; Alekseev, E.; Lazic, B.; Fisch, M.; Armbruster, T.; Langner, R.; Fechtelkord, M.; Kim, N.; Pettke, T.; Weppner, W., Crystal Chemistry and Stability of "Li₇La₃Zr₂O₁₂" Garnet: A Fast Lithium-Ion Conductor. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50* (3), 1089-1097.
14. Cussen, E. J., Structure and ionic conductivity in lithium garnets. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (25), 5167-5173.
15. Kolesov, B. A.; Geiger, C. A., The vibrational spectrum of synthetic hydrogrossular (katoite) $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$: A low-temperature IR and Raman spectroscopic study. *American Mineralogist* **2005**, *90* (8-9), 1335-1341.
16. Ma, C.; Rangasamy, E.; Liang, C.; Sakamoto, J.; More, K. L.; Chi, M., Excellent Stability of a Lithium-Ion-Conducting Solid Electrolyte upon Reversible Li^+/H^+ Exchange in Aqueous Solutions. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (1), 129-133.
17. Liu, C.; Rui, K.; Shen, C.; Badding, M. E.; Zhang, G.; Wen, Z., Reversible ion exchange and structural stability of garnet-type Nb-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in water for applications in lithium batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *282*, 286-293.
18. Li, Y.; Han, J.-T.; Vogel, S. C.; Wang, C.-A., The reaction of $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ with water. *Solid State Ionics* **2015**, *269* (0), 57-61.
19. Truong, L. Tailoring Li-Stuffed Garnet-Type Electrolytes for Energy Conversion and Storage Applications. University of Calgary, Calgary, 2013.

Capítulo 6

Síntesis y caracterización de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ con estructura de tipo NASICON

En este capítulo se muestra el estudio estructural, morfológico y eléctrico realizado en los materiales conductores de litio con estructura de tipo NASICON de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$). De ellos, el $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ha sido ampliamente estudiado desde que fue sintetizado por primera vez por Sljukic *et al.* en 1967,¹ por sus interesantes propiedades estructurales, ya que puede cristalizar en cuatro polimorfos, los cuales presentan conductividades iónicas muy diferentes. En concreto, y a pesar de las discrepancias respecto a la temperatura de síntesis en función del método empleado, se pueden distinguir las siguientes fases:

- **Fase Monoclínica (β'):** Esta fase, de grupo espacial $P2_1/n$, se estabiliza a temperatura ambiente para temperaturas de síntesis inferiores a 1000 °C.² En ella los átomos de litio se sitúan en coordinación tetraédrica, en concreto en un sitio $4e$ que está totalmente ocupado (Figura 6.1-a).³ Como consecuencia de dicha ordenación la fase β' presenta una conductividad iónica a temperatura ambiente de tan solo $1 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.⁴
- **Fase Triclínica (α'):** Para temperaturas de síntesis superiores a 1100 °C el compuesto $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ se estabiliza a temperatura ambiente en el grupo espacial $C\bar{1}$.⁵ Los estudios de difracción de neutrones realizados por Catti *et al.* determinaron que los átomos de Li se encuentran en coordinación tetraédrica en

dos posiciones parcialmente ocupadas entre los sitios M1 y M2 característicos de la estructura romboédrica (Figura 6.2-a).⁶ No obstante, observaron que tanto los átomos Li1 como los Li2 tienen una quinta distancia de enlace Li-O de entre 2.6 y 2.7 Å, por lo que el número de coordinación podría ser considerado 4+1.⁶ Por su parte, Arbi *et al.* confirmaron mediante experimentos de RMN la atribución de la coordinación tetraédrica de los átomos Li1, para los cuales observaron que se encuentran en un pozo de potencial entre los sitios M1 y M2 con una alta energía de activación (0.43 eV en el caso de la E_a microscópica y 0.65 eV en la macroscópica obtenida mediante espectroscopia de impedancias⁴) que hace que su movilidad sea muy baja,⁷ lo que explicaría los bajos valores de conductividad iónica obtenidos para la fase α' - $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$: $5 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 30 °C.⁸

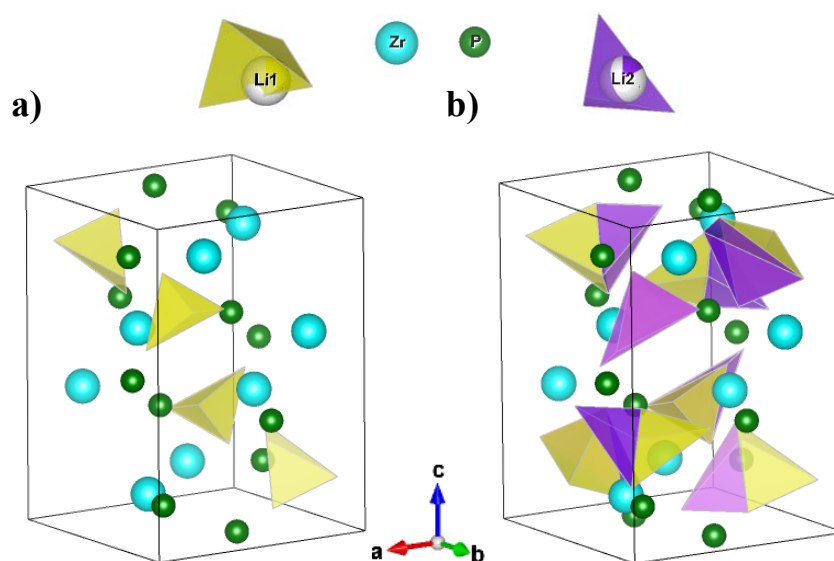


Figura 6.1 Estructuras de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ en fase monoclinica (a) y ortorrómbica (b) determinadas por Catti *et al.*³

Entre las fases α' y β' no existe una transición de fase. Sin embargo estas sí que pueden transitar de forma reversible a una fase α y β respectivamente:

- **Fase Ortorrómbica (β):** Casciola *et al.* observaron que al calentar a 300 °C el compuesto $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, inicialmente en fase monoclinica (β'), transita a la fase ortorrómbica de grupo espacial $Pbna$, en la que los átomos de litio se sitúan en dos sitios de coordinación tetraédrica, como se puede observar en la Figura 6.1-b.² La conductividad iónica de $\beta\text{-LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ es de aproximadamente $7 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 300 °C.
- **Fase Romboédrica (α):** El grupo espacial $R\bar{3}c$, característico de los compuestos de tipo NASICON, se obtiene al calentar $\alpha'\text{-LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ a temperaturas próximas a 60 °C. No obstante dicha temperatura puede variar en función del método de síntesis empleado.^{4,7,9} En la fase romboédrica los átomos de Li están distribuidos con ocupación parcial en dos sitios pseudotetraédricos Li1 y Li2, en posiciones de Wyckoff 36f y 18e, respectivamente.^{10,11} El sitio Li1 corresponde a un pequeño desplazamiento respecto del sitio octaédrico 6b habitual en los nasicones romboédricos,¹¹ también denominado M1 o M', como se puede apreciar en las estructuras mostradas en las Figuras 6.2-b y 6.2-c. Por su parte el sitio Li2 está próximo al sitio M2 habitual, y su entorno de coordinación se asemeja a un tetraedro aplanado (con dos distancias Li2-O1 de $\sim 1.89 \text{ \AA}$ y otras dos distancias de $\sim 1.96 \text{ \AA}$) y dos átomos de oxígeno más alejados (distancia Li2-O1 de $\sim 2.87 \text{ \AA}$).¹¹ Catti *et al.* observaron mediante difracción de neutrones que a 150 °C el 90% de los átomos de litio se encuentra en el sitio 36f. A medida que aumenta la temperatura los átomos de Li se redistribuyen entre ambos sitios, de manera que a 600 °C el 22% de Li ocupan el sitio 18e.¹¹

Basándose en sus experimentos de DN, Catti *et al.* propusieron que los litios se mueven principalmente entre los sitios desordenados Li1 y los M1,¹¹ cuya barrera de potencial similar (determinada previamente mediante experimentos de RMN por Arbi *et al.*⁷) facilita la movilidad entre dichos sitios, y explica los elevados valores de conductividad iónica de la fase $\alpha\text{-LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, que a 300 °C es de $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.⁴

Dado que la temperatura de la transición de la fase α' a la α es muy baja (30-60 °C), y que la cinética de dicha transición es lenta, se puede observar la

coexistencia de ambas fases a RT, o incluso un predominio de la romboédrica, aunque esta no es la termodinámicamente estable a temperatura ambiente.

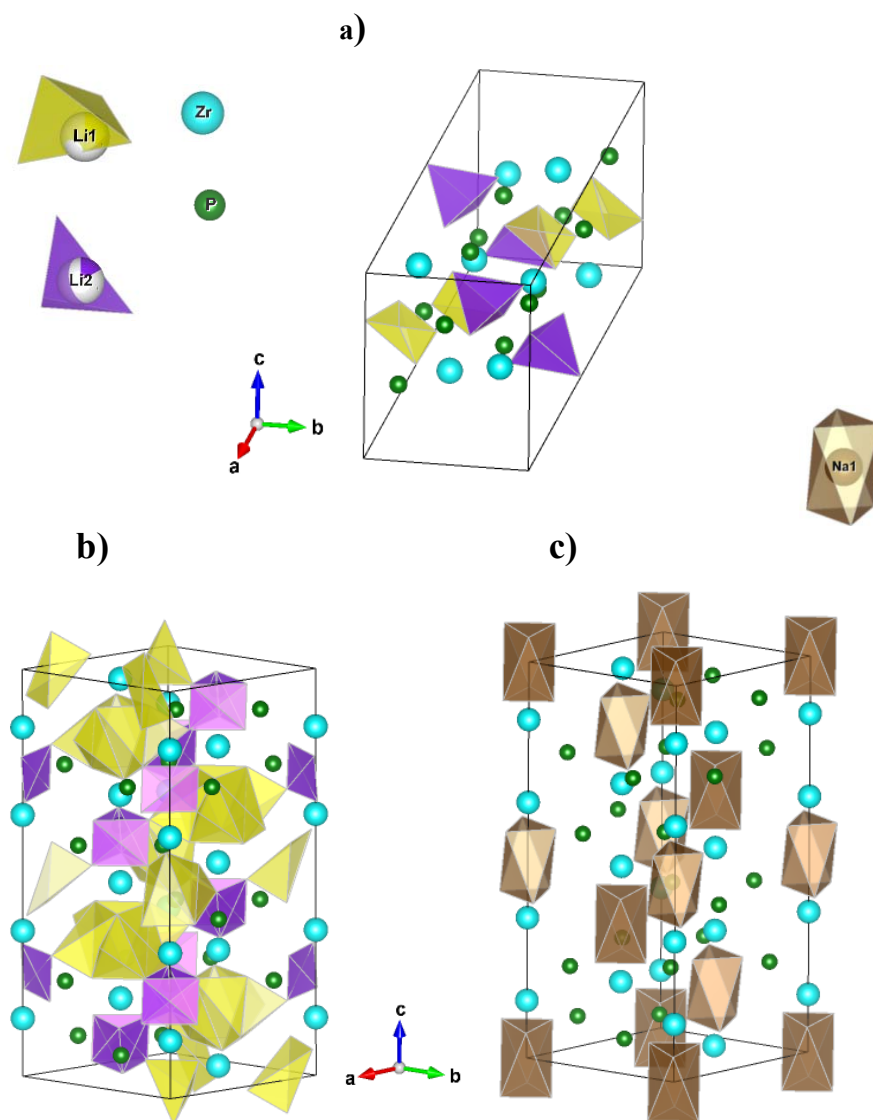


Figura 6.2 Estructuras de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ en fase triclinica (a) y romboédrica (b) determinadas por Catti *et al.*^{3,6,12} y de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ en fase romboédrica (c) determinada por Hagman *et al.*¹³

En la Tabla 6.1 se muestra un esquema de las diferentes conductividades obtenidas en los polimorfos del compuesto $LiZr_2(PO_4)_3$. Está claro que desde el punto de vista de la aplicabilidad de estos materiales como conductores iónicos de litio, la fase que presenta un mayor interés es la romboédrica.

Tabla 6.1 Características principales de los diferentes polimorfos del compuesto de tipo NASICON $LiZr_2(PO_4)_3$.

$LiZr_2(PO_4)_3$			
T síntesis	Fase	T de estabilización	Conductividad (^{2,4})
< 1000 °C	β' : Monoclínica ($P2_1/n$)	< 300 °C	$\sigma(RT)=1 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$
	β : Ortorrómbica ($Pbna$)	> 300 °C	$\sigma(300^\circ\text{C})=7 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$
> 1100 °C	α' : Triclínica ($C\bar{1}$)	< 60 °C	$\sigma(RT)=5 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$
	α : Romboédrica ($R\bar{3}c$)	> 60 °C	$\sigma(300^\circ\text{C})=1.2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$

Dado que el compuesto $NaZr_2(PO_4)_3$ se presenta únicamente en el grupo espacial $R\bar{3}c$,¹³ en este trabajo hemos tratado de estabilizar la fase romboédrica a temperatura ambiente mediante la sustitución parcial de Li por Na. Las fases resultantes se han caracterizado mediante DRX y espectroscopia Raman.

Respecto al método de síntesis, partiendo de la hipótesis de que usar polvo nanométrico puede facilitar el sinterizado y por tanto mejorar la conductividad iónica, se ha empleado el método de complejos polimerizables, el cual nos permite realizar síntesis a temperaturas tan bajas como 600 °C. En este capítulo mostraremos la influencia que tiene la temperatura de síntesis en la morfología del polvo cerámico, la cual ha sido determinada mediante microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Además es posible que al disminuir el tamaño de grano se obtengan fases características de alta temperatura, por lo que también estudiaremos dicho efecto.

Por último se compararán los resultados de la conductividad iónica obtenida para varios miembros de la serie $Li_{1-x}Na_xZr_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

6.1 Síntesis

La síntesis de todos los compuestos de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) se ha realizado mediante el método de complejos polimerizables.

Este método de Pechini modificado presenta dos ventajas fundamentales respecto a la síntesis por reacción de estado sólido: una mayor homogeneidad de los productos obtenidos, y la posibilidad de emplear temperaturas relativamente bajas, lo que permite el ahorro de energía, minimiza las pérdidas por evaporación y posibilita la obtención de materiales policristalinos con tamaño de partícula pequeño.

No obstante este método también presenta inconvenientes como el alto coste de los materiales de partida, la posible existencia de restos orgánicos y la gran cantidad de variables experimentales que pueden afectar al resultado final.

En la Figura 6.3 se muestra un esquema del procedimiento de síntesis empleado para la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), el cual ha sido explicado detalladamente en el Capítulo 2.

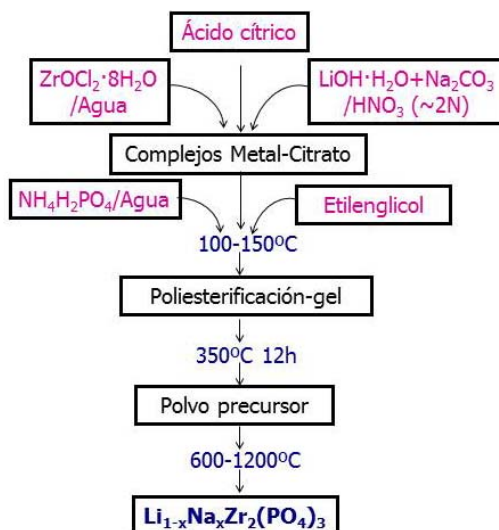


Figura 6.3 Esquema del procedimiento de síntesis por el método de complejos polimerizables.

El precursor obtenido tras el tratamiento a 350 °C es amorfo y tiene presencia de materia orgánica que debe ser eliminada.

En primer lugar se ha realizado un análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) de los polvos precursores de todas las composiciones sintetizadas con el objetivo de determinar la temperatura de descomposición de los restos orgánicos y en función de ella plantear las posibles temperaturas de calcinación. Las curvas TGA y DTA obtenidas en todos los compuestos son muy similares, por lo que en la Figura 6.4 se muestran los resultados únicamente para el caso de $LiZr_2(PO_4)_3$. En la curva de TGA se puede apreciar que la pérdida de peso del precursor es de aproximadamente un 80%, la cual se produce entre RT y ~ 600 °C. Por su parte, en la curva DTA se diferencian dos picos exotérmicos durante el calentamiento, aunque aparecen prácticamente solapados. El primero de ellos se produce a temperaturas próximas a 375 °C y es debido a la eliminación de la materia orgánica, mientras que el segundo, que se extiende aproximadamente entre 430 y 600 °C lo asociamos a la cristalización. Por tanto para observar la cristalización de la fase del compuesto de tipo NASICON las temperaturas de calcinación deberán ser superiores a 600°C.

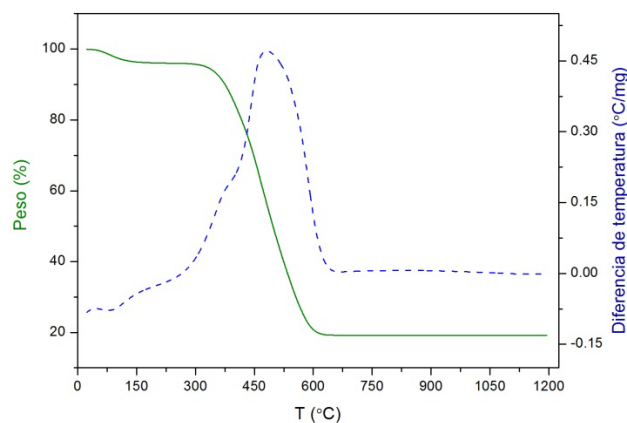


Figura 6.4 Curvas TGA (línea continua) y DTA (discontinua) del polvo precursor del compuesto $LiZr_2(PO_4)_3$.

De acuerdo con los resultados de TGA y DTA de la Figura 6.4 se han realizado tratamientos a diferentes temperaturas de calcinación al polvo precursor del

compuesto $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, en concreto a 600, 1000 y 1200 °C. En todos los casos las rampas de calentamiento y enfriamiento han sido de 10 °C/min, mientras que el tiempo de permanencia a cada temperatura ha sido de 2 h. En la Figura 6.5 se muestran los resultados de difracción de rayos X de los polvos resultantes de dichos tratamientos térmicos.

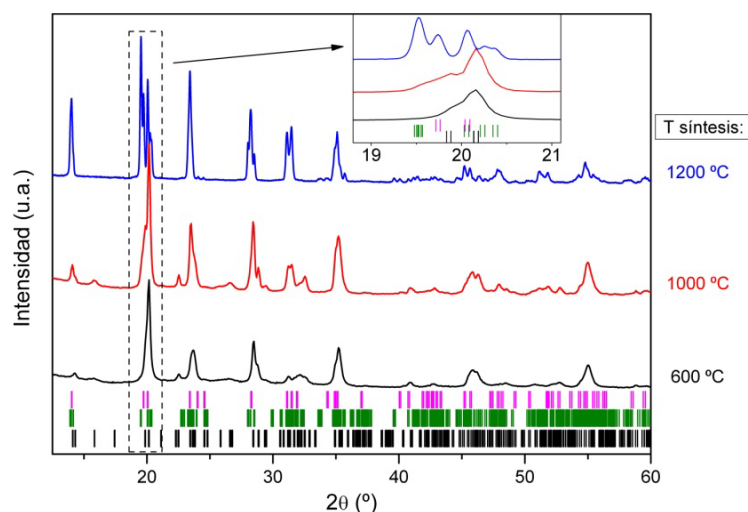


Figura 6.5 Difractogramas de RX de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizados durante 2 h a 600 °C (inferior), 1000 °C (intermedio) y 1200 °C (superior). Las líneas verticales denotan las reflexiones permitidas para los grupos espaciales $P2_1/n$ (inferior), $C\bar{1}$ (intermedio) y $R\bar{3}c$ (superior).

Tras el tratamiento de calcinación realizado a 600 °C se obtiene el compuesto $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ en fase monoclinica (β'), como es de esperar para temperaturas de síntesis inferiores a 1000 °C.^{2,3}

Sin embargo, tras el tratamiento realizado a 1000 °C se observa en la Figura 6.5 que hay una mezcla de tres fases: la monoclinica (β'), la triclinica (α') y la romboédrica (α). Este hecho puede ser debido a que la temperatura de síntesis empleada está en el límite intermedio entre las temperaturas de estabilización de las fases α' y β' , por lo que es probable que en la muestra se hayan formado dominios que presenten grupos espaciales diferentes.

Al realizar el tratamiento de síntesis a 1200 °C se consigue eliminar la fase β' , sin embargo se observa la coexistencia de dos fases. Mediante el programa *Fullprof* se ha realizado el ajuste de perfil del difractograma correspondiente (Figura 6.6), que nos ha permitido identificar dichas fases: triclinica (α') y romboédrica (α). Los parámetros de red obtenidos en el ajuste son $a=8.8545$ (3) Å y $c=22.2278$ (9) Å para el grupo espacial $R\bar{3}c$, y $a=15.0985$ (5) Å, $b=8.8593$ (3) Å y $c=9.1215$ (4) Å para $C\bar{1}$. Cabe mencionar que en el difractograma se han observado unos picos de pequeña intensidad en aproximadamente $2\theta=24.1^\circ$, 24.5° y 34.2° que parecen corresponder a una fase secundaria de ZrO_2 (monoclínica), la cual se podría haber segregado durante el tratamiento de síntesis a alta temperatura (1200 °C) como consecuencia de una pequeña evaporación de Li. En el ajuste de la Figura 6.6 no se han refinado las posiciones atómicas ni sus ocupaciones debido a la imposibilidad de localizar los átomos de Li mediante DRX, no obstante en la Tabla 6.2 se muestran las obtenidas mediante difracción de neutrones por Catti *et al.* para ambas fases.^{6,11}

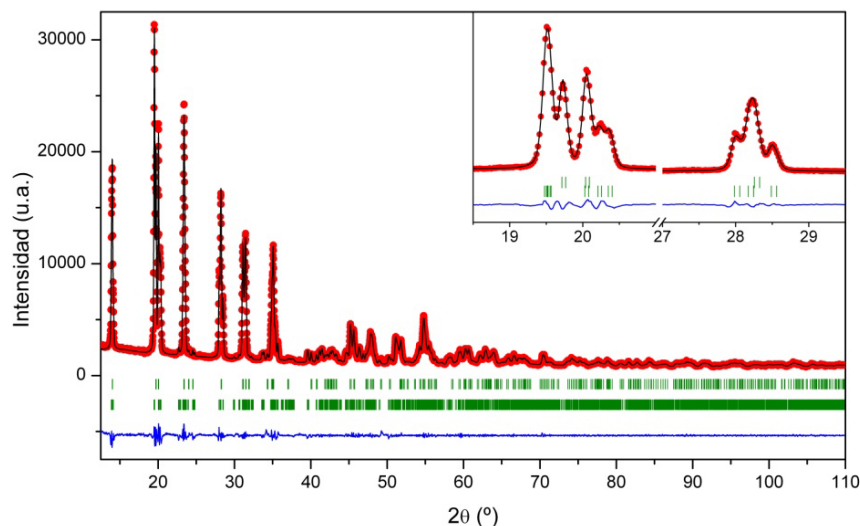


Figura 6.6 Ajuste del perfil del difractograma de rayos X medido a RT de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizado a 1200 °C. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea de color negro es el resultado del ajuste, la línea azul (inferior) es la diferencia existente entre las intensidades experimentales y calculadas. Las líneas verticales indican las posiciones de Bragg permitidas para los grupos espaciales $C\bar{1}$ (inferiores) y $R\bar{3}c$ (superiores). En el recuadro se muestra un zoom.

Tabla 6.2 Posiciones atómicas y ocupación de los sitios de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ en los grupos espaciales $\text{C}\bar{1}$ y $\text{R}\bar{3}\text{c}$ obtenidos por Catti *et al.* a RT y 423 K respectivamente.^{6,11}

$\text{C}\bar{1}$ (N° 2)						$\text{R}\bar{3}\text{c}$ (N° 167)							
Átomo	Sitio	Coordenadas				g	Átomo	Sitio	Coordenadas				g
		x	y	z					x	y	z		
Li(1)	4i	0.7258(22)	0.0216(31)	0.4115(38)	0.71(3)	Li(1)	36f	0.028(5)	0.174(5)	0.006(1)	0.15(1)		
Li(2)	4i	0.714(5)	0.900(7)	0.314(8)	0.29(3)	Li(2)	18e	0.90(2)	0	0.25	0.04(1)		
Zr(1)	4i	0.3922(5)	0.2475(7)	0.4256(8)	1	Zr(1)	12c	0	0	0.14244(6)	1		
Zr(2)	4i	0.6079(5)	0.2515(8)	0.0610(8)	1	P(1)	18e	0.2882(1)	0	0.25	1		
P(1)	4i	0.1469(6)	0.1066(8)	0.2645(10)	1	O(1)	36f	0.1853(1)	0.0116(1)	0.19365(5)	1		
P(2)	4i	0.8560(6)	0.1084(8)	0.2489(11)	1	O(2)	36f	0.1968(1)	0.1718(1)	0.08484(5)	1		
P(3)	4i	0.0074(7)	0.5231(9)	0.2554(13)	1								
O(1)	4i	0.5457(5)	0.3078(8)	0.6129(9)	1								
O(2)	4i	0.3411(5)	0.3905(8)	0.5625(9)	1								
O(3)	4i	0.4055(5)	0.0708(7)	0.5961(9)	1								
O(4)	4i	0.3724(6)	0.4327(9)	0.2769(10)	1								
O(5)	4i	0.2304(5)	0.1938(8)	0.2635(9)	1								
O(6)	4i	0.4393(5)	0.1071(7)	0.3099(9)	1								
O(7)	4i	0.4623(6)	0.3439(8)	0.8912(10)	1								
O(8)	4i	0.6680(6)	0.3618(8)	0.9375(10)	1								
O(9)	4i	0.5668(6)	0.0703(8)	0.9086(10)	1								
O(10)	4i	0.6601(5)	0.4345(8)	0.236(1)	1								
O(11)	4i	0.7550(6)	0.1463(8)	0.247(1)	1								
O(12)	4i	0.5721(6)	0.1477(8)	0.2257(10)	1								

Tal y como se explicó en el apartado anterior, es de esperar que la fase obtenida a temperatura ambiente en $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizado por encima de 1100 °C sea la triclinica (α'), ya que es la termodinámicamente estable a RT, mientras que ha sido reportado que la fase α se estabiliza a temperaturas próximas a ~ 60 °C.^{7,9} Sin embargo en nuestro caso coexisten ambas fases a RT, y además hemos observado cambios en su proporción relativa con el tiempo, de manera que el contenido de la fase triclinica aumenta ligeramente respecto al de la romboédrica a medida que aumentan los días de almacenamiento de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ a temperatura ambiente.

Con el objetivo de obtener una mayor información de la temperatura a la que se produce la transición entre las fases α' y α de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, se ha realizado un análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) a dicha muestra (Figura 6.7) así como por espectroscopia Raman.

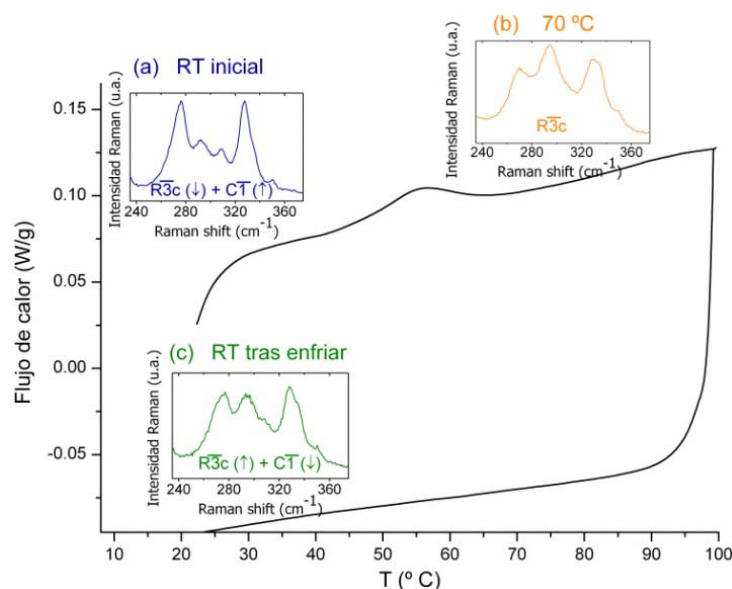


Figura 6.7 Curva DSC de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizado a 1200 °C. En los recuadros se muestra el espectro Raman medido a RT (a), a 70 °C (b) y a RT tras enfriar desde 100 °C (c). Los calentamientos y enfriamientos se han realizado a 5 °C/min.

En la curva DSC de la Figura 6.7 se observa un pico endotérmico entre aproximadamente 55 y 60 °C, que indica la transición de la fase α' a la fase α durante el calentamiento de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Dicha transición se ha corroborado mediante medidas de espectroscopia Raman. Los espectros Raman se muestran en los recuadros de la Figura 6.7, y de acuerdo con la identificación de las fases que se mostrará en el siguiente apartado, podemos decir que a 70 °C se tiene únicamente la fase $R\bar{3}c$ (Figura 6.7-b). La temperatura observada para la transición de la fase triclinica a la romboédrica es similar a la observada por otros autores en $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$.^{7,9}

Por otra parte, es importante destacar que a pesar de que otros autores han observado la reversibilidad de la transición de fase durante el enfriamiento, con una

histéresis notable,⁷ en la Figura 6.7 no se observa ningún pico exotérmico durante el enfriamiento de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ desde 100 °C que indique transición de fase alguna. De hecho en el espectro Raman a RT tras enfriar la muestra predomina la fase romboédrica (Figura 6.7-c), aunque se aprecia una pequeña cantidad de triclinica, mientras que en el espectro medido antes del calentamiento predominaba la fase triclinica (Figura 6.7-a). Sin embargo tras almacenar esta muestra a RT durante varios días el espectro Raman obtenido era muy similar al de la Figura 6.7-a, es decir, había recuperado una proporción notable de la fase triclinica.

Estos resultados indican que la cinética de la transición de la fase romboédrica a la triclinica en $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ es muy lenta, posiblemente porque la transición de fase se produce a temperaturas muy próximas a RT, y a dichas temperaturas la cinética de los átomos es muy lenta. Este hecho podría ser la causa de la inhomogeneidad observada en la muestra a temperatura ambiente tras los tratamientos de calcinación, con coexistencia de ambas fases. Cabe mencionar que el trabajo referido de Arbi *et al.* en el que observan histéresis en la transición entre las fases α' y α (transición de fase durante el enfriamiento a ~33 °C) se realizó en muestras de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizadas por el método cerámico convencional,⁷ por lo que pensamos que el menor tamaño de grano de las muestras obtenidas por el método de complejos polimerizables (que se mostrará más adelante) podría favorecer la formación de dominios metaestables de fase romboédrica.

El objetivo principal del estudio realizado a compuestos basados en Li-Zr-P-O con estructura de tipo NASICON es la optimización de la conductividad iónica, por lo que de acuerdo con los valores mostrados en la Tabla 6.1 hay que evitar la presencia de la fase α' . Para tratar de homogeneizar la fase romboédrica conductora se ha substituido parcialmente Li por Na en el compuesto $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. La influencia del Na en la estabilización del grupo espacial $R\bar{3}c$ se muestra a continuación.

6.2 Influencia del contenido de Na en la estructura de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Con el objetivo de determinar la influencia que tiene la sustitución de Li por Na en la estabilización de las diferentes fases posibles del compuesto $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ se han realizado medidas de difracción de rayos X (Figura 6.8) y de espectroscopia Raman (Figura 6.12) en la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) en función de la composición. El método de complejos polimerizables nos permite utilizar temperaturas de síntesis tan bajas como 600 °C, por lo que se ha comparado también la influencia de la sustitución de Li por Na en la fase obtenida en función de la temperatura de síntesis: a 600 °C y por encima de 1000 °C.

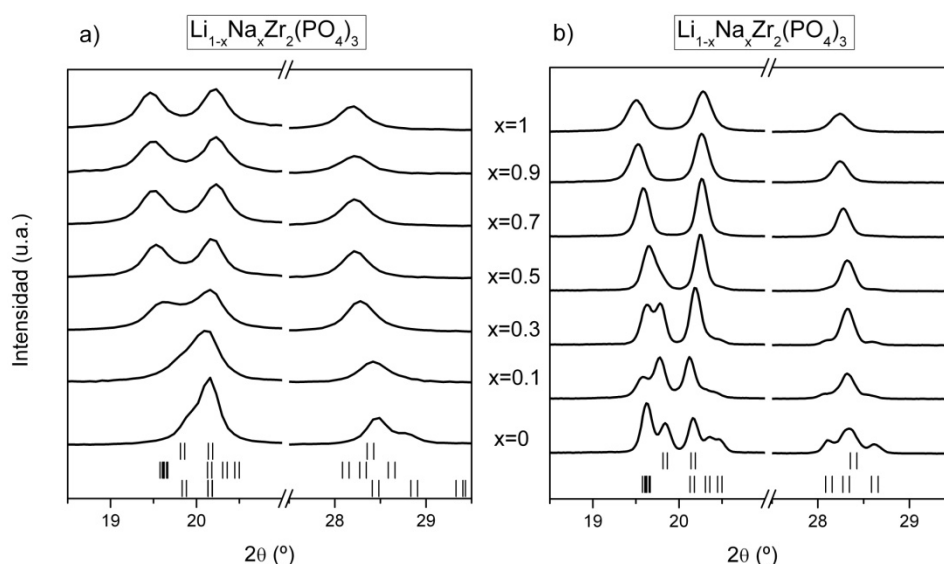


Figura 6.8 Zoom de los difractogramas de rayos X a RT de los compuestos de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizados a 600 °C (a) y a diferentes temperaturas por encima de 1000 °C (b). Las líneas verticales denotan, de las superiores a las inferiores, las reflexiones permitidas para los grupos espaciales $R\bar{3}c$, $C\bar{1}$ y $P2_1/n$ (estas únicamente en el gráfico a).

Tal y como se ha observado en el apartado anterior, la síntesis de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ a temperaturas iguales o inferiores a 1000 °C da lugar a la formación de la fase β' , cuya conductividad iónica es muy baja (Tabla 6.1). Sin embargo, al substituir con tan solo 0.1 moles de Li por Na en $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ se obtiene la fase romboédrica característica de

los compuestos de tipo NASICON ($R\bar{3}c$), que coexiste con pequeñas cantidades de la fase monoclinica ($P2_1/n$), sin que haya presencia de la fase triclinica ($C\bar{1}$). La muestra de composición $\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ha sido la de menor contenido en Na para la que se ha conseguido estabilizar a RT la fase α con tratamientos de síntesis a 600 °C sin presencia de las fases β' ni α' . En la Figura 6.13 se muestra un rango más amplio del difractograma de rayos X de dicha muestra comparado con el correspondiente a la muestra $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

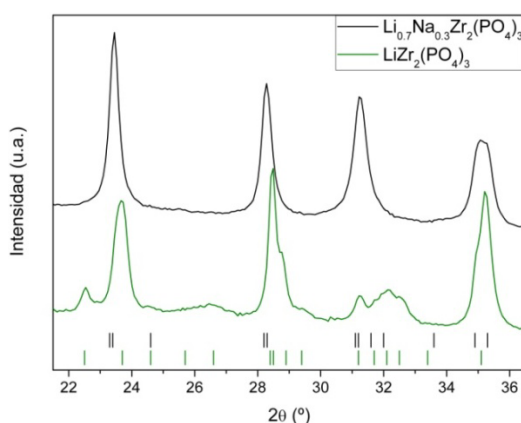


Figura 6.9 Zoom de los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (inferior) y $\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (superior) sintetizados a 600 °C. Las líneas verticales denotan las reflexiones permitidas para los grupos espaciales $P2_1/n$ (inferior) y $R\bar{3}c$ (superior).

No obstante, se debe determinar si el polvo obtenido tras la calcinación a baja temperatura ha cristalizado del todo o todavía presenta contenido amorfo. Para ello se ha añadido a dicho polvo un 30% en peso de ZnO, y tras moler la mezcla se ha realizado un difractograma de rayos X a temperatura ambiente. A modo de ejemplo se muestra en la Figura 6.10 el difractograma de la mezcla realizada con el polvo de composición $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, así como el ajuste del perfil de dicho difractograma.

La fracción de peso obtenida en el ajuste de la Figura 6.10 para ZnO es de un 30.2 ± 0.2 %, lo que concuerda con el 30 % que se había añadido. En consecuencia podemos considerar que el contenido amorfo en la muestra sintetizada a 600 °C es despreciable.

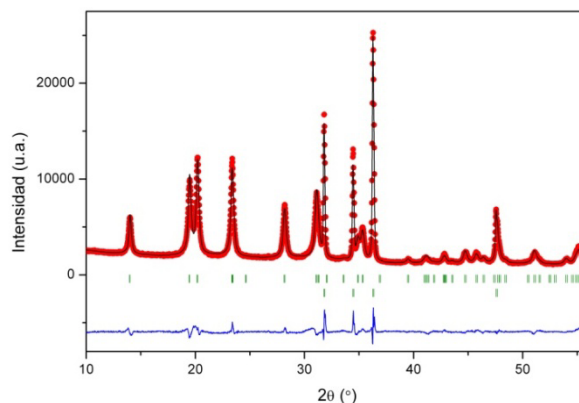


Figura 6.10 Ajuste del perfil del difractograma de rayos X medido a RT de la mezcla de $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ y ZnO. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea negra es el resultado del ajuste y la azul (inferior) es la diferencia entre las intensidades experimentales y calculadas. Las líneas verticales indican las posiciones de Bragg permitidas para los grupos espaciales $R\bar{3}c$ de $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (superiores) y $P6_3mc$ de ZnO (inferiores).

Respecto a las muestras sintetizadas por encima de 1000 °C, cabe recordar que es anómalo tener fase romboédrica a RT en $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, pero tal y como se ha explicado podría ser debida a la formación de dominios metaestables de dicha fase, que con el paso del tiempo van transitando lentamente a la fase estable, la triclinica. En la Figura 6.8-b se observa que los picos correspondientes a la fase triclinica ($C\bar{1}$) presentes en el difractograma a RT del compuesto $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, disminuyen su intensidad a medida que se sustituye Li por Na. En concreto mediante ajustes de perfil realizados en toda la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ se ha comprobado que en el compuesto $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ todavía existe una pequeña cantidad de la fase α' mientras que con un contenido de 0.7 Na por fórmula (o superior) se estabiliza el grupo espacial $R\bar{3}c$ como fase única.

En la Figura 6.11 se muestra el volumen de la celda unidad obtenido para las fases α' y α en los ajustes de perfil realizados a los difractogramas de rayos X mostrados en la Figura 6.8-b. En primer lugar se puede observar que el volumen de la celda unidad de la fase triclinica obtenido en el ajuste del difractograma de rayos X de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ es similar al obtenido por Catti *et al.* para dicha fase.⁶ Sin embargo, el correspondiente a la fase romboédrica que hemos obtenido para dicho compuesto es superior al calculado por extrapolación a RT de los volúmenes de celda obtenidos por

Catti *et al.* a alta temperatura.¹¹ Este hecho podría ser debido al ya mencionado carácter metaestable de la fase romboédrica.

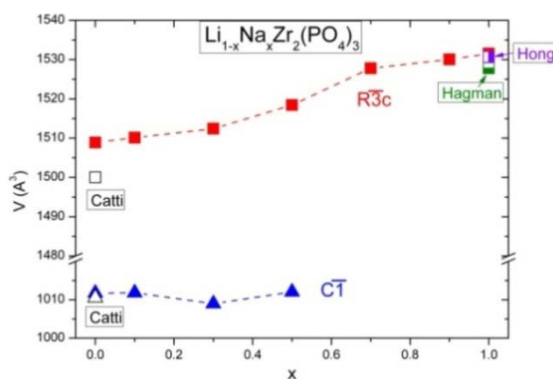


Figura 6.11 Volumen de la celda unitaria de las fases α (cuadrados) y α' (triángulos) obtenido en los ajustes de los difractogramas de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizados por encima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Los símbolos parcialmente huecos denotan el volumen obtenido por Hagman *et al.* y Hong para la fase α de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, y los huecos el volumen obtenido por Catti *et al.* para cada una de las fases de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, habiéndose obtenido el de la fase α por extrapolación a RT.^{6,11,13,14}

Respecto a la evolución del volumen con el contenido de Na, se puede observar que el volumen de celda de la fase romboédrica aumenta con la sustitución de Li por Na, lo cual se atribuye al mayor radio iónico del Na ($\sim 1\text{ \AA}$) respecto del Li (entre 0.59 \AA y 0.76 \AA dependiendo del número de coordinación),¹⁵ si bien no se observa una dependencia lineal. Por el contrario el volumen de celda de la fase triclinica permanece aproximadamente constante al variar el contenido de Na. El hecho de que la anomalía en el volumen de la fase romboédrica coincida con la desaparición de la fase triclinica, nos hace pensar que las muestras podrían tener regiones de diferente estequiometría. Es decir, se segregaría una cierta cantidad de fase triclinica de composición $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (cada vez menos a medida que aumenta la cantidad de Na) y quedaría una fase romboédrica enriquecida en Na con respecto a la composición nominal. No obstante esta situación no nos explicaría la discontinuidad observada, al igual que tampoco lo haría la presencia de dominios metaestables ya mencionada. Otra explicación posible de la anomalía en el volumen de celda observado en la Figura 6.7 es el efecto de tamaño de grano debido a los diferentes grados de cristalinidad, ya que

la temperatura de síntesis no ha sido igual para todas las muestras, sino que ha variado entre 1000 °C para $x=1$ y 1200 °C para $x=0$.

De acuerdo con los resultados presentados hay una diferencia entre el contenido de Na necesario para obtener la fase α en $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$: $x \geq 0.3$ para las síntesis realizadas a 600 °C y $x \geq 0.7$ para temperaturas superiores a 1000 °C. Este hecho podría ser debido a que el menor tamaño de grano de las muestras sintetizadas a baja temperatura (que se verá en el siguiente apartado) facilite la estabilización del grupo espacial $R\bar{3}c$ con pequeñas cantidades de Na en la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. Otra posible explicación es que la gran anchura de los picos de los difractogramas de rayos X (Figura 6.8-a) debidos a la baja cristalinidad de las muestras nos impida distinguir la posible presencia de un pequeño contenido de fase triclinica ($C\bar{1}$).

Por otra parte, en la Figura 6.12 se muestran los espectros Raman de los compuestos de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizados por encima de 1000 °C, que para el caso de $0 < x < 1$ no han sido reportados hasta el momento por ningún autor.

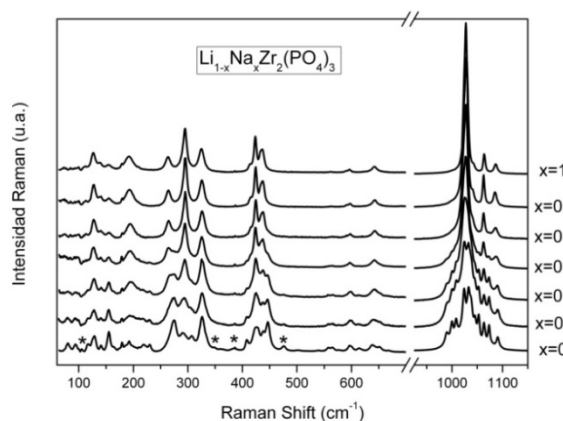


Figura 6.12 Espectros Raman a RT de los compuestos de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizados por encima de 1000 °C. Los espectros de la región de alta frecuencia han sido multiplicados por 0.5. Los símbolos * denotan las bandas correspondientes a ZrO_2 .

Como se puede observar, los espectros de los compuestos ricos en Li ($x < 0.5$) presentan un mayor número de bandas respecto al de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ lo que se atribuye a la menor simetría de la fase triclinica frente a la romboédrica así como a la

coexistencia de fases. Por otra parte, la similitud de los espectros a partir de $x=0.7$ concuerda con la presencia de una única fase romboédrica, tal como se ha visto por DRX.

En la Tabla 6.3 se muestran los sitios ocupados (total o parcialmente) y la actividad Raman esperada para las fases con grupo espacial $R\bar{3}c$ de $NaZr_2(PO_4)_3$,¹³ y $C\bar{1}$ y $R\bar{3}c$ de $LiZr_2(PO_4)_3$.^{6,12}

Tabla 6.3 Sitios ocupados y actividad Raman esperada para los grupos espaciales $C\bar{1}$ y $R\bar{3}c$ de $LiZr_2(PO_4)_3$ y $R\bar{3}c$ de $NaZr_2(PO_4)_3$.

$C\bar{1} - LiZr_2(PO_4)_3$			$R\bar{3}c - LiZr_2(PO_4)_3$			
Átomo	Sitio ⁶	A_g	Átomo	Sitio ¹²	A_{1g}	E_g
Li(1)	4i	3	Li(1)	36f	3	6
Li(2)	4i	3	Li(2)	18e	1	3
Zr(1)	4i	3	Zr	12c	1	2
Zr(2)	4i	3	P	18e	1	3
P(1)	4i	3	O(1)	36f	3	6
P(2)	4i	3	O(2)	36f	3	6
P(3)	4i	3	Totales		12	26
O(1)	4i	3				
O(2)	4i	3				
O(3)	4i	3				
O(4)	4i	3				
O(5)	4i	3				
O(6)	4i	3				
O(7)	4i	3				
O(8)	4i	3				
O(9)	4i	3				
O(10)	4i	3				
O(11)	4i	3				
O(12)	4i	3				
Totales		57				

$R\bar{3}c - NaZr_2(PO_4)_3$			
Átomo	Sitio ¹³	A_{1g}	E_g
Na	6b	0	0
Zr	12c	1	2
P	18e	1	3
O(1)	36f	3	6
O(2)	36f	3	6
Totales		8	17

Como se puede observar la actividad Raman esperada para la fase triclinica de $LiZr_2(PO_4)_3$ es muy superior, 57 modos, a la correspondiente para la fase romboédrica

de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, 25 modos. Además el número de modos activos Raman en la fase romboédrica de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, 38 modos, es superior al de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, debido a que el Na (situado en el sitio 6b) no es activo en $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, mientras que el Li (situado en unos sitios 36f y 18e) sí que lo es. Respecto al compuesto $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, en el espectro de la Figura 6.12 (que es similar al obtenido por Kamali *et al.*¹⁶) únicamente se han distinguido 18 bandas Raman, lo que podría ser debido al solapamiento de las mismas.

Para la interpretación del espectro Raman de los materiales con estructura de tipo NASICON es conveniente separar los modos en internos y externos. De acuerdo con lo reportado por otros autores, en el espectro de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ en la región de menor frecuencia (por debajo de 270 cm^{-1}) se esperaría observar las bandas debidas a los movimientos de traslación de los átomos de Zr y de las unidades PO_4 ,¹⁶ mientras que las próximas a 300 cm^{-1} se esperaría que fueran debidas a las libraciones de los fosfatos. Respecto a las bandas situadas a frecuencias superiores a 325 cm^{-1} se esperaría que correspondiesen a los modos internos de tipo *bending* de los grupos PO_4 ,¹⁷ mientras que las bandas situadas en la región de alta frecuencia ($>900\text{ cm}^{-1}$) serían debidas también a modos internos, pero en este caso a las vibraciones de *stretching* de las unidades PO_4 .¹⁶

La coexistencia de las fases α y α' en el compuesto $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizado a 1200°C dificulta la identificación de todas las bandas del espectro Raman correspondientes a la fase triclinica. A pesar de ello se han identificado algunas bandas características, por ejemplo las situadas en la región de alta frecuencia en aproximadamente 989, 1000, 1008, 1024, 1033, 1037, 1053 y 1073 cm^{-1} , que nos permiten distinguir fácilmente la fase triclinica de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ de la romboédrica, cuyas bandas características en dicha región del espectro se sitúan en $\sim 1026, 1063$ y 1085 cm^{-1} .

Respecto a las composiciones intermedias, el desconocimiento de los sitios ocupados por los átomos de Li y de Na impide determinar la actividad Raman esperada. No obstante, en los espectros correspondientes a dichas muestras estabilizadas en fase α no se han observado efectos isotópicos al comparar los de las muestras que hemos sintetizado de ${}^6\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, ni siquiera nuevas bandas respecto al espectro de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, lo que podría ser debido a

la baja ocupación parcial de algunos sitios de Li o incluso a que los sitios ocupados por el litio en esas soluciones sólidas sean distintos a los ocupados en la fase α de alta temperatura del $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Por todo ello, en este capítulo únicamente se ha empleado la espectroscopia Raman para la identificación de fases.

Una vez estudiado el efecto que tiene el contenido de Na en la estructura, el siguiente paso es determinar la influencia de la temperatura de síntesis en la morfología.

6.3 Influencia de la temperatura de síntesis en la estructura y morfología de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Con el objetivo de estudiar la influencia que tiene la temperatura de síntesis en la estructura y morfología de los compuestos de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$), se han realizado tratamientos de calcinación a diferentes temperaturas por encima de 600 °C, ya que en las curvas TGA realizadas a los polvos precursores de dichos compuestos se ha observado que los procesos de eliminación de la materia orgánica y de cristalización finalizan a aproximadamente 600 °C (Figura 6.4).

En concreto en la Figura 6.13 se muestran los difractogramas de rayos X a RT de $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizado durante 2h a temperaturas entre 600 y 1200 °C.

En primer lugar cabe destacar que aparentemente se tiene la fase romboédrica en $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ para todas las temperaturas de síntesis empleadas, sin presencia de las fases triclinica ni monoclinica. No obstante, los difractogramas mostrados en la Figura 6.13 se realizaron nada más sintetizar cada una de las muestras, y tras varios días de almacenamiento a RT se ha observado la aparición de una pequeña proporción de fase triclinica en las muestras sintetizadas por encima de 900 °C (Figura 6.8-b para $x=0.5$), como ya vimos en $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, y que asociamos a que la transición de la fase romboédrica a la triclinica se produce muy lentamente.

Por otra parte, en el difractograma del polvo calcinado a 1200 °C se han observado picos correspondientes a ZrO_2 , cuyo origen, al igual que se ha comentado

para $LiZr_2(PO_4)_3$, creemos que se debe al comienzo de la descomposición del NASICON como consecuencia de las pérdidas de Li por volatilización.

En la Figura 6.13 se observa también a simple vista que la anchura de los picos decrece a medida que aumenta la temperatura de síntesis, lo cual como veremos posteriormente es debido al aumento del tamaño de grano promedio.

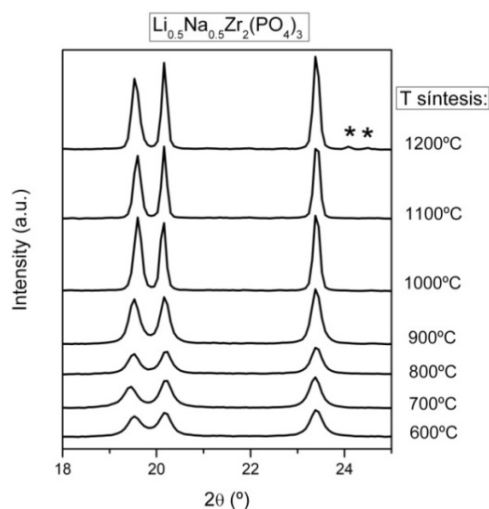


Figura 6.13 Zoom de los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de $Li_{0.5}Na_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ sintetizado a temperaturas entre 600 y 1200 °C. Los símbolos * denotan picos correspondientes a ZrO_2 .

Respecto al tamaño de grano, este se puede determinar de forma aproximada a partir de un difractograma de rayos X mediante la ecuación de Scherrer [6.1].¹⁸ Cabe notar que el tamaño que se obtiene con dicha ecuación no es el tamaño de partícula, sino del dominio cristalino o cristalito.

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [6.1]$$

Donde τ es el tamaño de cristalito, K es el factor de forma o constante de Scherrer que tiene un valor de aproximadamente 0.9 (dependerá de la geometría de los granos y la estructura de la muestra), λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la anchura a media altura (FWHM) tras restar la anchura instrumental y se expresa en radianes, y θ es el ángulo de Bragg del pico.

Para calcular la anchura instrumental se dispone del difractograma de rayos X de un patrón, en este caso de hexaboruro de lantano (LaB_6), el cual tiene un tamaño de grano lo suficientemente grande para considerar que la anchura de los picos de difracción es la propia del equipo instrumental.

La forma de relacionar la anchura instrumental con la total y la intrínseca varía de unos autores a otros. En nuestro caso hemos seguido el trabajo de Warren *et al.*¹⁹ en el que proponen una corrección cuadrática:

$$FWHM_{intrínseca} = \sqrt{FWHM_{total}^2 - FWHM_{instrumental}^2} \quad [6.2]$$

Respecto al difractograma de la muestra de la que se quiere calcular el tamaño de cristalito, se ha escogido un pico situado en una posición intermedia del difractograma que no esté solapado con otros picos, en nuestro caso el centrado en aproximadamente $2\theta = 28.2^\circ$, que se corresponde con la reflexión (024).

En la Figura 6.14 se ha representado el tamaño de cristalito calculado mediante la ecuación de Scherrer [6.1] a partir de los datos de FWHM medidos en los difractogramas de rayos X de $Li_{0.5}Na_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ sintetizado a diferentes temperaturas.

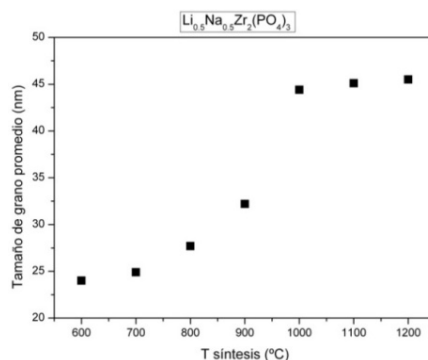


Figura 6.14 Evolución con la temperatura de síntesis del tamaño de cristalito de $Li_{0.5}Na_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ calculado mediante la ecuación de Scherrer [6.1].

Como se puede apreciar en la Figura 6.14, para temperaturas de síntesis de hasta 700 °C el tamaño de cristalito de $Li_{0.5}Na_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ es inferior a 25 nm. Dicho tamaño aumenta con la temperatura de calcinación empleada, de manera que tras 2h a 900 °C se obtiene una muestra cuyo tamaño de cristalito es de aproximadamente 32 nm. Sin

embargo el tamaño de este crece notablemente (~ 45 nm) para temperaturas de síntesis de 1000 °C y superiores.

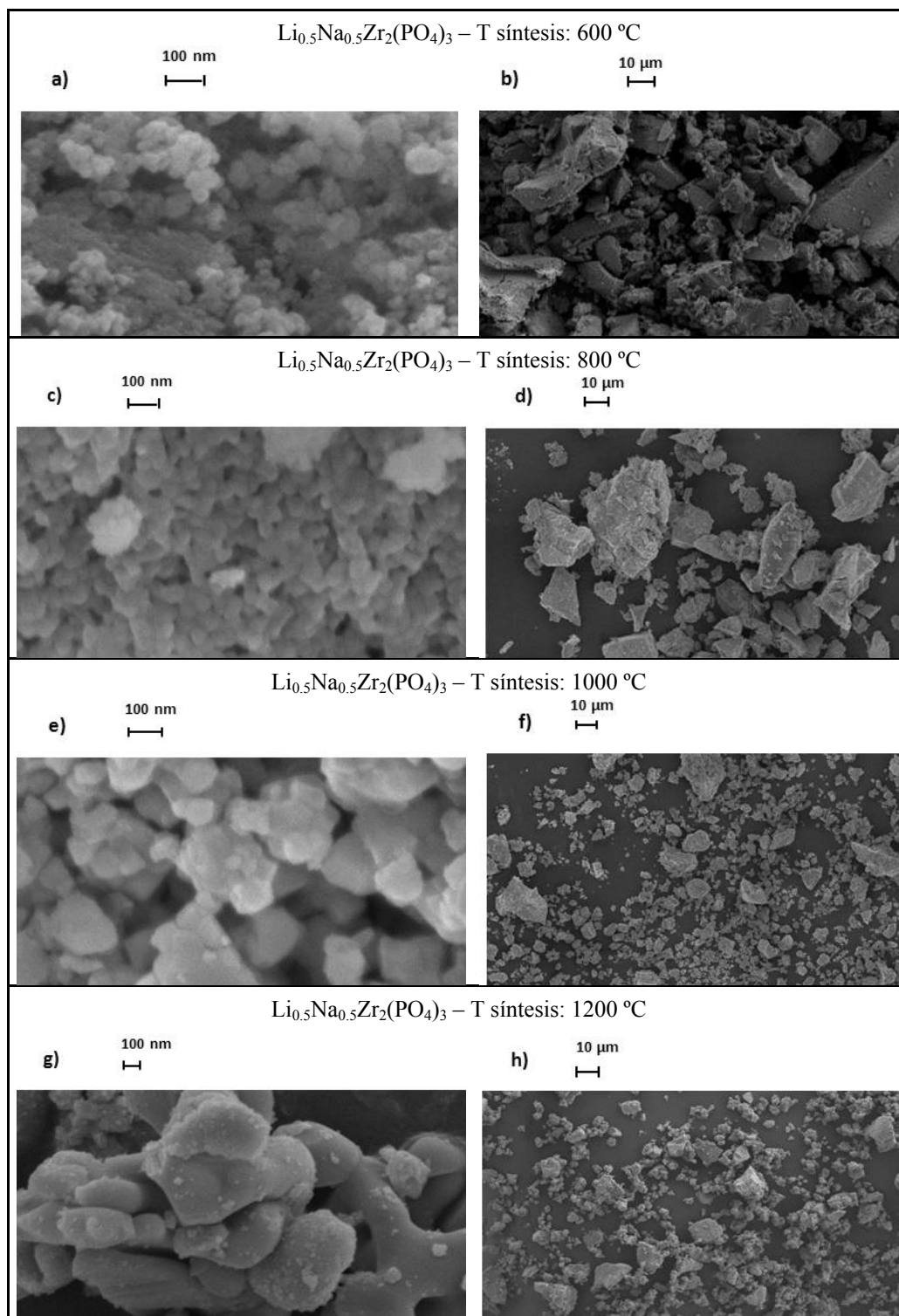
Dado que la ecuación de Scherrer únicamente nos permite hacer una estimación del tamaño de cristalito, con el objetivo de estudiar con más detalle la morfología de las muestras sintetizadas se han realizado medidas de FESEM de los polvos obtenidos tras los diferentes tratamientos de calcinación. En concreto en la Figura 6.15 se muestran las imágenes correspondientes a las muestras de composición $Li_{0.5}Na_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

La determinación del tamaño promedio de grano de las muestras sintetizadas se ha llevado a cabo sobre las micrografías mostradas en la Figura 6.15 utilizando el método de intersección de línea, el cual relaciona la longitud total L de las líneas trazadas al azar sobre la micrografía, con el número de intersecciones que se producen entre las líneas y los bordes de grano según la ecuación:²⁰

$$d = \frac{f \cdot L}{N} \quad [6.3]$$

Donde d es el tamaño medio de grano, f es el factor de escala, L es la longitud de cada línea sobre la que se miden las intersecciones y N el número de intersecciones a lo largo de la longitud de la línea.

En las micrografías realizadas a las muestras de $Li_{0.5}Na_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ sintetizadas a baja temperatura ($T \leq 800$ °C) se observan granos de tamaño aproximadamente homogéneo (Figura 6.15-a,c). En concreto para la muestra sintetizada a 600 °C se ha obtenido mediante la ecuación [6.3] un tamaño promedio de ~ 26 nm, similar al obtenido mediante la ecuación de Scherrer [6.1] para el cristalito. Sin embargo en la Figura 6.15-b se observa que el polvo presenta una morfología con aglomerados de tamaño variable, pudiendo llegar a ser de varias decenas de micras. La formación de estos es debida a la alta superficie específica de las partículas nanométricas, que aumenta su reactividad y hace que tiendan a ensamblarse formando aglomerados. En el caso de la muestra sintetizada a 800 °C, de la Figura 6.15-c se ha calculado un tamaño promedio de grano de ~ 33 nm, y al igual que en la muestra calcinada a 600 °C se observan aglomerados de decenas de micras (Figura 6.15-d).

Figura 6.15 Imágenes de FESEM de $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizado a diferentes temperaturas.

Respecto a las muestras sintetizadas a alta temperatura (1000-1200 °C) se ha observado en las micrografías (Figura 6.15-f,h) que los aglomerados formados no son tan grandes como en el caso de las calcinadas a baja temperatura (Figura 6.15-b,d), sin embargo el tamaño de los granos tiene una variabilidad notable y coexisten granos cuyo tamaño es del orden de 40-70 nm con cristales de varios cientos de nm de tamaño (Figura 6.15-e,g).

A raíz de los resultados obtenidos podemos decir que en las muestras sintetizadas a temperaturas de hasta 800 °C el tamaño de grano es tan pequeño (< 35 nm) que coincide aproximadamente con el tamaño de cristalito obtenido mediante la ecuación de Scherrer [6.1]. Sin embargo en las imágenes de FESEM se han observado granos de tamaño muy grande (> 100 nm) en las muestras sintetizadas por encima de 1000 °C, por lo que en un mismo grano tendremos cristalitos de diferentes orientaciones, cuyo tamaño es el que hemos obtenido mediante la ecuación de Scherrer (~ 45 nm).

A pesar de que únicamente se han mostrado los resultados de DRX y la morfología obtenidos en $Li_{0.5}Na_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, el estudio se ha realizado en todos los compuestos de la serie $Li_{1-x}Na_xZr_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) sintetizados tanto a 600 °C como por encima de 1000 °C. En todos ellos se ha obtenido una morfología similar a la mostrada en la Figura 6.15. Por lo tanto podemos concluir que con el método de complejos polimerizables hemos logrado sintetizar muestras con tratamientos de tan solo 2 horas a 600 °C, lo que nos ha permitido obtener tamaño de grano muy pequeños, de aproximadamente 25 nm.

Una vez estabilizada la fase conductora romboédrica en muestras con un bajo contenido en sodio ($Li_{0.7}Na_{0.3}Zr_2(PO_4)_3$) y cuyos granos tienen un tamaño nanométrico, el siguiente paso es comprobar los efectos que tienen dichas características estructurales y morfológicas en la sinterización de las muestras y en definitiva en los valores de conductividad iónica.

6.4 Conductividad iónica de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Los materiales con estructura NASICON presentan por lo general el inconveniente de tener valores de compactación bajos, ya que se produce una rápida descomposición de los mismos a alta temperatura ($T \sim 1200$ °C para el caso de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$) lo que dificulta la densificación de las muestras mediante los métodos convencionales de sinterizado.

Respecto a la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, Ahmadu *et al.* estudiaron la conductividad para muestras de composición $x=0.5$ y $x=0.25$ sintetizadas por el método de reacción de estado sólido, obteniendo conductividades iónicas totales a 300 °C de $4.3 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $5.8 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivamente.^{21,22} Sin embargo detectaron en sus muestras fases secundarias de $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ y ZrO_2 , probablemente debido a la descomposición del NASICON como consecuencia de la alta temperatura (1250 °C) empleada durante largos periodos de tiempo ($\sim 8\text{h}$) para la sinterización.^{21,22}

El pequeño tamaño de grano obtenido mediante el método de síntesis de complejos polimerizables (~ 25 nm) podría facilitar la reactividad de los granos durante el proceso de sinterización, lo que permitiría reducir el tiempo de tratamiento a alta temperatura (evitando así la descomposición) y podría mejorar la cohesión de los mismos. En esta sección mostraremos los resultados obtenidos para la familia NASICON estudiada, así como una comparación con otros compuestos de composición similar.

6.4.1 Sinterizado de las muestras

En primer lugar se resume el procedimiento de sinterizado realizado:

A los polvos de los compuestos de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizados a diferentes temperaturas se les ha añadido una gota de aglomerante (disolución de PVA en H_2O), y tras moler la mezcla se han hecho pastillas de 8 mm de diámetro mediante prensado uniaxial (935 MPa). La densidad relativa en verde obtenida para estas pastillas ha sido de entre un 63 y un 65%. Posteriormente para eliminar el orgánico del aglomerante empleado se ha realizado un tratamiento breve a 600 °C.

Tras enfriar las muestras desde dicha temperatura, se ha procedido a realizar el tratamiento térmico final de sinterizado. Ya hemos mencionado anteriormente que el comienzo de la descomposición de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ se ha observado a 1200 °C. En consecuencia hemos limitado los tratamientos a dicha temperatura, y además estos han sido breves. En concreto se han introducido las pastillas de los diferentes compuestos de tipo NASICON a un horno previamente calentado a 1200 °C, en el que han permanecido durante 30 minutos y posteriormente han sido *quenheadas*.

Al realizar dicho tratamiento en las muestras previamente sintetizadas a temperaturas por encima de 1000 °C se han obtenido pastillas muy frágiles y con densidades relativas inferiores al 70 %. Tanto al aumentar el tiempo de sinterizado como al aumentar la temperatura (1250 °C) apenas se mejoró la densidad relativa de la muestra y sin embargo se segregaron fases secundarias de ZrO_2 , probablemente debido a la descomposición del NASICON. En consecuencia no se han realizado medidas de espectroscopia de impedancias de las muestras que habían sido sintetizadas a temperaturas superiores a 1000 °C. La dificultad para sinterizar dichas muestras se atribuye a la inhomogeneidad y gran tamaño de los granos observada en las medidas de FESEM (Figura 6.15-e,g).

Por el contrario, en las muestras que habían sido calcinadas a 600 °C se han obtenido por lo general muestras compactas tras los tratamientos de sinterizado a 1200 °C durante 30 minutos, con densidades relativas próximas al 87% (Tabla 6.5). No obstante, para el caso de $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ únicamente se ha alcanzado un valor del 80%. Además algunas pastillas como la de composición $\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ presentaban una gran fragilidad y no ha sido posible medir su conductividad.

La fragilidad observada en algunas pastillas puede ser debida a la presencia de aglomerados detectada tras la calcinación de las muestras a baja temperatura (Figura 6.15-b), los cuales impedirían la buena cohesión entre los granos. Pese a haber realizado una molienda previa al conformado de las pastillas, probablemente no haya sido suficiente para romper dichos aglomerados.

En la Figura 6.16 se muestran las imágenes de FESEM realizadas en la superficie de la fractura realizada en las pastillas sinterizadas.

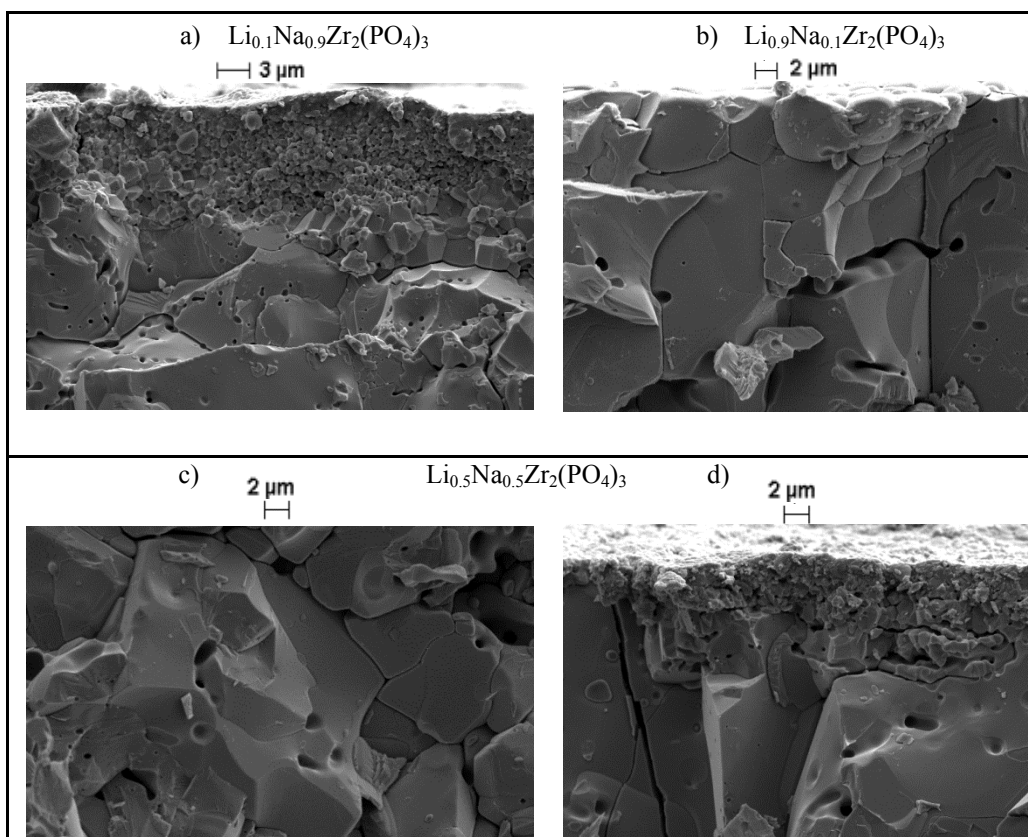


Figura 6.16 Micrografía FESEM de la superficie de pastillas fracturadas de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ sinterizadas durante 30 minutos a 1200 °C.

Como se puede observar en las imágenes de FESEM de la Figura 6.16, a pesar de que los tratamientos han sido breves (30'), la alta temperatura empleada (1200°C) ha dado lugar a una buena sinterización, facilitada por el pequeño tamaño que tenían los granos de las muestras calcinadas a tan solo 600 °C. Por otra parte, se ha observado una capa superficial en algunas pastillas (Figura 6.14-a,d), que podría ser debida a restos de electrodo en la superficie y/o a que esta hubiera sido atacada, ya que dichas imágenes se realizaron a las pastillas que habían sido empleadas previamente para las medidas de conductividad.

Por otro lado, se ha comprobado mediante espectroscopia Raman en las muestras cuyo contenido de Na varía entre $x=0.1$ y $x=0.9$, que tras su sinterización se han estabilizado en la fase romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}c$), sin que haya presencia de fases secundarias (Figura 6.17). Por tanto con los tratamientos breves a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ se ha logrado evitar la descomposición de las muestras durante el sinterizado y obtener la fase conductora (α).

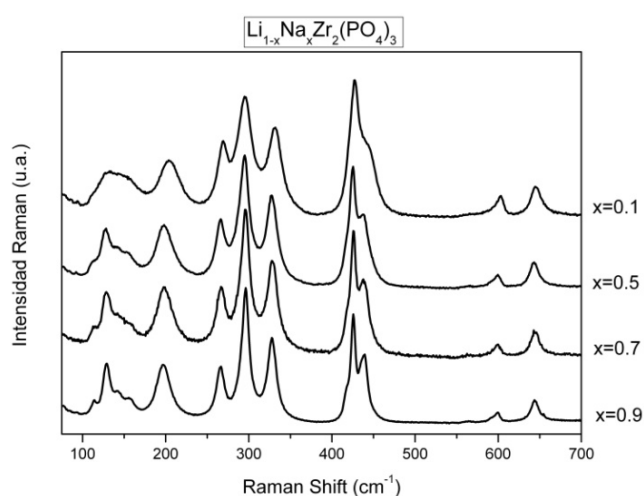


Figura 6.17 Espectros Raman de baja frecuencia de las pastillas de $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ tras los tratamientos de sinterización.

6.4.2 Espectroscopia de impedancias

En lo que respecta a las medidas de conductividad iónica de los compuestos $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, estas se han realizado por espectroscopia de impedancias entre RT y $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$. Para ello se pintaron los electrodos con pasta de oro sobre las caras de las pastillas y fue necesario un tratamiento térmico de una hora a $750\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar los restos de material orgánico presentes en la pasta de Au.

A modo de ejemplo se muestra en la Figura 6.18 el diagrama de Nyquist (parte imaginaria de la impedancia en función de la parte real) obtenido a temperatura ambiente en la muestra de composición $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

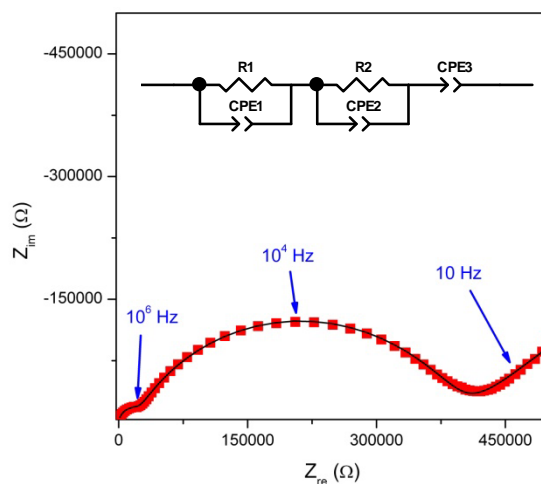


Figura 6.18 Diagrama de Nyquist a temperatura ambiente de la pastilla de $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. Los cuadrados rojos muestran los datos experimentales y la línea negra representa el ajuste calculado con el circuito equivalente mostrado en la parte superior.

En dicho diagrama se observan a frecuencias superiores a 100 Hz dos semicírculos solapados, mientras que a baja frecuencia se aprecia una tercera contribución con una trayectoria rectilínea.

Los datos de la impedancia se han ajustado mediante el programa *Zview*, de manera que cada semicírculo detectado en el diagrama de Nyquist se ha simulado con una resistencia (R) y un condensador imperfecto (CPE) en paralelo, tal y como se muestra en el circuito equivalente de la Figura 6.18, mientras que la componente de baja frecuencia se ha simulado únicamente con un condensador. A partir de los datos obtenidos en el ajuste, se han calculado las capacidades equivalentes (C) de los condensadores dispuestos en el modelo mediante la ecuación [3.18]. En la Tabla 6.4 se muestra un resumen de los valores de resistencia y capacidad equivalente obtenidos.

Tabla 6.4 Valores de resistencia y capacidad equivalente obtenidos para las diferentes componentes observadas en el diagrama de Nyquist de $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ a RT.

R_1 (Ω)	C_1 (F)	R_2 (Ω)	C_2 (F)	C_3 (F)
$1.7 \cdot 10^4$	$4.6 \cdot 10^{-12}$	$3.8 \cdot 10^5$	$4.4 \cdot 10^{-11}$	$\sim 10^{-7}$

Por analogía con los resultados de otros autores, que identificaron la contribución del grano (*bulk*) en materiales con estructura de tipo NASICON a altas frecuencias (superiores a 10^5 Hz),^{23,24} y valores de capacidad próximos a 10^{-12} F,²⁵ y la correspondiente a las fronteras de grano con frecuencias de $\sim 10^4$ Hz y capacidades equivalentes del orden de 10^{-11} F, asignamos la componente resistiva de mayor frecuencia a la contribución del *bulk*, y el segundo semicírculo observado en la Figura 6.18 a la contribución de la frontera de grano.

Respecto a la contribución observada a baja frecuencia, se ha obtenido una capacidad en el ajuste de la Figura 6.18 de $\sim 10^{-7}$ F, que es un valor característico de los electrodos bloqueantes (10^{-7} - 10^{-5} F),²⁵ por lo que los asignamos a dicha contribución.

Por lo general para todos las composiciones estudiadas en este trabajo se ha obtenido a temperatura ambiente un diagrama de impedancias similar al mostrado en la Figura 6.18, con dos contribuciones correspondientes a *bulk* y frontera de grano. No obstante para el caso de $\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, los elevados valores de impedancia que presenta a RT están fuera del rango de nuestro equipo de medida, por lo que únicamente se tienen datos para temperaturas superiores a 120 °C.

Las conductividades (σ) correspondientes a las contribuciones de *bulk* y frontera de grano distinguidas en el diagrama de Nyquist se han calculado a partir de las resistividades obtenidas en los ajustes de los diagramas de impedancias de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ y de las dimensiones de cada muestra, mediante la ecuación [3.19].

En la Tabla 6.5 se muestran los valores de conductividad iónica de *bulk* (σ_b), frontera de grano (σ_{gb}) y total (σ_t) obtenidos a RT para cada una de las muestras sinterizadas. Como se puede observar, los valores de conductividad iónica más elevados se han obtenido para $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, lo que era de esperar por su contenido en Na de acuerdo con los valores de conductividad iónica tan bajos reportados para $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.^{26,27} De hecho entre las conductividades iónicas de *bulk* de $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ hay casi un orden de magnitud de diferencia. Cabe destacar que la estabilización de la fase romboédrica a temperatura

ambiente mediante la sustitución de tan solo 0.1 moles de Li por Na en la fórmula unidad permite aumentar en un orden de magnitud la conductividad iónica de *bulk* reportada por Sudreau *et al.* para $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ con mezcla de las fases romboédrica y triclinica,⁴ mientras que respecto al mismo compuesto estabilizado por Kuwano *et al.*⁸ en fase únicamente triclinica se aumenta casi 3 órdenes de magnitud.

Tabla 6.5 Resultados de conductividad iónica correspondiente a *bulk* (σ_b), frontera de grano (σ_{gb}) y total (σ_t) y densidad relativa (ρ_{rel}), obtenidos para la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ en este trabajo, y en composiciones similares por diferentes autores.

Composición	T (°C)	Fase	σ_b ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	σ_{gb} ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	σ_t ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	ρ_{rel} (%)
$\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	25	Romboédrica	$3.4\cdot 10^{-5}$	$1.6\cdot 10^{-6}$	$1.5\cdot 10^{-6}$	80.0
$\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	125	Romboédrica	$5.8\cdot 10^{-4}$	$5.2\cdot 10^{-5}$	$4.8\cdot 10^{-5}$	80.0
$\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	20	Romboédrica	$5.0\cdot 10^{-6}$	$1.0\cdot 10^{-6}$	$8.4\cdot 10^{-7}$	86.4
$\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	100	Romboédrica	$7.8\cdot 10^{-5}$	$1.8\cdot 10^{-5}$	$1.5\cdot 10^{-5}$	86.4
$\text{Li}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	19	Romboédrica	$1.5\cdot 10^{-6}$	-	-	86.3
$\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	125	Romboédrica ⁽²¹⁾	$1.1\cdot 10^{-4}$	-	$1.9\cdot 10^{-5}$	-
$\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	100	Romboédrica ⁽²²⁾	$1.0\cdot 10^{-4}$	-	-	-
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	30	Triclinica ⁽⁸⁾	$5.0\cdot 10^{-8}$	-	-	-
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	RT	Triclinica + Romboédrica ⁽⁴⁾	$3.3\cdot 10^{-6}$	-	-	-
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	RT	Monoclínica ⁽⁴⁾	$1.0\cdot 10^{-10}$	-	-	-
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	RT	Romboédrica ⁽²⁶⁾	$5.0\cdot 10^{-7}$	-	-	-

Las conductividades iónicas obtenidas a temperatura ambiente en este trabajo no han podido ser comparadas con las publicadas por Ahmadu *et al.*^{21,22} puesto que únicamente muestran los valores para temperaturas superiores a 100 °C. Para dicha temperatura, como se puede ver en la Tabla 6.5 hay una ligera discrepancia en el caso de la muestra de composición $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, ya que mientras en este trabajo hemos medido una conductividad iónica del *bulk* de $8\cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Ahmadu *et al.* obtuvieron una conductividad de aproximadamente $1\cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.²²

No obstante, la limitación en el rango de frecuencias que tenemos en el equipo de medida empleado (frecuencia máxima 10^7 Hz) dificulta la distinción de las contribuciones de *bulk* y frontera de grano para temperaturas superiores a 100 °C, por lo que los valores indicados pueden tener un ligero error.

En consecuencia, en la Figura 6.19 se muestra únicamente la dependencia de la conductividad iónica total con la temperatura.

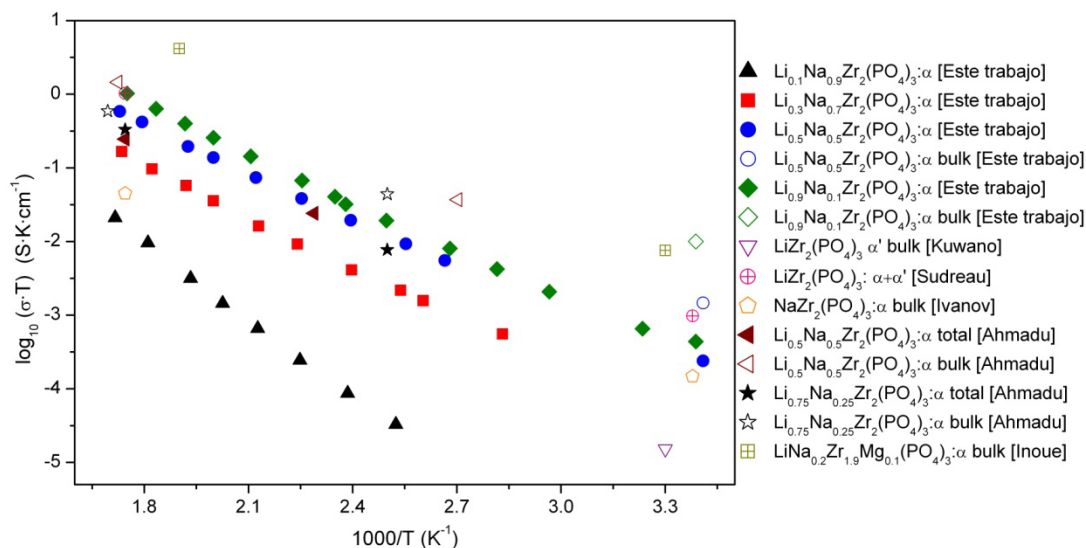


Figura 6.19 Dependencia con la temperatura de la conductividad iónica obtenida en este trabajo y por otros autores (^{4,8,21,22,26,28}) en compuestos de estructura NASICON de Li-Na-Zr-P-O.

Como ya se indicó en el Capítulo 3, la relación entre temperatura y conductividad viene de modo general determinada por la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{\kappa \cdot T}\right)} \quad [6.4]$$

Donde σ_0 es un factor pre-exponencial, T la temperatura absoluta, E_a la energía de activación y κ la constante de Boltzmann.

A partir de dicha ecuación se ha calculado la energía de activación mediante la pendiente obtenida en los ajustes realizados a los datos experimentales de la Figura 6.19. Los resultados obtenidos de E_a se muestran en la Tabla 6.6, y como se puede apreciar, los valores obtenidos en este trabajo para las composiciones con un contenido en Na de $x=0.1$ y $x=0.5$ son muy similares a los obtenidos por Ahmadu *et al.*^{21,22} y Sudreau *et al.*⁴ para $Li_{0.75}Na_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.5}Na_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ y $LiZr_2(PO_4)_3$.

Tabla 6.6 Resultados de la energía de activación total (E_a) obtenida para diferentes compuestos de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ en este trabajo, y en composiciones similares por diferentes autores.

Composición	E_a (eV)	Referencia
$\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	0.41	Este trabajo
$\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	0.41	Ahmadu <i>et al.</i> ²¹
$\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	0.40	Este trabajo
$\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	0.37	Ahmadu <i>et al.</i> ²²
$\text{Li}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	0.45	Este trabajo
$\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	0.69	Este trabajo
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	0.41	Sudreau <i>et al.</i> ⁴

Por su parte, la energía de activación para el compuesto de 0.3 átomos de Li por fórmula aumenta ligeramente (0.45 eV) respecto de las muestras con mayor contenido en Li, mientras que en el caso de $\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ se obtiene una E_a notablemente superior a las anteriores (0.69 eV), lo que era de esperar debido al menor contenido de los iones más móviles (Li).

6.5 Resumen y discusión

En este capítulo se ha mostrado que se ha logrado sintetizar la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mediante el método de complejos polimerizables, lo que nos ha permitido estudiar en dichos compuestos sus características tanto estructurales (para un amplio rango de temperaturas de síntesis: 600-1200 °C), como eléctricas.

En todas las composiciones se ha obtenido un tamaño de grano para las muestras sintetizadas a 600 °C de aproximadamente 25 nm. A medida que se incrementa la temperatura de síntesis aumenta el tamaño de los granos, de manera que para temperaturas de calcinación superiores a 1000 °C se obtienen granos de tamaños inhomogéneos entre 40 nm y cientos de nm. No obstante, independientemente de la temperatura de síntesis se ha observado la formación de aglomerados.

Mediante DRX y espectroscopia Raman se ha observado que el contenido de fase triclinica (α') en el compuesto $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ disminuye a medida que se substituye Li

por Na, de manera que para temperaturas de síntesis superiores a 1000 °C la fase romboédrica (α) se estabiliza a RT como monofase con $x > 0.5$ (Tabla 6.7). Por otro lado, por encima de ~60 °C se obtiene la fase romboédrica en todas las muestras independientemente de la composición.

Cuando los tratamientos de calcinación se realizan a 600 °C se obtiene la fase α libre de contenido amorfo y sin presencia de las fases poco conductoras β' (característica de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizado por debajo de 1000 °C) ni α' , con tan solo 0.3 átomos de Na por fórmula (Tabla 6.7).

La diferencia fundamental en el contenido de Na necesario para estabilizar a RT la fase romboédrica en $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ radica en que la fase originaria es diferente: mientras en $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizada a 600 °C la fase estable a RT es la monoclinica (β'), al realizar la síntesis a temperaturas superiores a 1000 °C la fase más estable a RT es la triclinica (α'). La obtención de la fase romboédrica a RT en las muestras sintetizadas a alta temperatura es debido fundamentalmente a que la cinética de la transición de la fase α a la α' es muy lenta, lo que favorece la formación de dominios metaestables de la fase α . Mientras que el menor tamaño de grano de las muestras sintetizadas a baja temperatura facilitarían la estabilización de la fase más desordenada ($R\bar{3}c$) al substituir pequeñas cantidades de Li por Na en $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Tabla 6.7 Grupos espaciales de las fases observadas mediante DRX y espectroscopia Raman en las muestras de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. Las flechas (\downarrow) denotan disminución en el contenido parcial de la fase indicada respecto a la mayoritaria.

$\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$								
T síntesis	T	Grupos espaciales						
>1000 °C	> 70 °C	$R\bar{3}c$						
	RT	$R\bar{3}c + C\bar{1}$	$R\bar{3}c (\downarrow C\bar{1})$	$R\bar{3}c (\downarrow\downarrow C\bar{1})$	$R\bar{3}c (\downarrow\downarrow\downarrow C\bar{1})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
600 °C	RT	$P2_1/n$	$R\bar{3}c$ ($\downarrow\downarrow P2_1/n$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
Sinterizado a 1200 °C, tras síntesis a 600 °C	RT	-	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	-
x		0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1

El tamaño nanométrico de los granos de las muestras obtenidas por calcinación a 600 °C nos ha permitido sinterizar la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ correctamente con tratamientos breves (30 minutos) a 1200 °C, obteniendo para $x \geq 0.1$ muestras homogéneas de fase romboédrica y sin presencia de fases secundarias. La obtención a temperatura ambiente del grupo espacial $R\bar{3}c$ como monofase (incluso con $x=0.1$) pese a emplear altas temperaturas de sinterizado, podría estar relacionado con el elevado gradiente térmico al que fueron sometidas las muestras en dicho tratamiento, tanto al calentar como al enfriar, lo que podría haber facilitado la “congelación” de la fase de alta temperatura.

Sin embargo con dichos tratamientos no ha sido posible sinterizar las muestras que habían sido previamente sintetizadas a temperaturas superiores a 1000 °C, probablemente debido a la inhomogeneidad y gran tamaño que presentan los granos. Tanto el aumento de la temperatura como el del tiempo de sinterizado de estas muestras da lugar a la descomposición del NASICON.

La mayor conductividad iónica de *bulk* se ha obtenido en la composición $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$: $3.4 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a RT, notablemente superior a la de la fase triclinica característica de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($5 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a RT). Respecto a la energía de activación, para dicha composición se ha obtenido un valor de 0.41 eV, similar a lo reportado para compuestos similares, mientras que esta aumenta a 0.69 eV para $x=0.9$.

A pesar de haber sido capaces de sinterizar muestras de la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ en la fase romboédrica y sin presencia de fases secundarias gracias al pequeño tamaño de grano de las muestras sintetizadas a 600 °C por el método de complejos polimerizables, sería interesante optimizar la morfología de las muestras sinterizadas con el objetivo de incrementar los valores de conductividad iónica total de esta familia de compuestos de estructura de tipo NASICON. Esto se podría intentar conseguir mediante la ruptura de los aglomerados formados durante la calcinación de las muestras sintetizadas, así como mediante la optimización de la temperatura y tiempos de sinterizado.

6.6 Referencias

1. Sljukic, M.; Matkovic, B.; Prodic, B.; Scavnica, S., PREPARATION AND CRYSTALLOGRAPHIC DATA OF PHOSPHATES WITH COMMON FORMULA $MIM_4/2(PO_4)_3$ (MI = LI NA K RB CS - M4 = ZR HF). *Croatica Chemica Acta* **1967**, *39* (2), 145-&.
2. Casciola, M.; Costantino, U.; Merlini, L.; Andersen, I. G. K.; Andersen, E. K., Preparation, structural characterization and conductivity of $LiZr_2(PO_4)_3$. *Solid State Ionics* **1988**, *26* (3), 229-235.
3. Catti, M.; Morgante, N.; Ibberson, R. M., Order-disorder and mobility of Li^+ in the beta ' and beta- $LiZr_2(PO_4)_3$ ionic conductors: A neutron diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, *152* (2), 340-347.
4. Sudreau, F.; Petit, D.; Boilot, J. P., DIMORPHISM, PHASE-TRANSITIONS, AND TRANSPORT-PROPERTIES IN $LIZR_2(PO_4)_3$. *Journal of Solid State Chemistry* **1989**, *83* (1), 78-90.
5. Iglesias, J. E.; Pecharroman, C., Room temperature triclinic modification of NASICON-type $LiZr_2(PO_4)_3$. *Solid State Ionics* **1998**, *112* (3-4), 309-318.
6. Catti, M.; Stramare, S.; Ibberson, R., Lithium location in NASICON-type Li^+ conductors by neutron diffraction. I. Triclinic alpha ' $LiZr_2(PO_4)_3$. *Solid State Ionics* **1999**, *123* (1-4), 173-180.
7. Arbi, K.; Ayadi-Trabelsi, M.; Sanz, J., Li mobility in triclinic and rhombohedral phases of the Nasicon-type compound $LiZr_2(PO_4)_3$ as deduced from NMR spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12* (10), 2985-2990.
8. Kuwano, J.; Sato, N.; Kato, M.; Takano, K., Ionic conductivity of $LiM_2(PO_4)_3$ (M=Ti, Zr, Hf) and related compositions. *Solid State Ionics* **1994**, *70*, 332-336.
9. Petit, D.; Colomban, P.; Collin, G.; Boilot, J. P., FAST ION-TRANSPORT IN $LIZR_2(PO_4)_3$ - STRUCTURE AND CONDUCTIVITY. *Materials Research Bulletin* **1986**, *21* (3), 365-371.
10. Catti, M.; Stramare, S., Lithium location in NASICON-type Li^+ conductors by neutron diffraction: II. Rhombohedral alpha- $LiZr_2(PO_4)_3$ at T=423 K. *Solid State Ionics* **2000**, *136*, 489-494.
11. Catti, M.; Comotti, A.; Di Blas, S., High-temperature lithium mobility in alpha- $LiZr_2(PO_4)_3$ NASICON by neutron diffraction. *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (8), 1628-1632.
12. Catti, M.; Comotti, A.; Di Blas, S., High-Temperature Lithium Mobility in α - $LiZr_2(PO_4)_3$ NASICON by Neutron Diffraction. *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (8), 1628-1632.
13. Hagman, L. O.; Kierkega, P., CRYSTAL STRUCTURE OF NAME2 4(PO4)3 - ME4 =GE TI ZR. *Acta Chemica Scandinavica* **1968**, *22* (6), 1822.
14. Hong, H. Y. P., CRYSTAL-STRUCTURES AND CRYSTAL-CHEMISTRY IN SYSTEM $NA1+XZR_2SIXP_3-XO_{12}$. *Materials Research Bulletin* **1976**, *11* (2), 173-182.
15. Database of Ionic Radii. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.
16. Kamali, K.; Ravindran, T. R.; Ravi, C.; Sorb, Y.; Subramanian, N.; Arora, A. K., Anharmonic phonons of $NaZr_2(PO_4)_3$ studied by Raman spectroscopy, first-principles calculations, and x-ray diffraction. *Physical Review B* **2012**, *86* (14).
17. Pang, M.; Suzuki, R.; Saito, M.; Machida, K.-i.; Hanzawa, H.; Nojiri, Y.; Tanase, S., Fabrication and crystal line patterning of $Li(1.3)Al(0.3)Ti(1.7)(PO_4)_3$ ion conductive glass by Ni atom heat processing method. *Applied Physics Letters* **2008**, *92* (4).
18. Patterson, A. L., The Scherrer formula for x-ray particle size determination. *Physical Review* **1939**, *56* (10), 978-982.

19. Warren, B. E., X-ray diffraction methods. *Journal of Applied Physics* **1941**, 12 (5), 375-384.
20. Fullman, R. L., MEASUREMENT OF PARTICLE SIZES IN OPAQUE BODIES. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* **1953**, 197 (3), 447-452.
21. Ahmadu, U.; Tomas, S.; Jonah, S. A.; Musa, A. O.; Rabi, N., Equivalent circuit models and analysis of impedance spectra of solid electrolyte $\text{Na}_{0.25}\text{Li}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. *Advanced Materials Letters* **2013**, 4 (3), 185-195.
22. Ahmadu, U.; Salkus, T.; Musa, A. O.; Isah, K. U., Electrical and Dielectric Characterization of $\text{Na}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. *Open Journal of Physical Chemistry* **2011**, 1, 94-103.
23. Vidal, K.; Ortega-San-Martín, L.; Larrañaga, A.; Merino, R. I.; Orera, A.; Arriortua, M. I., Effects of synthesis conditions on the structural, stability and ion conducting properties of $\text{Li}_{0.30}(\text{La}_{0.50}\text{Ln}_{0.50})_{0.567}\text{TiO}_3$ (Ln=La, Pr, Nd) solid electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Ceramics International* **2014**, 40 (6), 8761-8768.
24. Barre, M.; Crosnier-Lopez, M.-P.; Le Berre, F.; Bohnke, O.; Suard, E.; Fourquet, J.-L., Double NASICON-type cell: ordered Nd^{3+} distribution in $\text{Li}_{0.2}\text{Nd}_{0.8/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. *Dalton Transactions* **2008**, (23), 3061-3069.
25. Irvine, J. T. S.; Sinclair, D. C.; West, A. R., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Advanced Materials* **1990**, 2 (3), 132-138.
26. Ivanov-Schitz, A. K.; Bykov, A. B., Ionic conductivity of the $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ single crystals. *Solid State Ionics* **1997**, 100 (1-2), 153-155.
27. Zahir, M.; Olazcuaga, R.; Hagenmuller, P., Crystal chemistry and ionic conductivity in Nasicon-type phases $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x(\text{AsO}_4)_3$ with $0 \leq x \leq 0.45$. *Materials Letters* **1984**, 2 (3), 234-236.
28. Inoue, N.; Oiwa, K., Mixed ion effect in $\text{Li}/\text{Na}-\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. *Solid State Ionics* **2002**, 154, 729-734.

Capítulo 7

Conclusiones

A continuación se muestran las conclusiones extraídas en el trabajo de investigación descrito en esta memoria de Tesis, tanto respecto a los materiales con estructura de tipo granate como NASICON.

7.1 Materiales con estructura de tipo granate derivados de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

- La fase tetragonal ($I4_1/acd$) únicamente se obtiene con una estequiometría $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.
- La flexibilidad de la estructura de los granates para realizar sustituciones catiónicas permite obtener diferentes fases cúbicas a partir de T-LLZO. En este trabajo se han obtenido fases cúbicas dopando el granate con Al ($\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) e intercambiando litio por protón ($\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$).
- Se ha identificado el espectro Raman de las diferentes fases del granate de Zr.
- El granate de composición $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ transita de la fase tetragonal a la cúbica a ~ 645 °C, debido al desorden de los átomos de litio, pero manteniendo la estequiometría inicial. Dicha transición de fase es reversible.
- El granate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ tiene una gran sensibilidad a la humedad. La fase cúbica observada a temperaturas próximas a 100 °C es debida al intercambio H^+/Li^+ producido por la exposición de T-LLZO a la humedad.
- En función del grado de intercambio de litio por protón se pueden formar dos fases cúbicas distintas: una centrosimétrica ($Ia\bar{3}d$) y otra no centrosimétrica ($I\bar{4}3d$).

- La fase con grupo espacial $Ia\bar{3}d$ se obtiene mediante intercambios H^+/Li^+ a $T \sim 350$ °C y tiene un contenido de protones entre 0.6 y 1.3 por fórmula. El Li ocupa los mismos sitios que en los granates convencionales con simetría cúbica y los H^+ están desordenados en las cavidades octaédricas.
- La fase con grupo espacial $I\bar{4}3d$ se obtiene con tratamientos prolongados de exposición a la humedad a baja temperatura (≤ 150 °C) y tiene un alto contenido de H^+ , entre 3 y 5 por fórmula. La mayoría de los iones Li octaédricos se intercambian con protones, y los sitios tetraédricos se dividen en dos: $12a$ y $12b$, siendo la ocupación de este último muy superior. Los H^+ se sitúan en cavidades octaédricas junto a los O de los tetraedros menos ocupados ($12a$), formando entidades O_4H_4 alrededor de estos.
- Se han distinguido 3 señales en el espectro 6Li -MAS-RMN de los granates de Zr que se han atribuido a los diferentes entornos en los que se encuentran los iones Li.
- En muestras protonadas con sitios tetraédricos y octaédricos poblados parcialmente por átomos de litio, se produce intercambio entre los sitios de Li como consecuencia de su activación térmica a temperaturas por encima de 60 °C.
- Las muestras más intercambiadas son estables al menos hasta 300 °C, temperatura a partir de la cual comienza la desprotonación del granate.
- El intercambio de litio por protón es reversible. Al calentar el granate $Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12}$ por encima de 700 °C en presencia de litio este se reinserta en su estructura lo que da lugar a la recuperación de la fase tetragonal inicial ($I4_1/acd$).
- Mediante LFZ se han obtenido muestras de composición $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ en fase tetragonal con una densidad relativa superior al 98%, y una orientación preferencial de los granos.
- La conductividad de *bulk* medida en la dirección de crecimiento de los granos de la muestra procesada por LFZ tiene valores de $6.35 \cdot 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$. La especial morfología de la muestra permite minimizar la contribución resistiva de las fronteras de grano.

7.2 Materiales con estructura de tipo NASICON

- Se ha conseguido sintetizar la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mediante el método de complejos polimerizables.
- El tamaño de grano de las muestras sintetizadas a 600 °C es de ~25 nm. A medida que se incrementa la temperatura de síntesis aumenta el tamaño de los granos, de manera que para temperaturas de calcinación superiores a 1000 °C se obtienen granos de tamaños inhomogéneos entre 40 nm y cientos de nm.
- Mediante la sustitución de Li por Na es posible obtener la fase romboédrica (α) a RT a partir de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, pero el contenido de Na necesario para ello varía en función de la temperatura de síntesis (T_s) empleada:
 - Con $T_s > 1000$ °C la fase estable a RT de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ es la triclinica (α'), y se obtiene la monofase α con $x > 0.5$.
 - Para $T_s = 600$ °C la fase estable a RT de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ es la monoclinica (β'), obteniéndose la monofase α con $x \geq 0.3$.
- El tamaño nanométrico de los granos de las muestras obtenidas por calcinación a 600 °C ha permitido sinterizar la serie $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ con tratamientos breves a 1200 °C, obteniéndose muestras homogéneas de fase romboédrica y sin presencia de fases secundarias incluso para $x=0.1$.
- La mayor conductividad iónica de *bulk* se ha obtenido en la composición $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$: $3.4 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a RT, notablemente superior a la de la fase triclinica característica de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($5 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a RT). La energía de activación total de $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ es de 0.41 eV, mientras que esta aumenta a 0.69 eV para $x=0.9$.

Anexos

Anexo 1: Spectroscopic study of the competition between dehydration and carbonation effects in La_2O_3 -based materials

A continuación se muestra el artículo publicado en “Journal of the European Ceramic Society, 33 (2013) 2103–2110”, cuyo estudio fue realizado por A. Orera, G. Larraz y M. L. Sanjuán durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 2103–2110

www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Spectroscopic study of the competition between dehydration and carbonation effects in La_2O_3 -based materials

A. Orera, G. Larraz, M.L. Sanjuán*

*Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza-CSIC, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, Pza. San Francisco s/n, 50009 Zaragoza, Spain*Received 30 October 2012; received in revised form 28 February 2013; accepted 2 March 2013
Available online 8 April 2013

Abstract

La_2O_3 takes part in a variety of technologically interesting solids, but it has a known tendency to react with water and CO_2 , which may result in nonstoichiometry of the final product and the appearance of impurities. We apply Raman spectroscopy to study hydration and carbonation effects of La_2O_3 -based materials, using $\text{La}(\text{OH})_3$ as starting material. The thermal evolution of $\text{La}(\text{OH})_3$ reflects the competition between dehydration and carbonation kinetics, and thus is highly dependent upon environment and experimental conditions. In vacuum, $\text{La}(\text{OH})_3$ evolves first to LaOOH and then to a mixture of C- and A- La_2O_3 until, upon further heating, only A- La_2O_3 phase remains. In air, $\text{La}(\text{OH})_3$ yields first LaOOH , but under slow heating LaOOH converts to I, Ia and II-type oxycarbonates, in increasing order of thermal stability. II- $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$, in turn, decomposes to La_2O_3 at 700°C . Structural relations governing phase conversion within hexagonal or orthorhombic-like compounds are discussed.
© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Lanthanum oxide; Lanthanum carbonates; Lanthanum hydroxide; Carbonation; Raman spectroscopy

1. Introduction

Lanthanum oxide takes part in the synthesis of a great variety of solids with technological interest, since lanthanum is found as a constituent element in some of the most interesting compositions of Mn perovskites with giant magnetoresistivity, high T_c superconductor cuprates, ionic conductors with perovskite, garnet or apatite structure, thermal barrier coatings, etc. Another important application of La_2O_3 itself is as support of catalysts for hydrocarbon oxidation, NO_x reduction and syn-gas production.^{1–3} In all cases, the tendency of La_2O_3 to become hydrated or carbonated has to be controlled, both during the synthesis and once the desired material has been produced. La-related hydration and carbonation processes may result in the nonstoichiometry of the final product and also in the appearance of unwanted phases, usually evidenced as impurities in X-ray diffractograms and through mass loss steps in TGA experiments.

In synthesis of La compounds through conventional ceramic methods it is usual to calcinate the starting La_2O_3 powders at high temperatures (typically above 900°C) since it has been known for many years that La_2O_3 tends to hydrate, upon exposure to ambient air, to form lanthanum hydroxide.⁴ In the presence of CO_2 , different types of ill-crystallized oxy- or hydroxy-carbonates may also form spontaneously.

Though high T annealing avoids the presence of moisture or carbonates in the initial mixture, the evolution of La-containing compounds with regard to hydration or carbonation is less predictable. This is especially important in the case of La-based catalysts, since CO_2 and water are common by-products in catalytic reactions involving hydrocarbons. A great effort has been made in establishing the thermal evolution of La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ and La carbonates in varying atmospheric conditions, so as to predict, on the one hand, the aging behavior of the catalysts, or to test the conditions yielding the best performance. Reactions affecting La_2O_3 are not necessarily harmful. It has been found, for instance, that the presence of a certain amount of La oxycarbonate improves catalytic performance of La_2O_3 .^{1,3}

Despite numerous studies, the thermal evolution of La_2O_3 -derived compounds is still a matter of some controversy, which

* Corresponding author. Tel.: +34 976761000x3354; fax: +34 976761229.
E-mail addresses: aorera@unizar.es (A. Orera), glarraz@unizar.es (G. Larraz), [sanjuan@unizar.es](mailto:sanju@unizar.es) (M.L. Sanjuán).

derives from several facts: the possible presence of amorphous compounds, morphology and surface effects, dependence on environmental conditions, etc. We will focus here in the mechanisms of phase formation and thermal stability of the La_2O_3 -derived compounds using $\text{La}(\text{OH})_3$ as starting material. The state of the art can be summarized as follows:

If no carbonates are present in the starting material, neither are formed along the heating run, the thermal evolution of $\text{La}(\text{OH})_3$ is well known: water is lost in two steps to yield LaOOH first and then La_2O_3 . Temperatures at which these steps occur (T_1 and T_2) depend on heating rates and also on ambient pressure; they are lower the lower pressure is. Typical values are $T_1 \sim 280^\circ\text{C}$, $T_2 \sim 380^\circ\text{C}$ in vacuum,⁵ and $T_1 \sim 350^\circ\text{C}$, $T_2 \sim 500^\circ\text{C}$ in air.⁶

In air, however, it is unlikely that the formation of carbonated phases can be avoided, either due to aging of $\text{La}(\text{OH})_3$, or upon heating in the presence of CO_2 . In fact, even when performed nominally in vacuum, TG experiments always show a third mass loss at high temperature ($T \geq 650^\circ\text{C}$),^{5–7} which has been attributed to the decomposition of hexagonal La dioxycarbonate, $\text{II-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, formed from surface carbonate or hydroxycarbonates layers.^{8–10} The origin of such layers is still a matter of controversy, mainly due the fact that these phases are badly crystallized, which makes them of difficult detection.

Phase identification usually relies on standard techniques, such as X-ray diffraction (XRD) and IR spectroscopy. XRD, however, has several limitations: it requires a relatively high phase content to make identification possible, and is of little use in the case of badly crystallized materials. Spectroscopic techniques are much more sensitive to low percentages of phase content. In the context of La_2O_3 - H_2O - CO_2 ternary system, IR is routinely used although this technique has also limitations: experimental equipment for low-frequency region, where lattice modes appear, is not standard one, so that application is limited to identifying the presence and nature of carbonates or hydroxides by detection of CO_3 -related internal modes or hydroxyl vibrations.

In this work we have focused on the identification of phase content and mechanisms involving hydration and carbonation effects of La_2O_3 -based materials (specifically $\text{La}(\text{OH})_3$, as any residual La_2O_3 left in air would transform to $\text{La}(\text{OH})_3$) by means of Raman spectroscopy, taking advantage of the sensitivity of this technique to low phase contents as well as its providing vibrational spectra in the region of lattice modes, which are much more useful for phase identification than $[\text{CO}_3]^{2-}$ or OH^- modes. Besides, the use of a high temperature stage allows the in situ monitoring of the reactions taking place.

Two types of experiments have been performed: “slow” ones, in which low heating rates ($\leq 5^\circ\text{C}/\text{min}$) and long dwell times (of the order of hours) at selected temperatures have been employed in order to achieve quasi-equilibrium, and “fast” or “dynamic” ones, in which continuous heating at 10, 20 or $40^\circ\text{C}/\text{min}$ allow the instant detection of phase changes at the very moment they occur.

Several previously unreported or incompletely described spectra are given for future reference, specifically those of LaOOH , $\text{C-La}_2\text{O}_3$ and the different types of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

2. Experimental details

La_2O_3 oxide from Sigma–Aldrich with a purity of 99.99% was used as starting material. $\text{La}(\text{OH})_3$ was obtained by heating at 70°C in water-containing atmosphere La_2O_3 powders previously treated at 950°C . The resulting material was immediately kept in vacuum to avoid further contact with CO_2 . The synthesis of Ia and II-type $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ were carried out by slowly heating ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) pure $\text{La}(\text{OH})_3$ up to 480°C and 510°C respectively. For Ia-type $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ the sample was quenched once it reached the final temperature, while for II-type $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ the sample was quenched after an overnight treatment at 510°C . Raman spectra were recorded in a DILOR XY spectrometer equipped with a liquid nitrogen-cooled Charge-Coupled Device (CCD) detector. Excitation was performed through the 50X objective lens of a microscope, using the 496.5 nm line of an Ar^+ laser. The plasma line at 177 cm^{-1} was used for frequency calibration. High-temperature spectra were measured from RT to 800°C by putting the sample into a LINKAM TS1500 V stage. XRD patterns were recorded with the CuK_α radiation, in a D-Max Rigaku instrument. The particle size and morphology were studied using the secondary electron images obtained in a Scanning Electron Microscopy (SEM) Merlin Field Emission SEM (Carl Zeiss, Germany).

3. Experimental results

3.1. La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, LaOOH

The thermal evolution of pure La_2O_3 (pretreated at 950°C overnight) has been evaluated. No significant changes are observed in its Raman spectrum upon heating, except for the usual softening and broadening of all bands. No new bands are found that could indicate the transformation of A- La_2O_3 to another form of this oxide. Upon very slow heating in air, slight carbonation effects are detected above 400°C , as reflected by the appearance of weak bands attributable to $[\text{CO}_3]^{2-}$ internal modes. In any case, these effects are negligible and do not interfere with the main thermal evolution of La_2O_3 . The initial spectrum is fully recovered after cooling from 700°C down to RT.

However, when La_2O_3 is kept in ambient air, it rapidly hydrates to form $\text{La}(\text{OH})_3$, whose thermal evolution to the oxide is more complicated, involving different intermediate species. Fig. 1 shows the decrease in the particle size that takes place during this transformation to $\text{La}(\text{OH})_3$, increasing the reactivity of the powdered sample. In fact, after prolonged aging in air, the Raman spectrum of the hydroxide also shows broad bands in the ν_1 region of carbonate compounds (from 1050 to 1090 cm^{-1}). In the following sections, evolution of $\text{La}(\text{OH})_3$ is studied in different heating conditions.

For future reference, we present in Fig. 2 the well-known Raman spectrum of trigonal (usually called hexagonal) A- La_2O_3 and hexagonal $\text{La}(\text{OH})_3$. Both are in agreement with published data.^{11,12} Table 1 collects the Raman shifts of these compounds. In the spectrum of A- La_2O_3 , the broad band centered at 579 cm^{-1} is due to luminescence from some rare earth impurity

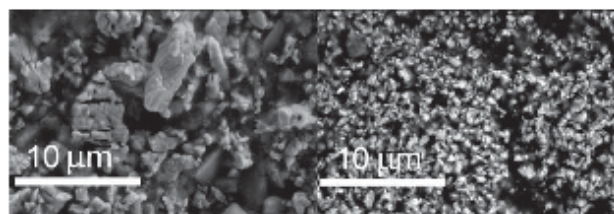


Fig. 1. SEM micrographs showing the morphology of the La_2O_3 (left) and $\text{La}(\text{OH})_3$ (right) powders.

Table 1
Raman frequencies (cm^{-1}) of the different compounds found on the thermal evolution of $\text{La}(\text{OH})_3$.

$\text{La}(\text{OH})_3$	LaOOH	I- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	II- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	III- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	C- La_2O_3	A- La_2O_3
648.8 h,w	424.5	1063.8	1060	1088	376.3 w	405.8
605.2 b	383	867.7 w	1050.7	1066.5 vw	356.5 w	189.7
449	344.6	712.4 w	858 w	745	312.2	103.7
339.3	312.3	670.4 w	730.4 w	675.4	270 w	
281.7	216.1 b	315 ^a	716.4 w	660.3	116 w	
227	202.4	427 ^a	698.2 w	393.8		
137.8	164.7 ^b w		680 w	363.5		
	135.4		671.5 w	256.5		
	123.2		458	204.7		
	116.2 ^b w		441	125.5		
			341.4	112.5		
			319.4	82.7		
			298			
			223.2			
			155.2			
			137.7			
			124.4			
			106.9 w			
			93.5 w			

^a Possible low frequency bands, not well resolved due to overlapping with Ia-type carbonate.

^b Weak bands in the spectrum of LaOOH , probably arising from surface carbonates.

excited by the laser at 496.5 nm. In the course of this work we realized that the Raman spectrum of LaOOH , the phase resulting from the first step of dehydration of $\text{La}(\text{OH})_3$, had not been previously described in the literature. Therefore, we produced this compound by heating $\text{La}(\text{OH})_3$ in a furnace at 350 °C for

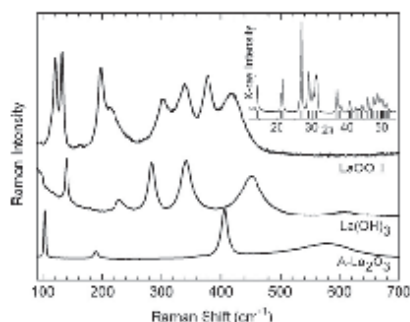


Fig. 2. Raman spectra of A- La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ and LaOOH . Inset: X-ray pattern of LaOOH . Vertical lines show the expected Bragg positions.

~20 min. Its X-ray diffractogram (see inset in Fig. 2) showed that the sample was almost pure LaOOH ; its Raman spectrum is also presented in Fig. 2. The Raman spectrum of LaOOH agrees well with the expectation from group theory: according to the $P2_1/m$ symmetry of the unit cell, and neglecting the contribution of hydrogen atoms to Raman activity, 9 Raman active modes are expected ($6A_g + 3B_g$), three of them involving mainly La vibration and six arising mainly from oxygen vibration. Modes attributed to LaOOH are observed at 123.2, 135.4, 202.4, 216.1, 312.3, 344.6, 383 and 424.5 cm^{-1} . Broad bands appearing between 600 and 900 cm^{-1} can be attributed to OH⁻ bending vibrations.

3.2. Influence of the atmosphere on the thermal evolution of $\text{La}(\text{OH})_3$

3.2.1. Heating under vacuum

We present in first place the results of the thermal evolution of $\text{La}(\text{OH})_3$ in vacuum, where no extra protons nor CO_2 can take part in phase formation. Fig. 3 shows the spectra of $\text{La}(\text{OH})_3$ recorded after cooling from selected temperatures. Interestingly, LaOOH appears after cooling from 250 °C but is soon lost at

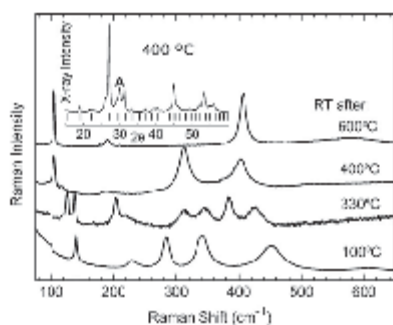


Fig. 3. Thermal evolution of $\text{La}(\text{OH})_3$ under vacuum: Raman spectra of $\text{La}(\text{OH})_3$ at RT after heating at different temperatures. Inset: X-ray pattern of the sample after 400 °C (vertical lines show the expected Bragg positions for cubic La_2O_3 and the main peak of trigonal La_2O_3 is marked with "A").

higher temperatures, especially when the vacuum is relatively high, in which case it converts to a spectrum consisting mainly of two bands at ~ 312 and 404 cm^{-1} together with a sharp band at $\sim 103\text{ cm}^{-1}$ and a weak band at 189 cm^{-1} . The set of bands at 103, 189, and 404 cm^{-1} are readily assigned to A- La_2O_3 , though these bands are considerably broader than those of reference La_2O_3 , which suggests incomplete crystallization. As regards the band close to 312 cm^{-1} , we attribute it to cubic La_2O_3 (C-phase, with Ia-3 space group). Contrary to sesquioxides of heavier rare-earth elements, La_2O_3 does not crystallize in cubic form as preferred phase at RT and C- La_2O_3 can only be stabilized due to size effects in the form of thin films or nanocrystalline material.^{13,14} The position of the band attributed to this cubic phase in the spectrum of Fig. 3 is fully in agreement with the trend formed by cubic R_2O_3 (R = rare earth) as a function of lattice parameter,^{15,16} considering $a = 11.42\text{ \AA}$ for C- La_2O_3 .¹⁷ As in the case of other rare-earth sesquioxides, the number of experimentally observed modes in C- La_2O_3 is much lower than expected from group theory for the Ia-3 space group of that phase (22 modes), a phenomenon that is likely due to the nanosized character of C- La_2O_3 crystallites formed on dehydration from LaOOH . To confirm the need of this intermediate LaOOH phase on the formation of the cubic oxide, we performed ex situ experiments by first forming the LaOOH phase at 350 °C in air (to avoid conversion to La_2O_3) and then heating LaOOH to 400 °C into a furnace under vacuum for several hours, with the aim of obtaining pure C- La_2O_3 or at least a mixture of C and A La_2O_3 phases with no carbonates present. The XRD pattern of the material thus produced (see inset in Fig. 3), reflects a mixture of C- La_2O_3 (major phase) and A- La_2O_3 (minor phase). In turn, in its Raman spectrum the band at 312 cm^{-1} is much higher than that at 405 cm^{-1} , thus confirming our attribution of the spectrum after 400 °C in Fig. 3 to a mixture of C + A- La_2O_3 and of the band at 312 cm^{-1} to C- La_2O_3 . Since the spectrum of A- La_2O_3 is well-known we may readily attribute the remaining modes to C- La_2O_3 . These are listed in Table 1. The importance of a complete crystallization of the intermediate LaOOH in the formation of the cubic phase is put into evidence

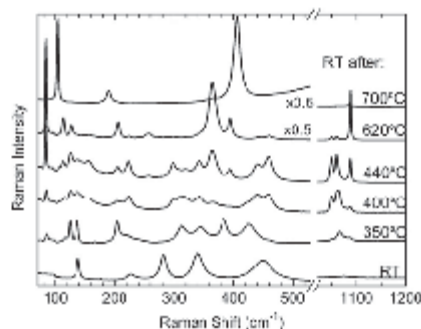


Fig. 4. Thermal evolution of $\text{La}(\text{OH})_3$ in air: Raman spectra of $\text{La}(\text{OH})_3$ at RT after annealing at different temperatures.

by fast heating (e.g. 40 °C/min) $\text{La}(\text{OH})_3$ in vacuum. In this experiment the spectrum of just a badly crystallized LaOOH was obtained before it transformed rapidly to the trigonal oxide.

3.2.2. Heating in air

A very different landscape is found if experiments are performed in air. In this case, the kinetics of dehydration and carbonation processes are determinant of the phase content and thus the result is strongly dependent on the thermal history of the sample, especially on heating rates and dwell times. Fig. 4 shows the spectra measured at RT after long annealing times at selected temperatures. As it will be shown later, this specific thermal history allows the formation of some intermediate carbonated phases that may not be seen in straightforward fast heating experiments or in vacuum. The most common of such phases are $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ oxycarbonates, which appear in three different forms: phase I is tetragonal, phase Ia is a monoclinic distortion of phase I and phase II is a hexagonal polymorph whose structure is closely related to that of A- La_2O_3 .¹⁸

At this point, we must say that considerable dispersion exists in the literature concerning the vibrational spectra of lanthanum oxycarbonates, probably because Ia and II phases may coexist and also because their domain of existence depends on thermal history and initial conditions, as mentioned above. To enable phase identification and thus determine phase content as a function of temperature we have produced and characterized by XRD, whenever possible, pure phase of each $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ polymorph, as shown in Fig. 5. Spectra of pure Ia and II- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ are shown in Fig. 6. II- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ is easily identified by intense bands at 82.7 and 363.5 cm^{-1} and a very sharp ν_1 band at 1088 cm^{-1} . Another band is found in the ν_1 region at 1066.5 cm^{-1} , with a relative intensity of less than 5% of the 1088 cm^{-1} band. Measurements on different points of the sample give always the same relative intensity, which excludes that it might be due to another La carbonate. The full list of Raman frequencies of II- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ is listed in Table 1. Type Ia oxycarbonate is characterized by two ν_1 bands at ~ 1050 and $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$, together with a long high-frequency tail beyond the latter. A well defined doublet is also seen around 450 cm^{-1} , which allows identifying the presence of this phase unambiguously. We note

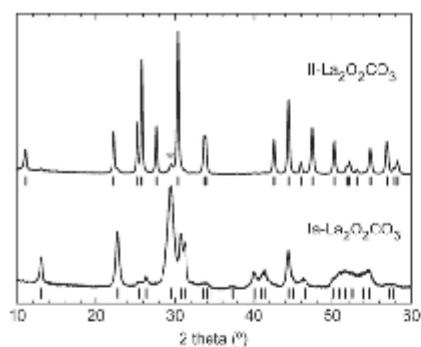


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of pure Ia-La₂O₂CO₃ and II-La₂O₂CO₃. Vertical lines mark the corresponding peak positions from JCPDS cards 48-1113 and 37-0804 respectively. *Small amount of Ia-type La₂O₂CO₃.

that Raman frequencies attributed by Cornaglia et al.¹⁹ to phase Ia correspond in fact to a mixture of phases Ia and II; moreover, their data for phase II are underestimated by about 6 cm⁻¹. Raman frequencies of Ia-oxycarbonate are also listed in Table 1.

Pure type I (tetragonal) La₂O₂CO₃ could not be synthesized, a superposition of I and Ia types being always present. However, it could be characterized by a single ν₁ band at ~1064 cm⁻¹. Fig. 6 shows the ν₁ spectrum of a sample where I-La₂O₂CO₃ was maximized after treating a fresh LaOOH sample in a furnace at 400 °C in air for about 30 min. The positions of other weak bands are listed in Table 1.

With those references in hand we can interpret the thermal evolution shown in Fig. 4 as follows: up to 300 °C only the spectrum of La(OH)₃ is found in the low frequency region (from 60 to 850 cm⁻¹) with the presence of some weak broad bands in the ν₁ region of [CO₃]²⁻ entities, probably arising from amorphous or ill-crystallized carbonates of unknown composition. Between 300 and 350 °C La(OH)₃ coexists with LaOOH. In a very narrow temperature interval around 400 °C type I La₂O₂CO₃ could be detected, but above 400 °C and up to 670 °C, the spectra are assigned to the superposition of two spectra, arising from Ia-La₂O₂CO₃ and II-La₂O₂CO₃. On cooling from 670 °C almost

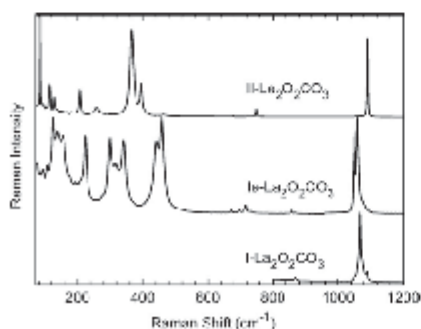


Fig. 6. Raman spectra of pure Ia-La₂O₂CO₃ and II-La₂O₂CO₃.

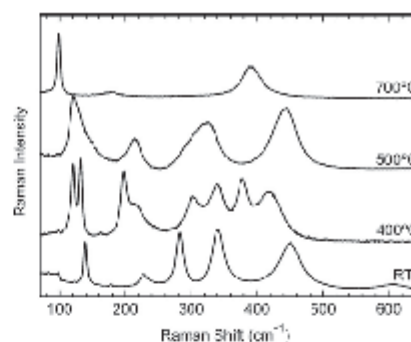


Fig. 7. Thermal evolution of La(OH)₃ in air heating at 10 °C/min.

pure II-La₂O₂CO₃ was found and at 700 °C it decomposed to A-La₂O₃, which is the only phase observed on cooling from that temperature.

Regarding the domains of existence of the Ia and II oxycarbonates, we find that while the one of Ia-La₂O₂CO₃ is quite well defined (being formed at about 400 °C and converting to type II after long annealing at *T* ~ 500–550 °C), that of type II is more complex since apart from the high temperature conversion from type Ia it can also be formed at low temperatures, even at RT, on prolonged aging of La(OH)₃.

There are several references in the literature to the formation of partially hydrated carbonates of La_x(OH)_y(CO₃)_z type when La(OH)₃ is aged in air at RT or moderate temperatures.^{7,8,20} At this respect, no Raman bands were found in this work that could be unambiguously assigned to these phases at any temperature; only broad unstructured bands were observed in the ν₁ region below 400 °C. Its attribution to different types of amorphous oxy- or hydroxycarbonates would be in agreement with the ill-crystallized character of those compounds proposed by Bernal et al.²⁰

Apart from studying the stable phases at each temperature in air, more realistic heating experiments have been carried out in order to analyze the in situ phase transformations. When faster in situ heating experiments are performed, without heating-cooling cycles, carbonation is somehow limited. As an example we show in Fig. 7 the thermal evolution obtained when a continuous heating rate of 10 °C/min is applied from RT to 700 °C. In these conditions, carbonation of LaOOH yields only type Ia-La₂O₂CO₃, which decomposes to A-La₂O₃ at 690 °C without going through II-La₂O₂CO₃.

At an even higher rate of 40 °C/min a superposition of dehydration and carbonation effects above 400 °C yields a mixture of C-La₂O₃, A-La₂O₃ and Ia-La₂O₂CO₃ phases in the 500–650 °C range. Further heating at 700 °C yields A-La₂O₃ as single phase, as shown in Fig. 8.

4. Discussion

The La₂O₃-H₂O-CO₂ ternary system is very complex and despite long-lasting efforts, is still not well understood. As

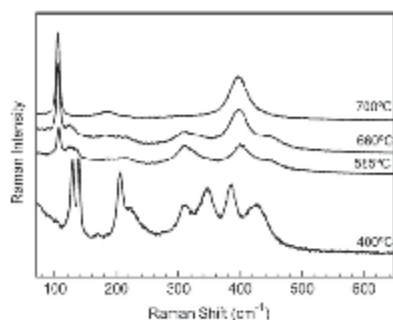


Fig. 8. Thermal evolution of $\text{La}(\text{OH})_3$ in air heating at $40^\circ\text{C}/\text{min}$.

explained in the introduction, the phases found in different experiments are largely dependent not only on the surrounding atmosphere but also on the thermal history of the sample: heating rates, dwell times and temperatures, and so on. The purity and composition of the starting material as well as the production method may also have an influence in the thermal evolution.

This variability is highly related to the occurrence of surface effects, which in turn depend, for the same environmental conditions, on geometrical aspects such as grain or particle size, degree of compaction and so on. Even the characterization technique employed is determinant for phase detection, since some techniques, such as XRD, are almost exclusively sensitive to bulk content, whereas others may yield information on both surface and inner parts of a sample. Raman spectroscopy is within the latter.

The results presented in this paper show that the nature of the phases formed on dehydration of $\text{La}(\text{OH})_3$ is the result of a competition between dehydration and carbonation effects. The rates of such processes are strongly dependent on the atmosphere and temperature, so that, in a given experiment, the phases actually observed are a function of the experimental conditions and thermal history of the sample.

As a summary of our results we propose the sequence of phase evolution shown in Fig. 9 as a function of increasing temperature (from left to right) or exposure to air (from top to bottom).

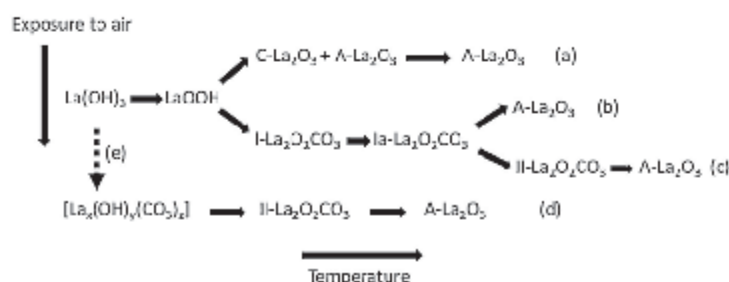


Fig. 9. Scheme of possible paths of phase evolution of $\text{La}(\text{OH})_3$ upon increasing temperature (from left to right) and exposure to air (from top to bottom). Path (e) applies to samples aged at room temperature in air, which may develop different types of hydrated carbonates.

As a general rule dehydration is faster than carbonation, so that in fast runs carbonation effects are minimized. In that case, or if no CO_2 is present, as in vacuum, $\text{La}(\text{OH})_3$ evolves to LaOOH and this phase dehydrates first to a mixture of C- and A- La_2O_3 until, upon further heating, only A- La_2O_3 phase remains (a). The proportion of C- to A- La_2O_3 can be maximized by dehydration from well crystallized LaOOH , which suggests that A phase forms preferably from $\text{La}(\text{OH})_3$ whereas C phase forms preferably from LaOOH .

Very slow runs with long dwell times in air will allow carbonation at all steps. Critical points of the thermal evolution are the proximities of the two dehydration steps of $\text{La}(\text{OH})_3$: long dwell times below T_1 favor carbonation of $\text{La}(\text{OH})_3$ to II- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, either directly or through the intermediate of hydrated species (d), whereas fast crossing of T_1 yields LaOOH exclusively. LaOOH , in turn, may either decompose directly to the oxides at T_2 (a) or, in slow runs, get carbonated to I and Ia- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (b or c).

The thermal evolution of oxycarbonates has already been discussed: I- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ transforms readily to Ia- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, whereas the conversion of Ia to II- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ is in fact a slow process at temperatures below 600°C , as proposed by Sawyer and Turcotte.¹⁸ The latter decomposes to La_2O_3 at about 700°C .

The preceding figure evidences that some phases convert easily to each other and some other do not. This very interesting observation suggests that there is a relation between the symmetry of the starting material and the type of product obtained.

For instance, in vacuum C- La_2O_3 is shown to be formed preferably from LaOOH , whereas some amount of A- La_2O_3 is formed, probably due to surface effects, by direct dehydration of $\text{La}(\text{OH})_3$ at temperatures as low as 100°C , without the intermediate of LaOOH . Similarly, in air carbonation of LaOOH yields preferably I and Ia- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, the conversion from Ia to II- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ being a very slow process, whereas the II form can be obtained even at RT by direct carbonation of A- La_2O_3 or $\text{La}(\text{OH})_3$.

Structural relations have been proposed in the literature to explain the conversion from La_2O_3 , on hydration or carbonation, to the different types of hydroxides or oxycarbonates depending on the symmetry of the starting products.^{18,21,22}

Thus, the relation between trigonal A-La₂O₃ and hexagonal phases La(OH)₃ and II-La₂O₂CO₃ would explain the spontaneous transformation of the sesquioxide to the hydroxide or to type II oxycarbonate under water or CO₂ containing environment, respectively. Conversely, the structural relation between the cubic phase of rare-earth (R) sesquioxides, monoclinic ROOH and tetragonal I-R₂O₂CO₃ would favor the hydration or carbonation of C-R₂O₃ to ROOH or I-R₂O₂CO₃.²¹

With these ideas in mind, we propose the existence of two paths of structural evolution in the thermal dehydration of La(OH)₃ within the system La₂O₃-H₂O-CO₂: one connecting hexagonal (and trigonal) phases, i.e. A-La₂O₃, La(OH)₃ and II-La₂O₂CO₃, and another one relating phases with orthogonal-like unit cells such as C-La₂O₃, LaOOH and I, Ia-La₂O₂CO₃. Interestingly, hexagonal and orthorhombic-like hydroxycarbonates also exist,²³ which may easily fit into the above pattern.

5. Summary and conclusions

Pure or almost pure phases of La(OH)₃, LaOOH, A and C-La₂O₃, Ia and II-La₂O₂CO₃ have been produced and their Raman spectra identified, which may serve as a reference for future work on La₂O₃-based materials. To our knowledge, this is the first time the Raman spectra of LaOOH and C-La₂O₃ are described.

Raman spectroscopy has been applied to study the thermal evolution of La(OH)₃. The different rates of dehydration and carbonation reactions as a function of temperature affect dramatically the sequence of phases formed on increasing temperature, which are seen to depend largely on experimental conditions, specifically on the degree of exposure to CO₂, which can be varied by varying the atmosphere, heating rates and dwell times.

In vacuum La(OH)₃ dehydrates to LaOOH and then to a mixture of C- and A-La₂O₃. Though the dehydration of La(OH)₃ in two steps has been repeatedly reported, this is the first time, to our knowledge, that the cubic form of La₂O₃ is found as a dehydration product of the hydroxide.

In air, the path of dehydration of La(OH)₃ to A-La₂O₃ is a function of thermal history of the sample: the first dehydration step yields LaOOH, as in vacuum, but under relatively slow heating or long dwell times carbonation results in a full conversion of LaOOH to I and Ia-La₂O₂CO₃. The domain of existence of I-La₂O₂CO₃ is very narrow, from about 370 to 420 °C, when it is assumed to convert to Ia phase. Upon heating, Ia oxycarbonate may either transform to form II or convert straightforward to La₂O₃. The occurrence of one or another will depend on dwell times used in the 500–600 °C interval. II-La₂O₂CO₃, in turn, decomposes to A-La₂O₃ at 700 °C in our in situ experiments.

We have also shown that structural relations determine the products obtained at each step. The existence of two paths in the thermal evolution of La(OH)₃ is proposed: one of them connects hexagonal (and trigonal) phases such as A-La₂O₃, La(OH)₃ and II-La₂O₂CO₃, whereas orthogonal-like unit cells such as C-La₂O₃, LaOOH and I, Ia-La₂O₂CO₃ transform easily within each other.

Acknowledgements

This work has been supported by Spanish Government and Feder funds through grant MAT2010-19837-C06-06. A. Orera acknowledges the financial support provided by CSIC through a JAE-Doc contract. G. Larras acknowledges the financial support provided by Gobierno de Aragón through a Ph.D. grant (B108/11). Authors wish to thank *Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI* (Universidad de Zaragoza) for technical support in the collection of XRD and SEM data.

References

- Taylor RP, Schrader GL. Lanthanum catalysts for CH₄ oxidative coupling: a comparison of the reactivity of phases. *Ind Eng Chem Res* 1991;30:1016–23.
- Zhang XK, Walters AB, Vannice MA. NO₂ decomposition and reduction by methane over La₂O₃. *Appl Catal B: Environ* 1994;4:237–56.
- Zhang ZL, Verykios XE. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts. *Appl Catal A: Gen* 1996;138:109–33.
- Klingenberg B, Vannice MA. Influence of pretreatment on lanthanum nitrate, carbonate, and oxide powders. *Chem Mater* 1996;8:2755–68.
- Rosynek MP, Magnuson DT. Preparation and characterization of catalytic lanthanum oxide. *J Catal* 1977;46:402–13.
- Neumann A, Walter D. The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. *Thermochim Acta* 2006;445:200–4.
- Bernal S, Botana FJ, García R, Rodríguez Izquierdo JM. Thermal evolution of a sample of La₂O₃ exposed to the atmosphere. *Thermochimica Acta* 1983;66:139–45.
- Dexpert H, Schiffmacher G, Caro P. Direct observation via high-resolution electron-microscopy of rare-earth (type B) hydroxycarbonate conversion to oxycarbonate (type-II). *J Solid State Chem* 1975;15:301–9.
- Rosynek MP, Magnuson DT. IR study of carbon-dioxide adsorption on lanthanum sesquioxide and trihydroxide. *J Catal* 1977;48:417–21.
- Akinci M, Sordelet D. Preparation of yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium basic carbonate particles by homogeneous precipitation. *Adv Ceram Mater* 1987;2:232–8.
- Boldfish SI, White WB. Vibrational-spectra of crystals with the a-type rare-earth oxide structure—I. La₂O₃ and Nd₂O₃. *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc* 1979;35:1235–42.
- Swanson BI, Machell C, Beall GW, Milligan WO. Vibrational-spectra and assignments for lanthanide trihydroxides. *J Inorg Nucl Chem* 1978;40:694–6.
- Nieminen M, Putkonen M, Niinistö L. Formation and stability of lanthanum oxide thin films deposited from beta-diketonate precursor. *Appl Surf Sci* 2001;174:155–65.
- Tsoutsou D, Scarel G, Debernardi A, Capelli SC, Volkos SN, Lamagna I, et al. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction studies on the crystallographic evolution of La₂O₃ films upon annealing. *Microelectron Eng* 2008;85:2411–3.
- Ubaldini A, Camasciali MM. Raman characterisation of powder of cubic RE₂O₃ (RE = Nd, Gd, Dy, Tm, and Lu), Sc₂O₃ and Y₂O₃. *J Alloys Compd* 2008;454:374–8.
- Dilawar N, Mehrotra S, Varandani D, Kumaraswamy BV, Hakdar SK, Bandyopadhyay AK. A Raman spectroscopic study of C-type rare earth sesquioxides. *Mater Charact* 2008;59:462–7.
- Bommer H. The lattice constants of the C-forming oxides of rare earth metals. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 1939;241:273–80.
- (a) Turcotte RP, Sawyer JO, Eyring L. On rare earth dioxymonocarbonates and their decomposition. *Inorg Chem* 1969;8:238–46; (b) Sawyer JO, Caro P, Eyring L. Preparation, analysis and X-ray identification of dioxymonocarbonates of lanthanum and lanthanide elements. *Monatsh Chem* 1972;103:333–54.

19. Cornaglia CA, Múnera JF, Cornaglia LM, Lombardo EA, Ruiz P, Karelavic A. Effect of the support on the catalytic stability of Rh formulations for the water-gas shift reaction. *Appl Catal A: Gen* 2012;435:99–106.
20. Bernal S, Diaz JA, Garcia R, Rodríguez Inquiere JM. Study of some aspects of the reactivity of La_2O_3 with CO_2 and H_2O . *J Mater Sci* 1985;20:537–41.
21. Nagao M, Hamano H, Hirata K, Kumashiro R, Kuroda Y. Hydration process of rare-earth sesquioxides having different crystal structures. *Langmuir* 2003;19:9201–9.
22. Bernal S, Blanco G, Gatica JM, Pérez-Omil JA, Pintado JM, Vidal H. Chemical Reactivity of binary rare earth oxides. In: Adachi G, editor. *Binary rare earth oxides*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers; 2004.
23. Dexpert H, Caro P. Determination of crystal-structure of variety of hydroxycarbonates of rare-earths LnOHCO_3 (Ln = Nd). *Mater Res Bull* 1974;9:1577–85.

Anexo 2: Espectros Raman de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, LiOH , Li_2CO_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

En la siguiente Figura se muestran los espectros Raman de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, LiOH , Li_2CO_3 y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Dichos compuestos han sido las principales fases secundarias observadas en los granates de Zr durante este trabajo.

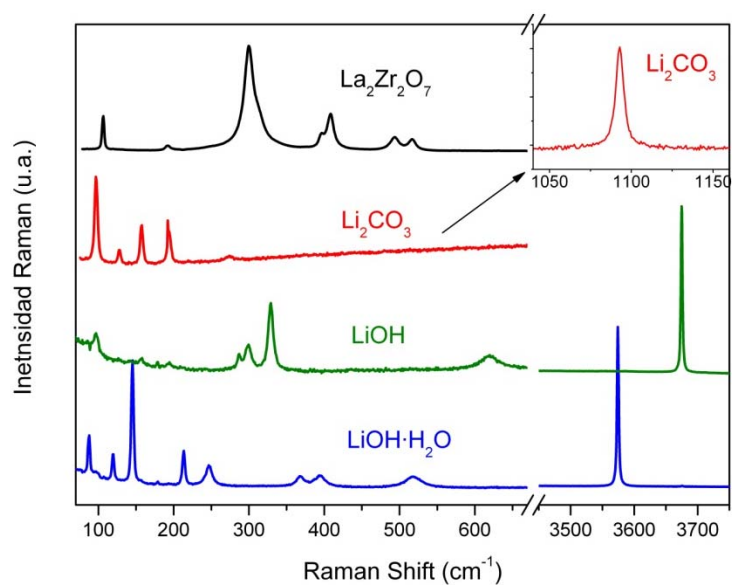


Figura A.1 Espectros Raman de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, LiOH , Li_2CO_3 y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. En el recuadro se ha representado el espectro Raman de Li_2CO_3 en la región 1040-1160 cm^{-1} .

Anexo 3: Curva TGA de Li_2CO_3

En la siguiente Figura se muestra la curva TGA de Li_2CO_3 , en la que se puede apreciar que la descomposición se produce por encima de 700 °C.

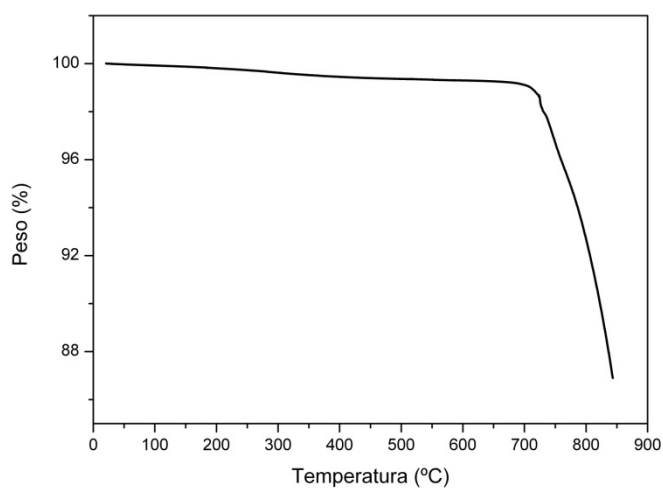


Figura A.2 Curva TGA de Li_2CO_3 .

