



Universidad de Málaga

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Inorgánica,
Cristalografía y Mineralogía

Preparación, cristaloquímica y comportamiento eléctrico de electrolitos sólidos de estequiometría NASICON

Tesis Doctoral

por

María Pilar Maldonado Manso

Málaga, 2004



AUTOR: Mar²a Pilar Maldonado Manso

Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Málaga

ISBN: 978-84-9747-615-7



Esta obra está sujeta a una licencia Creative Commons:

Reconocimiento - No comercial - SinObraDerivada (cc-by-nc-nd):

[Http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es)

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización
pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta obra se encuentra depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad
de Málaga (RIUMA). <http://riuma.uma.es>

Preparación, cristalografía y comportamiento eléctrico de electrolitos sólidos de estequiometría NASICON

Memoria presentada para optar al Grado de Doctora por la
Universidad de Málaga.



Fdo: María Pilar Maldonado Manso

Directores:



Fdo: D. Sebastián Bruque Gámez
Catedrático de Química Inorgánica de la
Universidad de Málaga



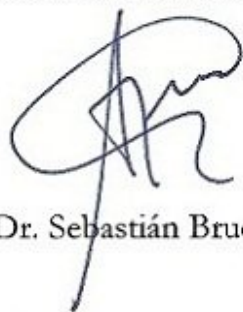
Fdo: D. Enrique Ramírez Losilla
Profesor Titular de Química Inorgánica de
la Universidad de Málaga

Málaga, 2004

D. Sebastián Bruque Gámez, Catedrático de Química Inorgánica, y
D. Enrique Ramírez Losilla, Profesor Titular de Química Inorgánica,
pertenecientes al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y
Mineralogía de la Universidad de Málaga,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria realizada por la licenciada D^a. MARÍA
PILAR MALDONADO MANSO, titulada **“PREPARACIÓN,
CRISTALOQUÍMICA Y COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO
DE ELECTROLITOS SÓLIDOS DE ESTEQUIOMETRÍA
NASICON”**, ha sido realizada en el Departamento de Química
Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía bajo nuestra dirección. Este
trabajo constituye la Memoria de Tesis Doctoral de la interesada, cuya
presentación autorizamos en Málaga a 22 de Abril de 2004.



Fdo: Dr. Sebastián Bruque Gámez



Fdo: Dr. Enrique Ramírez Losilla

AGRADECIMIENTOS

La presente memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía bajo la dirección de D. Sebastián Bruque Gámez y D. Enrique Ramírez Losilla, a quienes quiero agradecer la oportunidad de iniciarme en la investigación. Gracias por la confianza depositada en mí, así como por su dedicación y su gran labor de dirección.

A D. Miguel Ángel García Aranda, por sus valiosas enseñanzas en materias cristalográficas y estructurales. Sin sus conocimientos sobre Rietveld este trabajo no hubiera sido el mismo.

A Dña. María Martínez Lara, por su apoyo, científico y personal, en todo momento.

A D. Laureano Moreno por su ayuda y consejos, especialmente en lo que se refiere al análisis térmico y al mundo de los vidrios.

A D. Aurelio Cabeza, por sacarme de apuros en mis dificultades con los refinamientos.

Al resto de profesores del departamento por ayudarme de una manera u otra con sus comentarios y apoyo, especialmente a Dña. Josefa Mérida y Dña. Pilar Braos.

A D. Jesús Sanz, del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, por su insustituible ayuda en la interpretación de los espectros de resonancia magnética nuclear, por el calor con el que siempre me ha acogido y su disponibilidad en todo momento. A Dña. Isabel Sobrados, por la realización de los espectros y por brindarme su amistad desde el primer día.

A D. Jacobo Santamaría, D. Carlos León y D. Alberto Rivera, del Departamento de Física Aplicada III de la Universidad Complutense de Madrid, por su colaboración en el estudio eléctrico de algunos de los compuestos estudiados en el presente trabajo.

A todos los becarios que están o han estado cada día, codo con codo, a mi lado en el laboratorio, porque es más fácil recorrer un camino si se está bien acompañado. Especialmente, a Charo, M^a del Mar, Fátima, Khadija y Luis, por su incondicional apoyo y amistad. A Juan Pablo y a Nono, por iniciarme en los secretos de la informática. A Mari Carmen, por estar siempre ahí y por su inestimable ayuda en las medidas de microscopía. A Laura, por su apoyo diario y por las medidas de difracción de neutrones. A Mari Ángeles,

porque nuestra guerra empezó hace muchos más años y siempre ha sabido ser la mejor de las amigas.

A D. Antonio Jiménez Morales por ser amigo antes que técnico de laboratorio, y por hacer menos complicada la parte práctica del presente trabajo, teniéndolo todo siempre dispuesto. A D. Antonio Soto, por su colaboración en los asuntos de secretaría.

A mis padres, porque sin ellos yo no estaría aquí y gracias a ellos soy como soy. Gracias por tantos y tantos sacrificios. A mi hermana, por ser la más antigua de mis amigas. Perdonad el poco tiempo que os he dedicado en el último año.

A Manolo, por su paciencia infinita y su comprensión desde la experiencia de haber pasado por todo esto. Gracias por todo.

Por último, agradecer la ayuda económica recibida a través del Proyecto FEDER 1FD97-0894 y de la Beca FPI de la Junta de Andalucía.

A todos y cada uno, de nuevo, gracias.

A mis padres.

A mi hermana.

A Manolo.

ÍNDICE.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.	1
1.1.	CONDUCTIVIDAD IÓNICA.	6
1.2.	ELECTROLITOS SÓLIDOS.	8
1.2.1.	Generalidades.	8
1.2.2.	Antecedentes.	9
1.2.3.	Requisitos.	10
1.2.4.	Clasificación.	12
1.2.5.	Ejemplos.	14
1.3.	ELECTROLITOS SÓLIDOS DE ESTEQUIOMETRÍA NASICON.	22
1.3.1.	El NASICON original.	22
1.3.2.	Otros compuestos de estequiometría NASICON.	25
1.3.3.	Estructura.	26
1.3.4.	Comportamiento térmico.	28
1.3.5.	Cambio iónico.	31
1.3.6.	Vidrios.	32
1.4.	OBJETIVOS.	34
2.	TÉCNICAS INSTRUMENTALES.	37
2.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.	39
2.1.1.	Principios de difracción de rayos-X.	40
2.1.2.	Resolución estructural.	41
2.2.	ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.	50
2.2.1.	Principios de RMN.	50
2.2.2.	Interacciones de los núcleos.	52
2.2.3.	Rotación de la muestra alrededor del ángulo mágico (MAS).	55
2.2.4.	Aplicabilidad de la MAS-RMN en la caracterización estructural y en la movilidad iónica de los electrolitos sólidos.	56
2.3.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS.	57
2.3.1.	Fenomenología de los conductores iónicos.	57
2.3.2.	Principios de la espectroscopía de impedancias.	58
2.3.3.	Formalismos de análisis.	59

3.	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.	69
3.1.	TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN.	71
3.1.1.	Difracción de rayos-X.	71
3.1.2.	Difracción de neutrones.	74
3.2.	ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO.	76
3.3.	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.	78
3.3.1.	Espectroscopía infrarroja.	78
3.3.2.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	78
3.3.3.	Espectroscopía de impedancias.	80
3.4.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN: MICROANÁLISIS.	82
3.5.	ANÁLISIS QUÍMICO: DETERMINACIÓN DE LITIO.	82
3.6.	TRATAMIENTOS MECÁNICOS.	83
4.	$\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ge, Ti, Sn, Hf y Zr).	85
4.1.	SÍNTESIS.	88
4.2.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS-X, ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR Y DIFRACCIÓN DE NEUTRONES.	90
4.2.1.	Refinamiento estructural por el método de Rietveld mediante difracción de rayos-X.	92
4.2.2.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	97
4.2.3.	Refinamiento combinado de difracción de rayos-X y de neutrones.	111
4.2.4.	Conclusiones de la caracterización estructural.	120
4.3.	ANÁLISIS TÉRMICO: ATD-TG.	122
4.4.	CONDUCTIVIDAD IÓNICA.	122
5.	$\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$).	133
5.1.	SÍNTESIS.	136
5.2.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.	137
5.2.1.	Refinamiento estructural por el método de Rietveld mediante difracción de rayos-X.	139

5.2.2.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	147
5.3.	ANÁLISIS TÉRMICO: ATD-TG Y TDRX.	153
5.4.	CONDUCTIVIDAD IÓNICA.	157
	Correlación estructura-conductividad iónica.	163
6.	$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9).	171
6.1.	SÍNTESIS.	174
6.2.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS-X, ANÁLISIS QUÍMICO Y ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.	176
6.2.1.	Análisis químico.	177
6.2.2.	Refinamiento estructural por el método de Rietveld mediante difracción de rayos-X.	178
6.2.3.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	183
6.3.	ANÁLISIS TÉRMICO.	190
6.4.	CONDUCTIVIDAD IÓNICA.	191
7.	$\text{A}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Li}$).	199
7.1.	v- $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.	202
	Síntesis.	202
	Caracterización inicial: DRX e IR.	203
	Análisis térmico: ATD-TG y TDRX.	204
7.2.	v- $\text{Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.	208
	Síntesis.	208
	Caracterización inicial: DRX, IR y análisis químico.	208
	Análisis térmico: ATD-TG y TDRX.	210
7.3.	ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.	213
7.3.1.	^{27}Al MAS-RMN.	213
7.3.2.	^{31}P MAS-RMN.	214
7.3.3.	^{23}Na MAS-RMN.	214
7.3.4.	^7Li MAS-RMN.	216
7.4.	CONDUCTIVIDAD IÓNICA.	217
	v- $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.	217
	c- $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.	220
	v- $\text{Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.	223

	Correlación naturaleza de la muestra-conductividad iónica.	226
8.	$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$).	229
8.1.	SÍNTESIS.	233
8.2.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.	234
8.2.1.	Refinamiento estructural por el método de Rietveld mediante difracción de rayos-X.	236
8.2.2.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	243
8.3.	ANÁLISIS TÉRMICO: ATD-TG Y TDRX.	253
8.4.	CONDUCTIVIDAD IÓNICA.	255
	a) Correlación microestructura eléctrica-composición.	262
	b) Correlación estructura-conductividad iónica.	264
9.	$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.2$).	269
9.1.	SÍNTESIS.	273
9.2.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS-X, ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.	274
9.2.1.	Refinamiento estructural por el método de Rietveld con difracción de rayos-X.	276
9.2.2.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	280
9.2.3.	Microscopía electrónica de transmisión: microanálisis.	291
9.2.4.	Aplicación de los resultados de microscopía al estudio espectroscópico.	297
9.2.5.	Aplicación de los resultados espectroscópicos finales al refinamiento estructural por el método de Rietveld mediante difracción de rayos-X.	302
9.3.	ANÁLISIS TÉRMICO: ATD-TG.	305
9.4.	CONDUCTIVIDAD IÓNICA.	307
10.	CONCLUSIONES.	315
11.	BIBLIOGRAFÍA.	321
	Anexo I. Preparación de los óxidos activados.	335

Anexo II. Refinamiento combinado de difracción de rayos-X y de neutrones de $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$.	339
Anexo III. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 1.0).	345
Anexo IV. $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.	349
Publicaciones.	355

1. INTRODUCCIÓN.

1. INTRODUCCIÓN.

El incesante y continuo desarrollo de equipos electrónicos portátiles y su miniaturización conllevan una necesidad creciente de fuentes de energía fiables, ligeras, económicas y no contaminantes. Esta es la causa de que en la actualidad la investigación en el campo de las pilas o baterías, y, por tanto, en los materiales constituyentes (Steele y Heinzl, 2001; Schlapbach y Züttel, 2001; Tarascon y Armand, 2001; Scrosati y col., 2002) haya sufrido un vertiginoso auge.

Entre los sistemas más estudiados destacan las denominadas baterías "todo sólido" o "all solid state rocking-chair batteries" (Nishi, 2001). En ellas, para optimizar la densidad de energía, la estabilidad y la durabilidad, es muy importante que el ánodo, el electrolito y el cátodo se encuentren en fase sólida, se ensamblen con muy bajas impedancias de contacto y sean químicamente compatibles. Además, en estos sistemas tiene que conservarse la superficie de contacto entre las dos fases activas, aunque el paso de corriente eléctrica y/o los cambios de temperatura modifiquen sus volúmenes. Evidentemente, todo esto requiere electrolitos que sean buenos conductores iónicos a temperatura ambiente y que sean aislantes electrónicos. En el campo de las baterías, son muchas las ventajas que los electrolitos sólidos presentan sobre sus análogos líquidos:

- Gran resistencia y amplio dominio de temperaturas de utilización, ya que el electrolito sólido inorgánico no congela, ni hierve ni sufre ignición.
- Eliminación de fugas de electrolito por goteo.
- Ausencia de corrosión.
- Fácil miniaturización.
- Ausencia de escapes de gases del electrodo.

- Excelentes propiedades en los ciclos de carga-descarga de la batería, ya que no ocurren reacciones laterales y sólo migra un tipo de portador.

Actualmente, existe un gran interés mundial en el desarrollo de baterías de litio de alta densidad para aplicaciones tanto a pequeña escala (teléfonos móviles, videocámaras, ordenadores portátiles, etc.) como a gran escala (coches sin emisiones (ZEV)). En estos dispositivos el litio puede formar parte del electrodo y/o del electrolito. Como electrodo, el litio presenta múltiples ventajas: alta tensión en los bornes de la pila (el potencial estándar del litio es el más negativo de todos los elementos, $E^0 = -3.0$ V); gran capacidad de almacenamiento de energía (450 W/dm^3) debido a su ligera masa atómica; baja pérdida de capacidad en almacenaje (menor del 3% al año); pasivación marcadamente reversible y menor poder contaminante para el medio ambiente, ya que su incineración no genera productos tóxicos.

En la actualidad existen muchos sistemas en fases de desarrollo, de los que ya han sido comercializados más de una decena. Los principales son: Li/MnO₂, Li/CoO₂, Li/V₂O₅, Li/LiNiO₂, Li/TiS₂, Li/FeS₂, Li/NiPS₃, Li/MoS₂, Li/SOCl₂. Las baterías de litio comerciales actuales tienen células de 4 V con un ánodo de litio metálico y un cátodo de intercalación basado en el Li_xCoO₂. Nuevos materiales y sistemas mejorados se desarrollan continuamente, siendo el récord actual de *fem* de una célula simple de 5 V, con un cátodo de LiCoMnO₄. El ánodo empleado puede ser, además de litio, una aleación Li/Al o grafito/Li.

Las propiedades de transporte de los conductores sólidos eléctricos han permanecido ligadas durante mucho tiempo al desplazamiento de los electrones ya que, aunque la conductividad iónica en sólidos se conocía desde hace más de cien años (Warburg, 1884; Haber y Tolloczko, 1904), sus aplicaciones eran escasas. En realidad, hasta la década de los 50 no se fabricaron la primeras células con

electrolito sólido para realizar medidas potenciométricas (Weininger, 1957; Smydth, 1958).

Desde entonces, se han ideado numerosos sistemas, cuya investigación y desarrollo implican a todas las áreas que constituyen la denominada ciencia de materiales: la química, cuyo objetivo es sintetizar los materiales necesarios en la fabricación de electrodos y electrolitos (aleaciones, cerámicas, polímeros...), la física, que estudia sus propiedades (conductividad, difusión, fenómenos de interfases...), la electroquímica, (intercalación/desintercalación, corrosión) y la ingeniería de procesos, para la puesta a punto. Estas diferentes actividades quedan íntimamente ligadas ya que la síntesis deberá estar adaptada para optimizar las propiedades físicas según el objetivo concreto.

En este marco, los compuestos de tipo NASICON son actualmente muy estudiados por sus propiedades como conductores catiónicos, principalmente sódicos y líticos. Basta con decir que entre el total de trabajos científicos publicados desde el año 1999 hasta la fecha, en más de 200 aparece la palabra NASICON en el título, en el *"abstract"* y/o en las palabras clave. Estos materiales se utilizan como electrolitos en baterías, como electrodos potenciométricos (Ono y col., 2001) y como sensores selectivos de gases (Kida y col., 2001; Tamura y col., 2001) y de iones (Caravel y col., 2001).

El presente trabajo se inscribe en una línea de investigación (desarrollada de forma intensiva desde 1995 en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga) dedicada al estudio de la optimización de la síntesis de los compuestos con estequiometría NASICON, así como su caracterización estructural y eléctrica.

1.1. CONDUCTIVIDAD IÓNICA.

La conductividad eléctrica se produce por un fenómeno de migración, ya sea de iones o de electrones. Normalmente, predomina una de los dos tipos de portadores de carga, aunque existen algunos materiales donde se produce una contribución significativa de ambos (conductores iónicos mixtos). En los materiales interesa conocer el valor de la conductividad específica, σ , que es la conductividad de un cristal o pastilla que tiene un factor geométrico igual a la unidad, es decir, sección y espesor unitarios. Las unidades más utilizadas para expresar la conductividad son $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ o $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (donde 1 Siemens equivale a $1\ \Omega^{-1}$). Un punto de partida simple pero válido para estudiar la conductividad específica de cualquier material viene dado por la expresión:

$$\sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i \quad [1.1]$$

donde n_i es el número de portadores de carga y e_i y μ_i la carga y la movilidad de los mismos. Para electrones e iones monovalentes, e_i es la carga del electrón, $1.6\cdot 10^{-9}$ C. En la Tabla 1.1 se dan algunos valores típicos de conductividad.

Tabla 1.1. Valores típicos de conductividad eléctrica (West, 1999).

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

Estas divisiones están descritas para temperatura ambiente; sin embargo, la conductividad depende de la temperatura, por lo que un mismo material puede inscribirse en distintas categorías según la temperatura de estudio. De forma general, la conductividad iónica aumenta con la temperatura, dándose casos de materiales que, siendo aislantes a temperatura ambiente, exhiben buenas conductividades a altas temperaturas. En cambio, en los metales se da el caso contrario, ya que la conductividad aumenta cuando la temperatura disminuye, produciéndose, en algunos casos, el fenómeno de superconductividad a temperaturas cercanas al cero absoluto.

En la gran mayoría de los sólidos, tanto cristalinos como vítreos, a temperatura ambiente los iones están confinados en posiciones fijas de la estructura y los únicos movimientos posibles son a través de defectos de la red. Sin embargo, a alta temperatura, cuando la concentración de defectos es muy grande y la energía térmica de los átomos es alta, se puede producir una conductividad apreciable. Por ejemplo, la conductividad del NaCl a ≈ 1073 K (justo por debajo del punto de fusión) es aproximadamente $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ mientras que a temperatura ambiente es un aislante.

En contraste, existe un pequeño grupo de sólidos, denominados electrolitos sólidos, conductores iónicos rápidos o conductores superiónicos, que presentan valores de conductividad excepcionalmente altos a temperaturas moderadas e incluso cercanas a la temperatura ambiente. Estos materiales poseen estructuras con cavidades o láminas donde los iones se mueven fácilmente. Por ejemplo, el valor de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para la migración del ion Na^+ en la β -alúmina a 298 K es comparable con el de los electrolitos líquidos fuertes.

1.2. ELECTROLITOS SÓLIDOS.

1.2.1. Generalidades.

Los electrolitos sólidos se pueden considerar como una situación intermedia, en estructura y propiedades, entre los sólidos cristalinos comunes (que presentan una estructura tridimensional y átomos o iones inmóviles) y los electrolitos líquidos (que no tienen una estructura regular pero donde hay iones móviles). Normalmente, la alta conductividad de los electrolitos sólidos se produce a alta temperatura. A baja temperatura pueden sufrir una transición de fase dando un polimorfo con baja conductividad iónica (Figura 1.1).

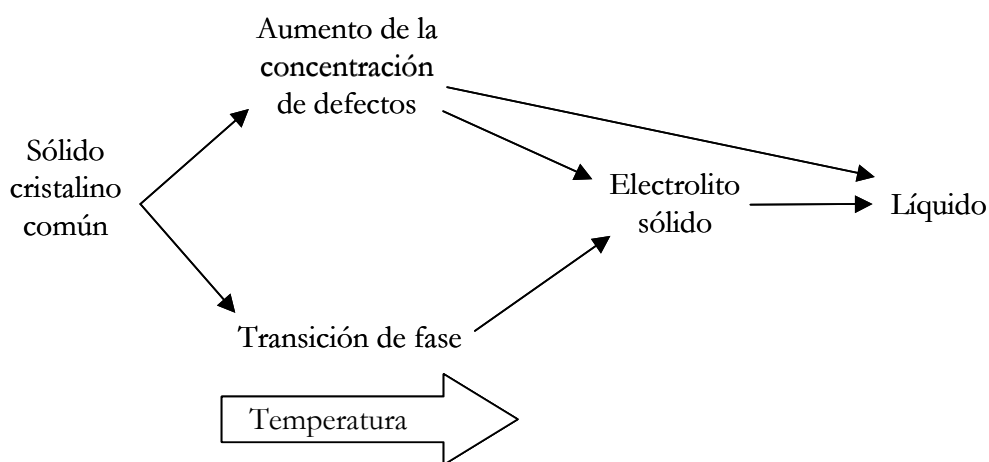


Figura 1.1. Ilustración en la que se muestra a los electrolitos sólidos como una situación intermedia entre los sólidos cristalinos comunes y los líquidos (West, 1999).

Por ejemplo, Li_2SO_4 y $\beta\text{-AgI}$ son muy poco conductores a 298 K pero a 845 y 419 K, respectivamente, sus estructuras cristalinas cambian dando $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$ y $\alpha\text{-AgI}$, las cuales presentan conductividades iónicas, de Li^+ y Ag^+ respectivamente, del orden $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Por tanto, al calentar, la conductividad aumenta drásticamente tras la transición de fase. En otros electrolitos sólidos, el aumento de conductividad se produce de manera mucho más gradual. Por

ejemplo, en ZrO_2 la concentración de vacantes aniónicas por encima de 873 K es suficiente como para que la circonia sea un buen conductor de iones O^{2-} . En este tipo de materiales la distinción entre sólidos normales y electrolitos sólidos no está bien definida, ya que experimentan una evolución gradual de su comportamiento al aumentar la temperatura.

La clasificación de electrolitos sólidos como una situación intermedia entre los sólidos iónicos comunes y los líquidos (ver Figura 1.1) se confirma mediante datos de entropías relativas de transiciones de fase y de fusión. Para materiales iónicos monovalentes comunes como el NaCl, el desorden de los cationes y aniones tiene lugar en la fusión, un valor típico de la entropía de fusión es $24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. En AgI, la transición $\beta \rightarrow \alpha$ a 420 K puede observarse como una cuasi-fusión de los iones Ag^+ ya que tiene una entropía de transición de $14.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. En el punto de fusión del AgI, sólo los átomos de yoduro se desordenan, correspondiendo con un valor mucho más reducido de la entropía de fusión, $11.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La suma de la entropía de transición y de fusión en el AgI ($25.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) está muy cercana a la entropía de fusión del NaCl. Efectos similares se observan en fluoruros de algunos metales divalentes, por ejemplo el PbF_2 , cuya entropía de fusión es sólo $16.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ mientras que el MgF_2 , un sólido iónico típico con baja conductividad es $\sim 35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Esto se debe a que los iones fluoruro en el PbF_2 se desordenan alrededor de los 773 K y la entropía de fusión corresponde sólo al desorden de los iones plomo.

1.2.2. Antecedentes.

Aunque el estudio de los electrolitos sólidos empezó a finales de la década de los 60, tras el descubrimiento de una alta conductividad a temperatura ambiente en la β -alúmina (Yao y Kummer, 1967) y en el RbAg_4I_5 (Bradley y Green, 1966), la existencia de este fenómeno en los sólidos había sido observada mucho antes. Faraday en 1839 detectó una alta conductividad a elevada

temperatura en PbF_2 y Ag_2S . Más tarde, alrededor de 1900, Nerst encontró que óxidos mixtos de ZrO_2 e Y_2O_3 se ponían incandescentes cuando se les hacía pasar una corriente eléctrica a elevada temperatura. Hay que señalar que este mismo material, que ahora se conoce como circonia estabilizada con ytria, es un electrolito clave que se utiliza en pilas de combustible y sensores. Más tarde, en 1914, Tubandt confirmó el movimiento de los iones en los sólidos. Hizo pasar directamente una corriente eléctrica a través del "composite" $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}$ a 420 K y, pesando los electrodos antes y después del experimento, demostró que la cantidad de carga que había pasado era transportada completamente por los iones Ag^+ . Estos primeros experimentos pioneros de conductividad iónica en sólidos son sólo curiosidades a escala de laboratorio puesto que sólo se llevaron a cabo a alta temperatura. En los años 60 y 70, diferentes grupos de investigación descubrieron, de forma independiente, materiales que presentaban una alta conductividad iónica a temperatura ambiente. Entre ellos destacan los ya mencionados Bradley y Green (1966), así como Owens y Argue (1967) por sus trabajos sobre RbAg_4I_5 ; Yao y Kummer (1967) y sus investigaciones sobre la β -alúmina, y el grupo de Takahashi (1972 y 1973) y sus estudios sobre otras sales de Ag^+ .

1.2.3. Requisitos.

Para que se produzca una conductividad iónica apreciable en un determinado material deben satisfacerse una serie de condiciones:

- a) Que exista un gran número de especies que puedan ser móviles, es decir, un gran valor de n en la ecuación [1.1].
- b) Que haya también un gran número de sitios vacantes disponibles para que los iones salten. Esto es esencialmente un corolario de (a) ya que los iones pueden ser móviles sólo si hay sitios vacíos disponibles.

- c) Los sitios vacíos y llenos deben tener similares valores de energía potencial, con una baja energía de activación para el salto. No sirve de nada tener muchos sitios vacíos si no se puede acceder a ellos fácilmente.
- d) La estructura debe tener un armazón rígido, con espacios intersticiales interconectados (canales) a través de los cuales puedan moverse los iones, preferiblemente en tres dimensiones.
- e) El entramado de aniones debe ser muy polarizable.

El primer requisito implica un valor alto de n en la ecuación [1.1] y el resto contribuyen a mejorar μ (movilidad de los iones). Los materiales que no son buenos electrolitos sólidos satisfacen algunas condiciones pero no todas. Por ejemplo, algunos silicatos tienen estructuras tridimensionales pero los cationes están atrapados en pozos de potencial profundos. Los polimorfos β y γ de AgI no son buenos conductores debido a que, aunque cumplen la condición e), la c) no se ve satisfecha. En cambio, la β -alúmina cumple las cuatro primeras condiciones al igual que la circonia, mientras que los buenos conductores de plata cumplen las cinco. En la Figura 1.2 se muestran algunos datos de conductividad iónica para materiales típicos en forma de representación de Arrhenius, en la esquina superior derecha se indica la conductividad del ácido sulfúrico concentrado como referencia.

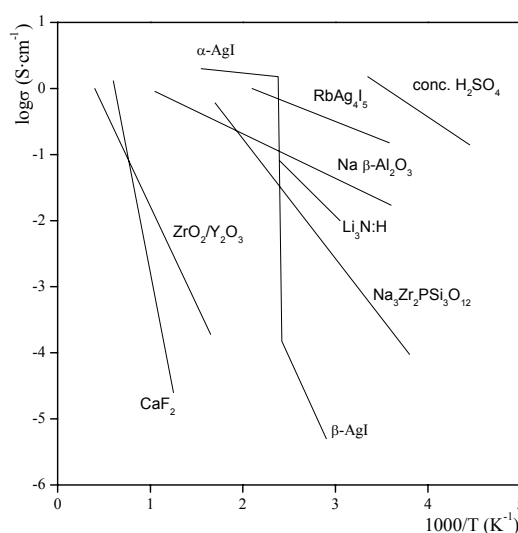


Figura 1.2. Gráfico de Arrhenius de algunos electrolitos sólidos en comparación con H_2SO_4 concentrado.

1.2.4. Clasificación.

En la actualidad, los electrolitos sólidos se pueden clasificar de acuerdo a distintos criterios, algunos de ellos se recogen en la Figura 1.3.

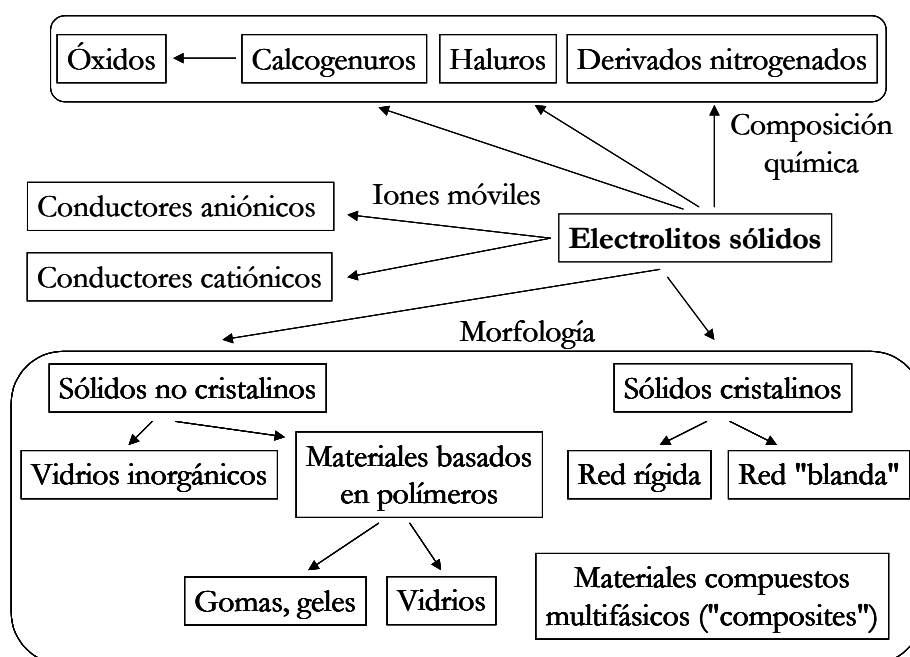


Figura 1.3. Tipos de conductores iónicos sólidos según diversos criterios.

En primer lugar, se observa que la conductividad puede ser debida a aniones o a cationes. Entre los primeros, las especies más importantes son el ion O^{2-} y el F^- ; los segundos, a su vez, pueden ser mono-, di-, tri- e, incluso, tetravalentes.

Además, los electrolitos sólidos presentan un amplio rango de morfologías, desde materiales cristalinos hasta amorfos, incluyendo vidrios y polímeros. En los materiales cristalinos, que pueden ser preparados como monocristales, cerámicas policristalinas y láminas delgadas, los caminos de conducción pueden ser uni-dimensionales (por ejemplo, hollanditas $Ba_xMn_8O_{16}$)

(Bernasconi y Beyeler, 1979)), bi- dimensionales (Li_3N (Rabenau, 1982) y β -alúminas (Yao y Kummer, 1967)) o tri-dimensionales (RbAg_4I_5 (Geller, 1977) y NASICON (Hong, 1976)). La distinción en los materiales cristalinos entre red rígida y red "blanda" se basa en la polarizabilidad de los iones. La red "blanda" está formada por constituyentes muy polarizables, como cationes de metales pesados (Ag^+ , Pb^{2+} , etc.) y aniones como I^- .

Aunque se ha visto que es necesario una determinada estructura para que se produzca una alta conductividad iónica también algunos sólidos no cristalinos (vidrios y polímeros) la presentan. Por ejemplo, el vidrio de composición $0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{P}_2\text{S}_5$ muestra una conductividad de ion Li de $0.16 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 298 K, siendo éste un valor comparable con el de los mejores conductores iónicos de Li^+ .

Los electrolitos poliméricos constituyen la vía más reciente de investigación (McCallum y Vincent, 1987; Vincent, 1989, Croce y col., 1998). Estos electrolitos están formados por un polímero, óxido de poli-etileno (PEO) u óxido de poli-propileno (PPO), en el cual está disuelta una sal como LiClO_4 o LiCF_3SO_3 . Frente a estos electrolitos poliméricos convencionales ("sal en polímero") que contienen sólo un Li por cada diez unidades del éter, se han investigado materiales en los que pequeñas cantidades del polímero se mezclan con sales de litio ("polímero en sal") (Angell y col., 1993). Entre ellos destaca el $\text{AlCl}_3\text{-LiBr-LiClO}_4\text{-PPO}$ que muestra una conductividad de $0.02 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Sin embargo, quedan por resolver los problemas ligados con la gran reactividad del litio frente a este tipo de electrolitos. En contraste con los electrolitos poliméricos amorfos tradicionalmente estudiados, recientemente se han investigado aquellos que forman materiales cristalinos en un determinado rango de composición (Gadjourova y col., 2001). Estos materiales muestran conductividades iónicas superiores a las de sus análogos amorfos, indicando la

gran importancia que el orden y la estructura pueden adquirir en las propiedades eléctricas de estos materiales.

1.2.5. Ejemplos.

Entre la gran variedad de electrolitos sólidos, los más importantes por sus aplicaciones tecnológicas son los de Na^+ y Li^+ . A continuación se explican los considerados más importantes.

β -alúminas.

β -alúmina es el nombre de una familia de compuestos con fórmula general $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{X}_2\text{O}_3$ donde n puede tener valores en el rango de 5 a 11, M es un catión monovalente: alcalino, Cu^+ , Ag^+ , Ga^+ , In^+ , Tl^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , y X es un catión trivalente Al^{3+} , Ga^{3+} o Fe^{3+} . El miembro mas importante de esta familia es la $\text{Na } \beta$ -alúmina ($\text{M} = \text{Na}^+$, $\text{X} = \text{Al}^{3+}$), la cual es conocida desde hace muchos años como un subproducto de la industria del vidrio. Se forma en el recubrimiento refractario de los hornos por reacción del Na_2CO_3 del fundido con la Al_2O_3 de las placas refractarias del horno. Su nombre es un término inapropiado ya que no es un polimorfo de Al_2O_3 sino un compuesto diferente.

Su estructura fue resuelta por Beever y Ross en 1937, treinta años antes del descubrimiento de su alta conductividad (Yao y Kummer, 1967). El hecho de que la β -alúmina tenga tan alta conductividad se debe probablemente a una consecuencia fortuita de una estructura cristalina muy abierta, que permite caminos de conducción y sitios parcialmente ocupados, ver Figura 1.4. La estructura es bastante peculiar: consiste en un empaquetamiento compacto de oxígenos en capas como el de la γ -alúmina de estructura tipo espinela, pero cada cinco láminas tiene 3/4 de sus oxígenos vacantes. Los iones sodio se alojan en esas láminas deficientes de oxígeno y son capaces de moverse muy fácilmente ya

que (a) hay muchos más sitios disponibles para los iones Na^+ que iones ocupándolos y (b) el radio del Na^+ es menor que el del ion O^{2-} .

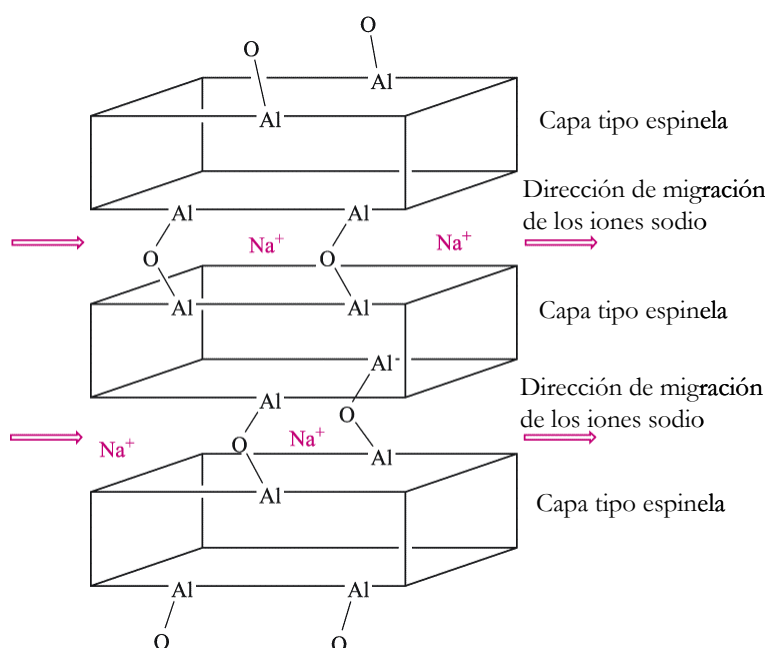


Figura 1.4. Representación esquemática de la estructura de la β -alúmina.

La β -alúmina existe en dos modificaciones estructurales llamadas β y β'' que se diferencian en la secuencia de apilamiento de las láminas. La forma β'' se presenta en cristales más ricos en sodio, $n = 5-7$, mientras que la β lo hace cuando $n = 8-11$.

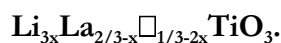
Su estructura laminar tiene como consecuencia que la conductividad iónica sea anisotrópica. Así, en monocristales se han obtenido valores de conductividad iónica del orden de $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 298 K en dirección paralela a las láminas y de varios órdenes de magnitud inferior en la dirección c , perpendicular a las mismas (Whittingham y Huggins, 1971). Debido a su facilidad de difusión en la estructura, los cationes Na^+ pueden ser reemplazados en ambos polimorfos por una gran variedad de cationes. En la β'' -alúmina sódica el movimiento de los iones

es aún menos restringido que en la β -alúmina y se ha descubierto que es posible reemplazar el Na^+ por iones divalentes, tales como Mg^{2+} y Ni^{2+} . Incluso el ion lantánido Eu^{3+} , que es más voluminoso, se puede introducir en la β'' -alúmina (Farrington y Dunn, 1982), aunque la difusión de dichos iones es más lenta que la de los iones de menor carga.

Se conocen muchas sustancias rígidas semejantes con planos o canales por los que pueden moverse los iones y reciben el nombre de electrolitos estructurales. Concretamente, existen derivados de las β -alúminas que responden a la fórmula general $\text{A}_2\text{O} \cdot n\text{M}_2\text{O}_3$, donde A es un catión alcalino y M es Ga o Fe (cuyos óxidos son isoestructurales con el Al_2O_3). La conductividad iónica del compuesto sódico de galio es de $6 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, mientras que los materiales con hierro muestran conductividad mixta.

NASICON.

El término NASICON, acrónimo de Na (Sodium) Super Ionic Conductor, se refiere a un material no estequiométrico de fórmula general $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) que presenta un entramado formado por octaedros ZrO_6 y tetraedros $(\text{Si,P})\text{O}_4$ que comparten vértices, que originan una estructura tridimensional con canales donde el ion Na^+ puede moverse fácilmente. La conductividad máxima se ha observado para la composición $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ ($x = 2$): $2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 573 K, valor comparable al de la β -alúmina. Estos materiales presentan una conductividad adecuada para su uso en baterías Na/S (temperatura de trabajo 573-673 K) y en otros dispositivos electroquímicos, como por ejemplo sensores. La necesidad de producir estos compuestos en forma de láminas delgadas ha fomentado el estudio orientado en la optimización de la síntesis mediante método sol-gel (Martucci y col., 2002; Zhang y col., 2003) que, además, evita el uso de altas temperaturas de calcinación que puedan conllevar pérdidas de componentes volátiles.



Esta serie tiene una estructura de tipo perovskita ABO_3 , en la que los átomos de lantano ocupan las posiciones centrales de la celda, tipo A, y los átomos de titanio los vértices de la matriz, posiciones tipo B, y junto con los átomos de oxígeno forman un red tridimensional octaédrica (ver Figura 1.5).

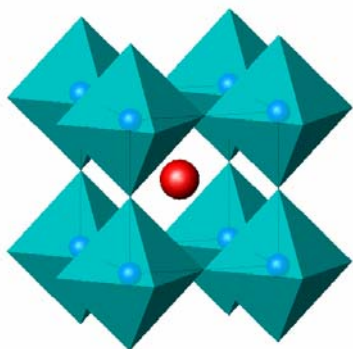


Figura 1.5. Estructura perovskita de $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$. Las esferas azules representan los átomos de Ti y la roja la posición A.

Este compuesto tiene un número nominal de vacantes de posiciones A, $\square = 1/3-2x$, que permiten el transporte iónico de carga por saltos de los átomos de litio a través de la estructura. El compuesto de partida, $\text{La}_{0.67}\text{TiO}_3$, no es estable, pero de él se obtiene la serie $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ mediante la sustitución de un catión La^{3+} por tres Li^+ .

El interés por esta serie surgió en los años 90 cuando se descubrió su espectacular conductividad iónica de litio a temperatura ambiente ($10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, Belous y col., 1987; Inaguma y col., 1993). Desde entonces han sido varios los intentos llevados a cabo para aumentar la movilidad iónica del litio (Itoh y col., 1994; Kawai y Kuwano, 1994). Sin embargo, las sustituciones de La por otros cationes, como Sr^{2+} o Ba^{2+} , y las de Ti por otros cationes tetra- o pentavalentes no mejoran apreciablemente la conductividad iónica (París y col., 2000a; Ibarra y col., 2000; Bohnke y col. 2001).

La serie $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ presenta, por tanto, una conductividad iónica optimizada que ha impulsado un estudio detallado de las razones

estructurales que favorecen la movilidad del litio. En un principio se pensó que los átomos de litio ocupaban las mismas posiciones que los de lantano (tipo A). Sin embargo, pronto se intuyó que la coordinación 12 del litio en el centro de la celda perovskita no era favorable, al tener este átomo un radio iónico mucho menor que el lantano. Un estudio de difracción de neutrones en la muestra de mayor contenido en litio, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, confirmó la posición intersticial de los átomos de litio en el centro de las caras de la celda unidad de la perovskita (Alonso y col., 2000). Recientemente, Várez y col., (2003) han determinado, mediante un estudio combinado de difracción de rayos-X, espectroscopía Raman, RMN de ^7Li y espectroscopía de impedancias, que, efectivamente, al aumentar el contenido en Li éste se sitúa en el centro de las caras de la celda unidad, aumentando el número de vacantes que participan en la conducción de Li^+ . De esta manera, se justifica el incremento de la conductividad "bulk" al aumentar x a lo largo de la serie. La sustitución del lantano por otros elementos lantánidos de radio menor disminuye la conductividad iónica e incrementa la energía de activación (Morales y West, 1996).

Compuestos tipo NASICON de Li.

Son muy numerosos los trabajos publicados sobre materiales tipo NASICON con litio como ion móvil en lugar de sodio. Una de las familias de Li-NASICONES más estudiadas es la de fórmula general $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ sobre la que se han llevado a cabo muchas investigaciones con diferentes cationes: $\text{M}=\text{Zr}$ (Hagman y Kierkegaard, 1968; Taylor y col., 1977; Barj y col., 1983b; Perthuis y Colomban, 1984; Petit y col., 1986a, b; Casciola y col., 1988; Sudreau y col., 1989; Alamo y Rodrigo, 1989; Sanz y col., 1993; Kuwano y col., 1994; Iglesias y Pecharromán, 1998; Catti y col., 1999; Padma kumar y Yashonath 2001; Catti y col., 2003), $\text{M}=\text{Hf}$ (Barj y col., 1983b; Aono y col., 1993b; Kuwano y col., 1994; París y col., 1997a; París y Sanz, 1997b; París y Sanz, 2000b), $\text{M}=\text{Sn}$ (Angenault y col. 1992; Martínez-Juárez y col., 1994 y 1995; Morin y col., 1997; París y Sanz,

1997b), M=Ge (Alami y col., 1991; París y Sanz, 1997b) y M=Ti (Barj y col., 1983b; Kuwano y col., 1994; París y Sanz, 1997b; Woodcock y Lightfoot, 1999). Todos estos estudios muestran que las propiedades de estos compuestos dependen fuertemente de la estequiometría y del tratamiento térmico. Así, ocurre que no siempre son iguales la composición nominal de partida y la composición final de la muestra. El litio es un catión volátil y a temperaturas de síntesis superiores a 1273 K es posible la pérdida por volatilización de Li_2O , así como de P_2O_5 . Esto provoca ligeras diferencias en la estequiometría, lo cual puede explicar diferentes propiedades o incluso publicaciones contradictorias sobre materiales de la misma composición nominal.

El sistema $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ es, probablemente, el Li-NASICON más estudiado ya que es uno de los mejores conductores de la familia $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$. El menor tamaño del titanio adecúa el hueco de los sitios al ion litio. Con objeto de obtener mayores conductividades han sido investigadas diferentes sustituciones en el metal tetravalente. Una sustitución isovalente da lugar a materiales de fórmula general $\text{LiTi}_{2-x}\text{M}_x^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, con $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Hf}$ y Ge (Subramanian y col., 1986; Casciola y col., 1990; Aono y col., 1993a). Martínez-Juárez y col. (1998) han encontrado un valor de la conductividad del orden de $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 373 K para la composición $\text{LiTi}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

Más numerosos aún han sido los estudios dedicados a sustituciones con metales trivalentes, con el consiguiente aumento del contenido en litio para mantener la electroneutralidad. Estos materiales responden a la fórmula $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, con $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Eu}$ y Lu (Li y Lin, 1983; Hamdoune y col., 1986a y b; Lin y col., 1986 y 1988; Tran-Qui y col., 1988; Aono y col., 1989 y 1990a, b y c; Ado y col., 1992; Zhao y col., 1994; Nairn y col., 1996). La cercanía del tamaño de los radios de titanio y aluminio consigue un esqueleto más homogéneo y unos cuellos de botella de dimensiones más

adecuadas para el paso de los cationes litio. Uno de los mejores resultados corresponde a la composición $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$, para la que Aono y col. (1989) han obtenido una conductividad de $7 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Desde entonces se han multiplicado los intentos encaminados a conseguir materiales relacionados pero con valores de conductividad aún mayores. No ha sido posible la obtención por síntesis cerámica directa de compuestos de la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ con $x > 0.4$ (Aono y col., 1990b y c; Wong y col., 1998; Arbi y col. 2002), debido a la segregación del aluminio en forma de fases secundarias termodinámicamente más estables, como AlPO_4 . Tampoco ha sido posible obtener estos materiales por el método sol-gel (Cretin y Fabry, 1999).

Con objeto de mejorar la conductividad total a través de una disminución en la contribución de la frontera de grano se han ideado diversas alternativas al aumento del contenido en aluminio. Best y col. (1999) han estudiado la influencia que el método de síntesis tiene sobre la conductividad de $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ y de sus derivados $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_{4/3-x}(\text{ZO}_4)_x$ con $Z=\text{V}, \text{Nb}$. Sus trabajos ponen de manifiesto la correlación existente entre la sinterabilidad del material y la conductividad total. Bajo la suposición de que la presencia de fosfato de aluminio puede favorecer la movilidad del cation litio a través de las fronteras de grano (Wong y col., 1998), se han investigado materiales derivados de $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ en los que se han ensayado variaciones en las razones Li/Ti y Ti/P como forma de controlar la cantidad de fase secundaria presente (Best y col., 2000). Así, para la serie $\text{Li}_{1.3+4y}\text{Ti}_{1.7-y}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ se observa una mejora en la conductividad total del material, aunque la conductividad intrínseca es similar a la de $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$. Más recientemente, Takada y col. (2001) han estudiado la posibilidad de mejora de la densificación del material al mismo tiempo que se aumenta la cantidad de litio en las fronteras de grano al mezclar el $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ con el electrolito vítreo $0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2-0.01\text{Li}_3\text{PO}_4$. El resultado muestra que esta mezcla posee una conductividad del mismo orden de la del vidrio ($\sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a

temperatura ambiente) y una movilidad del ion litio comparable, según estudios de ^7Li -RMN, con la de $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$.

Los compuestos análogos cuyo metal tetravalente es germanio en lugar de titanio también han sido muy estudiados. La baja conductividad de $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($1.5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 573 K) (Li y col., 1988) se ve drásticamente aumentada con la sustitución parcial de germanio por metales trivalentes: Al, Cr, Ga, Fe, Sc e In (Aono y col., 1992). De nuevo la proximidad de radios hace que la sustitución por aluminio sea la más favorable, obteniéndose un valor de $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente para la composición $\text{Li}_{1.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$. La máxima cantidad de aluminio que puede ser sustituido en esta serie es $x = 0.6$ (Cretin y Fabry, 1999), por encima de la cual fases secundarias, como AlPO_4 y GeO_2 , hacen acto de presencia¹. Al igual que para el Li-NASICON de titanio, también en $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ se ha intentado mejorar la conductividad por disminución de la contribución de frontera de grano, añadiendo sales de litio, como por

¹ El trabajo de Aono et al. (1992) ha de ser considerado con extrema cautela en algunos aspectos, sobre todo en lo referente al límite composicional que asegura ser monofásico de $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, ya que hemos realizado varios intentos de repetición en las mismas condiciones descritas, y se producen fases secundarias de AlPO_4 y GeO_2 , en cantidades nada despreciables. Aono no muestra ningún difractograma de sus materiales y no refiere ningún tipo de análisis de la composición, ni refina estructuralmente la fase obtenida. Por otro lado, Cretin y Fabry (1999), que aseguran haber obtenido la fase $\text{Li}_{1.6}\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ por el método sol-gel y cerámico manifiestan que siempre se puede apreciar claramente dos picos de difracción de GeO_2 , sea cual sea la composición en aluminio. Tampoco hacen un estudio de Rietveld, y citan que existe un desdoblamiento inexplicado de uno de los picos más intensos ($21.3^\circ 2\theta$) respecto del perfil esperado para un grupo $R\bar{3}c$ (Cretin, M., Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996).

Por otro lado, la presencia de fases amorfas o no difractantes no son investigadas generalmente en estos sistemas, e incluso monofases donde no se detectan picos extras contienen apreciables cantidades (entre un 10 y 20 % en peso, incluso más) de fosfato de aluminio AlPO_4 en cualquiera de sus politipos, cuando son estudiadas espectroscópicamente por ^{27}Al MAS-NMR. Esta técnica permite cuantificar y discriminar claramente el Al en entorno tetraédrico, como el del AlPO_4 , y el Al octaédrico, como el de Nasicon (Sanz, 2002; Arbi et al., 2002; Wong et al., 1998).

Por tanto, las pretendidas fases puras de $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (Aono et al., 1992) y $\text{Li}_{1.6}\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ (Cretin y Fabry, 1999) que reclaman los citados autores no pueden ser tomadas en consideración de forma inequívoca.

ejemplo, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Yamamoto y col., 1997b), lo cual sólo consigue un aumento de algo más de un orden de magnitud con respecto al material sin dopar. En la misma línea, se ha estudiado la adición de Li_2O y/o MgO al compuesto $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ con el fin de densificar el material (Leo y col., 2003) consiguiéndose un aumento de la conductividad, tanto intrínseca como total, de tres órdenes de magnitud a 373 K.

La investigación desarrollada en el presente trabajo se ha centrado en los materiales fosfatos con estequiometría tipo NASICON que presentan conductividad iónica de Na^+ y Li^+ .

1.3. ELECTROLITOS SÓLIDOS DE ESTEQUIOMETRÍA NASICON.

1.3.1. El NASICON original.

Hagman y Kierkegaard (1968) fueron los primeros en determinar la estructura cristalina de tres compuestos isomórficos de fórmula general $\text{NaM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ con $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}$ y Zr . Los cristales son romboédricos con $a = 8.8043 \text{ \AA}$, $c = 22.7585 \text{ \AA}$, grupo espacial $\text{R}\bar{3}\text{c}$ y $Z = 6$.

La estructura NASICON está constituida por un conjunto infinito de unidades estructurales $[\text{MO}_6][(\text{PO}_4)_3][\text{MO}_6]$, paralelas al eje c , conocidas como unidades "lanternes", ver Figura 1.6. Estas unidades se encuentran en los nudos de un retículo pseudo-cúbico simple. Puede decirse que la estructura se compone de aniones $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ y cationes Na^+ .

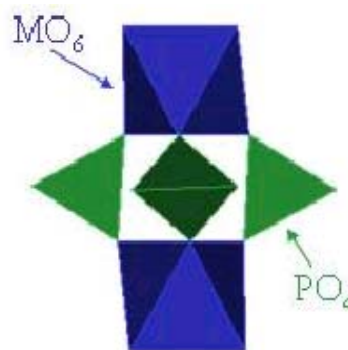


Figura 1.6. Unidad lanterne.

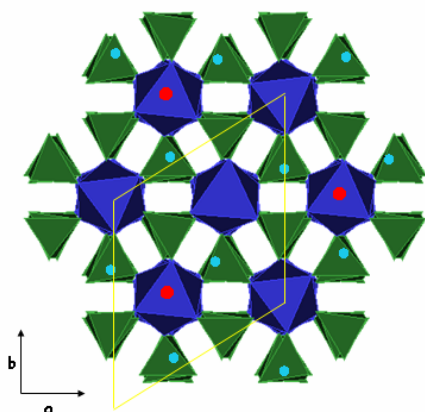


Figura 1.7. Proyección sobre el plano *ab* del entramado 3D de la estructura tipo NASICON.

($0 \leq x \leq 3$). Los átomos de sodio adicionales con respecto al estequiométrico original se encuentran en un segundo sitio denominado M2. Esta distribución conduce a una fórmula cristalográfica $(M1)(M2)_3Zr_2(PO_4)_3$. En esta serie, todas las estructuras son romboédricas excepto para las composiciones con $1.8 \leq x \leq 2.2$, en las que existe una distorsión que conduce a una simetría monoclinica, grupo espacial $C2/c$.

Esta distorsión es debida a una rotación de los tetraedros PO_4 , que implica la desaparición del eje ternario y la diferenciación de tres tetraedros PO_4 y de dos octaedros MO_6 de un mismo motivo estructural $M_2(PO_4)_3$. Asimismo, el sitio M2 de la fase romboédrica se desdobra en dos sitios de multiplicidades diferentes: $3(M2)_{hex.} \longrightarrow (M2 + 2M3)_{mon.}$. Esta distorsión conduce a la fórmula cristalográfica $(M1)(M2)(M3)_3Zr_2(PO_4)_3$.

La disolución sólida formada por el sistema $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ constituyó una importante avance en el campo de los electrolitos sólidos. Goodenough y col. (1976) observaron que estos compuestos presentaban una alta conductividad de iones sodio. En efecto, la estructura presenta un armazón rígido que define espacios intersticiales (sitios M1 y M2) de energía similares e

interconectados entre sí a través de estrechos canales o pasillos, llamados comúnmente "cuellos de botella", ver Figura 1.8. Como se observa en la Figura, el "cuello de botella" es pseudo-hexagonal y está formado por tres aristas de tres octaedros MO_6 y otras tres de tres tetraedros PO_4 . Muchos autores sugieren que el parámetro estructural que caracteriza al "cuello de botella" es el tamaño y la forma del triángulo definido por los tres oxígenos O(2) (al que se denomina T2). Sin embargo, Kholer y Schulz (1983, 1985 y 1986) sugirieron, a partir de un estudio de funciones de densidad de probabilidad (PDF), que el verdadero "cuello de botella" M1-M2 está situado ligeramente fuera de ese triángulo. Estos autores también han identificado un segundo triángulo definido por un oxígeno O(1) y dos O(2) (al que se denomina T1) y proponen que el "cuello de botella" del paso M1-M2 está localizado entre esos dos triángulos. Los triángulos T1 y T2 comparten la base.

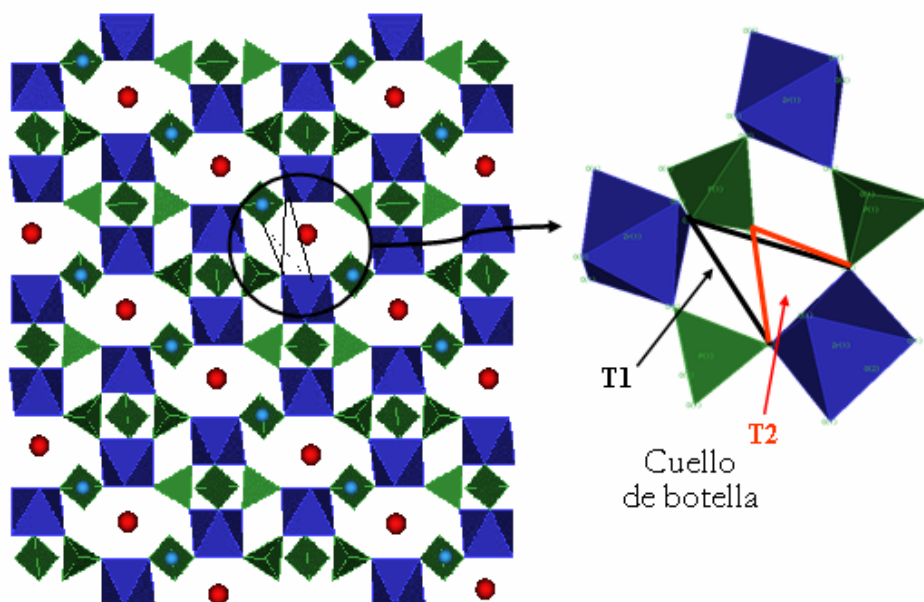


Figura 1.8. Proyección sobre el plano (110) del entramado 3D de la estructura tipo NASICON (las esferas rojas representan los sitios M1 y las celestes los sitios M2). Se muestra en detalle el "cuello de botella" que conecta los sitios M1 y M2.

Por último, el miembro final de la serie, $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$, fue analizado estructuralmente por primera vez por Sizova y col. (1973). Presenta una estructura romboédrica $R\bar{3}c$ y tiene esencialmente la misma estructura que el fosfato pero con las dos cavidades del sodio totalmente llenas, el poliedro alrededor del ion $\text{Na}(2)$ está muy relajado con diez distancias Na-O dentro del rango 2.47-2.90 Å. Esta estructura fue reexaminada por Tran-Qui y col. (1981a y b) también en un monocristal.

1.3.2. Otros compuestos de estequiometría NASICON.

Aunque originariamente el nombre NASICON se utilizó para denominar a los silicofosfatos de fórmula general $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$, esta denominación se ha extendido a todo un conjunto de materiales que presentan el mismo tipo estructural descrito por Hagman y Kierkegaard (1968). El hecho de que una variación en la composición química de estos materiales puede regular el tamaño de los huecos y canales de la estructura, permitiendo modificar sus propiedades, ha estimulado su investigación. Por ello, existe una gran variedad de compuestos con estructura tipo NASICON o derivada de ella, con fórmula general $\text{A}_x\text{M}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$, donde:

- A es el catión situado en el seno de los túneles del esqueleto, es decir, en los sitios M1 y M2, generalmente monovalente (Na^+ , Li^+ , K^+ , Ag^+ , Rb^+ o Cs^+), pero puede ser también di- o trivalente (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}), e incluso tetravalente (Zr^{4+} , Imanaka y col., 2003).

- M es un elemento metálico de estado de oxidación II, III o IV, incluso V (Mn, Mg, Zn, Al, Cr, Sc, Y, Fe, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Nb, Ta) en un entorno octaédrico.

- X es un elemento no metálico con estado de oxidación IV, V o VI, estable en coordinación tetraédrica de iones oxígeno (Si, P, As, W, S).

1.3.3. Estructura.

La estructura adoptada en cada caso parece depender, entre otros factores, del tamaño del catión A y del valor de x, el cual, a su vez, está limitado por dos factores: no puede ser superior al número total de sitios cristalográficos y debe respetar la electroneutralidad del conjunto, por lo que dependerá, en última instancia, de la naturaleza del elemento M.

Dependiendo de la composición o del método de síntesis se observan diferentes estructuras en las que, generalmente, se mantienen las unidades "lanternes", diferenciándose sólo en la forma en la que se conectan. Un ejemplo interesante lo constituye la disolución sólida $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) estudiada por Wang y Hwu (1991 y 1992). Según el contenido de litio y, consecuentemente, la proporción de titanio de estado de oxidación III, se observan tres tipos estructurales. Para $0 \leq x \leq 0.5$, la estructura es romboédrica $R\bar{3}c$ (ver Figura 1.9a)); para las composiciones con $0.5 \leq x \leq 1.2$ la estructura es ortorrómbica, grupo espacial Pbca (ver Figura 1.9b)) y, finalmente, para $1.2 \leq x \leq 2$, la estructura es tipo $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, ortorrómbica, grupo espacial Pbcn (ver Figura 1.9c)).

También existen otros tipos estructurales, por ejemplo, la estructura granate (Prandl, 1966) o la langbeinita (Zemann y Zemman, 1957). Es importante destacar que estas estructuras no son distorsiones unas de otras y, por ende, para poder reorganizar los motivos estructurales es necesario romper y formar enlaces.

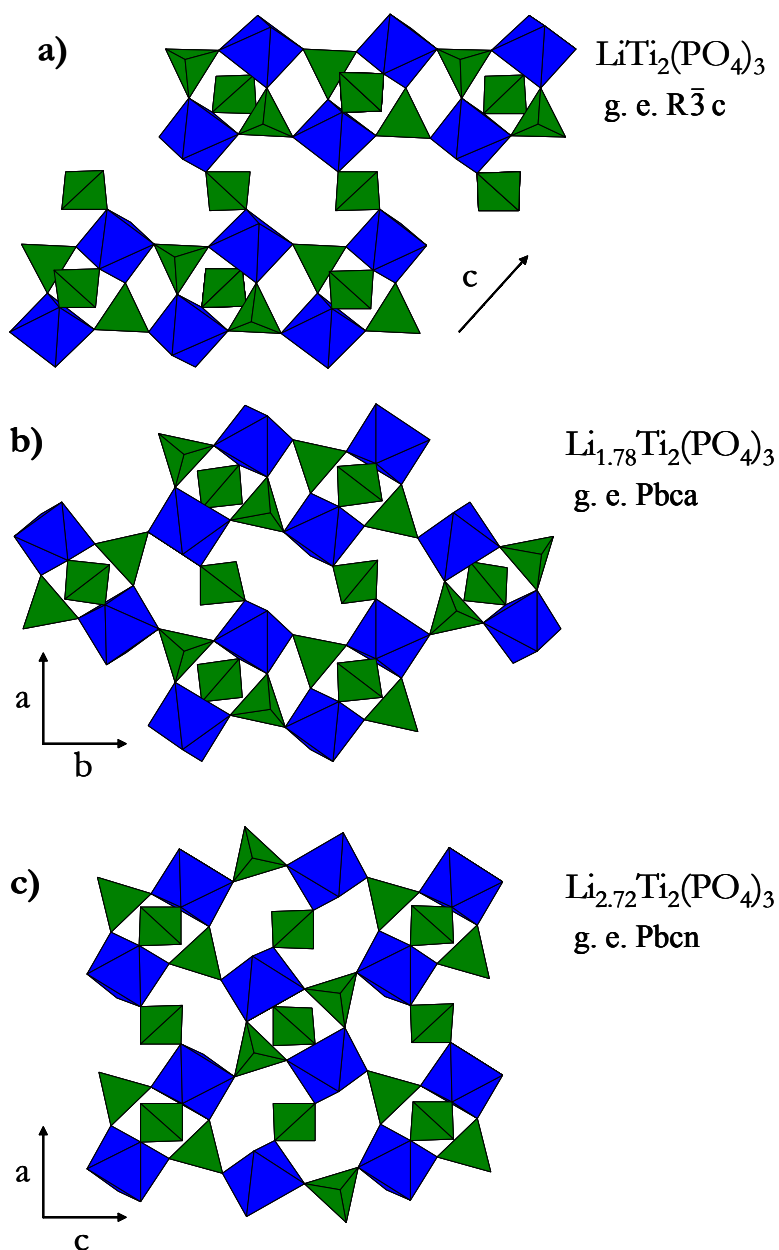


Figura 1.9. Detalle de la unión entre unidades “lanternes” en las estructuras de $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$).

1.3.4. Comportamiento térmico.

Transiciones de fase.

Muchos de estos compuestos sufren transiciones de fase al variar la temperatura (von Alpen y col., 1979; Boilot y col., 1979; Desplanches y col., 1980). En el caso del compuesto $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ se ha observado una transición de fase en el rango de 373 a 473 K que corresponde con una transición de monoclinica C2/c a romboédrica $\text{R}\bar{3}\text{c}$. La representación de Arrhenius para la conductividad iónica y estudios de RMN en el intervalo de temperaturas de transición muestran un cambio gradual y reproducible en la energía de activación desde 0.40 eV, correspondiente a la forma de baja temperatura, a 0.23 eV, en la forma de alta temperatura.

Los compuestos de fórmula general $\text{Na}_3\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ muestran un comportamiento más complicado. El análisis térmico, la difracción de rayos-X y medidas dieléctricas de una muestra policristalina de $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ han determinado la existencia de dos transiciones de primer orden: una alrededor de los 338 K, desde monoclinica C2/c a romboédrica $\text{R}\bar{3}\text{c}$ y otra, hacia los 443 K, que no lleva asociada un cambio de simetría pero sí una disminución de la energía de activación desde 0.45 a 0.15 eV. Los compuestos $\text{Na}_3\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Cr}$ y Fe) muestran un comportamiento similar.

Pueden producirse distorsiones muy ligeras respecto a la red romboédrica $\text{R}\bar{3}\text{c}$. Este es el caso del $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$, que es $\text{R}\bar{3}$ a temperatura ambiente y se convierte en $\text{R}\bar{3}\text{c}$ por encima de 873 K (Alamo y Rodrigo, 1992), y de los compuestos $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ con $\text{M} = \text{alcalinotérreo}$ (Ca , Ba , Sr) (Alamo y Rodrigo, 1993). El grupo espacial $\text{R}\bar{3}$ posee una simetría intermedia entre el grupo $\text{R}\bar{3}\text{c}$ y la distorsión monoclinica de grupo espacial C2/c , ya que, al perder el plano c se diferencian dos octaedros MO_6 pero se conserva un único tetraedro

PO_4 . Asimismo, aunque sigue existiendo un sólo sitio M2, el sitio M1 se desdobra en dos.

Losilla y col. (1997) han puesto en evidencia una estructura triclinica $C\bar{1}$ para la composición $\text{Li}_{1-x}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ a temperatura inferior a 235 K, ver Figura 1.10. Al aumentar la temperatura sólo se produce un giro de los poliedros de forma que los átomos de litio se acomodan más eficientemente, tratándose de una transición reversible y topotáctica del tipo orden-desorden. La fase de baja temperatura es de baja simetría ($C\bar{1}$) y en ellas los átomos de litio se encuentran ordenados. Cuando la temperatura aumenta se forma la fase de alta simetría ($R\bar{3}c$), en la que los átomos de litio se encuentran desordenados al azar. Este trabajo supuso la primera caracterización completa de la fase de baja temperatura de un NASICON de litio.

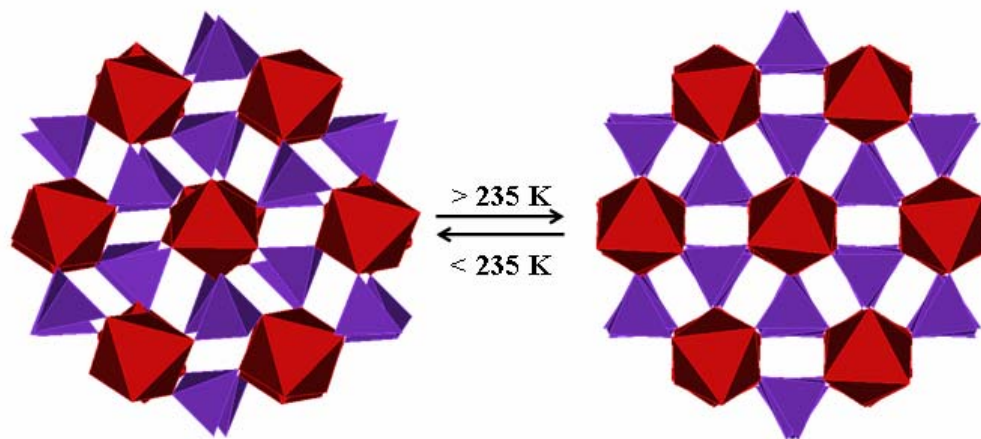


Figura 1.10. Transición de fase del $\text{Li}_{1-x}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$.

De forma análoga, los compuestos $\text{LiM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ con $\text{M} = \text{Sn}$ y Zr también presentan transiciones de fase desde una forma romboédrica (alta temperatura) hacia una forma de más baja simetría (Angenault y col., 1992; Martínez-Juárez y col., 1994 y 1995; Sudreau y col., 1989; Petit y col., 1986a; Petit y Sapoval, 1986b; Barj y col., 1983a; Perthuis y Colomban, 1984; Kuwano y col., 1994). La Tabla 1.2 reúne las principales características de estos compuestos.

Tabla 1.2. Transiciones de fase y características de los compuestos $\text{LiM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Sn, Zr y Hf}$).

	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$
Temperatura de transición	320 K	255 K	420 K
Orden de la transición	1 ^{er}	1 ^{er}	1 ^{er} (martensítica)
Fase de alta temperatura	Romboédrica $R\bar{3}c$	Romboédrica $R\bar{3}c$	Romboédrica $R\bar{3}c$
Fase intermedia	Monoclínica $C2/c$	No	No
Fase de baja temperatura	Monoclínica Cc	Triclínica $C\bar{1}$	Monoclínica Cc

Expansión térmica.

Han sido muchos los compuestos con estructura tipo NASICON que han sido estudiados desde el punto de vista de su comportamiento térmico desde que Boilot y col. (1979) anunciaron que, en la disolución sólida $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, la expansión térmica puede llegar a cero al aumentar el valor de x . Los datos de expansión térmica de los compuestos $\text{AZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ y NH_4^+) han sido publicados por Komarneni y col. (1986). Cuando $A = \text{Rb}^+$ y NH_4^+ los valores de los coeficientes de expansión térmica totales son negativos, mientras que para el resto de los iones son positivos, aunque de muy pequeño valor, del orden de 10^{-6} K^{-1} .

La búsqueda de nuevos materiales con una expansión térmica controlada y cercana a cero ha desembocado en la publicación sistemática de datos de expansión térmica de compuestos de tipo NASICON por parte de varios autores (Alamo y Roy, 1984 y 1986; Agrawal y Roy, 1986; Komarneni y col. 1986, Carrasco y col., 1993a, 1993b y 1994). Todos ellos destacan dos ventajas principales de los materiales de estequiometría NASICON sobre los compuestos de la serie eucryptita-espodumeno. Por un lado, se sinterizan a temperaturas más bajas y, por el otro, permiten un amplio rango de sustituciones catiónicas. Sin embargo, los materiales tipo NASICON presentan una fuerte anisotropía en los

efectos térmicos. Así, muestran una dilatación sobre el eje c , debida a un alargamiento de los huecos M1, y, al mismo tiempo, una contracción sobre el plano (ab), debida a una rotación de los octaedros MO_6 (Lenain y col., 1987; Alami y col., 1991). Esta contracción está limitada por la rigidez de los tetraedros PO_4 , consecuencia de los fuertes enlaces covalentes P-O (Woodcock y col., 1998). Estas propiedades dependen en gran medida de las condiciones de síntesis y de la historia térmica de los compuestos estudiados.

1.3.5. Cambio iónico.

Hong (1976) fue el primero en utilizar la movilidad de los átomos de sodio en el seno de la estructura NASICON para conseguir intercambios iónicos. Sustituyó los iones Na^+ de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ por litio, potasio o plata por inmersión de estos compuestos sódicos en baños de sales fundidas (LiNO_3 , KNO_3 o AgNO_3) durante cuatro horas, en una relación en peso muestra:sal de 1:20. La posibilidad de sustitución de los iones sodio por otros iones demuestra la rigidez de los esqueletos $[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ y $[\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}]^{3-}$. Sin embargo, este cambio iónico provoca un aumento del desorden en la localización del ion monovalente.

Estas propiedades de intercambio iónico permiten sintetizar compuestos de un tipo estructural dado en el que la síntesis por la reacción clásica en estado sólido conduce a otro tipo estructural. Este es el caso de los compuestos $\text{Li}_3\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ con $\text{M} = \text{Cr}$ y Fe (d'Yvoire y col., 1983). Por síntesis directa en estado sólido presentan la estructura tipo $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, mientras que sus homólogos sódicos muestran la tipo NASICON. El esqueleto NASICON se conserva tras la reacción de cambio iónico con exceso de ANO_3 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Ag}$) y el análisis de los productos finales muestra composiciones $\text{A}_x\text{Na}_{3-x}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ con $x = 2.96$ para $\text{A} = \text{Li}$ y $\text{M} = \text{Fe}$ o Cr y $x = 2.90$ para $\text{A} = \text{Ag}$ y $\text{M} = \text{Fe}$, indicando que el cambio iónico no se alcanza totalmente.

Otra aplicación muy interesante del intercambio iónico en materiales con estructura tipo NASICON es su utilización como método de síntesis indirecta cuando las condiciones de síntesis por reacción directa en estado sólido no permiten obtener el compuesto deseado. Es el caso de los compuestos de litio que pueden sufrir pérdidas del metal alcalino, en forma de Li_2O , durante calentamientos prolongados a altas temperaturas. La síntesis de los materiales NASICON sódicos análogos y posterior cambio iónico permiten, así, la obtención del compuesto de litio.

1.3.6. Vidrios.

La posibilidad de obtener una fase vítrea a partir de fosfatos tipo NASICON se mostró por primera vez para $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (Beltran-Porter y col., 1980). Posteriormente, Colomban y Boilot (1986) llevaron a cabo la síntesis de materiales vítreos del sistema $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ mediante los métodos de enfriamiento rápido de fundido y sol-gel. El entramado cristalino NASICON tiene gran habilidad para dar compuestos amorfos (Lejeune y col., 1982). Estudios por ^{31}P RMN-MAS han demostrado que las estructuras locales de las formas cristalinas y vítreas de estos materiales son muy distintas (Sobha y Rao, 1996). Mientras que en los materiales cristalinos sólo se han detectado grupos ortofosfatos, en los vidrios pueden existir también grupos metafosfatos, dependiendo del valor de la razón O/P, al igual que ocurre en el sistema vítreo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (Egan y col., 2000; Lang y col., 2001).

Por todo ello, han sido muchos los compuestos de estructura tipo NASICON que se han estudiado en su forma vítrea. Así, Alami y col. (1988) obtuvieron los vidrios de $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Ca}_{0.50}\text{Ge}_2(\text{PO}_4)_3$ y, más recientemente, Yamamoto y col., (1997a) han sintetizado y estudiado las propiedades catalíticas del sistema vitrocerámico con esqueleto $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Además de los métodos tradicionales de obtención (enfriamiento brusco de fundidos y sol-gel) se han

utilizado otros más novedosos, como la radiación de microondas en el caso de materiales con adecuada susceptibilidad a las mismas (Vaidhyanathan y Rao, 1997).

Govindaraj y Mariappan (2002) han llevado a cabo un estudio sobre sistemas sódicos con diferentes metales en la posición octaédrica (Al, Ti, AlCd, TiCd y TiZn). Tras su obtención por el método de enfriamiento brusco se han caracterizado eléctricamente mostrando una conductividad iónica máxima de $1.59 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 423 K en el compuesto $\text{Na}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$. El análogo amorfo de Al, $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ se ha sintetizado a altas presiones (hasta 8 GPa) y su posterior cristalización ha dado como resultado varios polimorfos (Brunet y col., 2003), dependiendo de las condiciones de presión y temperatura, uno de ellos de estructura NASICON. Éste muestra, a 508 K y 0.4 GPa, una conductividad iónica más de dos órdenes de magnitud mayor que el compuesto amorfo obtenido por Govindaraj.

Uno de los sistemas más estudiados ha sido $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y sus derivados, ya que estos materiales destacan por sus altas conductividades de ion Li^+ . El sistema vitrocerámico $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ muestra una conductividad del orden de $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente (Fu, 1997b). Cuando el metal trivalente es Ga en lugar de Al la conductividad a temperatura ambiente es de $9 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Fu, 1998). Sustituciones de P por Si también conducen a buenos valores de conductividad iónica (Fu, 1997a).

Se ha intentado la obtención en forma vítrea de la composición $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ debido a la gran conductividad iónica que muestra el material cristalino. Sin embargo, es extremadamente difícil por el método de enfriamiento brusco ya que la temperatura de transición vítrea y la de cristalización son muy cercanas en este material en particular (Machida y col. 1991). Para ampliar el rango de estabilidad térmica de los fosfatos de titanio y aluminio vítreos, Abrahams y

Hadzifejzovic (2000) han sintetizado el sistema $(50+x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Al}_2\text{O}_3-(10-2x)\text{TiO}_2-40\text{P}_2\text{O}_5$ con $x \leq 4.5$. La máxima conductividad corresponde a la composición con $x = 0.5$ con un valor de $2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 623 K.

Así mismo, también se ha investigado la síntesis en forma vítrea del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}$ y La) encontrándose que que sólo se consiguen vidrios adecuados para el estudio eléctrico para composiciones $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $x \leq 0.2$, obteniéndose conductividades iónicas del orden de $10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente para $x = 0.2$ (Fu, 2000). En cambio, a partir de estos materiales se obtienen sus derivados vitrocerámicos en los que la fase conductora es $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ y que muestran conductividades cuatro órdenes de magnitud mayor ($\text{M} = \text{Al}$). Con este mismo sistema pero para $x = 0.4$, Leo y col. (2002) han obtenido conductividades a 313 K de $2.7 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para el vidrio y $3.8 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para el derivado vitrocerámico.

1.4. OBJETIVOS.

Tomando como base el sistema NASICON, en la presente memoria se pretende investigar materiales electrolitos sólidos que posean alta conductividad iónica, de bajo coste, no contaminantes, estables química y térmicamente, compatibles con los electrodos desarrollados en la actualidad en baterías de litio, con vistas al desarrollo de baterías "todo sólido". El sistema NASICON se muestra como el más idóneo para cumplir con los requisitos anteriores, y dentro de las posibles composiciones, se opta por estequiometrías fosfatos que contengan aluminio y elementos octaédricos de pequeño radio, al objeto de fijar el escenario más favorable para la movilidad del pequeño catión litio. De esta manera, para que sea razonable esperar que el material posea alta conductividad iónica deben establecerse dos condiciones adicionales:

- i) que los radios de los átomos en posiciones octaédricas estén comprendidos entre $0.52 \leq r \leq 0.62 \text{ \AA}$.

ii) que el número de portadores sea suficiente y siempre superior a 1 por fórmula de entramado " $M_2(PO_4)_3$ ", o lo que es lo mismo, que haya ocupación no nula en los sitios M2 si el sistema tiene simetría $R\bar{3}c$. Esto se consigue mediante una sustitución aliovalente de los cationes tetravalentes por aluminio, conduciendo a una fórmula de entidad esquelética " $Al_xM_{2-x}(PO_4)_3$ ".

Establecidas todas estas premisas, los siguientes objetivos consisten en:

I.- Diseñar y ensayar estrategias de síntesis que conduzcan a métodos óptimos de preparación de los materiales de forma que se obtengan monofásicos y lo más puros posible; en el caso en que ello no pudiera ser conseguido, minimizar las impurezas o fases secundarias y procurar que su influencia no sea negativa en la cohesión granular, sinterización, ni bloqueen o perturben la movilidad iónica.

II.- A continuación, llevar a cabo una caracterización exhaustiva, composicional, estructural y eléctrica de los materiales optimizados, de manera que se puedan comprender las propiedades que presentan, se controle la influencia de las fases presentes y se sienten las bases para un estudio inequívoco y profundo de estos sistemas, que pueda ser aplicable a otros. A este respecto, ya se ha discutido que mucha literatura de compuestos de estequiometría NASICON, aunque es rica en explorar posibilidades, adolece de falta de rigor, por incompleta caracterización. Para cumplir este objetivo se utilizarán las técnicas disponibles más apropiadas, como difracción de rayos X, difracción de neutrones, microscopía electrónica, análisis térmico, termodifracción, espectroscopía de impedancias -con un completo estudio de la microestructura eléctrica-, resonancia magnética nuclear de sólidos en torno al ángulo mágico, todo ello de forma cualitativa y cuantitativa cuando sea posible.

III.- Por otro lado, se abordarán estrategias y trabajos colaterales cuando sea necesario, a saber:

a) Preparación de compuestos de estequiometría NASICON en forma sódica, cuando las composiciones de litio sean inaccesibles por vía sintética directa, para ensayar cambio iónico Na/Li.

b) Exploración de otras composiciones con elementos de mayor radio al objeto de ser comparadas con las principales basadas en Ti, Al, Ge.

c) Exploración de materiales en forma vítrea, restringidos siempre a la estequiometría NASICON, para efectuar igualmente lo citado en a) y b).

IV.- Por último, y cuando sea posible, se pretende explotar los datos estructurales y de caracterización para aplicar y ensayar la validez de modelos y métodos teóricos de correlación estructura-propiedades-prestaciones. En este sentido, se intentarán establecer pautas y metodologías de investigación en estos materiales y sistemas relacionados, que puedan dar respuesta a su modo de comportamiento.

2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES.

2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES.

2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

En el estudio de nuevos materiales, como pueden ser los conductores iónicos y protónicos, catalizadores, cambiadores iónicos, membranas inorgánicas, sensores, etc., es necesario conocer la disposición de los átomos dentro del material (la estructura cristalina) para comprender y justificar las propiedades químicas y físicas. Desafortunadamente, muchos de estos materiales no pueden ser preparados como monocristales lo suficientemente grandes para poder aplicar las técnicas convencionales del monocristal. Sin embargo, cuando el compuesto se puede obtener como muestra policristalina es posible determinar su estructura mediante un experimento de difracción. En estos casos, la difracción de rayos-X de polvo se ha convertido en una herramienta extremadamente importante en los campos de la física y la química del estado sólido y en la ciencia de los materiales. Los métodos de difracción, además de aplicarse a la determinación de estructuras cristalinas, también se utilizan de forma rutinaria en la identificación de fases y en el análisis cuantitativo.

Generalmente, los métodos de determinación estructural en muestras policristalinas son más difíciles que las técnicas convencionales del monocristal, pero la construcción de difractómetros de muy alta resolución (con fuentes de rayos-X sincrotrón y fuentes de neutrones) y el desarrollo de nuevos métodos y programas de ordenador que permiten extraer información cristalográfica de un difractograma de polvo a pesar del solapamiento de los picos de difracción, han solventado el problema. No obstante, en muchos casos es necesario utilizar simultáneamente la difracción de rayos-X y de neutrones. Así, mientras que los rayos-X son muy sensibles a los átomos pesados y pueden utilizarse para la resolución de una estructura desconocida, los refinamientos con datos de

difracción de neutrones pueden revelar la posición de átomos ligeros como el hidrógeno, resultando ambas técnicas complementarias.

2.1.1. Principios de difracción de rayos-X.

La difracción ocurre debido a la interacción y subsiguiente interferencia de la radiación con una disposición periódica de motivos. En una primera aproximación, un cristal puede ser tratado como una red infinita de centros (átomos) de dispersión en posiciones fijas, que origina una serie de máximos de difracción en las posiciones definidas por la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad [2.1]$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación usada, d_{hkl} es la distancia entre los planos (hkl) y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano de difracción.

Los valores de d_{hkl} dependen de las dimensiones y simetría de la celdilla unidad de la red cristalina. Ésta es la menor unidad que puede ser elegida cuya repetición origina la red en las tres direcciones del espacio, y es un paralelepípedo definido por las longitudes de las tres aristas a , b y c , y los ángulos entre las aristas α , β y γ . Los planos son definidos por sus índices de Miller (h k l), números enteros que especifican las relaciones de las intersecciones de un plano dado con los ejes de la celdilla unidad ($a/h:b/k:c/l$).

La intensidad del haz difractado depende del contenido de la celdilla unidad y está relacionada con el producto $F_{hkl}F_{hkl}^*$, siendo F_{hkl}^* el conjugado complejo del factor de estructura F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_n f_n^0 e^{-B(\sin^2\theta)/\lambda^2} e^{2\pi i(hx_n+ky_n+lz_n)} \quad [2.2]$$

donde x_n , y_n y z_n son las coordenadas fraccionarias del átomo n -ésimo dentro de la celdilla unidad, f_n^0 es el factor de dispersión, y B es el factor de agitación térmica de dicho átomo. En B se tiene en cuenta la vibración térmica de los átomos, que extiende la nube electrónica sobre un volumen mayor, lo cual causa que el poder de dispersión de un átomo real decaiga más rápidamente (en función de $\sin\theta/\lambda$) que el de uno ideal. La distribución de densidad de dispersión (densidad electrónica en el caso de difracción de rayos-X) en la celdilla unidad, $\rho(x,y,z)$, puede ser calculada a partir de la inversa de la transformada de Fourier de los factores de estructura:

$$\rho(x,y,z) = (1/V) \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad [2.3]$$

donde V es el volumen de la celdilla unidad, F_{hkl} es un número complejo que se puede expresar como un módulo, $|F_{hkl}|$, y un ángulo de la fase hkl . A partir de un experimento de difracción se puede obtener un gran número de valores de $|F_{hkl}|$, pero no se puede medir la fase de los factores de estructura, que tiene que ser obtenida indirectamente a partir del conjunto de valores de $|F_{hkl}|$.

Al determinar una estructura cristalina, las posiciones de los máximos de difracción se usan para calcular las direcciones de la celdilla unidad y las intensidades difractadas se convierten en amplitudes de factores de estructuras $|F_{hkl}|$.

2.1.2. Resolución estructural.

Para efectuar el análisis de datos de difracción de polvo hay que seguir varias etapas según se disponga de un modelo estructural de partida o se trate de una estructura desconocida. En el primer caso se procede de la forma siguiente: a) indexación de los picos de difracción para obtener la celdilla unidad; b) determinación del grupo espacial y c) refinamiento estructural propiamente dicho,

partiendo de una estructura aproximada y con la posibilidad de encontrar átomos que no estaban en la estructura inicial.

Indexación.

En la resolución de cualquier estructura cristalina el primer paso lo constituye la indexación del difractograma que, para los compuestos con celdilla unidad muy voluminosa, puede llegar a ser una etapa limitante del método. Existe una amplia variedad de programas de indexación, basados en distintas estrategias, que, a partir de un listado de posiciones de picos de difracción, pueden dar una solución para la celdilla unidad: ITO (Visser, 1969), TREOR90 (Werner y col., 1985), DICVOL91 (Boultif y Louër, 1991), etc. La calidad de la solución se mide con la ayuda de las figuras de mérito, tales como M_{20} (Wolff, 1968) y F_{20} (Smith y Snyder, 1979), las cuales tienen en cuenta el número de picos observados y esperados en el difractograma y el acuerdo entre posiciones observadas y calculadas. Una figura de mérito para una indexación en la que se utilizan 20 líneas superior a 10 indica una indexación fiable; si es mayor de 30 indica una indexación buena y, muy probablemente, única; y si es mayor de 40 indica que, además, los datos del difractograma son buenos, ya sea porque la muestra es muy cristalina o porque la precisión del aparato y de las medidas es alta.

Una vez que se tiene una solución se pasa a comprobar que realmente indexa todos los picos resueltos y hombros del difractograma. Para ello, con los datos de la celdilla unidad y el sistema cristalino se genera un listado de todas las reflexiones (usando los programas GENHKL o DSPACE) o bien se marcan todas las reflexiones sobre el difractograma mediante el programa POWPREF (rutina dentro del paquete de programas GSAS (Larson y Von Dreele, 1994). En la fase de indexación es importante que el difractograma utilizado corresponda a una muestra que no presente orientación preferente, si no habría que reducirla lo máximo posible. De esta forma podemos apreciar la presencia de hombros y

pequeños picos de difracción que de otra manera pasarían inadvertidos y que permiten saber, en algunas ocasiones, si la indexación es correcta.

Determinación del grupo espacial.

Una vez conocida la celdilla unidad se procede a postular un grupo espacial en base a las reflexiones aparentemente ausentes del difractograma (extinciones sistemáticas). Esta etapa puede ser problemática ya que los datos de difracción de rayos-X de laboratorio de polvo generalmente presentan un solapamiento severo y por tanto suele haber ambigüedades en la asignación del grupo espacial.

Refinamiento estructural.

En el refinamiento de una estructura es necesario disponer de una estructura de partida (por ejemplo, un compuesto isomorfo conocido) que puede ser modificada para dar un mejor ajuste de los datos, dentro de las limitaciones de los mismos. Mientras que para resolver una estructura cristalina mediante una metodología "*ab initio*" son necesarios los valores de los factores de estructura $|F_{hkl}|$, para refinarla se puede utilizar cualquier magnitud relacionada, como áreas de integración de uno o más picos de difracción, intensidades del difractograma o $|F_{hkl}|^2$.

Hay dos aproximaciones en el refinamiento de estructuras usando datos de difracción de polvo:

- Cuando los picos están bien resueltos, se pueden utilizar intensidades integradas; los picos solapados se pueden tratar como una intensidad total observada o bien ser descartados.
- Cuando el solapamiento es notable, se prefiere el método de Rietveld (Rietveld, 1967 y 1969; Young y Wiles, 1982; Young, 1993). Este método utiliza

directamente las intensidades de cada punto del difractograma, haciendo un uso máximo de la información contenida en los datos de difracción.

El método de Rietveld.

El método de Rietveld es básicamente un procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados, donde la función a minimizar es la siguiente:

$$R = \sum_{i=1}^n w_i |Y_i(o) - Y_i(c)|^2 \quad [2.4]$$

siendo $Y_i(o)$ y $Y_i(c)$ la intensidad observada y la calculada, respectivamente, en el punto i -ésimo del conjunto de datos y w_i es el peso asignado a ese dato. En datos de difracción de polvo con solapamientos de picos es más apropiado considerar la intensidad de un punto dado (de posición 2θ) que la de una reflexión dada.

Para obtener las intensidades calculadas es necesario disponer de dos conjuntos de datos. Por un lado, se necesitan los parámetros inherentes a cada una de las fases presentes en la muestra que permiten calcular las intensidades de las diferentes reflexiones: parámetros de red, grupo espacial, posiciones atómicas, coeficientes de agitación térmica y factores de ocupación. Este conjunto de parámetros, sin incluir los valores de la celda unidad y el grupo espacial, se suelen englobar bajo un conjunto denominado "parámetros atómicos".

Por otro lado, hay otro grupo de parámetros que afectan a todo el difractograma y que permiten distribuir las intensidades de las reflexiones en cada uno de los puntos del difractograma. Estas variables se denominan "parámetros globales" y, además de los parámetros de la celda unidad, incluyen: factor de escala del difractograma, parámetros que permiten describir el fondo, desplazamiento del cero, factores de escala de cada fase para mezclas de compuestos cristalinos, parámetros que describen la forma de los picos de difracción (incluyendo la corrección de la asimetría a ángulos bajos), parámetros que permiten la corrección

de los fenómenos de orientación preferente (Dollase, 1987), extinción (Sabine y col., 1988), absorción (Hewat, 1979) y, en casos especiales, términos de la dispersión anómala. Hay que destacar que en una muestra multifásica se asigna un conjunto de parámetros globales a cada fase, es decir, cada fase tiene sus parámetros de forma de picos, sus parámetros de red, corrección de orientación preferente, etc.

En el difractograma de una fase pura, α , la intensidad de cada punto i se determina sumando la contribución de la línea de fondo y de todas las reflexiones de Bragg vecinas:

$$Y_i(c) = S_\alpha \sum_{(hkl)} m_{(hkl)} \left| F_{(hkl)\alpha} \right|^2 G(\Delta\theta_{i,(hkl)\alpha}) Lp(2\theta_i) P_{(hkl)\alpha} + Y_b(c) \quad [2.5]$$

S_α es el factor de escala de la fase α ; $m_{(hkl)}$ es la multiplicidad de la reflexión hkl ; $F_{(hkl)\alpha}$ es el factor de estructura para la reflexión hkl ; $G(\Delta\theta_{i,(hkl)\alpha})$ es la función de la forma de picos; $Lp(2\theta_i)$ contiene los factores de corrección de Lorentz y polarización; $P_{(hkl)\alpha}$ es la función para la orientación preferente de la reflexión de Bragg¹, el factor de corrección de la absorción (que depende de la geometría del difractómetro) y de extinción e $Y_b(c)$ es la línea de fondo. Para una mezcla de n fases, la intensidad calculada viene dada por:

$$Y_i(c) = \sum_n S_n \sum_{(hkl)} m_{(hkl)} \left| F_{(hkl)n} \right|^2 G(\Delta\theta_{i,(hkl)n}) Lp(2\theta_i) P_{(hkl)n} + Y_b(c) \quad [2.6]$$

En cualquier refinamiento de Rietveld, ya sea una resolución estructural o un análisis cuantitativo, es imprescindible comenzar desde un punto de partida lo más cercano posible al resultado final. En un refinamiento estructural el primer parámetro que debe ser refinado es el que tenga más peso en la mejora del

¹ Se utiliza si es necesario.

proceso de minimización de la diferencia entre el difractograma experimental y calculado. Por ejemplo, si la celda unidad es cercana a la real (los picos de difracción están bien centrados en los picos experimentales) pero la forma de pico de partida es muy distinta de la experimental es conveniente comenzar refinándola, antes que el resto de los parámetros.

Por otro lado, en el caso de un análisis cuantitativo se debe introducir el mayor número de fases identificadas posible, utilizando unos factores de escala próximos a los reales. Después se irán refinando los parámetros de las fases presentes en mayor porcentaje, introduciendo las minoritarias progresivamente. En el caso de que algunas de ellas estén en muy pequeña proporción sólo se refinaría el factor de escala, fijando todos los demás parámetros.

En los casos de los difractogramas de rayos-X de polvo de laboratorio de las muestras estudiadas en el presente trabajo, existe, generalmente una sola fase o, de haber varias, una de ellas es la mayoritaria, denominándose las demás fases secundarias. En primer lugar, se han refinado los parámetros globales, comenzando por los coeficientes de la función que describe el fondo del difractograma, utilizando, normalmente, una función automática de interpolación lineal con un máximo de 36 parámetros. A continuación se refinan los factores de escala de cada fase (dejando fijo el del histograma) y el error del cero del goniómetro. Seguidamente se ajusta la celdilla unidad de la fase mayoritaria y se refina la forma de los picos, para la que en difracción de rayos-X de polvo se utiliza la función pseudo-Voigt (Thompson y col., 1987) incluyendo la corrección de asimetría a ángulos bajos o divergencia axial de Finger y col., (1994). Si alguna fase muestra ensanchamiento anisotrópico de las líneas de difracción se corrige con "el ensanchamiento elipsoidal".

Una vez alcanzados valores razonables de los parámetros globales se refinan los parámetros atómicos de la fase principal. Estos parámetros no se

refinan para las fases secundarias salvo que estén presentes en una alta proporción. En primer lugar, se refinan las posiciones atómicas, seguidas de los parámetros de agitación térmica y los factores de ocupación. Alternativamente el número de parámetros a refinar se puede reducir por condicionamientos de los valores de algunas variables; por ejemplo, refinando todos los parámetros de agitación térmica isotrópicos iguales para cada tipo de átomo, o incluso un único valor de agitación térmica global para todos los átomos.

Factores de acuerdo.

La calidad de un refinamiento se juzga usando los factores de acuerdo que se definen a continuación.

El factor R_{wp} o factor del difractograma ponderado, del inglés "weight profile R-factor", que realiza el cómputo para todos y cada uno de los puntos del difractograma:

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i(o) - Y_i(c))^2}{\sum_{i=1}^n w_i Y_i^2(o)}} \quad [2.7]$$

Otro factor relacionado con el anterior es R_p , del inglés "profile R-factor", que también evalúa todos y cada uno de los puntos del difractograma aunque el esquema de cómputo es diferente.

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i(o) - Y_i(c)|}{\sum_{i=1}^n Y_i(o)} \quad [2.8]$$

En el caso de un buen ajuste R_{wp} y R_p son bajos, pero hay que ser cuidadoso al evaluar los valores de los factores de desacuerdo. El más significativo es R_{wp} , pues se relaciona con las estadísticas de conteo asociado a la medida y a la

función que se minimiza. Algo a tener muy en cuenta es la evolución de estos parámetros mientras progresa el refinamiento, porque su variación nos indica si las mejoras producidas al introducir nuevos parámetros globales en el refinamiento son significativas.

Existe otro conjunto de valores de acuerdo similares a los que se publican en los estudios de monocristal. En este caso se computa la diferencia entre los factores de estructura F_{hkl} "observados" y los calculados a partir del modelo estructural refinado de cada fase. El factor R_F , debido a los factores de estructura, viene dado por:

$$R_F = 100 \times \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(o) - F_{hkl}(c)|}{\sum_{hkl} F_{hkl}(o)} \quad [2.9]$$

Con datos de difracción de rayos-X polvo de laboratorio, valores de R_F inferiores a 5 – 6 % indican que el modelo estructural es correcto. Valores superiores indican algún tipo de problema que puede estar relacionado con la descripción estructural, con la descripción de la forma de los picos o bien con la calidad de los datos registrados.

En las expresiones [2.7] y [2.8] las sumatorias están extendidas a todos los puntos i del difractograma mientras que en la [2.9] lo hace a todas las reflexiones (hkl). Reemplazando los factores de estructura de la ecuación [2.9] por las intensidades de las reflexiones, I_{hkl} , se obtiene el factor R_I , conocido también como R_B , R_{Bragg} o R_{F^2} (Wiles y Young, 1981), que recoge toda la información estructural del difractograma:

$$R_I = 100 \times \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}(o) - I_{hkl}(c)|}{\sum_{hkl} I_{hkl}(o)} \quad [2.10]$$

Además de estos factores de acuerdo, se puede definir un factor estadístico esperado:

$$R_{\text{exp}} = 100 \times \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^n w_i Y_i^2(o)}} \quad [2.11]$$

donde N es el número de datos observados independientes, P es el número de parámetros refinados y C es el número de ecuaciones que restringen el refinamiento. El valor de $R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$ se define como el parámetro que expresa la bondad del ajuste, χ^2 , y para un caso ideal debería ser muy próximo a 1.0. Cuando los datos se graban con un tiempo de conteo excesivo y un tamaño de paso muy pequeño, los errores no estarán dominados por la estadística de los datos por lo que R_{exp} será muy pequeño y χ^2 mucho mayor que 1. En los refinamientos de datos de difracción de rayos-X de polvo de laboratorio son habituales valores de χ^2 entre 5-20. Por otro lado, si los datos se han grabado con un tiempo de conteo pequeño y un tamaño de paso demasiado grande, R_{exp} será alto y por tanto χ^2 menor que 1, y el modelo estructural resultante no será bueno.

Ventajas e inconvenientes del método de Rietveld.

La principal ventaja que ofrece el método de Rietveld es su aplicabilidad a sólidos policristalinos. Esto ha provocado un uso bastante generalizado de la técnica de difracción de rayos-X de polvo. Se pueden citar varias ventajas en relación con la técnica de monocristal:

- 1.- Eliminación de la corrección de absorción.
- 2.- Inexistencia de maclas.
- 3.- Permite el refinamiento simultáneo de los parámetros de celda y de posición del cero del goniómetro obteniéndose así valores muy precisos de éstos.
- 4.- La adquisición de datos es más sencilla que en el caso del monocristal.

5.- No es preciso obtener un monocristal.

En cambio, los resultados con monocristal son más precisos que los obtenidos por el método de Rietveld; además, es muy difícil modelar la orientación preferente y/o resolver estructuras "*ab initio*" o con celdillas unidad asimétricas muy elevadas. Un inconveniente añadido es la presencia de átomos pesados de gran poder de dispersión, ya que se une a la pérdida de información intrínseca debido al solapamiento de los picos de difracción. Entonces, la difracción de neutrones resulta complementaria, para determinar con mayor precisión las posiciones de los átomos más ligeros.

2.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

El tratamiento riguroso de la RMN requiere del uso intensivo de la mecánica cuántica, que puede encontrarse en diversos libros especializados (Abragam, 1962; Slichter, 1991). En esta sección se intenta explicar unos fundamentos que permitan construir una descripción cualitativa de la RMN, orientada a la caracterización de la estructura y la movilidad iónica de los materiales estudiados en la presente memoria.

2.2.1. Principios de RMN.

En general, los núcleos de los átomos presentan magnetismo, es decir, tienen un momento magnético nuclear o espín (I) distinto de cero, que interacciona con los campos magnéticos que se les aplica. Al igual que ocurre en el caso de los electrones, las proyecciones de estos momentos magnéticos nucleares (a veces llamados genéricamente espines) sobre un eje están cuantizadas, por lo que existen niveles de energía discretos y diferentes para cada proyección. Para el caso de un núcleo con espín $1/2$, la interacción con un campo magnético externo B_0 produce un desdoblamiento de dos niveles de energía, ver Figura 2.1:

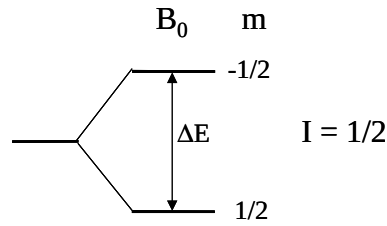


Figura 2.1. Esquema de niveles de energía de los momentos magnéticos de un núcleo con espín $I = 1/2$ en presencia de un campo magnético externo B_0 .

Los valores de estos niveles son:

$$E_1 = (-1/2) (h/2\pi) \gamma B_0; \quad E_2 = (+1/2) (h/2\pi) \gamma B_0 \quad [2.12]$$

y están definidos por una constante intrínseca de cada isótopo, llamada constante o razón giromagnética, γ , y por el valor del campo magnético B_0 . Por tanto, la separación entre los dos niveles es:

$$\Delta E = [h/(2\pi)] \gamma B_0 \quad [2.13]$$

y determina una frecuencia de resonancia, denominada frecuencia de Larmor:

$$\nu_L = [1/(2\pi)] \gamma B_0 \quad [2.14]$$

La estadística de Maxwell-Boltzmann impone a los niveles desdoblados una población diferente de tal forma que la suma vectorial de los momentos magnéticos asociados a los distintos niveles origina una magnitud macroscópica llamada magnetización, M :

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad [2.15]$$

En presencia de B_0 y en equilibrio, M tiene la misma dirección del campo magnético y su módulo viene dado por la expresión:

$$M = \frac{\mu^2 N B_0}{3 k_B T} \quad [2.16]$$

donde μ es el módulo del momento magnético nuclear, N es el número de espines nucleares por unidad de volumen, B_0 es el campo magnético aplicado, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. La dirección del campo magnético B_0 suele escogerse como eje z del sistema de referencia.

En presencia del campo magnético se produce la precesión de la magnetización alrededor del campo externo B_0 (eje z), con la frecuencia $\omega_L = 2\pi\nu_L$. La detección de RMN se realiza a través de equipos pulsados, que excitan a los momentos magnéticos de los núcleos estudiados. La aplicación de un campo magnético de radiofrecuencias, B_1 , según el eje x , produce la rotación de M respecto a este eje. Modificando el tiempo que se aplica B_1 (pulso) se controla el ángulo girado. Cuando el pulso es de $\pi/2$, la magnetización se sitúa en el plano xy .

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear detecta variaciones en la magnetización. La precesión de la magnetización dispuesta en el plano xy con el pulso $\pi/2$ produce una señal llamada FID (*free induction decay*) en el detector. La transformación de Fourier (FT) de esta señal produce el espectro en frecuencias.

2.2.2. Interacciones de los núcleos.

La forma de los espectros RMN varía según la interacción producida entre los momentos magnéticos nucleares y el campo magnético en el interior de los sólidos.

Interacción de desplazamiento químico.

Al aplicar un campo magnético externo los electrones que rodean al núcleo se ven obligados a circular alrededor de él, creando un campo magnético adicional que también actúa sobre el núcleo, apantallando el efecto del campo magnético principal. Este apantallamiento no es isotrópico, sino que depende de la orientación de la muestra con respecto al campo magnético aplicado y viene

definido por un tensor, σ . Eligiendo el sistema de referencia para el que σ es diagonal, esta interacción viene definida por tres valores principales, σ_{11} , σ_{22} , y σ_{33} . A partir de estos valores es posible definir tres magnitudes: el desplazamiento químico isotrópico, σ_{iso} , la anisotropía del tensor, $\Delta\sigma$, y el parámetro de asimetría, η_{dq} . Para ello se utilizan las siguientes expresiones:

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad [2.17]$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{33} - \sigma_{iso} \quad [2.18]$$

$$\eta_{dq} = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{iso}}{|\sigma_{33} - \sigma_{iso}|} \quad [2.19]$$

Interacciones dipolares con núcleos vecinos.

Esta interacción se produce entre los momentos magnéticos de núcleos vecinos. Por lo general, existen diferentes núcleos situados a diferentes distancias del núcleo objeto de estudio, haciendo que coexistan interacciones homo y heteronucleares. Por todo ello, los espectros de materiales policristalinos presentan una anchura considerable en las líneas del espectro, llegando a detectarse, en ausencia de giro, una única banda.

Interacciones cuadrupolares con el gradiente del campo eléctrico.

En aquellos núcleos que poseen espín mayor de 1/2 la distribución de carga en el núcleo no es esférica y produce un momento cuadrupolar eléctrico asociado. Este cuadrupolo interactúa con el gradiente del campo eléctrico del cristal, el cual viene definido por un tensor de segundo orden. La interacción cuadrupolar queda definida por dos magnitudes, la constante cuadrupolar, C_Q , y el parámetro de asimetría, η_Q :

$$C_Q = \frac{e^2 Q V_{zz}}{h} \quad [2.20]$$

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad [2.21]$$

donde Q es el momento cuadrupolar del núcleo, e la carga del electrón, h la constante de Planck y V_{xx} , V_{yy} y V_{zz} los valores principales del tensor del gradiente del campo eléctrico.

Esta interacción cuadrupolar produce una modificación de los niveles de energía, la cual modifica las posiciones de las transiciones satélites, mientras que afecta poco a la transición central, ver Figura 2.2.

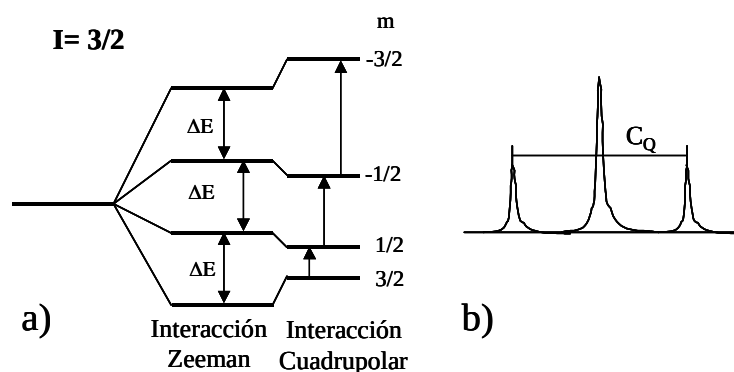


Figura 2.2. a) Desdoblamientos de los niveles energéticos para un núcleo con espín $I = 3/2$ debidos al efecto Zeeman y a la interacción cuadrupolar; b) espectro debido a estas interacciones.

Como se verá más adelante, este es el caso del ^7Li ($I = 3/2$), en el que las interacciones cuadrupolares son pequeñas. Sin embargo, en el caso del ^{23}Na las interacciones cuadrupolares de segundo orden son importantes y la banda correspondiente a la transición central se ve también modificada, desplazándose en el espectro y deformándose.

2.2.3. Rotación de la muestra alrededor del ángulo mágico (MAS).

Gran parte de las interacciones que acabamos de describir se ven eliminadas en los sistemas líquidos gracias a la existencia de movimientos rápidos e isotrópicos de los átomos o moléculas que los componen. En el caso de los sólidos, estas interacciones son importantes, haciendo que la determinación del desplazamiento químico sea imposible en espectros registrados en condiciones estáticas.

Han sido varias las técnicas que se han diseñado para cancelar las interacciones en los sólidos. La más utilizada es la rotación de la muestra alrededor del ángulo mágico (*magic angle spinning*, MAS).

La MAS-RMN se basa en el hecho de que todas las interacciones descritas incluyen en el hamiltoniano el factor angular $(3\cos^2\theta - 1)$, donde θ es el ángulo que forma el vector de posición interatómico con el eje z (dirección del campo magnético externo). En el caso de una muestra policristalina, la existencia de multitud de orientaciones diferentes para los cristalitos hace que θ tome todos los valores posibles, produciendo un ensanchamiento considerable de las líneas del espectro y una pérdida de resolución. Cuando se somete el sólido a una rotación alrededor de un eje fijo que forma un ángulo β con respecto al campo magnético externo el factor $(3\cos^2\theta - 1)$ puede expresarse:

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3\cos^2\beta - 1) (3\cos^2\chi - 1) \quad [2.22]$$

donde $\langle \rangle$ indica el valor promedio del factor angular durante un ciclo de rotación y χ es el ángulo del vector de posición respecto al eje de giro.

Para un valor de $\beta = 54.7^\circ$ (ángulo mágico) el término anterior se anula y las interacciones son canceladas. Para que la cancelación sea efectiva la frecuencia de rotación debe ser mayor que la anchura del espectro expresada en Hz, que en algunas muestras puede llegar a ser de varias decenas de kHz. En la práctica, no siempre es posible alcanzar velocidades de rotación tan elevadas por lo que las interacciones se anulan sólo parcialmente. En estos casos los espectros con MAS están formados por un conjunto de bandas laterales de rotación cuya separación relativa coincide con la velocidad de rotación de la muestra, expresadas en ciclos por segundo. Las intensidades de las bandas de rotación reproducen el perfil del espectro registrado en condiciones estáticas (sin rotación).

2.2.4. Aplicabilidad de la MAS-RMN en la caracterización estructural y en la movilidad iónica de los electrolitos sólidos.

El análisis del espectro de un determinado núcleo suministra información sobre el entorno químico en el que éste se encuentra dentro de la estructura del material. De esta manera, el estudio espectroscópico combinado de varios tipos de átomos puede complementar la caracterización estructural obtenida a partir de otras técnicas (por ejemplo, difracción de rayos-X y/o neutrones).

Asimismo, los análisis de los espectros MAS-RMN de las especies móviles, tales como sodio o litio en los materiales objeto de estudio de la presente memoria, permiten caracterizar su movilidad a distintas temperaturas, complementando los resultados de conductividad extraídos de otras técnicas como la espectroscopía de impedancias. La MAS-RMN proporciona información sobre la movilidad local del ion y, por tanto, del proceso microscópico de salto de los iones y su dimensionalidad. Por todo ello, la MAS-RMN se convierte en un valioso instrumento en el estudio, tanto de las propiedades estructurales como de las eléctricas, de los electrolitos sólidos policristalinos.

2.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS.

2.3.1. Fenomenología de los conductores iónicos.

La respuesta ideal de un conductor iónico en el que los iones portadores de carga no interactúan y se mueven libremente vendría dada por una conductividad eléctrica con un valor constante para todas las frecuencias, correspondiente al valor de la conductividad a largo alcance, de o "bulk". Sin embargo, al analizar la conductividad eléctrica de los materiales conductores iónicos (monocristales, vidrios, cerámicas, líquidos con muy diversos portadores) se observa un comportamiento común alejado de la respuesta ideal (Jonscher, 1983), que además es sorprendentemente universal ya que también lo muestran otros tipos de materiales, desde polímeros hasta semiconductores. En todos estos compuestos la conductividad varía con la frecuencia (Funke, 1993; Dyre y Schroeder, 2000), presentando dependencias potenciales con una potencia fraccionaria comprendida entre 0 y 1. Este comportamiento general fue reconocido por Jonscher (1983), quien lo denominó "respuesta dinámica universal".

El valor de la conductividad a largo alcance está térmicamente activado y suele tener una dependencia con la temperatura de acuerdo a una ley tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad [2.23]$$

donde σ_0 es un factor pre-exponencial que corresponde a la extrapolación de la conductividad a temperatura infinita, E_a es la energía de activación del transporte iónico, k_B es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura.

2.3.2. Principios de la espectroscopía de impedancias.

La medida clásica de la resistencia a corriente continua o dc de materiales metálicos no es posible en conductores iónicos por la diferente naturaleza de los portadores. Al aplicar un campo continuo, los iones se mueven hacia los electrodos y se acumulan en ellos, ya que no pueden atravesarlos y completar el circuito como los electrones. Así, en el interior de un conductor iónico el campo decae a cero en el límite de tiempos largos al aplicarle un voltaje constante. Para medir la respuesta en el dominio de la frecuencia de los materiales conductores iónicos deben usarse, por tanto, campos alternos de frecuencias adecuadas para el proceso de conducción iónica. Si se utiliza una frecuencia suficientemente alta como para no dar tiempo a los iones para bloquearse en los electrodos y a la vez lo bastante baja como para que el ion esté en régimen de movimiento a largo alcance, es posible obtener la conductividad dc ("bulk") del material. Como la respuesta eléctrica de los iones está térmicamente activada, serán dos variables, la frecuencia y la temperatura, las que intervengan en el estudio de los conductores iónicos. La técnica empleada para medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia se denomina espectroscopía de impedancias y permite identificar y separar las contribuciones del interior del material (intragranular o "bulk") y de la frontera de grano (intergranular).

El principio de medida de la impedancia a una frecuencia es simple: se aplica a la muestra un voltaje sinusoidal de amplitud V_0 y frecuencia f y se mide la intensidad de corriente, I . Si la muestra se encuentra en el régimen de respuesta lineal es posible despreciar los armónicos superiores y considerar que la respuesta del material es una corriente sinusoidal, de la misma frecuencia f pero desfasada un cierto ángulo θ respecto al voltaje, y con una amplitud I_0 .

La impedancia de la muestra a la frecuencia f es un número complejo que tiene por módulo la relación de amplitudes y por ángulo el desfase voltaje-corriente, ver Figura 2.3. Para obtener un espectro de la impedancia basta con variar la frecuencia f en el rango deseado.

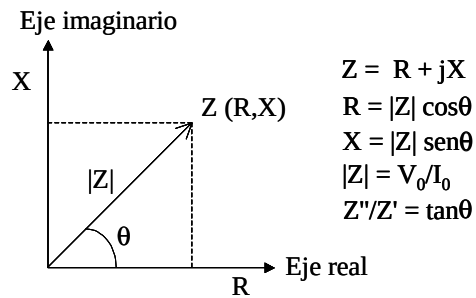


Figura 2.3. Representación en el plano complejo de la impedancia.

Los conductores iónicos presentan ángulos de desfase negativos, lo que corresponde al comportamiento capacitivo, por lo que suele utilizarse la admitancia, Y , que es el inverso de la impedancia y se relaciona con la conductividad de la muestra mediante un factor geométrico. Las muestras medidas experimentalmente deben tener una relación área/espesor (A/d) grande para cumplir la aproximación de condensador de placas plano-paralelas y la relación entre la capacidad y la permitividad del condensador venga dada simplemente por ese cociente:

$$C = (A/d)\epsilon\epsilon_0 \quad \text{y} \quad \sigma = (d/A)Y \quad [2.24]$$

donde C es la capacidad, A el área de contacto, d el espesor de la muestra, ϵ la permitividad relativa, ϵ_0 la permitividad del vacío, σ la conductividad e Y la admitancia.

2.3.3. Formalismos de análisis.

La respuesta de un electrolito o celda química frente a una corriente alterna puede expresarse con cualquiera de los cuatro formalismo básicos siguientes (Hodge et al., 1976):

$$- \text{ la admitancia compleja: } Y^* = (R_p)^{-1} + j\omega C_p \quad [2.25]$$

$$- \text{ la impedancia compleja: } Z^* = (Y^*)^{-1} = R_s - j/\omega C_s \quad [2.26]$$

$$- \text{ la permitividad compleja: } \epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad [2.27]$$

$$- \text{ el módulo complejo: } M^* = (\epsilon^*)^{-1} = M' + jM'' \quad [2.28]$$

donde los subíndices p y s se refieren a las componentes en paralelo y en serie, respectivamente, del circuito equivalente. Estas funciones pueden, por tanto, separarse en dos grupos correspondientes a ambos formalismos, serie y paralelo. De esta forma, la admitancia y la permitividad se relacionan según la expresión:

$$Y^* = j\omega C_0 \epsilon^* \quad [2.29]$$

e, igualmente, la impedancia y el módulo también están relacionados:

$$M^* = j\omega C_0 Z^* \quad [2.30]$$

En ambas expresiones C_0 es la capacidad de la celda en el vacío.

Las tres primeras magnitudes, Y^* , Z^* y ϵ^* , han sido utilizadas en la literatura durante muchos años mientras que el cuarto miembro, M^* , viene siendo usado desde hace relativamente menos tiempo. Los primeros usos del módulo corresponden a los análisis de las relajaciones de la conductividad en vidrios y disoluciones acuosas concentradas (Macedo y col., 1972). Posteriormente, su empleo se extendió al tratamiento de los electrolitos sólidos (Hodge et al., 1975).

El electrolito sólido ideal.

En un tratamiento teórico de la polarización en los conductores iónicos vítreos la conducción se concibe como una serie de procesos que consisten en saltos sucesivos de un ion sobre barreras de energía potencial a lo largo de la dirección del campo eléctrico. En el caso ideal, donde se asume que estas barreras energéticas tienen todas la misma altura, la conductividad, σ , y la permitividad, ϵ' , son independientes de la frecuencia (Hodge et al., 1976):

$$\sigma = k/R_p \quad [2.31]$$

$$\epsilon' = C_p k / \epsilon_0 = C_p / C_0 \quad [2.32]$$

donde k es la constante de celda y ϵ_0 la permitividad en el vacío ($8.854 \cdot 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$). En este contexto, el electrolito sólido ideal se define como aquel cuyas propiedades pueden simularse con un circuito formado por un solo elemento RC con la resistencia y el condensador en paralelo.

Este circuito está caracterizado por una sola constante de tiempo de Maxwell, τ_σ (ver Figura 2.4). Dado que esta constante de tiempo representa la caída exponencial del campo eléctrico a través del electrolito causada por el proceso de conducción, se la denomina "tiempo de relajación de la conductividad".

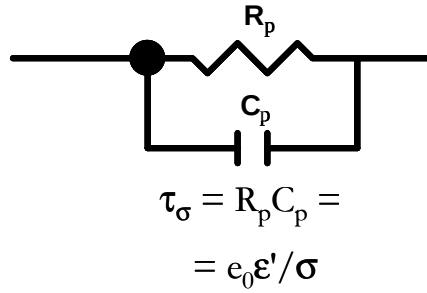


Figura 2.4. Circuito equivalente de un electrolito sólido ideal.

En la Figura 2.5. se ha simulado la respuesta de un electrolito ideal para los valores $R_p = 10^6 \Omega$, $C_p = 10^{-12} \text{ F}$ y $k = 1$, incluyendo los diagramas complejos (Y'' vs Y' , etc.) y los gráficos "espectroscópicos" (Y'' e Y' vs ω , Z'' y Z' vs $\log f$, etc.). Como se observa en la Figura, los gráficos correspondientes a la admitancia (Y^*) y a la permitividad (ϵ^*) muestran líneas rectas, indicando que σ y ϵ' son independientes de la frecuencia.

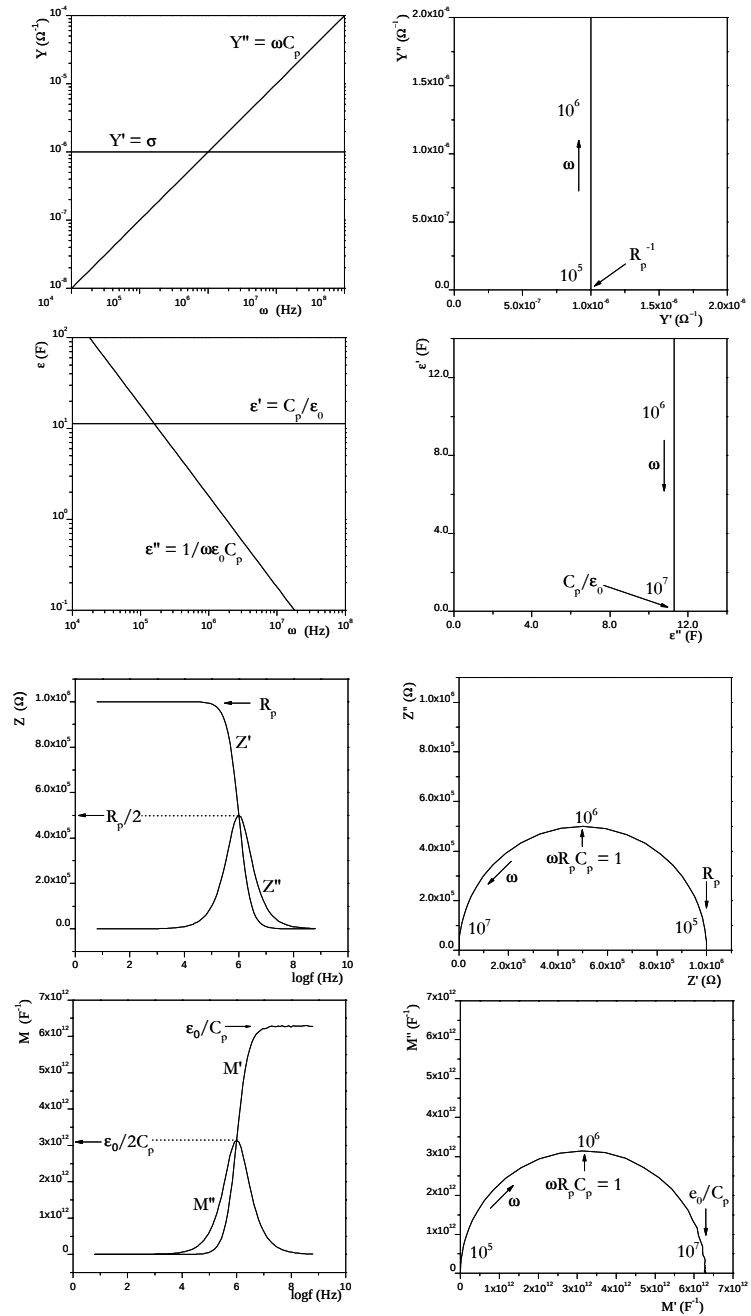


Figura 2.5. Gráficos espectroscópicos (izquierda) y diagramas complejos (derecha) para un electrolito sólido ideal con $R_p = 10^6 \Omega$, $C_p = 10^{-12} F$ y $k = 1$.

Los diagramas complejos de la impedancia (Z'' vs Z') y del módulo eléctrico (M'' vs M') exhiben semicírculos y los gráficos de Z'' y M'' frente al logaritmo de la frecuencia corresponden a picos simétricos (Debye). Las frecuencias angulares del máximo del pico y del centro del semicírculo coinciden y corresponden con el inverso del tiempo de relajación de la conductividad:

$$\omega_{\text{máx.}} = 2\pi f_{\text{máx.}} = 1/\tau_{\sigma} = \sigma/\epsilon_0 \epsilon' \quad [2.33]$$

Finalmente, las alturas de los picos de Z'' y M'' en sus gráficos "espectroscópicos" son proporcionales a R_p y $1/C_p$, respectivamente:

$$Z'' = R_p \omega \tau_{\sigma} / [1 + (\omega \tau_{\sigma})^2] \quad [2.34]$$

$$M'' = (\epsilon_0 / C_p) \omega \tau_{\sigma} / [1 + (\omega \tau_{\sigma})^2] \quad [2.35]$$

Todos los diagramas mostrados en la Figura 2.5 son formatos válidos para presentar los datos pero cada gráfico resalta características distintas. En particular, los espectros del módulo y de la impedancia (M'' vs $\log f$ y Z'' vs $\log f$, respectivamente) determinan la constante de tiempo (tiempo de relajación de la conductividad) del electrolito ideal. La ecuación [2.33] muestra que las frecuencias de ambos picos dependen del cociente σ/ϵ' y, dado que la permitividad varía poco de un conductor iónico a otro, la posición de los picos de la impedancia y del módulo está en gran medida determinada por la conductividad del electrolito. En esencia, esta es la base del método para caracterizar electrolitos sólidos reales (heterogéneos) utilizando la espectroscopía de la impedancia y del módulo para obtener la distribución de conductividades de una muestra.

Electrolitos sólidos reales.

En circunstancias favorables un sólido iónico puede obtenerse de forma conveniente como monocristal y aproximarse en sus propiedades al sólido ideal descrito. Sin embargo, en la práctica, la mayoría de los sólidos electrolitos reales no pueden ser representados con un simple circuito equivalente como el mostrado

en la Figura 2.4. Los materiales policristalinos generalmente muestran impedancias intergranulares o de fronteras de grano con distinta resistencia y/o capacidad que el interior del grano. En ausencia de conductividad superficial, los electrolitos sólidos policristalinos pueden representarse mediante una disposición en serie de elementos RC con la resistencia y la capacidad en paralelo (Armstrong y col., 1974). Este circuito equivalente, con una condensador adicional en serie correspondiente al bloqueo de los iones en los electrodos, se muestra en la Figura 2.6. Para tener una visión física de la distribución de los elementos RC, también se presenta una representación esquemática de un electrolito sólido, en la que las distintas características físicas del mismo se representan con láminas de diferente espesor, como en el modelo de dieléctrico de Maxwell (Hodge et al., 1976).

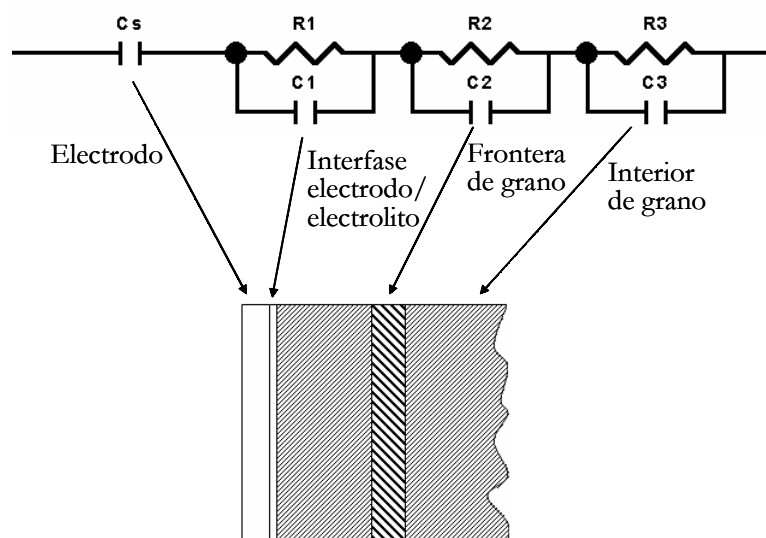


Figura 2.6. Circuito equivalente en serie para un electrolito sólido policristalino (apropiado sólo cuando la conductividad superficial es insignificante) y representación esquemática del electrolito sólido policristalino.

En una primera aproximación, la permitividad del material se supone constante, por lo que sólo tienen lugar fluctuaciones de la resistencia. Bajo esta asunción, las capacidades más bajas ($\approx 1 \cdot 10^{-12}$ F) pueden asignarse a las láminas

gruesas, que representan el interior de los granos del material ("bulk"), y las de mayores valores ($10^{-11} - 10^{-6}$ F) a las capas delgadas, que corresponden a los bordes de grano, la interfase electrolito/electrodo (doble capa eléctrica), los electrodos, etc. Sin embargo, según su resistencia, las contribuciones intergranulares pueden ser insignificantes o mucho mayores en comparación con las intragranulares. Según todo lo anterior, para simular las propiedades de un electrolito real (no ideal) puede usarse un circuito simple que contendría: un condensador, C_s , correspondiente al bloqueo en los electrodos, y dos elementos, R_1C_1 y R_2C_2 , que representan las distintas partes del electrolito. Utilizando este tipo de circuito se pueden comparar las posibles situaciones que ocurren cuando $R_1 \neq R_2$ y $C_1 \neq C_2$. En la Figura 2.7 se muestran los espectros de Z'' y M'' para ambos casos (Hodge et al., 1976).

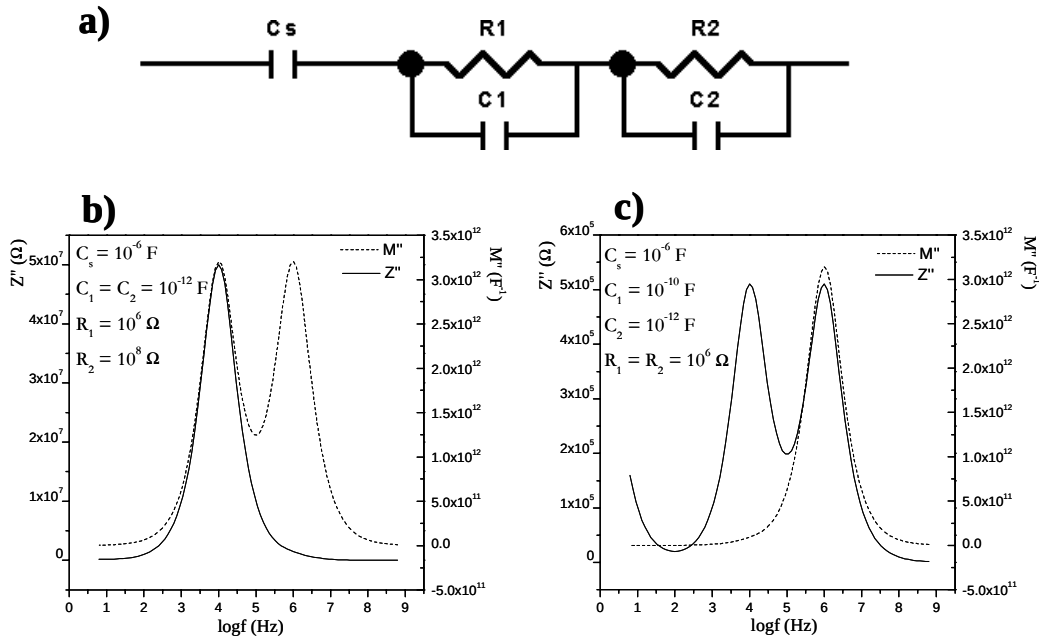


Figura 2.7. a) Circuito equivalente para un electrolito no ideal y espectros de la impedancia y del módulo simulados para b) dos fases cristalinas diferentes y c) una fase cristalina con contribución de frontera de grano.

Como se observa en la Figura 2.7b), cuando las capacidades son iguales pero las resistencias difieren en dos órdenes de magnitud, el circuito corresponde a un electrolito que contiene una mezcla de dos fases cristalinas con diferente conductividad. En la curva del módulo se diferencian dos picos de igual altura puesto que las capacidades son iguales, mientras que la representación de la impedancia está dominada por el elemento RC de mayor resistencia.

Cuando las resistencias son iguales pero las capacidades se diferencian en dos órdenes de magnitud, el circuito corresponde a un electrolito que contiene aproximadamente un 1 % de material intergranular con una resistividad unas 100 veces mayor que la del interior de los granos. En este caso (ver Figura 2.7c)), es el espectro de la impedancia el que contiene dos picos (de igual altura puesto que las resistencias son iguales) y la curva del módulo no muestra el pico de baja frecuencia, que correspondería al material intergranular (de mayor capacidad).

Del análisis de la Figura 2.7 se infiere que los espectros de la impedancia y del módulo proporcionan informaciones complementarias. En ambos casos las curvas muestran dos picos Debye, uno para cada elemento RC, pero cada formalismo viene ponderado por diferentes efectos de los datos experimentales. En el módulo, la altura de cada pico es proporcional al inverso de la capacidad en cada elemento (ecuación [2.35]) y, por ello, las contribuciones de las capas delgadas, como la interfase electrodo/electrolito y los efectos intergranulares, prácticamente no se aprecian. En cambio, la altura de los picos de la impedancia es proporcional a R (ecuación [2.34]) y la contribución más resistiva domina el espectro. Para los electrolitos sólidos en general (incluso aunque los dos casos mostrados en la Figura 2.7 no proporcionen una descripción adecuada) ambos tipos de espectros darán siempre distinto énfasis en los efectos intra e intergranulares. Los efectos de los electrodos muestran esta diferencia de forma aún más clara, ya que son completamente "invisibles" en el espectro del módulo, mientras que en el de la impedancia se manifiestan como una recta inclinada

("spike") en la zona de baja frecuencia. Independientemente del formalismo utilizado, es importante conseguir bloqueos efectivos (donde idealmente $RC = \infty$) en los electrodos en el estudio de electrolitos policristalinos, ya que así se desplazan a frecuencias menores y se separan de forma efectiva de los efectos meramente debidos al electrolito.

Sistemas experimentalmente adecuados.

En las investigaciones experimentales debe satisfacerse una importante condición, a saber, que las diferentes relajaciones eléctricas tengan lugar en un rango de frecuencias accesibles. Utilizando intervalos de frecuencia hasta 10^7 Hz el límite superior para la medida de la conductividad es aproximadamente $10^{-6} \Omega$. Por ello, para poder utilizar esta técnica en electrolitos iónicos de alta temperatura deben ser enfriados a temperaturas menores de la ambiente, por lo que no deben sufrir transformaciones de fase en esas condiciones.

3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.

3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.

3.1. TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN.

3.1.1. Difracción de rayos-X.

El estudio de difracción de rayos-X se llevó a cabo en dos difractómetros diferentes. Los difractogramas realizados para la identificación de un compuesto o para el seguimiento de una reacción se registraron en un difractómetro de polvo automático SIEMENS D-501. Este difractómetro consta de un goniómetro, un microprocesador DACO-MP y un tubo de rayos-X de potencia máxima 2200 W. Todo el sistema se encuentra controlado por un ordenador PC mediante el programa DRX (1989). El sistema óptico posee una rendija de ventana (1°) y una rendija de colimación primaria (1°), ambas situadas delante de la muestra. Después de la muestra se localizan la rendija de colimación secundaria (1°), un monocromador curvo de grafito (para eliminar la radiación K_β del Cu) y la rendija del detector (0.15°).

Los portamuestras disponibles son de aluminio y cuadrados, con una cavidad circular en el centro en la que se sitúa la muestra. Los portas poseen distintas profundidades, seleccionando en cada caso el más adecuado según la cantidad de muestra. Las condiciones experimentales utilizadas han sido 40 kV de voltaje y 22.5 mA de intensidad de corriente, 0.04° (2θ) de tamaño de paso y 1 segundo de tiempo de contaje.

Los difractogramas realizados para resolver y refinar las estructuras cristalinas, en el rango de temperatura ambiente a 1773 K, se registraron en los Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga, usando un difractómetro SIEMENS D-5000. Este difractómetro consta

de dos goniómetros (GONI1_ST y GONI2_HT) controlados por un ordenador PC (utilizando el programa DIFFRAC AT versión 3.3) y un único tubo de rayos-X de potencia máxima 2200 W.

El goniómetro 1, GONI1_ST, (zona izquierda de la Figura 3.1), es estándar y su uso está optimizado para obtener alta resolución. El sistema óptico está compuesto por un sistema de rendijas Soller seguido de una rendija de divergencia de 1 mm, situadas delante de la muestra. Después de la muestra se sitúa una rendija de antivergencia de 1 mm, el sistema de rendijas Soller secundario y una rendija de recepción de 0.1 mm. Tras ésta se sitúa un monocromador curvo de grafito para eliminar la radiación $K\beta$ del cobre y la rendija del detector de 0.6 mm (configuración de alta resolución). La resolución es tan alta que permite el desdoblamiento de los picos debido a las radiaciones $K_{\alpha_1+\alpha_2}$ del cobre para la reflexión (1 1 1) del Si NBS entre 28° y 29° (2θ). Cuando el mismo difractograma se registra con rendijas 2, 2 y 0.2 mm (configuración de media resolución) la intensidad del pico aumenta por un factor de ≈ 2.5 pero la resolución disminuye y no se observa el desdoblamiento anterior.

Los portamuestras disponibles para este goniómetro son todos de metacrilato, circulares y con distinta profundidad, utilizándose en cada caso el más adecuado según la cantidad de muestra. Además el sistema admite la posibilidad de giro del portamuestra a distintas velocidades angulares con objeto de aumentar el área de muestra expuesta a la radiación. Las condiciones experimentales utilizadas han sido 40 kV de voltaje y 30 mA de intensidad de corriente en el tubo de rayos-X.

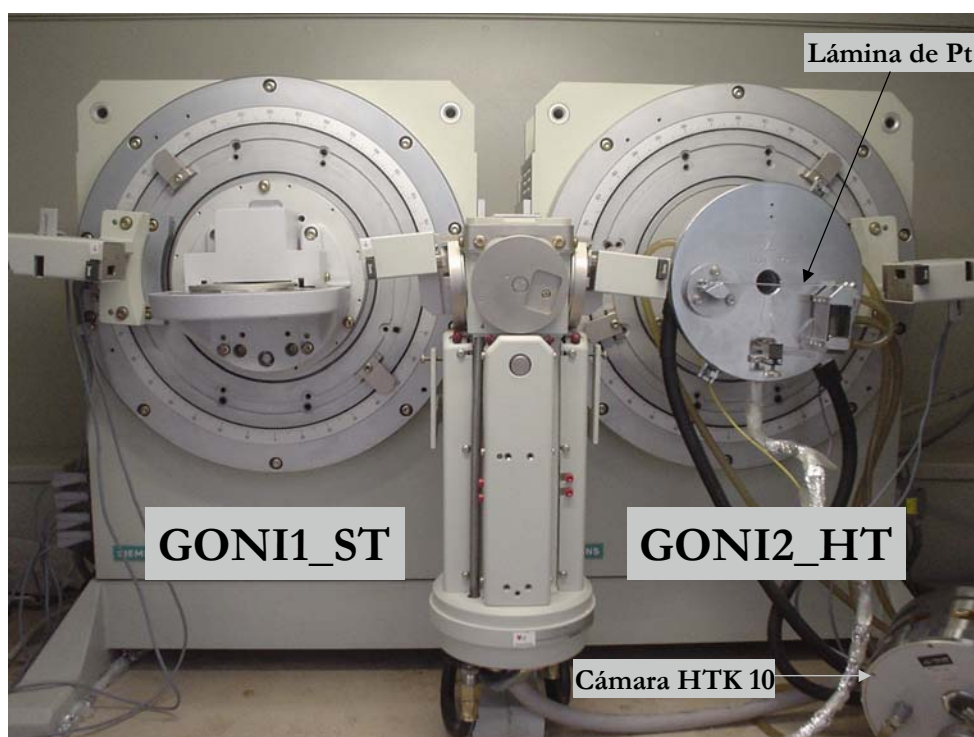


Figura 3.1. Imagen del difractómetro SIEMENS D-5000. Se han señalado los dos goniómetros, la lámina calefactora portamuestra de platino y la cámara de gases HTK 10.

El goniómetro 2, GONI2_HT, (zona derecha de la Figura 3.1), va equipado con una cámara de gases HTK 10, en la que se puede alcanzar una temperatura máxima de 1773 K, en función de las condiciones experimentales¹. La configuración del sistema está optimizada para grabar difractogramas en un corto periodo de tiempo. El sistema óptico está formado por rendijas de 2, 2, 0.2 mm y un filtro de níquel para eliminar la radiación $K\beta$ del cobre (es importante destacar que el monocromador de grafito elimina el 80 % de la radiación incidente mientras que el filtro de Ni sólo la reduce en un 50 %).

¹ 1073 K sin vacío, 1473 K con un vacío de 10^{-3} mbar y 1773 K con un vacío de 10^{-4} mbar o corriente de He.

El portamuestra es una lámina de Pt de un espesor de, aproximadamente, 2 mm que sirve a su vez de sistema calefactor. Para colocar la muestra primero se humedece el soporte con acetona, a continuación se deposita una pequeña cantidad (≈ 0.3 g) de muestra y, por último, se presiona con un porta de vidrio para conseguir una superficie lo más plana y delgada posible. Las condiciones experimentales utilizadas han sido 40 kV de voltaje y 40 mA de intensidad de corriente en el tubo de rayos-X. La velocidad de calentamiento y el tiempo de estabilización a cada temperatura se controlan de forma precisa a través del programa DIFFRACT AT. Las condiciones generales utilizadas han sido una velocidad de calentamiento de $0.5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ y un tiempo de estabilización de 600 s (con un error de $\pm 0.1 \text{ K}$) a cada temperatura.

3.1.2. Difracción de neutrones.

Las medidas de difracción de neutrones se han realizado en el difractómetro HRPT (High Resolution Powder diffractometer for Thermal neutrons) (Fischer y col., 2000) situado en la fuente de espalación SINQ del Instituto Paul Scherrer en Villigen, Suiza.

El difractómetro HRPT (ver Figuras 3.2 y 3.3) está situado en el sector 41 de la instalación. Posee dos juegos de colimadores, uno primario, tipo Soller, antes del monocromador de germanio, y otro secundario, tras él, de rendijas variables. El sistema de detección lo constituye un detector sensitivo de posición de ^3He capaz de barrer un rango máximo de 0 a 165° con un tamaño de paso de 0.1 a 0.05° . Además, el sistema permite acoplar hornos y criostatos para realizar medidas a temperatura variable. El control del proceso y el registro de los datos se realizan a través de un ordenador UNIX.

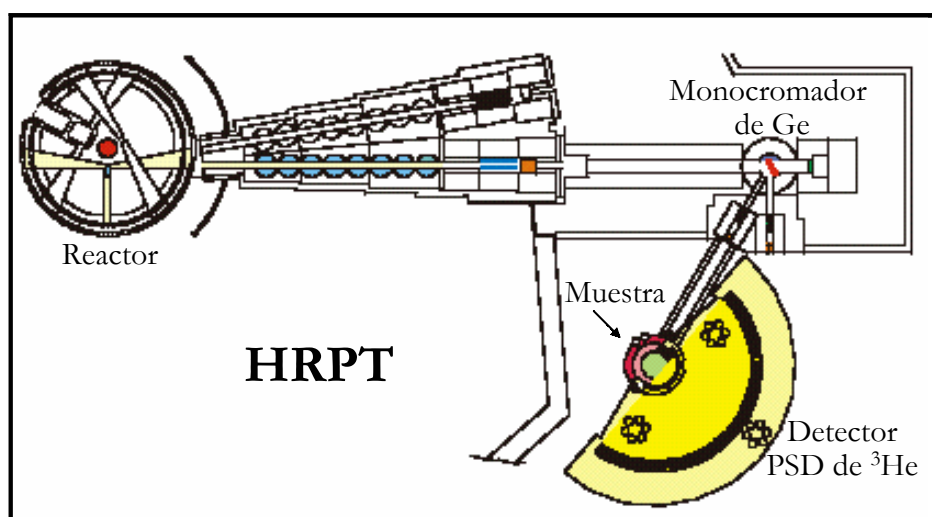


Figura 3.2. Esquema del difractómetro de neutrones HRPT.

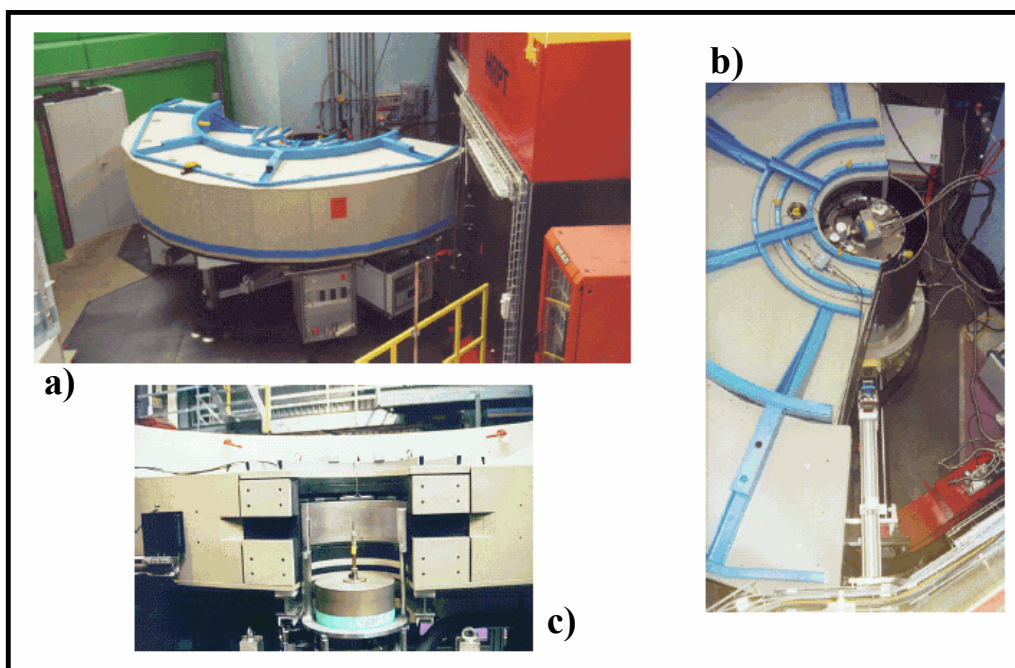


Figura 3.3. Imágenes de las diferentes partes del difractómetro HRPT: a) y b) detector PSD de ^3He y c) zona del portamuestra.

Las medidas se realizaron en contenedores de vanadio de 10 mm de diámetro y 50 mm de altura, completamente transparentes al flujo de neutrones². Las condiciones generales utilizadas han sido $\lambda = 1.886 \text{ \AA}$ y un tiempo de registro de 5 a 12 horas³.

3.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO.

El análisis térmico de los materiales se realizó en un analizador térmico de alta temperatura SETARAM con controlador CS32-CS332 y registro simultáneo de las curvas de análisis térmico diferencial (ATD), termogravimétrico (TG) y temperatura (T). El equipo está controlado mediante un ordenador PC por el paquete de programas SETSOFT versión 1.53B (1994-1999).

En la Figura 3.4 se muestra un esquema del sistema de medida. Posee varias cañas portamuestras para realizar distintos tipos de análisis DSC-TG, TG y ATD-TG, todas ellas con termopares Pt/Pt-Rh. El sistema dispone además de dos entradas de gases, uno de aire sintético y otro de nitrógeno. En el presente trabajo, los experimentos se realizaron en atmósfera de aire sintético. Las medidas se llevaron a cabo utilizando crisoles de Pt de 100 μL de capacidad (aproximadamente 60-75 mg de muestra) y Al_2O_3 calcinada como estándar de referencia (ver Figura 3.5). Los rangos de temperatura fueron desde ambiente hasta 1173-1373 K según el caso, con una velocidad de calentamiento, por lo general, de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

² La intensidad estimada del haz es de $10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

³ Tiempo suficiente para conseguir una relación señal/ruido óptima y una intensidad en el pico máximo de, al menos, 30000 unidades.

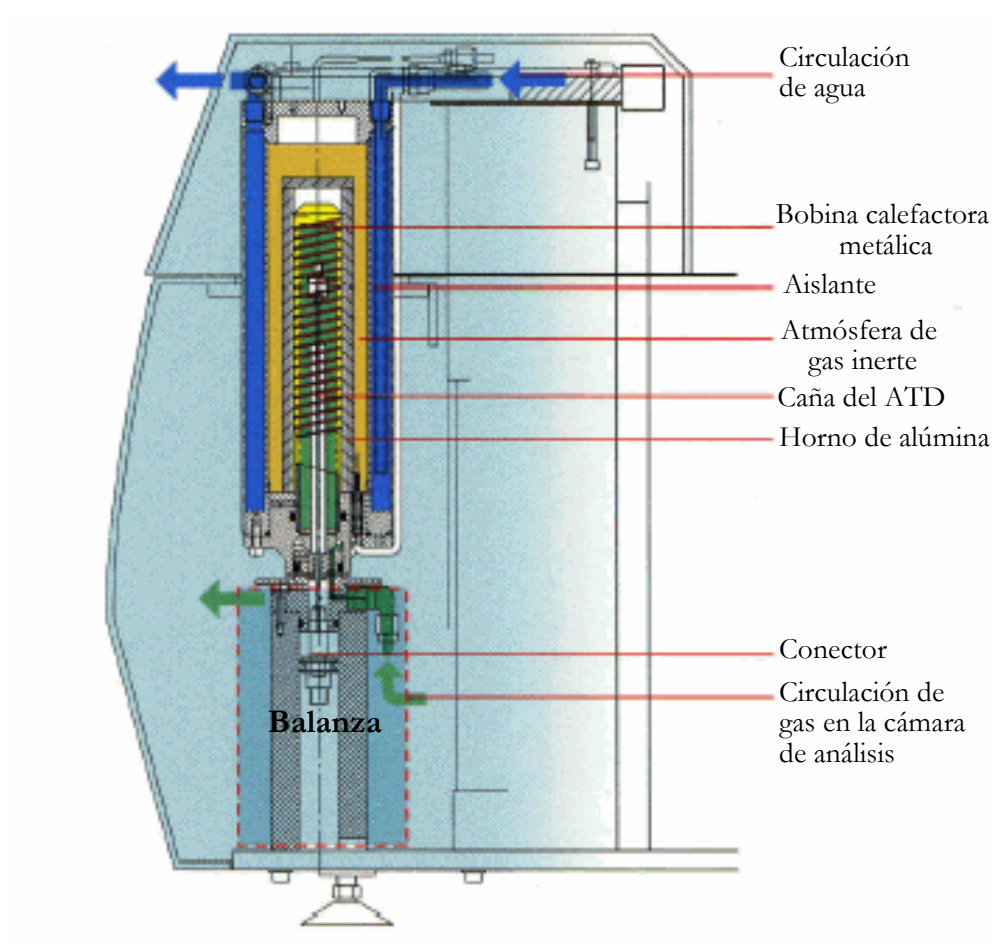


Figura 3.4. Corte longitudinal del analizador térmico SETARAM.

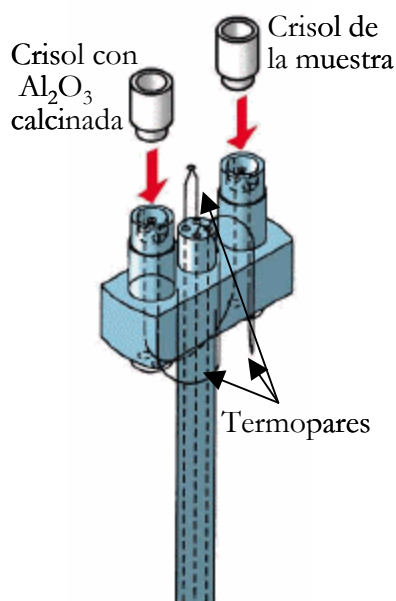


Figura 3.5. Detalle de la zona superior de la caña del ATD donde se colocan los crisoles.

3.3. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.

3.3.1. Espectroscopía infrarroja.

Los espectros infrarrojos se han obtenido en un espectrofotómetro PERKIN ELMER de Transformada de Fourier modelo 1760X. El rango de trabajo ha sido de 700 a 1600 cm^{-1} con una resolución instrumental de 4 cm^{-1} . Los registros se llevaron a cabo sobre pastillas de KBr con un 2 % de muestra.

3.3.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Los espectros MAS-RMN (Magic Angle Spinning) de ^7Li , ^{23}Na , ^{27}Al y ^{31}P se registraron en estado sólido a 155.5, 105.8, 104.2 y 161.9 MHz, respectivamente, en un espectrómetro BRUKER MSL-400. Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y el campo magnético externo aplicado fue de 9.4 Teslas. Las muestras se giraron en torno al ángulo mágico (54.7° respecto del campo magnético) a una velocidad angular comprendida entre 10 y 12 kHz. En la Tabla

3.1 se detallan los tiempos de excitación $\pi/2$, los intervalos de tiempo entre las sucesivas acumulaciones y el número de barridos realizados para cada núcleo analizado. La elección del tiempo entre sucesivas acumulaciones depende del tiempo de relajación del núcleo analizado.

Tabla 3.1. *Tiempos de excitación $\pi/2$ (μ s), intervalo entre acumulaciones (s) y número de barridos realizados para los núcleos analizados mediante MAS-RMN.*

	Excitación $\pi/2$ / μ s	Intervalo entre acumulaciones /s	Número de barridos
^7Li MAS-RMN	5	10	40
^{23}Na MAS-RMN	1-5*	5	80
^{27}Al MAS-RMN	2	5	200
^{31}P MAS-RMN	6	60	160

*En el caso de los espectros de ^{23}Na MAS-RMN, se utilizó una excitación de 1 μ s para registrar el espectro completo y de 5 μ s para registrar únicamente la zona central.

Los valores de desplazamiento químico se dan con respecto a distintas disoluciones acuosas: LiCl (1M) para litio, NaCl (1M) para sodio, AlCl₃ (1M) para aluminio y H₃PO₄ (85 % p/p) para fósforo.

El análisis de los espectros se llevó a cabo con el paquete de programas BRUKER WINFIT (1994). Con este programa se realizó la deconvolución de los espectros en bandas componentes asociadas a los distintos entornos químicos del núcleo. El ajuste consiste en minimizar la diferencia entre el espectro experimental y el espectro calculado. Una vez llevada a cabo la deconvolución del espectro es posible obtener el porcentaje de núcleos que se encuentran en cada entorno mediante la integración de las áreas de los picos correspondientes.

En los espectros de ^{31}P MAS-RMN y ^{27}Al MAS-RMN sólo se llevaron a cabo las deconvoluciones de las bandas centrales del espectro. Para ello, se utilizaron curvas de tipo gaussiano-lorentziano, refinándose el porcentaje de

ambos tipos de función. A continuación se identificaron y cuantificaron los entornos químicos presentes.

En los espectros de ^7Li MAS-RMN y ^{23}Na MAS-RMN se realizó también un análisis de la interacción cuadrupolar, determinándose la constante cuadrupolar, C_Q , y la constante de asimetría, η_Q . En el caso del ^7Li , las interacciones cuadrupolares son de primer orden, por lo que basta analizar las bandas laterales de rotación. En el caso del ^{23}Na , las interacciones cuadrupolares de segundo orden cobran importancia, por lo que es necesario además simular el perfil de la banda central con funciones que tienen en cuenta estas interacciones.

3.3.3. Espectroscopía de impedancias.

El equipo de medida de impedancias usado en el presente trabajo pertenece conjuntamente al Departamento de Física Aplicada II y al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga. En la Figura 3.6 se muestra un esquema del dispositivo de medida. Se compone de una celda tipo BDS 1200, un criostato QUATRO CRYOSYSTEM (ambos de la firma NOVOCONTROL) y un analizador de impedancias HEWLET PACKARD 4284A (Figura 3.6). Todo el sistema se encuentra controlado por un ordenador PC mediante el paquete de programas WINDETA de NOVOCONTROL versión 4.0 (1995).

- i. La celda está construida de acero inoxidable y está formada por dos electrodos de oro (que se ajustan a la muestra mediante un tornillo milimétrico) y un termopar Pt100 situado próximo a la pastilla; la capacidad de la celda en circuito abierto es de ≈ 1 pF.
- ii. El criostato controla la temperatura a la que se va a realizar la medida mediante un flujo de gas nitrógeno obtenido por evaporación de nitrógeno líquido de un contenedor Dewar (ver Figura 3.6).

iii. El analizador de impedancias es un puente autobalanceado capaz de medir impedancias en el rango de 10^{-2} – $10^8 \Omega$ con una resolución expresada en términos de pérdidas de $\tan\delta < 10^{-3}$ mrad en la ventana experimental de frecuencias de 20 Hz a 1 MHz. La conexión entre la célula de medida y el HP4284A se realiza mediante un cable coaxial de Agilent modelo 16048A.

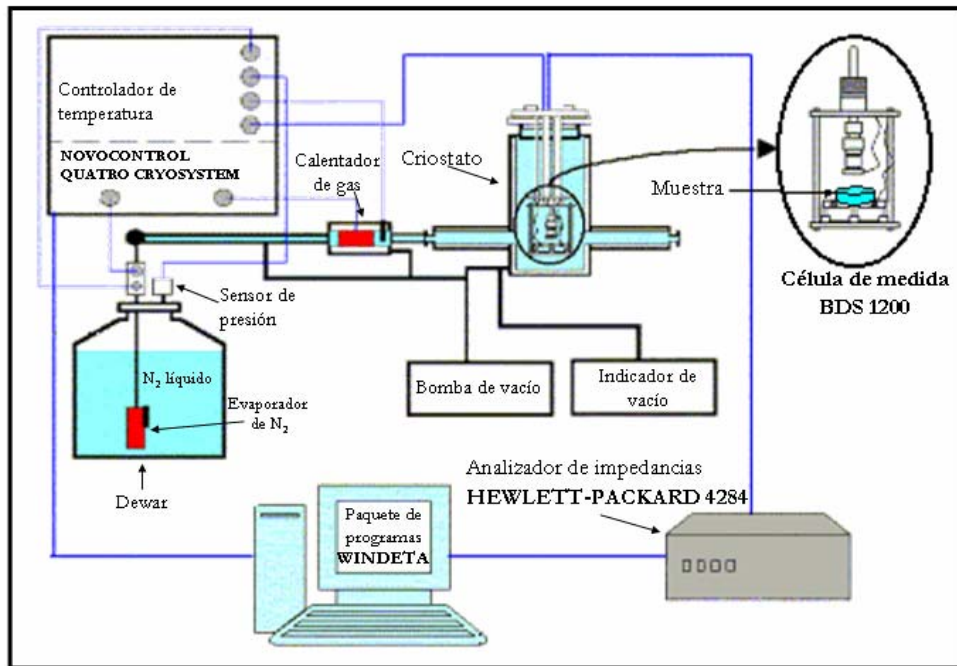


Figura 3.6. Esquema general del dispositivo de medida.

Las medidas eléctricas se realizaron sobre pastillas autosoportadas (≈ 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor) de los diferentes materiales obtenidos mediante un prensado uniaxial entre 100 y 150 MPa (se utilizan bajas presiones para evitar la laminación). Estas pastillas se sinterizaron durante un tiempo variable (1 a 24 h) a 998-1573 K, dependiendo de la muestra. Para asegurar un buen contacto con los electrodos las caras de las pastillas se recubrieron con

pintura de plata o con oro depositado a vacío hasta que se alcanzan unos valores de resistencia eléctrica menores de 5Ω .

Las medidas se realizaron a distintas temperaturas, elegidas según las características de cada muestra, todas ellas comprendidas entre 153 y 573 K. En cada caso se utilizó un mínimo de doce temperaturas separadas por intervalos de 10 a 50 K. El tiempo de estabilización antes de cada medida fue de 2400 segundos, en los cuales la máxima variación de temperatura fue de ± 0.1 K. Cuando fue necesario, el análisis de los datos de impedancias se llevó a cabo con el programa ZVIEW versión 2.1b (Johnson, 1990-1998).

3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN: MICROANÁLISIS.

Los estudios de microanálisis se han llevado a cabo en un microscopio electrónico de transmisión analítico PHILIPS CM200 Supertwin-DX4 provisto de una sonda de microanálisis EDAX con detector tipo (Si-Li) de ventana ultrafina con una resolución de 149 eV. Las muestras se observaron utilizando un voltaje de aceleración de 200 kV y un tiempo vivo de 100 s. Los resultados del microanálisis se expresan en porcentajes atómicos de forma automática mediante el programa que controla el equipo.

La preparación de las muestras se realizó haciendo suspensiones de los materiales en etanol absoluto y depositando posteriormente una gota sobre una rejilla de cobre recubierta de una película de carbono.

3.5. ANÁLISIS QUÍMICO: DETERMINACIÓN DE LITIO.

El contenido en litio se determinó mediante emisión atómica en un espectrofotómetro PERKIN ELMER AAS 3100 con llama de aire-acetileno. La

curva de calibrado se construyó entre 0 y 5 ppm de Li, midiéndose la emisión a 670.8 nm. Para evitar la ionización del litio se añadió K^+ en una relación K/Li de 1000/1.

La disolución de las muestras se realizó por ataque de 10 mL de una mezcla de HF (Merck, 48 % p/p) y HNO_3 (Merck, 65 % p/p)⁴ sobre unos 50 mg de analito (pesados exactamente) en un vaso de PTFE cerrado, situado en el interior de un baño de ultrasonidos. Este proceso se prolongó durante dos horas y, finalizado el mismo, la disolución se diluyó a 50 mL con agua bidestilada en un matraz aforado.

3.6. TRATAMIENTOS MECÁNICOS.

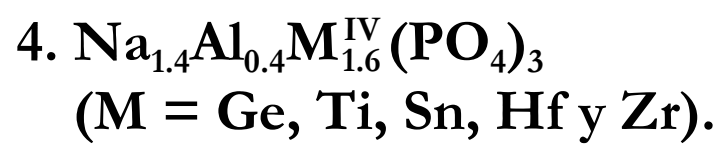
A lo largo de la presente memoria se utilizan dos tipos de tratamientos mecánicos para mezclar los reactivos y homogeneizar las muestras:

- i. En las primeras etapas de los métodos sintéticos las mezclas de los reactivos iniciales se muelen en un mortero de ágata a mano.
- ii. En los casos en que se necesita una molienda más intensa se utiliza un molino planetario PULVERISETTE FRITSCH 7 (ver Figura 3.7), que posee dos contenedores de ágata (45 mL de volumen) con 7 bolas de ágata (15 mm de diámetro) en cada uno. El dispositivo produce dos movimientos de giro simultáneos: rotación de los contenedores sobre sí mismos y traslación de los éstos alrededor de un eje central situado en el centro de la línea recta que los une. La molienda se divide en cortos períodos de tiempo separados por pequeñas pausas para evitar el calentamiento excesivo del dispositivo y alternando el sentido de giro en cada uno. La velocidad de rotación utilizada generalmente es 200 r.p.m.

⁴ En una proporción volumétrica comprendida entre 5:2 y 4:6.



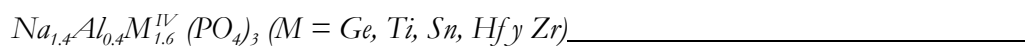
Figura 3.7. *Imagen del molino planetario PULVERISETTE FRITSCH 7. En su interior se observan los dos contenedores de ágata.*



4. $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ge, Ti, Sn, Hf y Zr).

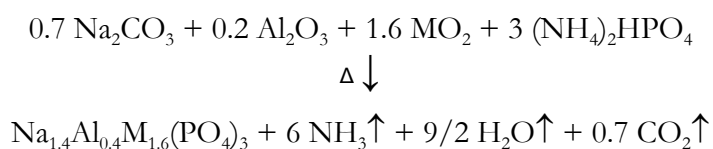
Como ya se ha mencionado, son muy numerosos los trabajos realizados que investigan distintas sustituciones, tanto iso- como aliovalentes, en materiales con estructura tipo NASICON y cationes tetravalentes en la posición octaédrica. Entre ellos destaca el estudio llevado a cabo en nuestro grupo de investigación sobre la serie $\text{Na}_{1.4}\text{In}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ con M = Ti, Sn, Hf y Zr (Losilla y col., 1998) que analiza la influencia del dopado con el catión trivalente en la estructura y en las propiedades mediante diferentes técnicas: difracción de rayos-X, ^{31}P y ^{23}Na MAS-RMN y espectroscopía de impedancias. En él se estableció que el parámetro estructural clave que relaciona la estructura atómica con las características de los espectros de MAS-RMN, los valores de conductividad y la energía de activación es el área de los triángulos T1. Los cambios en sus dimensiones definen el cuello de botella M1-M2 y gobiernan la movilidad de los iones Na^+ en la estructura.

En el presente capítulo se aborda la síntesis y la caracterización, tanto estructural como eléctrica, de la serie nominal $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ con M = Ge, Ti, Sn, Hf y Zr. En estos materiales, al contrario del estudio realizado para la serie de In, el catión tetravalente octaédrico es de mayor radio que el trivalente (Al^{3+}) y, por consiguiente, se pretende analizar su comportamiento al disminuir el tamaño del catión localizado en la posición octaédrica. También se ha incluido al Ge, ya que, a priori, es fácil pensar en la posibilidad de que se produzca una disolución sólida al sustituirlo por una pequeña cantidad de Al, puesto que ambos cationes presentan radios iónicos en coordinación octaédrica prácticamente idénticos ($\text{Ge}^{4+} = 0.530 \text{ \AA}$ y $\text{Al}^{3+} = 0.535 \text{ \AA}$, (Shannon, 1976)). Por otro lado, los extremos finales de la serie, Hf y Zr, poseen una gran diferencia relativa de tamaño respecto del Al ($\approx 33 \%$) que limitará, casi con total seguridad, el rango de composiciones obtenido.



4.1. SÍNTESIS.

Cantidades estequiométricas de Na_2CO_3 (Aldrich, 99.997 %), $\gamma-Al_2O_3$ (Alfa Aesar, 99.997 %), MO_2 ¹ y $(NH_4)_2HPO_4$ (Probus, 99.0 %) se mezclaron, molturaron y calcinaron progresivamente en crisoles de Pt hasta una temperatura final entre 998 y 1373 K (dependiendo del cation tetravalente) según la ecuación general:



Las mezclas iniciales se molturaron en un mortero de ágata durante 20 min y se sometieron a un programa de calcinación por etapas, optimizado para asegurar una total descomposición de los materiales de partida, así como para una fácil extracción del material descompuesto del crisol, evitando en lo posible la pérdida de muestra por adherencia al mismo o salpicaduras. Así, las mezclas se calentaron a $0.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (velocidad lenta requerida para evitar el desprendimiento rápido de gases que pudieran proyectar la muestra fuera del crisol) hasta 473 K, permaneciendo a esa temperatura 4 horas. Para asegurar la total descomposición de los reactivos, la temperatura se elevó hasta 573 K y se mantuvo en ella durante 8 horas. Finalizado este proceso, los materiales calcinados son estables (no absorben agua ni CO_2), permitiendo una segunda molienda mucho más intensa de 30 minutos en un molino planetario². Tras ella se compactaron en forma de

¹ Los óxidos comerciales se muestran mucho más inertes que los preparados en el laboratorio a baja temperatura, en el Anexo I se da una descripción detallada de los métodos de obtención y su caracterización.

² A 200 r.p.m. y divididos en 3 periodos de 10 minutos, separados por pausas de 2 min, alternando el sentido de giro en cada uno.

pastilla³ (para aumentar la superficie de contacto entre los reactivos y facilitar el proceso de difusión atómica de los mismos) y se sometieron a una nueva calcinación a distintas temperaturas según el catión tetravalente presente:

- M = Ge y Ti: las muestras se calcinaron 24 horas a 998 K y a continuación se homogeneizaron, compactaron y calcinaron 3 horas más a 1073 K. La muestra de Ge necesitó una nueva calcinación a 1123 K durante 70 horas.
- M = Sn, Hf y Zr: las muestras se calcinaron a 1373 K durante 24 horas. Seguidamente, se homogeneizaron en el molino planetario durante 20 min⁴, se compactaron y se calcinaron a 1373 K durante 14 horas más.

Estas condiciones han sido las óptimas después de haber ensayado calcinaciones a diferentes temperaturas y tiempos:

- i. A temperaturas inferiores⁵ quedan reactivos sin transformar que no disminuyen en cantidad al aumentar el tiempo de permanencia en el interior del horno.
- ii. A temperaturas superiores, aún durante cortos periodos de tiempo, se segregan fases secundarias en proporción creciente.

A modo de ejemplo, en la Figura 4.1 se muestran los difractogramas de rayos-X de los materiales con M = Ti obtenidos utilizando las distintas condiciones sintéticas: a menor temperatura, las óptimas y a mayor temperatura.

³ Mediante prensado uniaxial a 200 MPa durante un minuto en un pastillero de 20 mm de diámetro.

⁴ A 200 r.p.m. y divididos en 2 periodos de 10 minutos, separados por pausas de 2 min, alternando el sentido de giro en cada uno.

⁵ Por ejemplo, para Ge: 24 h a 998 K; Ti: 18 h a 823 K; Sn, Hf y Zr: 24 h en el rango 1048 – 1223 K.

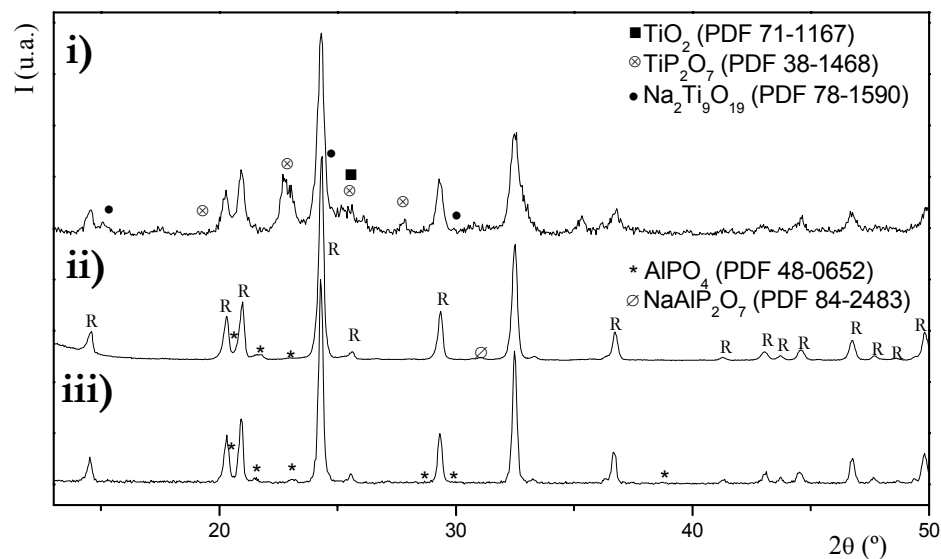


Figura 4.1. Difractogramas de rayos-X de los productos obtenidos por síntesis cerámica directa a partir de cantidades estequiométricas de Na_2CO_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sometidos a diferentes temperaturas y tiempos. Se han identificado con una R los picos de la fase NASICON sólo en el producto de la síntesis óptima.

- i. Calcinación a 823 K durante 18 horas.
- ii. Dos calcinaciones a 998 K durante 24 horas y a 1073 K durante 3 horas.
- iii. Calcinación a 1223 K durante 24 horas.

4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS-X, ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR Y DIFRACCIÓN DE NEUTRONES.

En la Figura 4.2 se representan los difractogramas de rayos-X de polvo para los diferentes compuestos de estequiometría nominal $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ge, Ti, Sn, Hf y Zr).

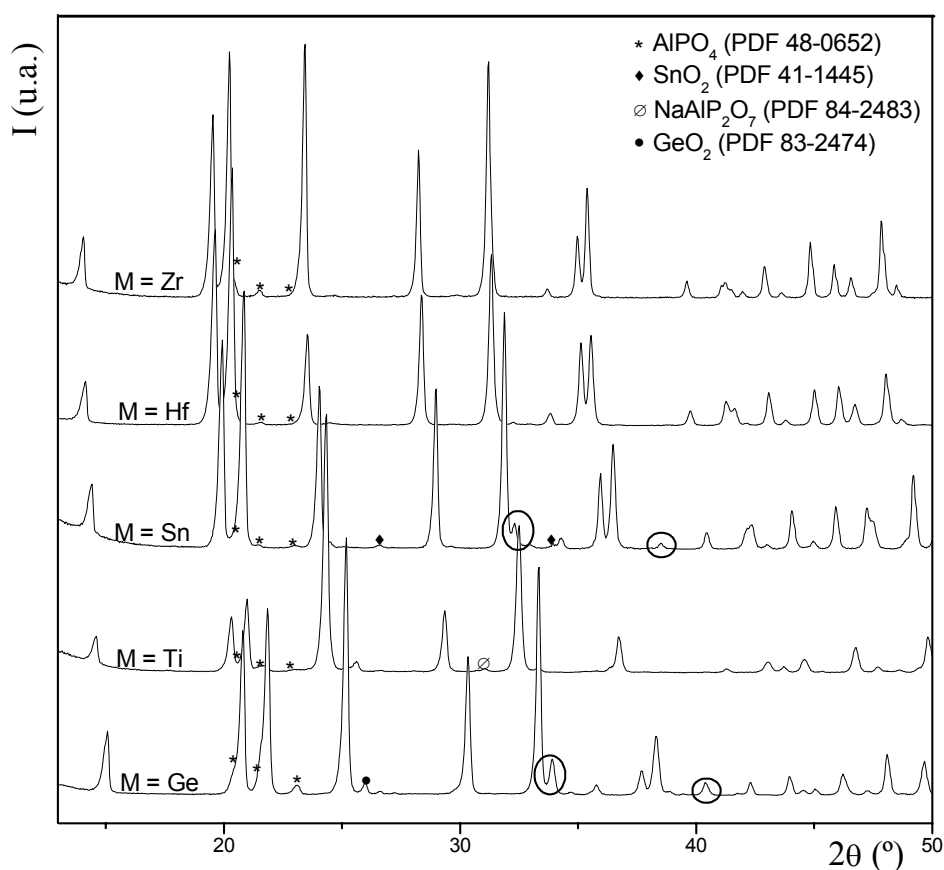
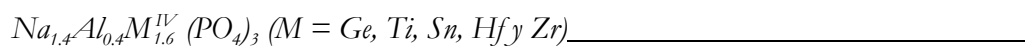


Figura 4.2. Difractogramas de rayos-X de la serie $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}$ y Zr). Se han etiquetado los picos debidos a las fases secundarias en todas las composiciones. (Los picos característicos del grupo espacial $\text{R}\bar{3}$ ($\text{M} = \text{Ge}$ y Sn) están inscritos en círculos).

Las composiciones con $\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$ y Zr se han indexado en una celdilla unidad romboédrica con grupo espacial $\text{R}\bar{3}\text{c}$ y estructura tipo NASICON, mientras que las de $\text{M} = \text{Ge}$ y Sn poseen grupo espacial $\text{R}\bar{3}$. Este descenso en simetría (pérdida de un plano) conlleva la diferenciación de dos octaedros MO_6 y dos sitios M1 no equivalentes cristaloquímicamente, produciendo reflexiones adicionales que diferencian los patrones de difracción correspondientes a ambos grupos espaciales. En nuestro caso, se observan dos picos a 33.9 y 40.4° (2θ), en



el caso del Ge y a 32.3 y 38.5 ° (2θ) en el del Sn, que aparecen inscritos en círculos en la Figura 4.2.

Las muestras obtenidas en estas condiciones experimentales no son estrictamente monofásicas. En todas se detectaron cantidades muy pequeñas de $AlPO_4$ (PDF 48-0652), al que hay que añadir $NaAlP_2O_7$ (PDF 84-2483) en el caso del Ti y trazas de SnO_2 (PDF 41-1445) y GeO_2 (PDF 83-2474) en las composiciones con M = Sn y Ge, respectivamente. También es importante destacar que, aunque los materiales son muy cristalinos, los fondos de los difractogramas son ligeramente altos en todas las composiciones (principalmente en las de Ge, Hf y Zr), lo que sugiere la presencia de una cantidad apreciable de material amorfo.

4.2.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld mediante difracción de rayos-X.

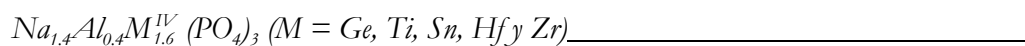
Las estructuras cristalinas de las cinco fases $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ (M = Ge, Ti, Sn, Hf y Zr) se han refinado por el método de Rietveld utilizando datos de difracción de rayos-X de polvo de laboratorio⁶.

Como modelos de partida se utilizaron las estructuras publicadas para los extremos sin dopar de las series: $NaTi_2(PO_4)_3$ (ICSD 80426, Shimanouchi-Futagami y Nishizawa, 1995); $NaSn_2(PO_4)_3$ (ICSD 72215, Alamo y Rodrigo, 1992) y $NaZr_2(PO_4)_3$ (ICSD 9546, Hagman y Kierkegaard, 1968). Para comenzar el refinamiento se utilizó un modelo atómico en el que el sitio M1 estaba totalmente ocupado, localizando en el sitio M2 el exceso de sodio necesario para compensar

⁶ Los difractogramas se registraron con idénticas condiciones experimentales (rendijas 2, 2 y 0.2 mm, de 13.5 a 120 ° (2θ), tamaño de paso 0.03 ° y 15 segundos de tiempo de conteo) pero se ha excluido de los refinamientos el rango angular 13.5-19 ° (2θ) para evitar la contribución del portamuestras de metacrilato al fondo del difractograma en esta zona.

la sustitución del M^{4+} por el Al^{3+} . De igual forma, la composición nominal Al^{3+}/M^{4+} se consideró distribuida al azar en la posición octaédrica. En el proceso de refinamiento, primero se ajustaron los parámetros globales de los difractogramas: factor de escala, fondo del difractograma, celdilla unidad, desplazamiento del cero del goniómetro y los parámetros que describen la forma de los picos. Para el fondo del difractograma se utilizó una función de interpolación lineal de treinta y seis términos y la forma de los picos se describió usando una función pseudo-Voigt (Thomson y col., 1987) corregida de asimetría (Finger y col. 1994).

A continuación se refinaron los parámetros atómicos posicionales hasta convergencia. En los refinamientos de las composiciones con $M = Ge, Sn, Hf$ y Zr el ajuste de las posiciones de los átomos de oxígeno condujo a valores de distancias P-O y O...O irreales desde el punto de vista químico (1.582(5) y 2.918(2) Å, respectivamente). Por ello, fue necesario introducir un segundo conjunto de datos en forma de restricciones suaves (Young, 1993) para estas distancias: 1.53(2) Å para P-O y 2.55(4) Å para O...O. En total se introdujeron diez restricciones suaves, correspondientes a las cuatro distancias P-O y las seis O...O existentes en el tetraedro. Existe un factor de peso que permite valorar la importancia de estas restricciones en las distancias. Su valor se va disminuyendo progresivamente durante el proceso de refinamiento, alcanzándose un compromiso entre la mejora del ajuste del difractograma y la existencia de un modelo estructural químicamente razonable. Los valores finales de este factor están comprendidos entre 1000, para $M = Ge$, y 2500 para $M = Zr$. El hecho de que sea más del doble para el compuesto de circonio se debe a que el número atómico del Zr es más alto y el peso de los oxígenos en el difractograma es más pequeño. Por ello, las distancias muestran valores mucho más alejados de los químicamente correctos y necesitan un mayor peso de las restricciones suaves para adecuarse a ellos.



Los factores de ocupación $\text{Al}^{3+}/\text{M}^{4+}$ no se han podido refinar, ni siquiera de forma constreñida de manera que la suma de ambas sea la ocupación total del sitio octaédrico. En el caso de $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$, se debe a que ambos poseen números totales de electrones cercanos. En los casos de Sn, Hf y Zr, no se puede ajustar la ocupación del átomo pesado porque es precisamente éste el que define el factor de escala del difractograma. Por todo ello, en estas composiciones se fijaron los factores de ocupación $\text{Al}^{3+}/\text{M}^{4+}$ a las nominales y consecuentemente, también se fijó el contenido de Na en la posición M2. Por último, se refinaron los factores de agitación térmica de forma agrupada tal que fuera el mismo valor para cada tipo de átomo.

En la Figura 4.3 se muestran los difractogramas experimentales, los calculados y las curvas diferencia para las composiciones nominales $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Sn}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$, como ejemplos representativos de cada grupo espacial. En la Tabla 4.1 se muestran los parámetros de celda y los factores de acuerdo de cada refinamiento, así como los valores de las distancias medias de enlace M-O y los porcentajes en peso de AlPO_4 (PDF 48-0652), obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X. Al pie de la Tabla se incluyen las proporciones en peso de las otras fases secundarias minoritarias presentes. Así mismo se han indicado los parámetros de celda y las distancias medias M-O de los correspondientes compuestos sin aluminio, $\text{NaM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ge, Ti, Sn, Hf y Zr), para poder establecer comparaciones.

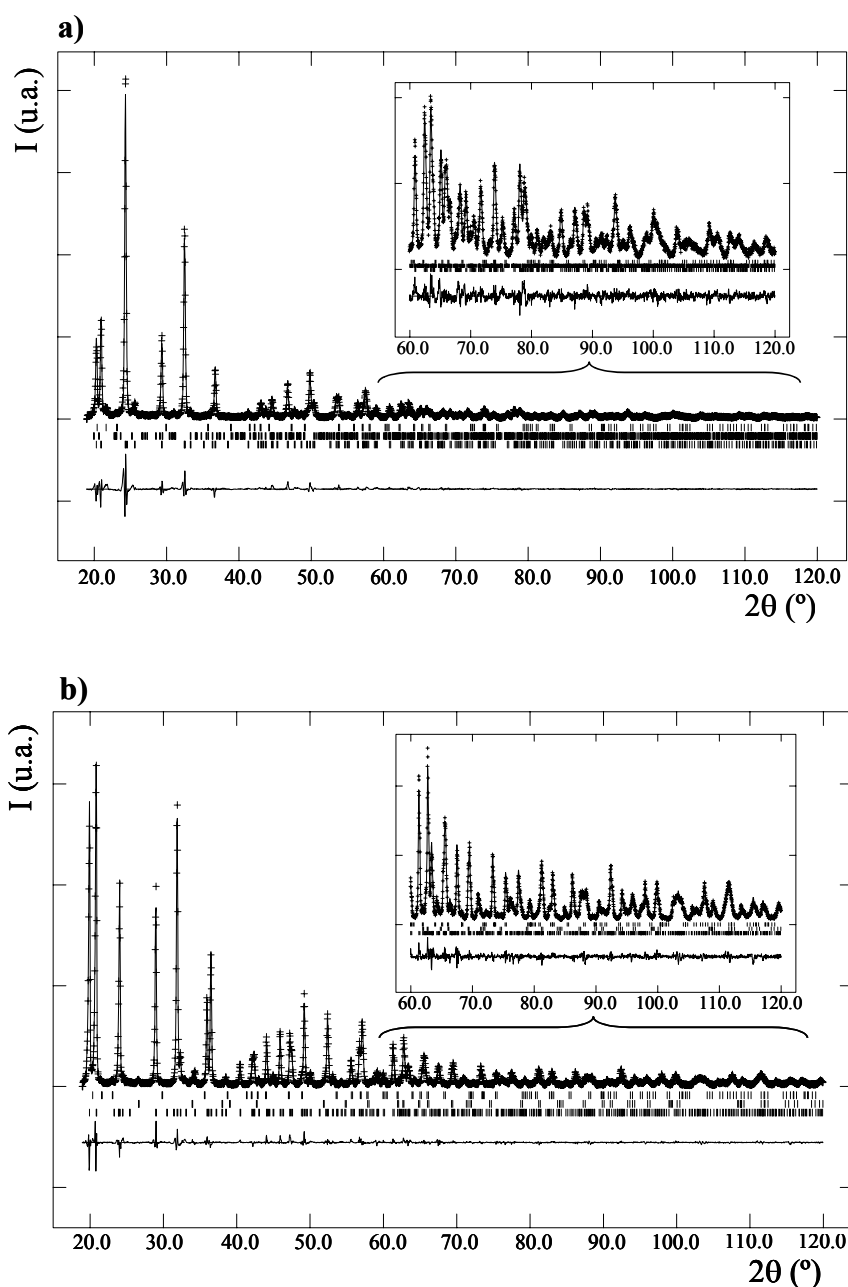


Figura 4.3. Difractogramas de rayos-X experimental (+++) y calculado (—) y curva diferencia obtenidos en el refinamiento de Rietveld de **a)** $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ y **b)** $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Sn}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$. En el interior se muestra una ampliación de la zona de alto ángulo. Las marcas verticales son las líneas de Bragg de cada fase, de arriba a abajo, las fases secundarias son AlPO_4 (PDF 48-0652) y NaAlP_2O_7 (PDF 84-2483) en el caso del Ti y AlPO_4 (PDF 48-0652) y SnO_2 (PDF 41-1445), en el del Sn.

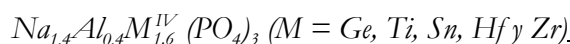


Tabla 4.1. Parámetros cristaloquímicos, factores de acuerdo, distancias de enlace medias M-O y porcentajes en peso de fase secundaria AlPO_4 (PDF 48-0652) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld de datos de difracción de rayos-X de la serie $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ge, Ti, Sn, Hf y Zr) (Los parámetros de la celda unidad y las distancias medias M-O de la serie $\text{NaM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ge, Ti, Sn, Hf y Zr) se muestran en cursiva).

M	a/Å	c/Å	V/Å ³	R _{wp} /%	R _p /%	R _F /%	<M-O>/Å	AlPO ₄ /%
Ge	8.1424(2) <i>8.0966(1)</i>	21.4987(6) <i>21.5437(2)</i>	1234.39(7) <i>1223.09(2)</i>	11.58	8.89	3.82	1.834(8) <i>1.871(7)</i>	3.6(2)
Ti	8.4737(3) <i>8.4627(4)</i>	21.777(1) <i>21.935(1)</i>	1354.2(1) <i>1360.5(2)</i>	12.31	9.42	2.31	1.926(4) <i>1.937(5)</i>	3.2(2)
Sn	8.5345(1) <i>8.5120(1)</i>	22.381(5) <i>22.5000(4)</i>	1411.96(5) <i>1411.80(4)</i>	9.45	7.16	2.34	2.010(8) <i>2.034(9)</i>	1.7(2)
Hf	8.7671(2) <i>8.7777(1)</i>	22.6984(9) <i>22.6857(4)</i>	1510.9(1) <i>1513.72(4)</i>	11.06	8.50	4.08	1.962(5) <i>2.103(7)</i>	3.2(2)
Zr	8.7973(3) <i>8.8088(1)</i>	22.732(1) <i>22.7689(3)</i>	1523.6(1) <i>1530.04(4)</i>	13.32	8.83	6.69	1.975(5) <i>2.082(4)</i>	9.6(7)

GeO₂ (PDF 83-2474) 0.73(5) % en $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$.
NaAlP₂O₇ (PDF 84-2483) 2.5(1) % en $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$.
SnO₂ (PDF 41-1445) 0.37(2) % en $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Sn}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$.

Al analizar los valores de la Tabla 4.1 se observa que los parámetros de la celdilla unidad (*a*, *c* y V) aumentan en la serie $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ge, Ti, Sn, Hf y Zr) como cabría esperar a partir de sus radios iónicos (Shannon, 1976). Sin embargo, cuando se comparan con los de los "padres" de la familia $\text{NaM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ge, Ti, Sn, Hf y Zr) no se observa una tendencia homogénea. En las muestras de Ge, Ti y Sn se produce un aumento del parámetro *a* y una disminución del *c*; en cambio, para Hf se detecta, aunque muy sutilmente, la variación contraria, es decir, una disminución del parámetro *a* y un aumento de *c*, y, por último, para la composición de Zr ambos disminuyen.

Por otro lado, la variación relativa total del volumen de la celdilla unidad⁷ debida a la sustitución de los cationes M^{4+} por Al^{3+} (0.92 (Ge), -0.46 (Ti), 0.01 (Sn), -0.19 (Hf), -0.42 (Zr) %) no es la contracción⁸ progresiva esperada por la variación del radio iónico (sólo para $M = Ge$ cabría esperar que los volúmenes fuesen iguales debido a su semejanza de radios). Las diferencias encontradas en ningún caso son superiores a ± 1 %. En cambio, al analizar los valores de las distancias medias M-O sí se observa la reducción esperada al introducir un catión de menor tamaño, es decir, disminuyen con respecto a la de los compuestos sin aluminio.

Según todo lo anterior, podemos afirmar que el metal trivalente se incorpora al entramado, pero, de la evolución no homogénea de los parámetros de la celda unidad, se deduce que ha sido en distinta extensión en cada muestra.

Antes de proseguir con ningún otro estudio es necesario conocer la cantidad de aluminio que realmente ha sustituido a M^{4+} en la posición octaédrica en cada composición.

4.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

²⁷Al MAS-RMN.

En la Figura 4.4 se muestran las zonas centrales de los espectros de ²⁷Al MAS-RMN de la serie $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ ($M = Ge, Ti, Sn, Hf$ y Zr). En todos los casos se observan dos grupos de señales: una entre -10 y -25 ppm, que corresponde a átomos de Al en coordinación octaédrica (AlO_6), y otra, más ancha, centrada en 39 ppm, que se adscribe a átomos de Al en coordinación tetraédrica (AlO_4). En todos los espectros se observan, además, componentes anchas en la

⁷ Incremento relativo = $100 \times (V_{0.4} - V_0) / V_0$, con V = volumen.

⁸ En algunos casos no se contrae, sino que se expande (Ge y Sn), aunque esto puede deberse al diferente grupo espacial de estas dos muestras.



base de las dos señales, debidas a la presencia de pequeñas cantidades de material amorfo.

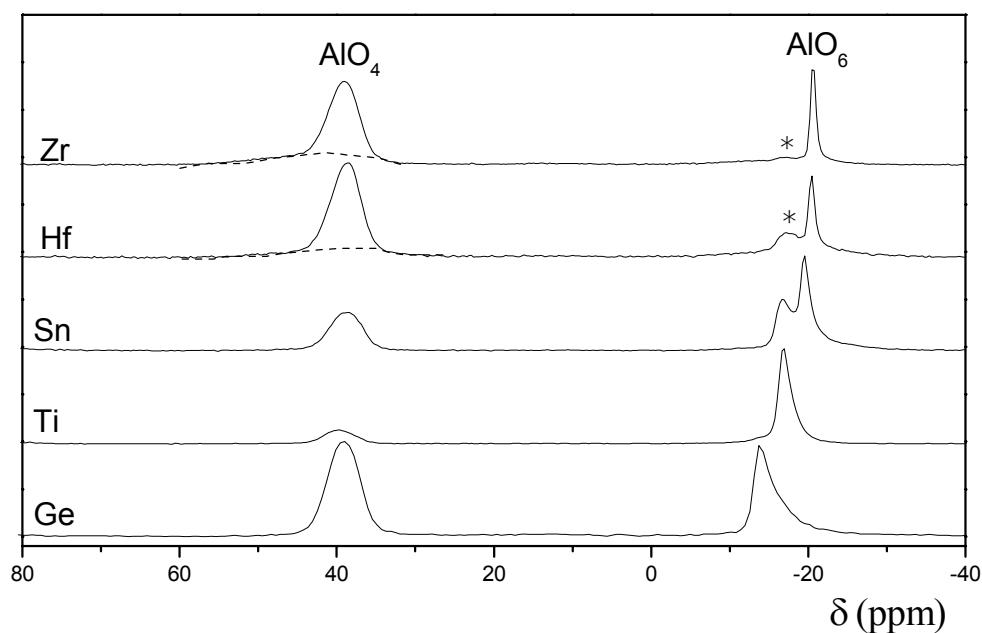


Figura 4.4. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN de la serie $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ ($M = Ge, Ti, Sn, Hf$ y Zr). AlO_4 y AlO_6 identifican a los entornos tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Se han señalado las contribuciones del material amorfo como líneas punteadas en las muestras donde aparecen en mayor proporción. Los asteriscos indican las señales debidas a aluminatos sódicos no detectables por difracción de rayos-X.

Al en coordinación octaédrica, AlO_6 .

La posición de la banda que aparece en el intervalo de -10 a -25 ppm varía con la composición del material. Cualitativamente se observa que la línea se desplaza hacia posiciones más negativas a medida que aumenta el tamaño del catión tetravalente. El número de componentes en esta zona espectral depende de la simetría del compuesto. Como ya se ha dicho, las cinco muestras pertenecen al mismo sistema cristalino pero presentan dos grupos espaciales diferentes.

En las composiciones de Ti, Hf y Zr, el grupo espacial es $R\bar{3}c$, existiendo un único sitio octaédrico cristaloquímicamente independiente, siendo de esperar una sola señal en el espectro. Esto es lo que se observa en el caso del compuesto de Ti, donde existe una única señal centrada a -17 ppm. En cambio, en los espectros de Hf y Zr (cationes más voluminosos) aparece, además, una segunda banda de menor intensidad (marcada con asteriscos) que ha sido asociada a átomos de Al en coordinación octaédrica de otra fase minoritaria secundaria (aluminatos sódicos), que no son detectables por difracción de rayos-X⁹.

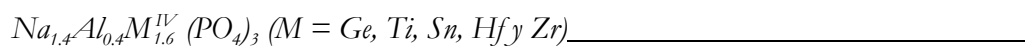
En las composiciones de Ge y Sn, el grupo espacial es $R\bar{3}$, existiendo dos posiciones octaédricas no equivalentes, por lo que son de esperar dos señales octaédricas diferentes en el espectro. Esto es lo que se observa en el caso del compuesto de Sn, donde existen dos señales centradas a -19.6 y -16.6 ppm. En el caso del Ge no llegan a resolverse las dos componentes, observándose una única banda muy asimétrica.

Al en coordinación tetraédrica, AlO_4 .

La anchura de la banda que aparece centrada a 39 ppm y la existencia de una banda todavía más ancha en la línea de base denotan la presencia de aluminio en entornos tetraédricos de fases cristalinas y/o amorfos; estas contribuciones existen en las cinco muestras de la serie. El análisis por el método de Rietveld de los datos de difracción de rayos-X ha detectado y cuantificado $AlPO_4$ cristalino (ver Tabla 4.1) y una cierta cantidad de restos amorfos¹⁰, que serían los responsables de la presencia y el aspecto de las bandas mencionadas.

⁹ La difracción de rayos-X de polvo de laboratorio con geometría Bragg-Brentano no permite la detección de fases secundarias cristalinas con un porcentaje en peso menor de 0.5% .

¹⁰ Detectada como altura del fondo del difractograma.



Análisis cuantitativo.

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados del estudio cuantitativo de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN y en la Figura 4.5 se representa el espectro experimental y su deconvolución en las distintas bandas para la muestra de Ti, como ejemplo representativo de la serie.

Tabla 4.2. Porcentaje de aluminio total en los entornos tetraédricos (AlO_4) y octaédricos (AlO_6) deducidos del análisis cuantitativo de los espectros de ^{27}Al RMN-MAS de la serie $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ ($M = Ge, Ti, Sn, Hf$ y Zr). Se incluye también la cantidad de Al molar incorporada en la posición octaédrica (Al_x).

	AlO_4 /%	AlO_6^* /%	Al_x
Ge	55.94	44.06	0.12
Ti	21.68	78.32	0.31
Sn	33.93	66.07	0.19
Hf	64.68	35.32	0.04
Zr	73.90	26.10	0.06

* Al en entornos octaédricos, en el que se incluyen el correspondiente al compuesto de estequiometría NASICON junto a fases menos cristalizadas y/o compuestos de Al con simetría octaédrica (aluminatos, $NaAlP_2O_7$, NASICONES de baja simetría ($R\bar{3}$)).

En esta determinación se han descontado las contribuciones de las fases secundarias, concretamente todo el aluminio que se encuentra presente en los entornos tetraédricos, ya sea como $AlPO_4$ o como amorfos. La espectroscopía RMN es una técnica adecuada para evaluar el contenido real de Al en la posición octaédrica. La utilización combinada de difracción de rayos-X y difracción de neutrones también permitiría poder refinar este contenido, pero su accesibilidad es menor e indudablemente, mucho más costosa. Como puede observarse, el contenido de Al incorporado en la posición octaédrica expresado por mol de compuesto es, en todos los casos, significativamente menor que la nominal. Las

mayores incorporaciones de Al (≈ 77 y ≈ 50 % del nominal) se han producido en los compuestos de Ti y Sn, respectivamente.

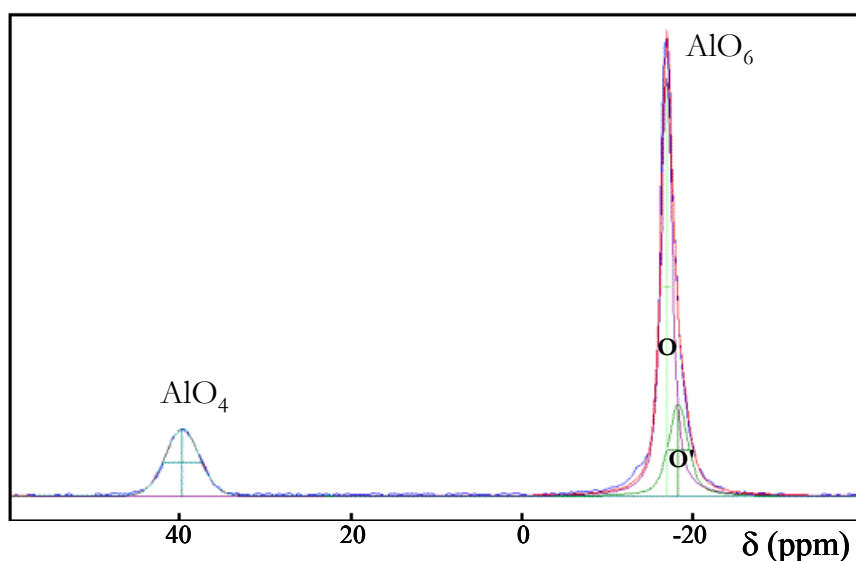


Figura 4.5. Cuantificación de las componentes tetraédrica (AlO_4) y octaédrica (AlO_6) del espectro de ^{27}Al RMN-MAS en la composición $Na_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$. Para deconvolucionar la asimetría asociada a la componente octaédrica se utilizan dos bandas (O/O').

^{31}P MAS-RMN.

En la Figura 4.6 se muestran las bandas centrales de los espectros de ^{31}P MAS-RMN de la serie $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ ($M = Ge, Ti, Sn, Hf$ y Zr). En todos los casos aparece una banda de gran intensidad junto a otras mucho más débiles que se sitúan a la izquierda o derecha de ésta, dependiendo de la composición.

Número y localización de las bandas.

Como ya se sabe, en la estructura NASICON cada tetraedro PO_4 comparte los oxígenos con cuatro octaedros, dos de la misma unidad $M_2(PO_4)_3$ y otros dos de unidades estructurales contiguas. Suponiendo que se produce una distribución homogénea y al azar de los cationes Al^{3+} y los tetravalentes ($Ge, Ti,$



Sn, Hf y Zr) podrían darse cinco entornos cristaloquímicos diferentes para los átomos de P en los compuestos $Na_{1+x}Al_xM_{2-x}^{IV}(PO_4)_3$: $P(OM)_4$, $P(OM)_3(OAl)$, $P(OM)_2(OAl)_2$, $P(OM)(OAl)_3$ y $P(OAl)_4$. En todos los casos analizados el contenido de Al en la posición octaédrica es bajo, lo que sugiere que la componente más intensa sea la debida a un átomo de P rodeado de cuatro cationes tetravalentes iguales ($P(OM)_4$); esta asignación se realiza exclusivamente por causas probabilísticas.

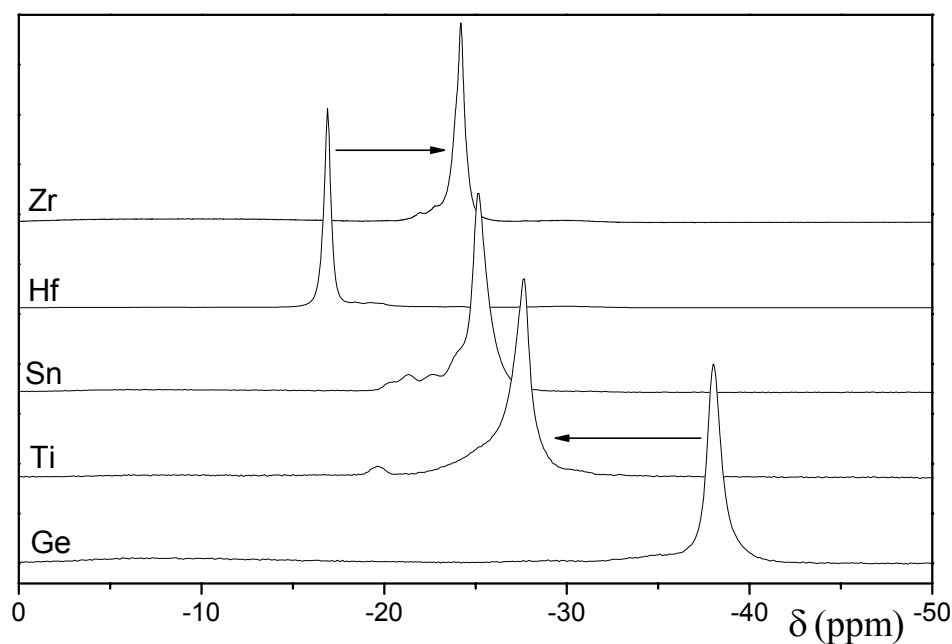


Figura 4.6. Espectros de ^{31}P MAS-RMN de la serie $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ ($M = Ge, Ti, Sn, Hf$ y Zr).

Por otro lado, la posición de esta banda depende del catión tetravalente; de un modo general, cada catión tetravalente tiene un efecto distinto sobre la nube electrónica de sus oxígenos vecinos, atrayendo más o menos su carga según su poder polarizante (definido como q/r y también llamado potencial iónico). Al disminuir la carga electrónica efectiva alrededor del núcleo de P también lo hace el apantallamiento que produce sobre él, variando el desplazamiento químico de esta

señal. En la Figura 4.7 se representa la variación del desplazamiento químico en función del poder polarizante de cada catión tetravalente en la serie $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}$ y Zr).

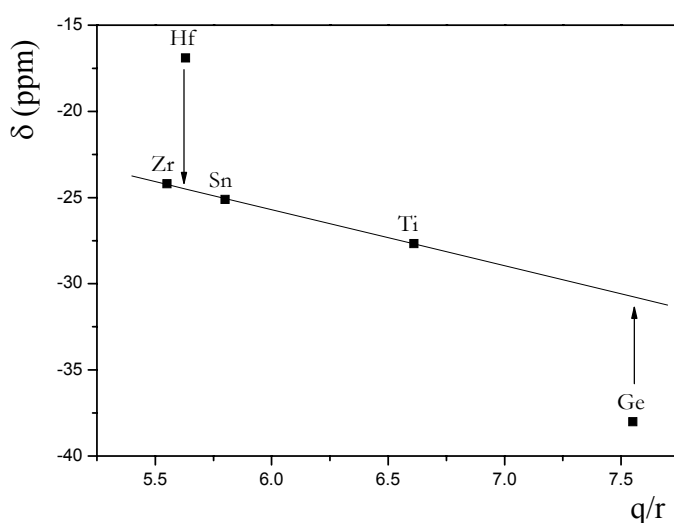


Figura 4.7. Variación del desplazamiento químico de la señal de ^{31}P MAS-RMN para la componente $\text{P}(\text{OM})_4$ de la serie $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}$ y Zr) en función del poder polarizante de cada catión tetravalente. El poder polarizante se ha calculado utilizando los datos de radios iónicos de Shannon (1976). (La línea trazada es sólo una guía de visualización).

En la Figura 4.7 se observa cómo al aumentar el poder polarizante el desplazamiento químico se hace progresivamente más negativo. A la vista de las Figuras 4.6 y 4.7 es fácil deducir que el desplazamiento químico no sólo depende del poder polarizante, debiendo existir otros factores¹¹ que no están teniendo en cuenta y que justifiquen por qué las muestras de Ge y Hf se localizan a δ mucho más negativo y positivo, respectivamente, del valor esperado (indicado con flechas en las dos figuras).

¹¹ Por ejemplo, en estos dos elementos se produce el efecto de llenado de las capas electrónicas internas 3d y 4f (en Ge y Hf, respectivamente) por primera vez en su grupo, es decir, los electrones externos se ven influenciados por una mayor carga nuclear efectiva. Este fenómeno se denomina contracción escándida y lantánida, respectivamente.



Asignación de las componentes.

La incorporación de Al al entramado NASICON provoca la aparición de los entornos cristaloquímicos antes mencionados. Es de destacar que en el caso del Hf las nuevas líneas aparecen a la derecha de la señal de $\text{P}(\text{OHf})_4$ mientras que para el resto siempre lo hacen a la izquierda. Para explicar este hecho admitimos como hipótesis que, de existir la composición pura de aluminio con estructura NASICON ($\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$), la señal de fósforo estaría situada cercana a -18 ppm (ver Figura 4.6). Dado el carácter aditivo detectado en la posición de las líneas RMN en distintas series de compuestos, es lógico pensar que los entornos mixtos $\text{P}(\text{OM})_{4-x}(\text{OAl})_x$ darán señales que se desplazarán a intervalos fijos entre las dos bandas de composiciones extremas ($\text{P}(\text{OM})_4$ y $\text{P}(\text{OAl})_4$).

En las Figuras 4.8 y 4.9 se muestran sendas ampliaciones de las zonas centrales de los espectros de ^{31}P MAS-RMN junto con sus deconvoluciones en diferentes componentes para las muestras $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Sn}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$, respectivamente, como ejemplos representativos de los dos grupos espaciales. En el compuesto de titanio, Figura 4.8, se observan nítidamente los tres primeros entornos cristaloquímicos resultantes de la sustitución de Ti por Al. Las intensidades de las componentes localizadas a valores menos negativos disminuyen progresivamente como consecuencia de su menor probabilidad de observación. La señal denotada por la letra A se debe a la presencia de NaAlP_2O_7 como fase secundaria (Tabla 4.1).

La situación se complica en el caso de la muestra de Sn debido a la menor simetría que presenta. Como ya se ha dicho, esta composición tiene grupo espacial $R\bar{3}$, por lo que posee dos posiciones octaédricas no equivalentes (denominadas *a* y *b*), lo cual se traduce en un mayor número de entornos cristaloquímicos posibles para un átomo de P. En el interior de la Figura 4.9 se han deducido las nuevas posibilidades a partir de las que ya se han explicado para

un compuesto con grupo espacial $R\bar{3}c$. En los entornos en los que el átomo de P está rodeado de cuatro cationes octaédricos iguales no se produce desdoblamiento alguno, ya que la interacción con todos ellos es idéntica. Sin embargo, al introducir los átomos de Al, el número de entornos aumenta, diferenciando las dos posibles posiciones octaédricas (*a* y *b*). En la Figura 4.9 se han localizado hasta seis entornos que corresponden con los de menor número de átomos de Al; sin embargo, su asignación exacta no ha podido llevarse a cabo debido a su mayor dificultad, principalmente para las menos intensas.

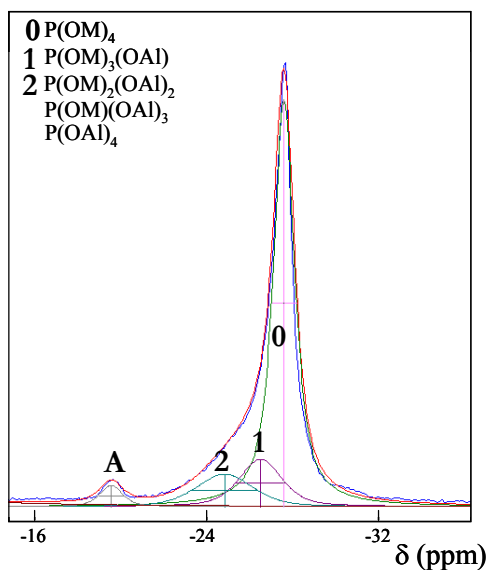


Figura 4.8. Deconvolución de la banda central para la muestra $Na_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$, los entornos más probables se han denotado por 0, 1 y 2. La señal correspondiente a $NaAlP_2O_7$ se ha etiquetado con la letra A.

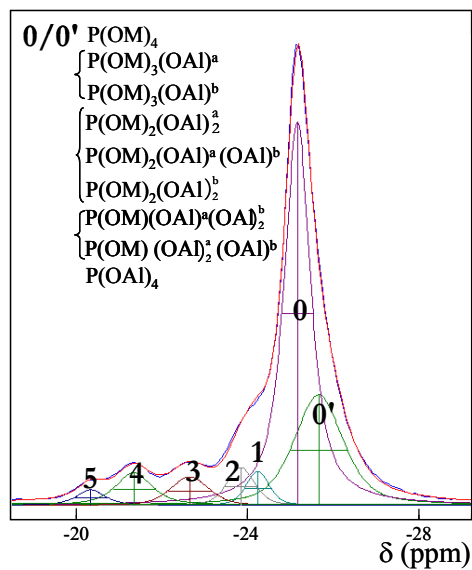


Figura 4.9. Deconvolución de la banda central para la muestra $Na_{1.4}Al_{0.4}Sn_{1.6}(PO_4)_3$, los entornos más probables se han denotado por 0, 1, 2, 3, 4 y 5. Para deconvolucionar la asimetría asociada a la componente $P(OM)_4$ se utilizan dos bandas (0 y 0').

En la Tabla 4.3 se muestran los desplazamiento químicos a los que se localizan las componentes principales en los materiales de la serie $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ ($M = Ge, Ti, Sn, Hf$ y Zr).

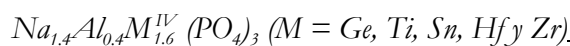


Tabla 4.3. Desplazamiento químico, δ (ppm), de las componentes asociadas con los primeros entornos cristaloquímicos de la señal de ^{31}P MAS-RMN de la serie $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ (M = Ge, Ti, Sn, Hf y Zr).

	P(OM ₄)	P(OM) ₃ (OAl)	P(OM) ₂ (OAl) ₂
Ge	-38.18	-35.44/-34.02	-29.60/-28.34/-27.01
Ti	-27.61	-26.52	-24.85
Sn	-25.40	-24.23/-23.84	-22.65/-21.34/-20.34
Hf	-16.89	-18.44	-19.56
Zr	-24.04	-22.79	-21.95

A partir de las intensidades integradas de las distintas componentes puede estimarse la relación Al^{3+}/M^{4+} mediante la expresión:

$$Al^{3+}/M^{4+} = \frac{4I_0 + 3I_1 + 2I_2 + I_3}{I_1 + 2I_2 + 3I_3 + 4I_4} \quad [4.1]$$

donde las intensidades I_i (con $i = 0, 1, 2, 3$ y 4) corresponden a las componentes con un número creciente de átomos de aluminio. Los coeficientes que multiplican a los valores de las intensidades corresponden al número de átomos metálicos tetravalentes presentes en cada entorno. A partir del coeficiente Al^{3+}/M^{4+} puede calcularse el grado de ocupación de los sitios octaédricos con cationes tetravalentes (2-x) y Al (x). Para ello se utiliza la expresión:

$$Al^{3+}/M^{4+} = \frac{2-x}{x} \quad [4.2]$$

que no es más que la relación estequiométrica de ambos cationes en la fórmula general de la serie. Igualando las expresiones [4.1] y [4.2] se obtienen los factores de ocupación de los átomos de aluminio localizados en la posición octaédrica deducidos de los espectros de ^{31}P MAS-RMN, que pueden compararse con los valores obtenidos del análisis de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN (ver Tabla 4.4).

Tabla 4.4. Factores de ocupación molar del Al^{3+} en la posición octaédrica deducidos de los espectros de ^{31}P y ^{27}Al MAS-RMN.

	Ge	Ti	Sn	Hf	Zr
Al^{3+} (^{31}P MAS-RMN)	0.08	0.21	0.15	0.05	0.05
Al^{3+} (^{27}Al MAS-RMN)	0.12	0.31	0.19	0.04	0.06

Al igual que en el caso del análisis de los datos de ^{27}Al RMN-MAS, en la cuantificación se han descontado las contribuciones de las fases secundarias y amorfos. Concretamente, la señal detectada a -19.7 ppm en el espectro de ^{31}P MAS-RMN de Ti, que se debe a la presencia de $NaAlP_2O_7$ (detectada y cuantificada en el estudio por el método de Rietveld), y las señales anchas y poco intensas que aparecen entre 0 y -15 ppm y entre -25 y -30 ppm en todas las composiciones y que se deben a la existencia de trazas de fosfatos amorfos, no detectables mediante difracción de rayos-X. Los resultados obtenidos son cercanos a los deducidos del estudio cuantitativo de Al y confirma la dificultad de una sustitución aliovalente Al^{3+}/M^{4+} en compuestos con estequiometría tipo NASICON con iones Na^+ . No hay que olvidar que la determinación del aluminio octaédrico en los espectros de ^{27}Al RMN-MAS es mucho más directa que en la de los de ^{31}P MAS-RMN.

^{23}Na MAS-RMN.

Para completar el estudio espectroscópico se han analizado las señales de ^{23}Na MAS-RMN ya que también aportan información sobre contenido de Al incorporado, puesto que éste es proporcional al de Na(2). Antes de analizar los espectros de sodio de la serie $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ ($M = Ge, Ti, Sn, Hf$ y Zr) conviene conocer el comportamiento de las muestras con estequiometría $NaM_2^{IV}(PO_4)_3$ en las que los sitios M2 están totalmente vacíos y los átomos de

sodio se localizan exclusivamente en los sitios M1. En la Figura 4.10 se muestran los espectros de ^{23}Na MAS-RMN de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$.

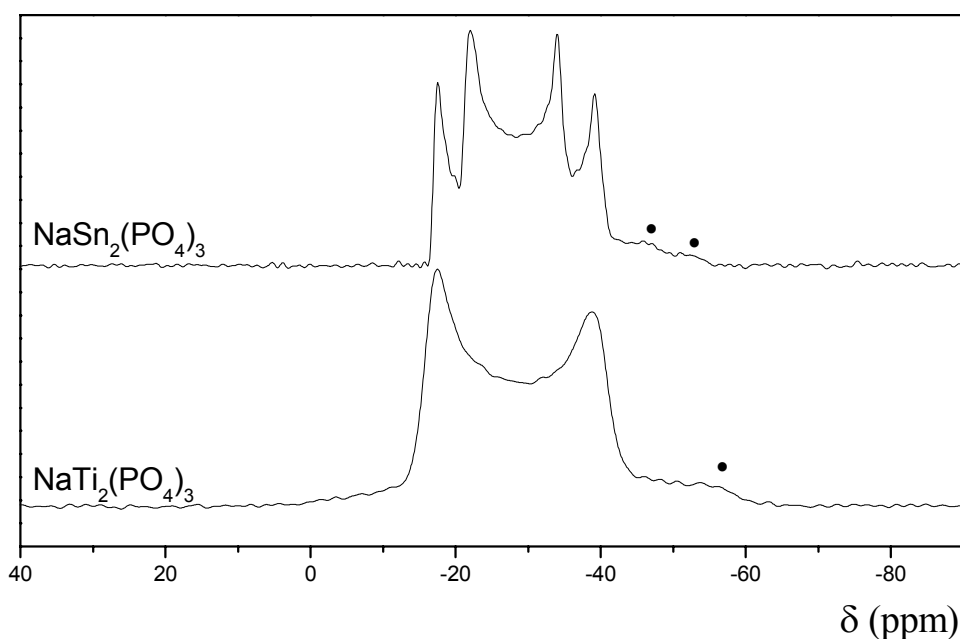


Figura 4.10. Espectros de ^{23}Na MAS-RMN de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$. Los hombros se destacan con ●.

Como puede observarse, en el espectro de la muestra de Ti se detectan dos líneas principales a -17.5 y -38.8 ppm y un hombro (marcado con un punto) a -53 ppm. En el de Sn hay cuatro señales a -17.5 , -22 , -34 y -39 ppm y dos hombros a -46 y -52 ppm (marcados con puntos). El perfil del espectro de Ti corresponde con el característico de un sitio con simetría axial e interacción cuadrupolar de segundo orden, ajustándose los dos picos y el hombro a una única señal debida al sitio M1. En el caso del Sn existen dos señales debidas a sitios de simetría axial no equivalentes cristalográficamente, ajustando cada una dos picos y un hombro. La diferencia radica en que el compuesto de Ti posee grupo espacial $R\bar{3}c$ (en el que existe un único sitio M1) y el compuesto de Sn presenta grupo espacial $R\bar{3}$ (en el cual hay dos sitios M1 no equivalentes).

En la Figura 4.11 se muestran las zonas centrales de los espectros de ^{23}Na MAS-RMN de la serie $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{IV}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}$ y Zr) junto con los valores de desplazamiento químico a los que se localizan cada una de las señales. Las tres señales observadas en los espectros de Ti , Zr y Hf corresponden a átomos de Na localizados en el sitio M1 (simetría axial, $(\eta_Q = 0)$). Las cuatro bandas observadas en los espectros de Sn y Ge se ajustan mediante dos señales debidas a cationes Na en sitios con simetría axial, correspondientes a los dos sitios cristalográficos presentes en la estructura NASICON con grupo espacial $\text{R}\bar{3}$ (Clayden y Pugh, 1998).

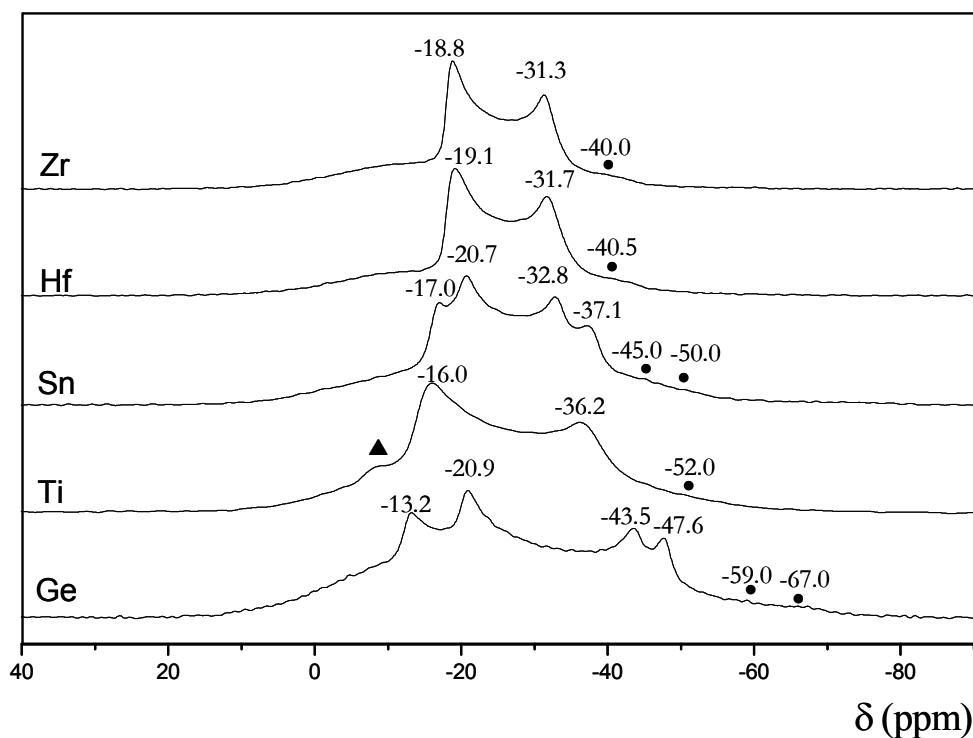
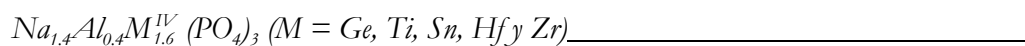


Figura 4.11. Espectros de ^{23}Na MAS-RMN de la serie $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{IV}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}$ y Zr). Se han señalado los desplazamientos químicos de las señales debidas a los Na localizados en los sitios M1 (los hombros se marcan con ●). La señal marcada con ▲ se asigna al Na situado en la posición M2.



Si se observa la Figura 4.11, se comprueba que la separación entre los dos picos principales de la señal del sitio M1 aumenta a medida que disminuye el tamaño del catión tetravalente. De acuerdo con Clayden y Pugh (1998), este hecho se debe a que los poliedros de coordinación de Na se vuelven más distorsionados a medida que los parámetros de red disminuyen. Los desplazamientos químicos isotrópicos y los valores de la constante cuadrupolar deducidos en los ajustes de los espectros de ^{23}Na MAS-RMN se muestran en la Tabla 4.5. Es necesario recordar que para el sodio el término de segundo orden de la interacción cuadrupolar cobra importancia, por lo que la banda central del espectro de ^{23}Na MAS-RMN se deforma y se desplaza, produciendo que el máximo aparezca a valores de desplazamiento químico diferentes al que corresponde con la transición central. Por ello, los valores expuestos en la Tabla 4.5, correspondientes al δ real de la señal, no coinciden con los mostrados en la Figura 4.11.

Tabla 4.5. Valores de desplazamiento químico isotrópico, δ , y constante cuadrupolar, C_Q , correspondientes a los átomos de Na en la posición M1 deducidos del análisis de los espectros de ^{23}Na MAS-RMN de la serie $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ ($M = Ge, Ti, Sn, Hf$ y Zr).

	δ / ppm	C_Q / MHz
Ge	-12.90	1490.73
	-2.35	1810.00
Ti	-8.26	1461.37
Sn	-16.42	1101.63
	-9.76	1425.89
Hf	-14.31	1145.00
Zr	-14.59	1120.00

Sólo en el caso del compuesto de Ti se detecta con claridad una señal a -9 ppm (señalado con un triángulo) que puede asignarse a los cationes sodio situados en sitios M2. Es decir, la espectroscopía de ^{23}Na MAS-RMN no detecta

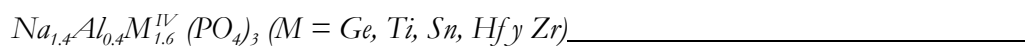
una cantidad significativa de Na(2) en los compuestos de Ge, Sn, Hf y Zr, lo que vuelve a confirmar, de forma indirecta, la escasa incorporación de Al a la estructura. No se puede realizar un estudio cuantitativo del Na(2) similar al efectuado en los casos de ^{27}Al y ^{31}P , ya que se desconoce la forma del perfil de la señal de estos sitios.

Por último, la banda poco intensa y de gran anchura que aparece en todos los espectros entre -20 y -80 ppm se debe a la existencia de fases secundarias amorfas.

Llegados a este punto, pueden explicarse las anomalías observadas en la evolución de los parámetros de celda de los diferentes miembros de la serie cuando se comparaban con la de los "padres" sin Al. Se confirma la hipótesis de una desigual incorporación de aluminio en el entramado, por lo que, sólo para los casos de Ti y Sn, la cantidad de Al^{3+} presente en la posición octaédrica invita a continuar el estudio planteado al comienzo del capítulo. La caracterización estructural de estas composiciones se ha realizado mediante un estudio combinado de difracción de rayos-X y de neutrones, ya que de este modo no se necesitan restricciones suaves artificiales para conseguir una descripción detallada de la estructura y, a su vez, permite cuantificar de forma independiente las ocupaciones catiónicas del entramado.

4.2.3. Refinamiento combinado de difracción de rayos-X y de neutrones.

Las estructuras cristalinas de $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}$ y Hf) se han estudiado mediante un refinamiento combinado por el método de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de polvo y de neutrones. Se ha incluido el compuesto de Hf, a pesar de su bajo contenido en Al, para contrastar los



resultados con los obtenidos por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y ^{31}P .

Se utilizaron como modelos de partida los refinamientos finales obtenidos con los datos de difracción de rayos-X descritos en la sección 4.2.1, a los que se les incluyó el segundo conjunto de datos (neutrones). En el proceso de refinamiento, primero se ajustaron los parámetros globales de los difractogramas de neutrones: factor de escala, fondo del difractograma (función de interpolación lineal de treinta y seis términos), desplazamiento del cero del goniómetro y los parámetros que describen la forma de los picos (función pseudo-Voigt (Thomson y col., 1987) corregida de asimetría). A continuación, y utilizando simultáneamente los dos conjuntos de datos, se refinaron la celdilla unidad y los parámetros atómicos posicionales hasta convergencia sin restricciones y, tras ellos, se ajustaron los factores de ocupación del metal tetravalente y el aluminio, de forma constreñida a la total ocupación del sitio. En las muestras con grupo espacial $R\bar{3}c$ no existe posibilidad de ordenación catiónica en las diferentes posiciones cristalográficas, por tanto, una vez convergida la ocupación $\text{Al}^{3+}/\text{M}^{4+}$ se refinó la proporción de Na(2). Ésta se hizo libremente, convergiendo a un valor muy próximo al estequiométrico necesario, tomando como referencia la cantidad de aluminio obtenida anteriormente.

En cambio, en el compuesto de Sn (grupo espacial $R\bar{3}$), sí es posible que se produzca un ordenamiento de los átomos de aluminio (o de estaño) en las dos posiciones octaédricas. Al refinar libremente la cantidad de aluminio que se incorpora a los dos octaedros, el factor de ocupación del aluminio situado en el octaedro *a* convergió a cero, mientras que el localizado en el octaedro *b* lo hizo a un valor no nulo. Por ello, el sitio octaédrico *a* se consideró totalmente ocupado por Sn y el *b* tanto por Sn como por Al. A continuación se refinó libremente el factor de ocupación del Na(2) pero, debido a la mayor complejidad de la

estructura y a la escasa ocupación del sitio (consecuencia de la pequeña incorporación de aluminio) sus coordenadas atómicas se fijaron en las últimas etapas. Hay que destacar que las pruebas realizadas en los factores de ocupación del Na(1) evidencian una total ocupación del sitio para todas las composiciones. Para finalizar el proceso de refinamiento se ajustaron los factores de agitación térmica de todos los átomos excepto del Na(2). El factor de agitación del Na(2) se fijó a un valor adecuado ($0.03 \text{ \AA}^3$) ya que la baja ocupación del sitio no permite ajustar este parámetro. Los factores de agitación térmica de los metales situados en las posiciones octaédricas se refinaron de forma conjunta en cada refinamiento y en el resto de los átomos, libremente en todos los casos. En la Figura 4.12 se muestran los difractogramas de neutrones experimentales, los calculados y las curvas diferencia para las composiciones $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Sn}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Hf}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$. Las líneas verticales son las líneas de Bragg de cada fase, de arriba a abajo, las fases secundarias son AlPO_4 (PDF 48-0652) y NaAlP_2O_7 (PDF 84-2483) en el caso del Ti, AlPO_4 (PDF 48-0652) y SnO_2 (PDF 41-1445), en el del Sn y AlPO_4 (PDF 48-0652) en el del Hf.

En la Tabla 4.6 se muestran los parámetros de celda, los factores de acuerdo de cada conjunto de datos y los porcentajes en peso de AlPO_4 (PDF 48-0652), obtenidos mediante el refinamiento combinado de los datos de difracción de rayos-X y de neutrones. También se incluyen las proporciones en peso de las otras dos fases secundarias presentes. Los parámetros estructurales, distancias y ángulos de enlace para las composiciones de Ti, Sn y Hf se exponen en las Tablas 4.7, 4.8 y 4.9, respectivamente.

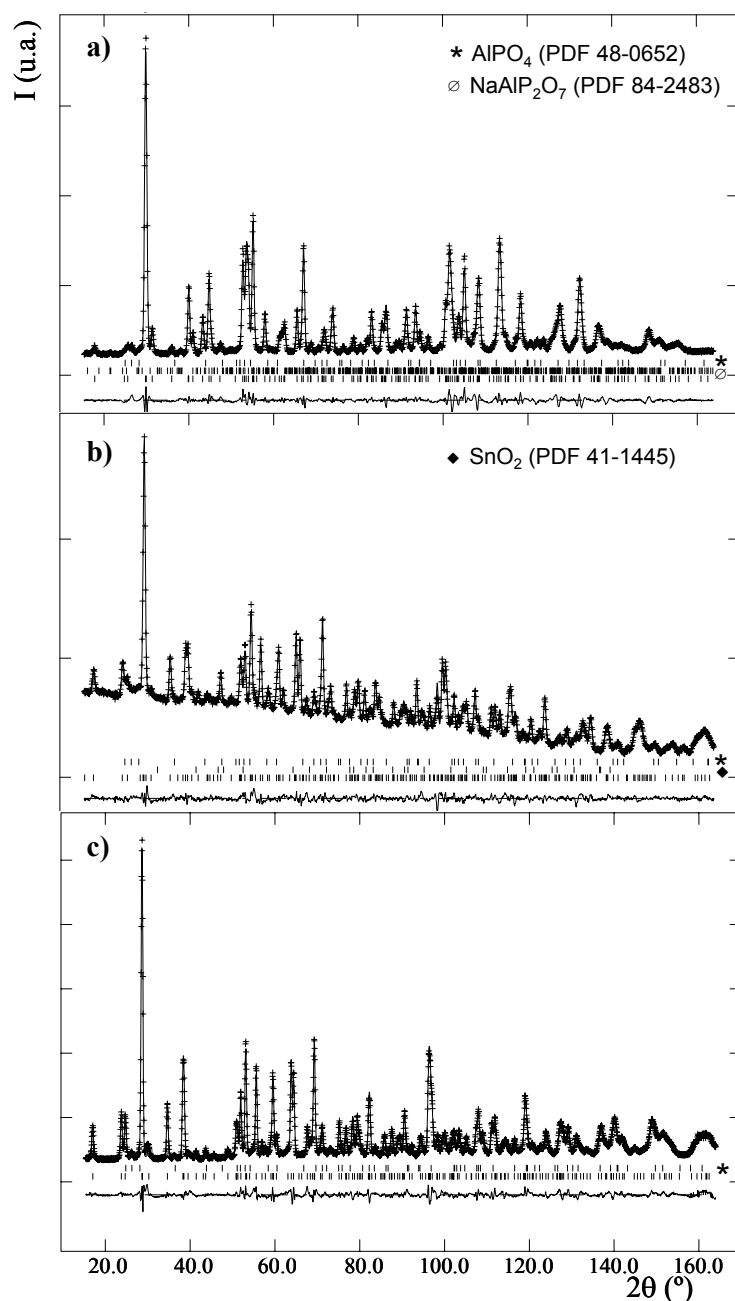


Figura 4.12. Difractogramas de neutrones experimental (+++) y calculado (—) y curva diferencia obtenidos en el refinamiento de Rietveld de **a)** $Na_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$, **b)** $Na_{1.4}Al_{0.4}Sn_{1.6}(PO_4)_3$ y **c)** $Na_{1.4}Al_{0.4}Hf_{1.6}(PO_4)_3$. Las marcas verticales son las líneas de Bragg de cada fase y se han señalado las de las fases secundarias.

Tabla 4.6. Parámetros de red ($\text{\AA}$), volumen ($\text{\AA}^3$), factores de acuerdo (%) y porcentajes en peso (% p/p) de fase secundaria AlPO_4 (PDF 48-0652) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld combinado de rayos-X y neutrones de la serie $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}$ y Hf).

M	a	c	V	$\text{R}_{\text{wp}}^{\text{RX}}/\text{R}_{\text{wp}}^{\text{N}}$	$\text{R}_{\text{p}}^{\text{RX}}/\text{R}_{\text{p}}^{\text{N}}$	$\text{R}_{\text{F}}^{\text{RX}}/\text{R}_{\text{F}}^{\text{N}}$	AlPO_4
Ti	8.4748(2)	21.7690(7)	1354.03(9)	12.68/4.82	9.72/3.76	2.49/2.84	2.9(2)
Sn	8.5346(1)	22.3847(4)	1412.03(5)	8.87/1.21	6.66/0.90	1.94/4.63	1.9(3)
Hf	8.7659(1)	22.7027(5)	1510.80(6)	8.19/4.99	6.24/3.91	1.80/4.96	3.2(2)
NaAlP ₂ O ₇ (PDF 84-2483) 2.4(1) % en Na _{1.4} Al _{0.4} Ti _{1.6} (PO ₄) ₃ .							
SnO ₂ (PDF 41-1445) 0.53(2) % en Na _{1.4} Al _{0.4} Sn _{1.6} (PO ₄) ₃ .							

Como puede observarse, los parámetros de celda son muy próximos a los deducidos cuando se utilizan únicamente el conjunto de datos de difracción de rayos-X; en cambio, las distancias M-O resultan de forma natural, sin necesidad de restricciones suaves y, lo que es más importante, se puede conocer la cantidad de aluminio presente en la estructura.

Se confirma que en los tres casos el aluminio introducido es menor que el nominal, siendo inferior a 0.1 molar para el caso del metal más voluminoso, $\text{M} = \text{Hf}$ (estequiometría refinada: $\text{Na}_{1.09}\text{Al}_{0.09}\text{Hf}_{1.91}(\text{PO}_4)_3$). Esto explica que la variación relativa de los parámetros de la celdilla unidad con respecto al compuesto sin aluminio sea muy pequeña. Si realmente se hubiera conseguido introducir la cantidad nominal de aluminio en la estructura, los cambios en la celdilla unidad habrían sido más notables debido a que la diferencia de radio iónico con el Al^{3+} es máxima para este catión; precisamente estas diferencias de tamaños justifican la dificultad de obtención de las composiciones de Hf y Zr dopadas con aluminio.

$Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ ($M = Ge, Ti, Sn, Hf$ y Zr)

Tabla 4.7. Parámetros estructurales, distancias y ángulos de enlace obtenidos del refinamiento de Rietveld combinado de rayos-X y neutrones de $Na_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$.

átomo	x	y	z	FRAC	$U_{iso} \times 100$
Na(1) (6b)	0	0	0	1.00	4.1(2)
Na(2) (18e)	0.658(4)	0	0.25	0.087(6)	3.0 ^a
Al/Ti (12c)	0	0	0.1457(1)	0.152(6)/ 0.848(6)	0.21(7)
P (18e)	0.2869(2)	0	0.25	1.00	0.76(5)
O(1) (36f)	0.1729(3)	-0.0256(2)	0.1929(1)	1.00	1.48(5)
O(2) (36f)	0.1920(2)	0.1650(3)	0.0893(1)	1.00	1.08(5)
M-O(1) × 3		1.890(2)	M-O(2) × 3		1.958(2)
P-O(1) × 2		1.521(2)	P-O(2) × 2		1.521(2)
Na(1)-O(2) × 6		2.471(2)			
Na(2)-O(1) × 2		2.637(3)	Na(2)-O(2) × 2		2.584(3)
Na(2)-O(1) × 2		2.680(1)	Na(2)-O(2) × 2		2.259(3)
Na(1)···Na(2) × 6		3.327(1)			
Na(2)···Na(2) × 4		4.830(3)	Na(2)···Na(2) × 4		4.576(1)
P-O(1)-M		154.4(1)	P-O(2)-M		146.0(1)
O(1)-M-O(1) × 3		93.2(1)	O(1)-M-O(2) × 3		90.5(1)
O(2)-M-O(2) × 3		84.9(1)	O(1)-M-O(2) × 3		174.2(1)
			O(1)-M-O(2) × 3		91.2(1)
O(1)-P-O(1)		111.4(2)	O(1)-P-O(2) × 2		107.1(1)
O(2)-P-O(2)		109.5(2)	O(1)-P-O(2) × 2		110.9(1)

^a Valor fijado por la baja ocupación del sitio.

Tabla 4.8. Parámetros estructurales, distancias y ángulos de enlace obtenidos del refinamiento de Rietveld combinado de rayos-X y neutrones de $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Sn}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$.

átomo	x	y	z	FRAC	$U_{\text{iso}} \times 100$
Na(1a) (3a)	0	0	0	1.00	6.7(9)
Na(1b) (3b)	0	0	0.5	1.00	1.9(5)
Na(2) (18f)	0.65 ^a	0 ^a	0.25 ^a	0.056(6)	3.0 ^a
(Al-Sn)(1a) (6c)	0	0	0.1479(1)	0.0/ 1.0	0.4(1)
(Al-Sn)(1b) (6c)	0	0	0.6451(2)	0.148(9)/ 0.852(9)	0.2(1)
P (18f)	0.2910(5)	0.0024(9)	0.2516(4)	1.00	0.87(8)
O(1a) (18f)	0.194(1)	-0.0128(7)	0.1934(3)	1.00	2.5(2)
O(1b) (18f)	0.0466(8)	0.830(1)	0.6957(3)	1.00	2.1(2)
O(2a) (18f)	0.1756(6)	0.1826(6)	0.0869(2)	1.00	0.2(1)
O(2b) (18f)	0.8504(6)	0.7946(7)	0.5903(2)	1.00	1.0(1)
M(1a)-O(1a) × 3		1.991(8)	M(1b)-O(1b) × 3		2.027(8)
M(1a)-O(2a) × 3		2.049(5)	M(1b)-O(2b) × 3		1.992(6)
P-O(1a)		1.516(11)	P-O(2a)		1.540(8)
P-O(1b)		1.476(10)	P-O(2b)		1.539(8)
Na(1a)-O(2a) × 6		2.475(5)	Na(1b)-O(2b) × 6		2.560(5)
Na(2)-O(1a)		2.804(6)	Na(2)-O(2a)		2.290(4)
Na(2)-O(1a)		2.684(7)	Na(2)-O(2a)		2.529(4)
Na(2)-O(1b)		2.555(6)	Na(2)-O(2b)		2.071(5)
Na(2)-O(1b)		2.766(6)	Na(2)-O(2b)		2.757(5)
Na(1a)···Na(2) × 6		3.3449(4)	Na(1b)···Na(2) × 6		3.3449(4)
Na(2)···Na(2) × 4		4.8090(1)	Na(2)···Na(2) × 4		4.6505(1)
P-O(1a)-M(1a)		150.4(5)	P-O(2a)-M(1a)		139.9(4)
P-O(1b)-M(1b)		149.7(5)	P-O(2b)-M(1b)		142.3(4)
O(1a)-M(1a)-O(1a) × 3		96.2(3)	O(1b)-M(1b)-O(1b) × 3		91.8(3)
O(1a)-M(1a)-O(2a) × 3		94.1(2)	O(1b)-M(1b)-O(2b) × 3		89.1(2)
O(1a)-M(1a)-O(2a) × 3		168.3(3)	O(1b)-M(1b)-O(2b) × 3		92.9(2)
O(1a)-M(1a)-O(2a) × 3		88.3(2)	O(1b)-M(1b)-O(2b) × 3		175.1(3)
O(2a)-M(1a)-O(2a) × 3		80.5(2)	O(2b)-M(1b)-O(2b) × 3		86.1(2)
O(1a)-P-O(1b)		114.8(3)	O(1b)-P-O(2a)		107.2(6)
O(1a)-P-O(2a)		109.8(5)	O(1b)-P-O(2b)		112.5(6)
O(1a)-P-O(2b)		102.9(5)	O(2a)-P-O(2b)		109.5(3)

^a Valores fijados por la baja ocupación del sitio.

$Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ ($M = Ge, Ti, Sn, Hf$ y Zr)

Tabla 4.9. *Parámetros estructurales, distancias y ángulos de enlace obtenidos del refinamiento de Rietveld combinado de rayos-X y neutrones de $Na_{1.4}Al_{0.4}Hf_{1.6}(PO_4)_3$.*

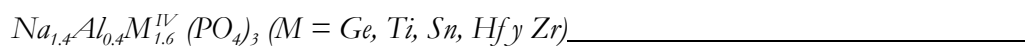
átomo	x	y	z	FRAC	$U_{iso} \times 100$
Na(1) (6b)	0	0	0	1.00	3.8(2)
Na(2) (18e)	0.69(1)	0	0.25	0.031(7)	3.0 ^a
Al/Hf (12c)	0	0	0.14563(4)	0.046(6)/ 0.954(6)	0.44(3)
P (18e)	0.2912(2)	0	0.25	1.00	0.86(6)
O(1) (36f)	0.1829(2)	-0.0187(2)	0.19532(6)	1.00	1.51(4)
O(2) (36f)	0.1936(2)	0.1690(2)	0.08759(6)	1.00	1.35(4)
M-O(1) × 3		2.033(2)	M-O(2) × 3		2.073(2)
P-O(1) × 2		1.521(2)	P-O(2) × 2		1.526(2)
Na(1)-O(2) × 6		2.552(1)			
Na(2)-O(1) × 2		2.54(8)	Na(2)-O(2) × 2		2.93(9)
Na(2)-O(1) × 2		2.90(4)	Na(2)-O(2) × 2		2.35(5)
Na(1)···Na(2) × 6		3.58(5)			
Na(2)···Na(2) × 4		5.27(9)	Na(2)···Na(2) × 4		4.86(4)
P-O(1)-M		156.8(1)	P-O(2)-M		144.14(9)
O(1)-M-O(1) × 3		92.18(7)	O(1)-M-O(2) × 3		90.78(6)
O(2)-M-O(2) × 3		83.92(7)	O(1)-M-O(2) × 3		174.05(8)
			O(1)-M-O(2) × 3		92.86(7)
O(1)-P-O(1)		110.5(2)	O(1)-P-O(2) × 2		107.58(8)
O(2)-P-O(2)		110.1(2)	O(1)-P-O(2) × 2		110.57(8)

^a Valor fijado por la baja ocupación del sitio.

Las composiciones con $M = \text{Ti}$ y Sn muestran los contenidos de aluminio más altos de toda la serie, 0.304 y 0.148 molar, respectivamente ($\text{Na}_{1.261}\text{Al}_{0.304}\text{Ti}_{1.696}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Na}_{1.168}\text{Al}_{0.148}\text{Sn}_{1.852}(\text{PO}_4)_3$ ¹²). Esto explica la mayor variación en los parámetros de celda respecto de los compuestos puros, sobre todo en el de Sn^{4+} , que posee mayor diferencia de radio iónico con el Al^{3+} . Observando la Tabla 4.6 se observa que, en ambos casos, el parámetro a aumenta muy ligeramente mientras que c disminuye en más de un 0.5 % con respecto a los "padres" sin aluminio. Esta anisotropía en la variación de la celda unidad se debe a que el valor de a está muy influenciado por la ocupación del sitio M2, mientras que c viene determinado por la naturaleza del catión situado en la posición octaédrica. Así, aunque el contenido en aluminio y, por tanto, el de sodio extra necesario para conservar la electroneutralidad, no son los mismos en las composiciones con $M = \text{Ti}$ y Sn , sí son lo suficientemente bajos en ambos casos como para que la ocupación de los sitios M2 no suponga una modificación significativa de las posiciones de los oxígenos que lo rodean, por lo que el parámetro a apenas varía. En cambio, la sustitución de catión tetravalente por aluminio es suficiente para hacer notar su presencia a lo largo del eje c , disminuyendo las distancias promedio M-O, lo que conlleva la contracción del parámetro c .

Este comportamiento es diferente al observado en la disolución sólida $\text{Na}_{1.4}\text{In}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}$ y Zr) (Losilla y col., 1998a). En este caso, el catión trivalente dopante ($\text{In}^{3+} = 0.80 \text{ \AA}$) es más grande que el Zr^{4+} ($0.72 \text{ \AA}$), mientras que, como ya se ha dicho, en la serie $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti}$ y Sn) el Al^{3+} es más pequeño que el Ti^{4+} ($0.605 \text{ \AA}$) y el Sn^{4+} ($0.69 \text{ \AA}$). Una comparación

¹² Estequiometrías refinadas cristalográficamente, las cargas no están balanceadas porque el refinamiento de los factores de ocupación ha sido libre.



mucho más detallada se realiza en el siguiente capítulo, donde se estudia la disolución sólida $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$).

4.2.4. Conclusiones de la caracterización estructural.

Es interesante comparar la información estructural deducida a partir del estudio combinado de difracción de rayos-X y neutrones con la obtenida de los espectros de ^{27}Al y ^{31}P MAS-RMN. En la Tabla 4.10 se muestran los factores de ocupación extraídos de los análisis cuantitativos, tanto de la técnica espectroscópica como de la difractométrica, y los ángulos promedio P-O-M obtenidos de los refinamientos combinados de difracción de rayos-X y neutrones¹³.

Se puede observar que de ambas técnicas se obtienen contenidos semejantes en aluminio, lo que confirma el diferente grado de sustitución alcanzada y la fiabilidad del método. Hay que destacar el buen acuerdo existente entre los resultados deducidos de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN y el estudio por el método de Rietveld de difracción de neutrones, siendo estas dos técnicas las más precisas en la determinación del Al octaédrico. En cambio, en la cuantificación de los espectros de ^{31}P MAS-RMN se obtienen los factores de ocupación del Al de forma indirecta, por lo que los contenidos deducidos sirven más bien como indicativos de la extensión en que se produce la sustitución en la posición octaédrica, conduciendo a resultados menos precisos que los de las otras dos técnicas.

¹³ Los valores que se muestran para Ge y Zr proceden exclusivamente de datos de difracción de rayos-X.

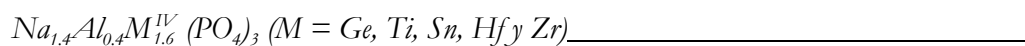
Tabla 4.10. Factores de ocupación molar del Al^{3+} en la posición octaédrica deducidos de los espectros de ^{31}P y ^{27}Al MAS-RMN y del análisis estructural por el método de Rietveld con rayos-X y neutrones. Se incluyen los valores del ángulo promedio P-O-M obtenidos de los refinamientos.

	Al_x (^{31}P RMN)	Al_x (^{27}Al RMN)	Al_x (DN/DRX)	$\langle P-O-M \rangle$
Ge	0.08	0.12	—	142.7
Ti	0.21	0.31	0.30	150.3
Sn	0.15	0.19	0.15	145.7
Hf	0.05	0.04	0.09	150.6
Zr	0.05	0.06	—	158.7

El estudio comparativo puede realizarse de forma más profunda, ya que las técnicas se complementan, pudiendo realizarse una serie de razonamientos que quedaban poco claros al analizar los espectros ^{27}Al y ^{31}P MAS-RMN de forma independiente:

- ^{27}Al MAS-RMN: Al analizar el número de componentes de los compuestos con simetría $R\bar{3}$, en el caso del Sn se detectaron dos señales debidas al aluminio en coordinación octaédrica con diferente intensidad sin motivo aparente alguno. Ahora puede explicarse analizando los factores de ocupación de Al y Sn en los dos octaedros, ya que existe una ocupación preferencial del aluminio en el octaedro *b* frente al *a*.

- ^{31}P MAS-RMN: Al analizar la posición a la que se localizan las componentes correspondientes al entorno $P(OM)_4$ se observa que se desplazan a δ más negativos a medida que aumentaba el poder polarizante del catión. Esta estimación cualitativa puede justificarse estructuralmente al comparar los valores de los desplazamientos químicos con los ángulos promedios $\langle P-O-M \rangle$, aunque de esta forma se admite que dicho ángulo es el único parámetro cristaloquímico



que afecta a los valores de δ . La tendencia general del $\langle P-O-M \rangle$ es aumentar cuando lo hace el tamaño del catión M^{4+} , que se traduce en que la señal aparezca a desplazamientos químicos más negativos.

La caracterización estructural precisa llevada a cabo para estas tres muestras ($M = Ti, Sn$ y Hf) de nuevo confirma el hecho de que la incorporación de Al a la estructura NASICON ha sido máxima en los casos de Ti y Sn , por lo que las caracterizaciones térmicas y eléctricas sólo se han llevado a cabo para estas dos muestras.

4.3. ANÁLISIS TÉRMICO: ATD-TG.

El comportamiento térmico de los materiales de la serie $Na_{1.4}Al_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ ($M = Ti$ y Sn) se ha estudiado mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico. Las muestras son estables, no se observan pérdidas de peso apreciables ni transiciones de fase en el rango de temperatura ambiente a 1473 K.

4.4. CONDUCTIVIDAD IÓNICA.

En el conjunto de gráficos de la Figura 4.13 se representan los datos de impedancias, en diferentes formatos, para la composición nominal $Na_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$, como representativo de las dos composiciones.

En la Figura 4.13a) se muestran los gráficos de Nyquist a dos temperaturas distintas. A 473 K aparece, a bajas frecuencias, la contribución correspondiente a la polarización del electrodo como un recta de $\approx 60^\circ$ de inclinación con un valor de capacidad de 0.3 μF a 20 Hz (ver figura interior).

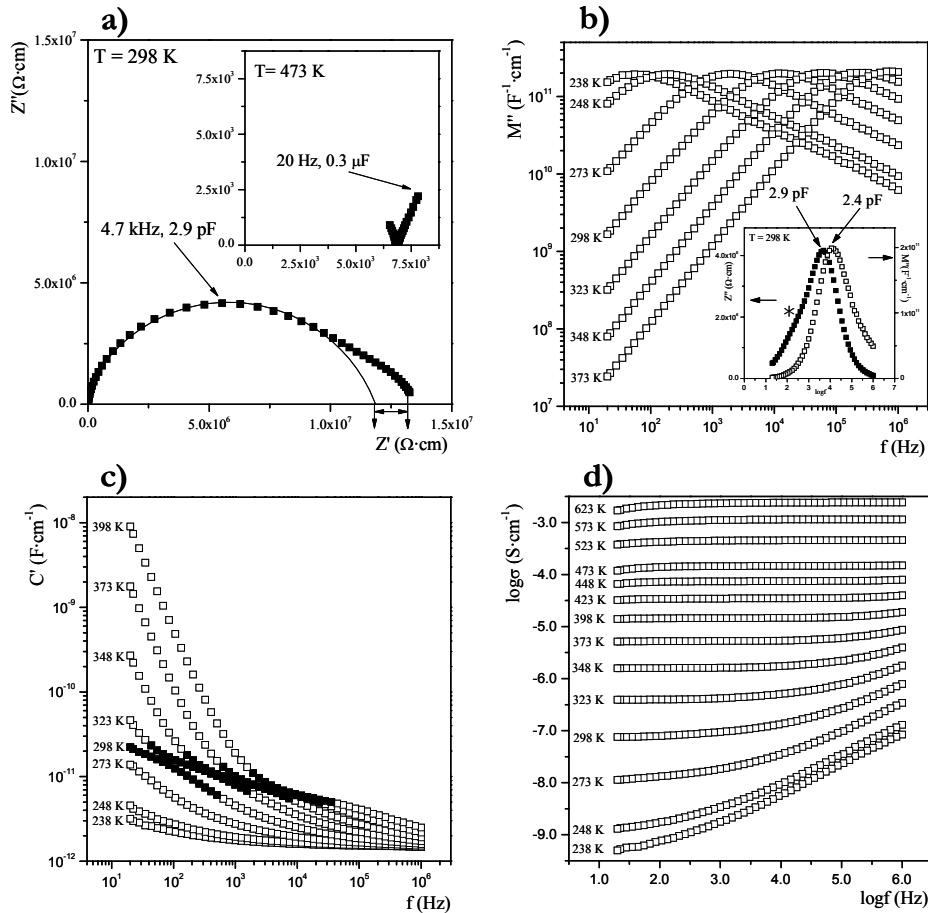
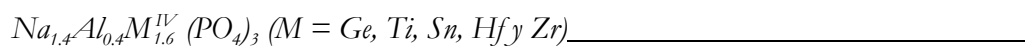


Figura 4.13. Gráficos de impedancias en distintos formatos para $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$:

- Diagrama de Nyquist a 298 y 473 K. En los puntos seleccionados se indica el valor de la capacidad asociada y la frecuencia a la que se localizan.
- Parte imaginaria del módulo eléctrico frente a la frecuencia a distintas temperaturas y en escala doble logarítmica. En el gráfico interior se representan la parte imaginaria del módulo eléctrico y de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia a 298 K. La temperatura se ha elegido para ajustar en la ventana experimental de frecuencias todo el máximo de la relajación. Se indican también los valores de capacidad asociados a los máximos.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la capacidad a distintas temperaturas en el rango 238 – 398 K.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad a distintas temperaturas entre 238 y 623 K.



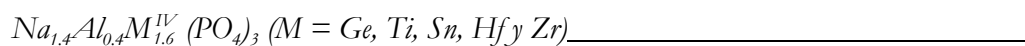
A 298 K se observa un gran arco en el que pueden distinguirse claramente dos semicírculos, uno más grande en la zona de altas-medias frecuencias, con una capacidad asociada en el máximo de 2.9 pF (4.7 kHz), y otro, más pequeño, en la zona de bajas frecuencias. La existencia de dos componentes en el espectro indica la presencia de distintas contribuciones en la respuesta eléctrica de la pastilla.

En la Figura 4.13b) se ha representado la parte imaginaria del módulo eléctrico complejo frente a la frecuencia a distintas temperaturas en doble escala logarítmica. En esta representación, los datos conforman dos rectas (en las zonas de baja y alta frecuencia) y un máximo. Las rectas implican una dependencia potencial con la frecuencia (respuesta dinámica universal de Jonscher) y los máximos nos proporcionan el tiempo característico del proceso de conducción. Estos máximos son mucho más anchos que los correspondientes a una relajación tipo Debye ideal, observándose, por ejemplo, cómo la pendiente a altas frecuencias es menor de -1 . Esta desviación de la idealidad es consecuencia de la interacción entre los iones en el proceso de conducción. La frecuencia a la que aparece el máximo, $f_{\text{máx}}$, está relacionada con el tiempo característico del proceso de conducción a través de la expresión $\tau = 1/(2\pi f_{\text{máx}})$, que proporciona información acerca de la dinámica de los iones. Para frecuencias menores que $f_{\text{máx}}$ o tiempos mayores que τ , los iones están en un régimen de conducción a largo alcance. Igualmente, para frecuencias mayores que $f_{\text{máx}}$ o tiempos menores que τ , los iones están saltando a posiciones vecinas en lo que denominamos movimientos locales. La frecuencia característica del proceso de conducción, $f_{\text{máx}}$, está térmicamente activada. A 373 K, $f_{\text{máx}} = 800$ kHz, mientras que a temperaturas más bajas el máximo se pierde por el límite inferior de la ventana experimental de frecuencias.

Para analizar la microestructura eléctrica de la pastilla de $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ se han representado la parte imaginaria de la impedancia compleja, Z'' , y la parte imaginaria del módulo complejo, M'' , frente al logaritmo de la frecuencia, (ver gráfico interior de la Figura 4.13b)). Puede observarse que ambos máximos están muy próximos, diferenciándose en menos de 0.4 órdenes de magnitud de frecuencia, lo que indica que el pico de Z'' está asociado con el mismo elemento RC responsable del pico de M'' . Además, sus capacidades asociadas son muy similares y se incluyen en el rango de los pF, indicando que se deben a la respuesta intrínseca del material. Sin embargo, la curva de Z'' no muestra una relajación uniforme sino que, en la rama de bajas frecuencias, se aprecia un cambio de pendiente abrupto que ensancha anormalmente el pico. El punto en el que se produce (indicado en la figura con un asterisco) tiene una capacidad asociada de 11.4 pF. Esta contribución sugiere la presencia de una zona de constricción entre granos o frontera de grano gruesa, que sería también la responsable de la presencia de los dos semicírculos solapados en el gráfico de Nyquist.

La mejor forma de caracterizar este efecto es estudiando la parte real de la capacidad compleja frente a la frecuencia en doble escala logarítmica, ver Figura 4.13c). A las temperaturas más altas (348, 373 y 398 K) y en la zona de bajas frecuencias aparece un rápido incremento en el valor de la capacidad correspondiente al bloqueo de los iones Na^+ en los electrodos. Sin embargo, a temperaturas intermedias (273, 298 y 323 K) se observa un claro fenómeno de relajación¹⁴ que comienza ≈ 10 pF y que disminuye ligeramente a alta frecuencia, pero siempre en el rango de los pF, que nos confirma la presencia de una frontera de grano muy gruesa o zona de constricción entre granos.

¹⁴ En las curvas se observan zonas aproximadamente constantes con la frecuencia ("plateaux") que se han destacado como puntos sombreados.



En la Figura 4.13d) se representa el espectro de la parte real de la conductividad frente al logaritmo de la frecuencia a varias temperaturas. En el rango de temperaturas 273 – 398 K se aprecia una zona de conductividad constante o "plateau" a frecuencias bajas-intermedias y otra de dependencias potenciales (que se aprecian como líneas rectas en doble escala logarítmica) a alta frecuencia. La contribución de la frontera de grano gruesa anteriormente descrita no se observa nítidamente cuando se representan los datos con este formato. Para las temperaturas más altas (423 – 623 K) comienza a apreciarse una disminución de la conductividad a las frecuencias más bajas, debida al proceso de bloqueo de los iones en los electrodos. Por último, en las temperaturas más bajas, existe un aumento de la dependencia potencial hasta llegar a ser prácticamente lineal a 238 K, indicativa de un régimen de pérdidas constantes.

Los valores de la conductividad total se han obtenido gráficamente de los diagramas de Nyquist, mediante el punto de corte a baja frecuencia del arco y/o el de la recta del electrodo con el eje Z' . Se ha utilizado este procedimiento debido a que, como ya se ha dicho, la curva de Z'' está dominada por la resistencia intrínseca del material (la contribución de la frontera de grano supone menos de un 10 % del total). Estos valores se representan en la Figura 4.14a) en un gráfico tipo Arrhenius.

Para valorar de forma rápida y sencilla hasta que punto las conductividades corresponden con las realmente debidas al material se ha llevado a cabo una representación tipo Arrhenius del logaritmo de la frecuencia a la que se localiza el máximo de M'' frente a la inversa de la temperatura para todas las muestras estudiadas, ver Figura 4.14b). En el máximo del pico del módulo eléctrico complejo se cumple idealmente:

$$\omega RC = (2\pi f)RC = 1 \quad [4.3]$$

Suponiendo que la capacidad no varía con la temperatura, la frecuencia en el máximo del módulo, $f_{\text{máx.}}$, es directamente proporcional a R^{-1} , por lo que la variación de $f_{\text{máx.}}$ con la temperatura refleja la dependencia de la resistencia con ésta. Una de las ventajas de la representación de M'' es que no se aprecian los fenómenos de bloqueo de los iones, ya sea en los electrodos o en la frontera de grano (siempre que ésta sea gruesa). Esto se debe a que el módulo es inversamente proporcional a la capacidad, por lo que en su representación predominan los fenómenos capacitivos, minimizándose los de naturaleza resistiva. Por ello, el módulo eléctrico puede utilizarse para describir la respuesta intrínseca del material. Además, este método está libre de los errores asociados a los ajustes de las curvas de conductividad frente a frecuencia, siendo además rápido y sencillo.

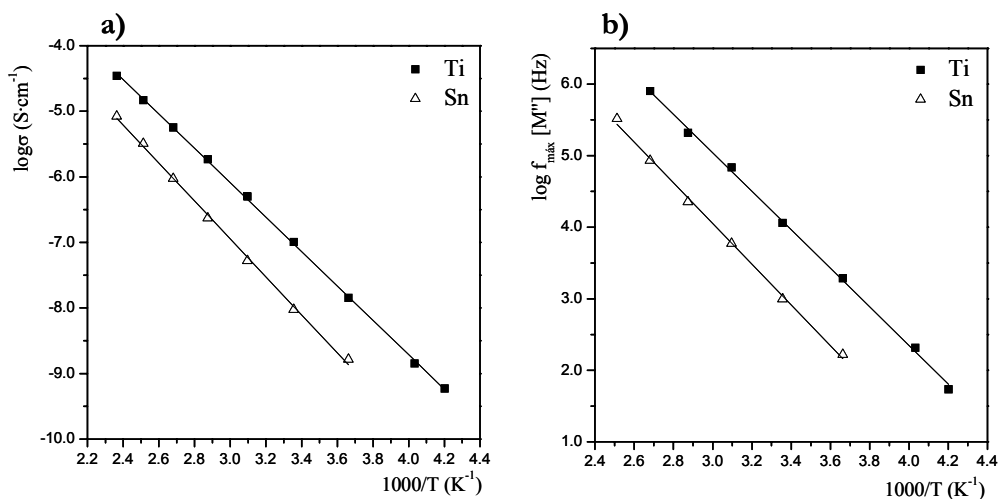
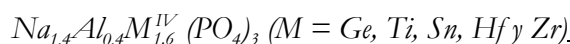


Figura 4.14. Gráfico de Arrhenius de **a)** la conductividad y **b)** el logaritmo de la frecuencia en el máximo de M'' para las muestras $Na_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ y $Na_{1.4}Al_{0.4}Sn_{1.6}(PO_4)_3$.



En la Tabla 4.11 se muestran los porcentajes de compactación¹⁵ de las pastillas así como las conductividades a 400 K y las energías de activación (E_a) extraídas de ambos gráficos de Arrhenius. También se indican los valores de conductividad a 400 K de los materiales análogos dopados con indio y los compuestos puros.

Tabla. 4.11. Porcentajes de compactación, conductividades iónicas a 400 K y energías de activación para $Na_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ y $Na_{1.4}Al_{0.4}Sn_{1.6}(PO_4)_3$. (Se incluyen también las conductividades iónicas de los materiales puros y los análogos de indio).

$(N^{3+}, M^{4+})_2$	Compactación/%	$\sigma_T(400K)/S \cdot cm^{-1}$	E_a/eV	E_a^ξ/eV
$Al_{0.304}Ti_{1.696}$	87	$1.5(3) \cdot 10^{-5}$	0.52(1)	0.53(1)
$In_{0.4}Ti_{1.6}^*$	-	$2.8 \cdot 10^{-6}$	0.535	0.60
Ti_2^{**}	-	$3.7 \cdot 10^{-7}$	0.47	-
$Al_{0.148}Sn_{1.852}$	89	$3(1) \cdot 10^{-6}$	0.57(1)	0.56(1)
$In_{0.4}Sn_{1.6}^*$	-	$3.9 \cdot 10^{-6}$	0.530	0.58
Sn_2^{**}	-	$4.5 \cdot 10^{-9}$	0.58	-

^ξ E_a extraídas del gráfico de Arrhenius de $\log f_{máx.}[M]$.

* Datos extraídos de Losilla y col., 1998.

** Datos extraídos de Winand y col., 1991.

Según se observa en la Figura 4.14 y la Tabla 4.11, a cualquier temperatura la composición de Ti conduce casi un orden de magnitud más que la de Sn, siendo además su E_a significativamente menor. A primera vista, parece evidente que existe una correlación entre el tamaño del átomo en la posición octaédrica y las propiedades eléctricas: a medida que aumenta el radio del metal, disminuye la conductividad y aumenta la energía de activación. Sin embargo, este razonamiento no debe realizarse directamente, ya que ambas muestras no son

¹⁵ El grado de compactación se obtuvo teniendo en cuenta la densidad experimental y la cristalográfica: $\%C = (d_{exp.}/d_{crist.}) \times 100$. Las densidades experimentales se calcularon a partir de la masa y la geometría de la pastilla.

comparables composicionalmente. Según ha quedado demostrado en los estudios de difracción y de espectroscopía de resonancia magnética nuclear, el contenido molar de Al es $\approx 76\%$ del nominal en la composición con $M = \text{Ti}$, mientras que en la de $M = \text{Sn}$ es de $\approx 40\%$. Sin embargo, sí es posible realizar una comparación interesante con las muestras de indio publicadas anteriormente ya que las composiciones refinadas para estos dos materiales¹⁶ son bastante próximas a las de nuestro material de Ti. En su trabajo, Losilla y col. (1998a) llegaron a la conclusión de que la mejor correlación estructura cristalina-conductividad se obtiene cuando se relacionan los datos de conductividad con las áreas de los caminos de conducción (T1). En la Figura 4.15 se representa el área del triángulo T1 frente a la E_a de la serie de materiales con In junto con la de la muestra nominal $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$.

Si comparamos las composiciones $\text{ZrIn}_{0.4}$ y $\text{TiAl}_{0.4}$ se observa la tendencia lógica esperada, es decir, al disminuir el área T1 la E_a aumenta (y, en consecuencia, la conductividad decrece). En cambio, cuando se comparan $\text{TiIn}_{0.4}$ y $\text{TiAl}_{0.4}$ sorprende el hecho de que, con áreas T1 muy similares, la E_a disminuye significativamente al pasar de In^{3+} a Al^{3+} . Hay que ser crítico con los resultados anteriores y proponer que quizás sea una visión demasiado simplista correlacionar la conductividad iónica única y exclusivamente con los parámetros estructurales o cristalográficos. Existe mucha literatura que advierte del hecho de que, aunque existan caminos apropiados para la conducción¹⁷, el ambiente químico local del ion que se desplaza juega un papel primario para que se produzca un óptimo valor de conductividad. Teniendo en cuenta este argumento, se pueden explicar los resultados experimentales dentro de cada serie.

¹⁶ $\text{Na}_{1.39}\text{In}_{0.39}\text{Ti}_{1.61}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Na}_{1.43}\text{In}_{0.43}\text{Zr}_{1.57}(\text{PO}_4)_3$.

¹⁷ Es decir, cavidades, huecos o canales por los que se puede mover el ion con facilidad.

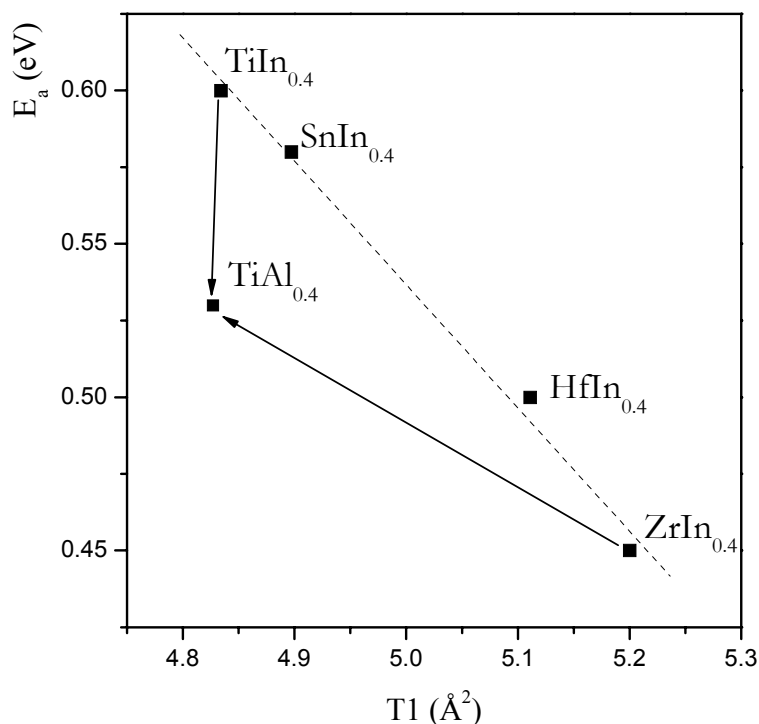
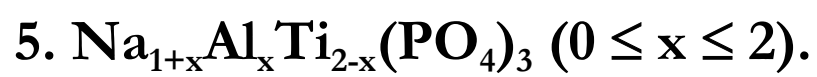


Figura 4.15. Variación de la E_a obtenida del gráfico tipo Arrhenius del $\log f_{max}[M'']$ frente al área del triángulo T1 para la serie $Na_{1.4}In_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ ($M = Ti, Sn, Hf$ y Zr) y la muestra $Na_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$. (La línea punteada es una guía de visualización).

Cuando una pequeña cantidad de Ti^{4+} se sustituye por Al^{3+} se obtiene una red con una distribución muy homogénea desde el punto de vista electrostático, es decir, cuando el ion se desplaza a larga distancia no experimenta diferencias acusadas en la intensidad del campo eléctrico, ya que los dos cationes son de tamaño parecido. Sin embargo, cuando parte del Ti^{4+} se sustituye por un catión mucho mayor como el In^{3+} , las variaciones del campo eléctrico son mucho más acusadas, es decir, se obtiene una malla con fluctuaciones eléctricas mucho más alternantes. Para el caso del Zr, en la serie publicada por Losilla y col. (1998a) se cumple también esta hipótesis, ya que es en este catión donde las diferencias de tamaño con el In son menores. Con este razonamiento se pueden explicar los

resultados anteriores y los obtenidos en el presente capítulo pero, desgraciadamente, no se ha podido confirmar analizando la variación de los compuestos de Sn, Hf y Zr (donde cabría esperar que las E_a fueran aumentando progresivamente, de forma paralela al incremento de radios) ya que no ha sido posible incorporar el catión Al^{3+} en la posición octaédrica en una proporción comparable.



5. $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$).

El estudio de la serie $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}$ y Zr) ha puesto de manifiesto la dificultad a la hora de introducir el pequeño catión Al^{3+} en una estructura romboédrica tipo NASICON. Tan sólo la composición con $\text{M} = \text{Ti}$ muestra un contenido real de aluminio cercano al nominal. Además, la conductividad exhibida por esta muestra anima a continuar estudiando muestras con un contenido superior de aluminio ante la perspectiva de un posible aumento de las propiedades conductoras.

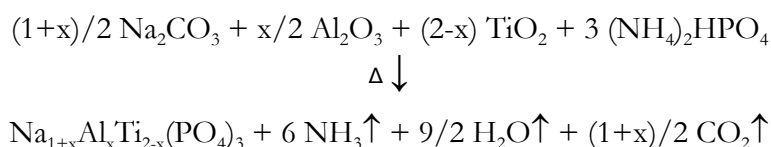
En el presente capítulo se aborda la síntesis y la caracterización, tanto estructural como eléctrica, de la serie completa $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$)¹. Este sistema es, a priori, el más adecuado para que se produzca un óptimo valor de conductividad ya que, como se ha dicho, la presencia de dos átomos de tamaño similar en la posición octaédrica no produce grandes desigualdades en el campo eléctrico a escala local cuando el ion Na^+ se desplaza a larga distancia en la estructura. Además, es la serie que mejor tolera la sustitución catiónica, por lo que debe presentar un amplio rango composicional en el que se mantenga la estructura y, por tanto, donde se pueda realizar una correlación estructura-conductividad formal.

¹ Los resultados más significativos de este capítulo se han publicado como: "Crystal chemistry and ion conductivity of the $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.9$) NASICON series. ", Journal of Materials Chemistry, 2000, 10, pp. 2748-2753 (ver Anexo V).



5.1. SÍNTESIS.

Se han sintetizado once composiciones del sistema $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, con $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.4, 1.6$ y 2.0 , mezclando, molturando y calcinando cantidades estequiométricas de Na_2CO_3 (Aldrich, 99.997 %), $\gamma-Al_2O_3$ (Alfa Aesar, 99.997 %), $TiO_2 \cdot nH_2O^2$ y $(NH_4)_2HPO_4$ (Probus, 99.0 %) en crisoles de Pt, hasta una temperatura final de 998 K según la ecuación general:



La molienda inicial se realizó durante 3 horas en un mortero de ágata usando acetona para facilitar el proceso; a continuación, las mezclas se sometieron al programa optimizado de descomposición de reactivos³ hasta una temperatura final de 673 K, a la que se mantiene 8 horas. A continuación, los materiales se sometieron a una segunda molienda de 10 minutos en un mortero de ágata y se calcinaron a 10 K/min hasta 773 K, con un tiempo de permanencia de 12 horas. Finalizado este proceso, los materiales calcinados son estables (no absorben agua ni CO_2), permitiendo una tercera molienda mucho más prolongada de 3 horas, tras la cual se compactaron en forma de pastillas y se calcinaron a 998 K durante 48 horas.

Este método sintético se fijó después de haber ensayado diferentes condiciones en las etapas de homogeneización y calcinación:

² Sintetizado como se describe en Anexo I.

³ Con esto nos referimos al programa de calcinación por etapas descrito en la sección 4.1 que asegura la total descomposición de los reactivos y una fácil extracción del material del crisol, evitando, además, la pérdida de muestra por adherencia o salpicaduras. Este protocolo será mencionado numerosas veces a lo largo de la presente memoria, realizando sólo pequeños cambios en la temperatura final alcanzada y/o en el tiempo de permanencia.

- i. A temperaturas superiores (1023 - 1173 K) y tiempos variables (12 - 60 horas) se segregan fases secundarias en proporción creciente, principalmente AlPO_4 .
- ii. A temperaturas menores, 823 K durante 24 horas, la reacción es incompleta, excepto para la composición $x = 0.9$, en la que se forma un nuevo polimorfo, que a partir de ahora denominaremos $\text{Na}_{1.9}\text{-BT}^4$.

El método optimizado para la serie completa es ligeramente diferente del utilizado para la síntesis de la composición con $x = 0.4$ empleado en el capítulo anterior (ver Capítulo 4, apartado 4.1). Las condiciones del Capítulo 4⁵, si bien conducen a un compuesto muy cristalino (debido a la mayor temperatura final) no permiten obtener una serie extensa, ya que al aumentar el contenido en aluminio, éste se segrega en forma de AlPO_4 , disminuyendo su incorporación en el entramado NASICON.

5.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

En la Figura 5.1 se representan los difractogramas de rayos-X para los diferentes compuestos de estequiometría nominal $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$). Una rápida comparación de los difractogramas muestra una evolución de los picos de difracción que indica que la disolución sólida no es total.

⁴ El acrónimo BT son las siglas de Baja Temperatura.

⁵ Menor temperatura final del programa de descomposición, proceso de homogeneización por molienda mecánica y calcinaciones finales a mayor temperatura.

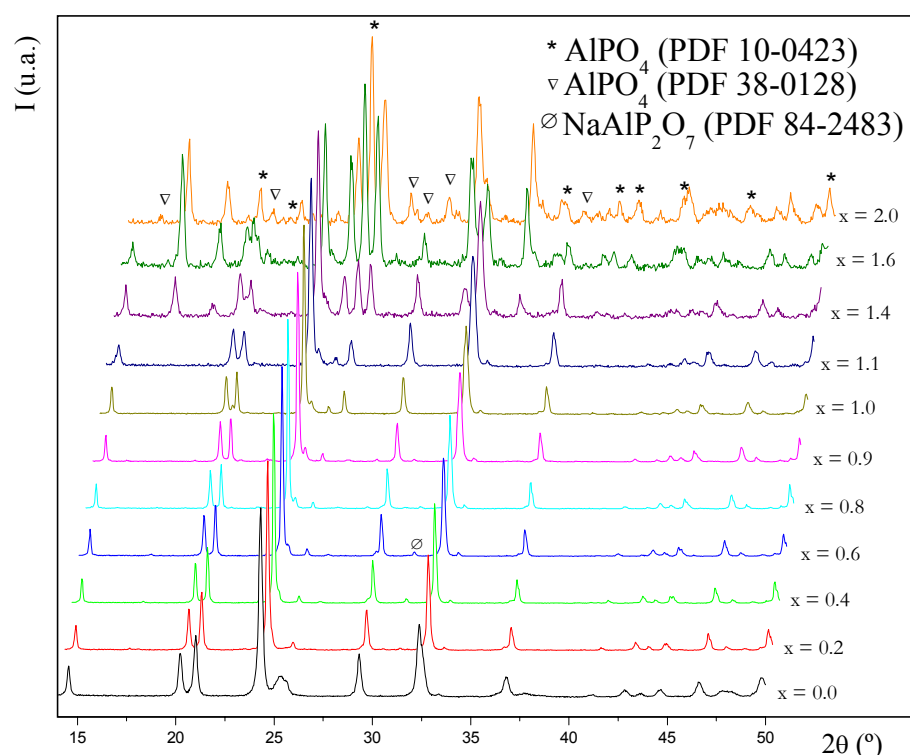


Figura 5.1. Difractogramas de rayos-X del sistema $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$). Se han etiquetado los picos debidos a los fosfatos de aluminio sólo para el compuesto de mayor contenido nominal de aluminio y los debidos a $NaAlP_2O_7$ en la composición con $x = 0.4$.

Las composiciones con $x \leq 0.9$ se han indexado en una celdilla unidad romboédrica con grupo espacial $R\bar{3}c$ y estructura tipo NASICON. Hay que señalar que algunos de estas composiciones no son monofásicas, existiendo una pequeña cantidad de $NaAlP_2O_7$ (PDF 84-2483).

Al aumentar el contenido nominal de Al comienzan a aparecer fases secundarias. En primer lugar, aparece $AlPO_4$ (PDF 10-0423, picos marcados con asteriscos) ($x = 1.0, 1.1$), al que hay que sumar alguna otra en el extremo final de la serie $Na_3Al_2(PO_4)_3$. El difractograma de este compuesto no presenta ninguna reflexión correspondiente a una fase de estructura tipo NASICON $R\bar{3}c$, sino que la mayoritaria es el mencionado $AlPO_4$ junto a otro polimorfo (PDF 38-0128,

picos marcados con triángulos invertidos). El resto de los picos del difractograma⁶ parecen corresponder a una nueva fase de estequiometría $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ (picos sin marcar) pero la gran cantidad de fases secundarias presentes impide cualquier intento de caracterización. Para aislar esta nueva fase fue necesario utilizar otra estrategia sintética (cristalización de un precursor vítreo); la descripción de este método y su caracterización se detallan en el Capítulo 7.

5.2.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld mediante difracción de rayos-X.

Las estructuras cristalinas de las siete fases $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$ y 1.0) se han refinado por el método de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de polvo⁷ usando como modelo de partida la estructura de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (ICSD 80426, Shimanouchi-Futagami y Nishizawa, 1995).

Para comenzar el refinamiento se utilizó un modelo atómico en el que el sitio M1 estaba totalmente ocupado, localizando en el sitio M2 el exceso de sodio necesario para compensar la sustitución del Ti^{4+} por el Al^{3+} . De igual forma, la composición nominal Al/Ti se consideró distribuida al azar en la posición octaédrica. En el proceso de refinamiento, primero se ajustaron los parámetros globales del difractograma: factor de escala, fondo del difractograma, celdilla unidad, desplazamiento del cero del goniómetro y los parámetros que describen la forma de los picos. Para el fondo del difractograma se utilizó una función de interpolación lineal de treinta y seis términos y la forma de los picos se describió usando una función pseudo-Voigt (Thomson y col., 1987) corregida de asimetría (Finger y col. 1994). A continuación se refinaron los parámetros atómicos

⁶ Se realizó la indexación de todos los picos excepto los identificados como fosfatos de aluminio.

⁷ Todos ellos se registraron con idénticas condiciones experimentales: rendijas 2, 2 y 0.2 mm, de 14 a 100 ° (2 θ), tamaño de paso 0.03 ° y 15 segundos de tiempo de conteo.



posicionales y, tras alcanzar la convergencia, se refinaron los factores de ocupación de titanio y aluminio constreñidas de tal forma que la suma de ambas fuera la ocupación total del sitio octaédrico. Las ocupaciones resultantes eran, dentro de tres veces los valores de la desviación estándar, iguales a los nominales para las composiciones con $x \leq 0.9$, por lo que no se refinaron, y se fijaron a su valor estequiométrico teórico⁸. Las pruebas realizadas en los factores de ocupación del Na(1) indican una total ocupación del sitio para todas las estequiometrías. Finalmente, se refinaron los factores de agitación térmica de forma que ambos sodios tuvieran el mismo valor, también de forma conjunta para los dos cationes situados en la posición octaédrica y sin ligaduras en el resto de los átomos. En el caso de la composición nominal $x = 1.0$, tanto la celdilla unidad como los factores de ocupación de Ti y Al resultaron ser iguales a los de $x = 0.9$. Por tanto, el límite composicional de la serie $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ es $x_{\text{máx.}} = 0.9$. Las composiciones pertenecientes a esta disolución sólida se nombraron como Na_{1+x} .

En la Figura 5.2 se muestran el difractograma experimental, el calculado y la curva diferencia de la composición $Na_{1.9}Al_{0.9}Ti_{1.1}(PO_4)_3$ como ejemplo representativo de toda la serie. En la Tabla 5.1 se indican los parámetros de celda y los factores de acuerdo de cada refinamiento, así como los porcentajes en peso de la fase secundaria obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X. Los parámetros estructurales para cada composición están expuestos en la Tabla 5.2.

⁸ Consecuentemente, el contenido de Na en la posición M2 se fijó también.

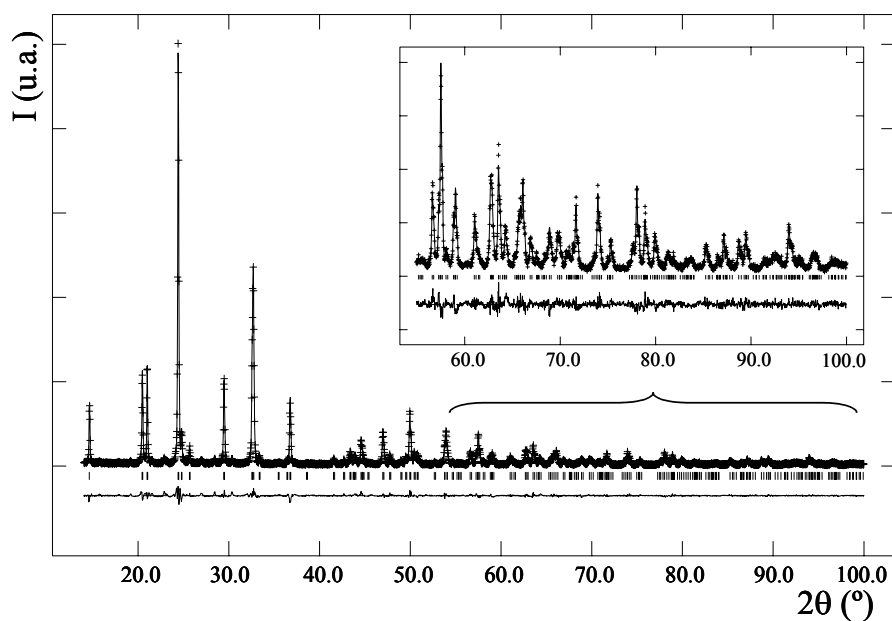
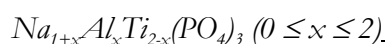


Figura 5.2. Difractogramas de rayos-X experimental (+++) y calculado (—) y curva diferencia obtenidos de refinamiento de Rietveld de $\text{Na}_{1.9}\text{Al}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}(\text{PO}_4)_3$. En el interior se muestra una ampliación de la zona de alto ángulo. Las marcas verticales son las líneas de Bragg permitidas por simetría.

Tabla 5.1. Parámetros cristaloquímicos, factores de acuerdo (%) y porcentajes en peso (% p/p) de fase secundaria NaAlP_2O_7 (PDF 84-2483) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de la serie $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.9$).

x	a/Å	c/Å	V/Å ³	R _{wp}	R _p	R _F	NaAlP ₂ O ₇
0.0	8.4627(4)	21.935(1)	1360.5(2)	14.72	10.75	3.3	-
0.2	8.4824(2)	21.7762(8)	1356.9(1)	14.40	10.38	3.1	2.58(2)
0.4	8.4825(1)	21.7315(6)	1354.2(1)	12.56	8.90	2.6	5.68(2)
0.6	8.4825(1)	21.6691(6)	1350.3(1)	12.48	9.06	2.8	4.80(2)
0.8	8.4820(2)	21.6187(7)	1347.0(1)	13.10	9.37	3.3	2.03(2)
0.9	8.4846(1)	21.5994(6)	1346.6(1)	12.98	9.13	3.4	-

Al analizar los valores de la Tabla 5.1 se observa que el volumen de la celda unidad decrece progresivamente a lo largo de la serie. Esta contracción se



explica debido al menor radio iónico en coordinación octaédrica del Al^{3+} (0.535 Å) que va gradualmente sustituyendo al Ti^{4+} (0.605 Å) (Shannon, 1976). Sin embargo, esta variación de la celda es anisotrópica, ya que mientras el parámetro c disminuye ostensiblemente, el parámetro a permanece prácticamente constante. Estos hechos pueden explicarse observando la evolución de las distancias interatómicas y los ángulos de enlace obtenidos en el análisis estructural y que se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.2. Parámetros estructurales obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de la serie $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.9$).

		Na_{1.0}	Na_{1.2}	Na_{1.4}	Na_{1.6}	Na_{1.8}	Na_{1.9}
Na(1) (6b)	-	-	-	-	-	-	-
(0 0 0)	U _{iso} ×100	3.5(3)	2.4(2)	3.1(2)	4.4(2)	4.7(2)	5.4(2)
Na(2) (18e)	x	-	0.590(7)	0.616(3)	0.627(2)	0.626(2)	0.631(1)
(x 0 1/4)	U _{iso} ×100	-	2.4(2)	3.1(2)	4.4(2)	4.7(2)	5.4(2)
Ti-Al (12c)	z	0.1453(1)	0.1450(1)	0.1452(1)	0.1453(1)	0.1458(1)	0.1456(1)
(0 0 z)	U _{iso} ×100	-0.02(8)	-0.04(6)	0.00(5)	0.27(5)	0.02(8)	0.23(5)
P (18e)	x	0.2891(4)	0.2877(3)	0.2876(2)	0.2878(2)	0.2876(3)	0.2877(2)
(x 0 1/4)	U _{iso} ×100	1.0(1)	0.23(7)	0.43(6)	0.61(6)	0.6(1)	0.68(6)
O(1) (36f)	x	0.1724(7)	0.1752(5)	0.1739(4)	0.1724(4)	0.1723(5)	0.1717(4)
(x y z)	y	-0.0298(8)	-0.0256(6)	-0.0277(5)	-0.0283(5)	-0.0298(6)	-0.0293(5)
	z	0.1932(3)	0.1929(2)	0.1923(2)	0.1918(1)	0.1913(2)	0.1915(1)
	U _{iso} ×100	0.1(2)	0.9(1)	1.0(1)	1.0(1)	0.9(2)	1.0(1)
O(2) (36f)	x	0.1922(6)	0.1899(4)	0.1907(4)	0.1908(3)	0.1906(5)	0.1901(4)
(x y z)	y	0.1637(6)	0.1621(5)	0.1639(4)	0.1642(4)	0.1645(5)	0.1640(4)
	z	0.0890(3)	0.0881(2)	0.0878(2)	0.0885(2)	0.0885(2)	0.0889(2)
	U _{iso} ×100	0.2(2)	0.1(1)	0.2(1)	0.4(1)	0.2(1)	0.2(1)

Tabla 5.3. Evaluación comparativa de distancias interatómicas y ángulos de enlace obtenidos del refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de la serie $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.9$).

	Na_{1.0}	Na_{1.2}	Na_{1.4}	Na_{1.6}	Na_{1.8}	Na_{1.9}	Δ / %^a
M-O(1) $\times$ 3	1.914(5)	1.914(4)	1.905(3)	1.887(3)	1.881(4)	1.879(3)	-1.8
M-O(2) $\times$ 3	1.960(5)	1.951(4)	1.963(3)	1.955(3)	1.959(4)	1.948(3)	-0.6
P-O(1) $\times$ 2	1.530(5)	1.516(4)	1.526(4)	1.539(3)	1.543(4)	1.543(3)	+0.8
P-O(2) $\times$ 2	1.511(4)	1.537(4)	1.527(3)	1.526(3)	1.526(4)	1.531(3)	+1.3
Na(1)-O(2) $\times$ 6	2.474(5)	2.440(4)	2.438(3)	2.446(3)	2.443(4)	2.446(3)	-1.1
Na(2)-O(1) $\times$ 2	2.92 ^b	3.09(5)	2.90(2)	2.83(1)	2.83(1)	2.80(1)	-4.1
Na(2)-O(1) $\times$ 2	2.62 ^b	2.580(5)	2.584(5)	2.588(4)	2.568(5)	2.582(4)	-1.4
Na(2)-O(2) $\times$ 2	2.24 ^b	2.11(5)	2.28(2)	2.36(1)	2.34(1)	2.38(1)	+6.2
Na(2)-O(2) $\times$ 2	2.31 ^b	2.363(18)	2.314(6)	2.296(4)	2.302(5)	2.293(3)	-0.7
Na(1)⋯Na(2) $\times$ 6	3.190(1)	3.142(15)	3.200(8)	3.229(6)	3.222(6)	3.237(5)	+1.5
Na(2)⋯Na(2) $\times$ 4	4.528(1)	4.442(31)	4.571(16)	4.636(13)	4.627(13)	4.660(9)	+2.9
Na(2)⋯Na(2) $\times$ 4	4.494(1)	4.444(10)	4.481(6)	4.495(4)	4.485(4)	4.494(3)	+0.0
M⋯M ^c	4.591(6)	4.573(4)	4.555(4)	4.535(4)	4.506(6)	4.509(4)	-1.8
M⋯M ^d	6.377(6)	6.315(4)	6.311(4)	6.299(4)	6.303(6)	6.291(4)	-1.3
P-O(1)-M	153.8(4)	154.1(3)	153.0(2)	152.8(2)	151.6(3)	152.2(2)	-1.0
P-O(2)-M	145.5(4)	144.3(3)	144.2(2)	145.1(2)	145.0(3)	145.5(2)	+0.0
O(1)-M-O(1) $\times$ 3	92.8(3)	93.1(2)	93.8(1)	94.2(1)	95.1(2)	94.7(1)	+2.0
O(1)-M-O(2) $\times$ 3	91.2(2)	90.7(1)	90.8(1)	90.5(1)	90.4(1)	90.4(1)	-0.9
O(1)-M-O(2) $\times$ 3	174.2(3)	173.5(2)	173.1(2)	173.2(2)	172.4(3)	172.8(2)	-0.8
O(1)-M-O(2) $\times$ 3	91.3(2)	91.9(2)	91.0(1)	90.4(1)	89.7(2)	89.8(1)	-1.6
O(2)-M-O(2) $\times$ 3	84.4(3)	84.0(2)	84.0(2)	84.5(1)	84.3(2)	84.6(2)	+0.2
O(1)-P-O(1)	111.4(5)	112.2(4)	112.6(3)	112.2(3)	113.0(4)	112.3(3)	+0.8
O(1)-P-O(2) $\times$ 2	105.5(3)	105.8(2)	105.3(2)	105.7(2)	105.3(2)	105.8(2)	+0.3
O(1)-P-O(2) $\times$ 2	111.6(2)	111.4(2)	112.1(2)	111.2(2)	111.9(2)	111.8(2)	+0.2
O(2)-P-O(2)	111.5(5)	110.4(4)	109.6(3)	109.7(3)	109.4(4)	109.5(3)	-1.8

M $\equiv$ representa el catión en la posición octaédrica.

^a Incremento relativo = $100 \times (Y_x - Y_0) / Y_0$.

^b Distancias calculadas para un átomo imaginario situado en la posición (0.61 0 $\frac{1}{4}$).

^c Distancia intra-lanternas [según el eje *d*]; ^d Distancia inter-lanternas [según el eje *d*].

$$Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3 \quad (0 \leq x \leq 2)$$

La disminución del parámetro c al aumentar el contenido en Al se debe al acortamiento de las distancias promedio M-O, ver Tabla 5.3. Sin embargo, el ángulo P-O(1)-M varía muy poco, desde 153.8° en $Na_{1.0}$ a 152.2° en $Na_{1.9}$, y el ángulo P-O(2)-M no cambia apreciablemente, ver Tabla 5.4 y Figura 5.3. Como resultado, tanto la distancia M...M "intra-lanterne" (en la que ambos M pertenecen a una misma unidad lanterne) como la distancia M...M "inter-lanterne" (con cada M en sendas unidades lanterne consecutivas) disminuyen a lo largo de la serie. Este comportamiento es distinto del observado en la disolución sólida $Na_{1+x}In_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (Losilla y col., 2000), donde la distancia M...M "intra-lanterne" también disminuía pero la "inter-lanterne" aumentaba. La diferencia radica en que el In^{3+} ($0.800 \text{ \AA}$) es más grande que el Zr^{4+} ($0.720 \text{ \AA}$) (Shannon, 1976), mientras que, como ya se ha dicho, en nuestro caso el Al^{3+} es más pequeño que el Ti^{4+} .

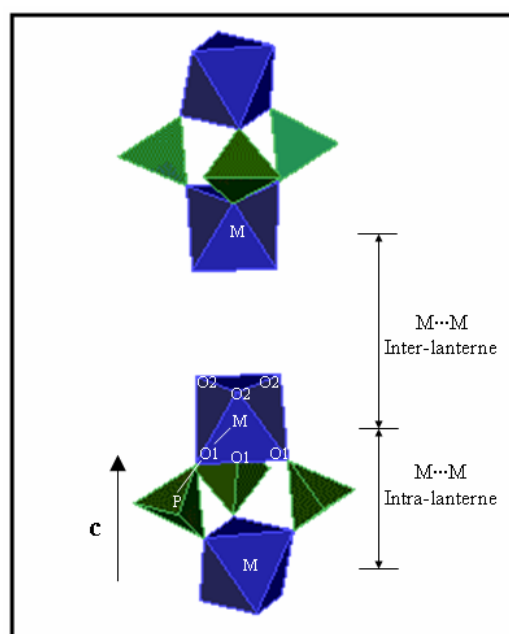


Figura 5.3. Vista de una unidad lanterne en el plano (010).

La evolución del parámetro a se justifica por la modificación progresiva de la posición de los átomos de oxígeno que rodean a la cavidad M2 como

consecuencia de su ocupación gradual. Cuando el sitio M2 está totalmente vacío, $\text{Na}_{1.0}$, el hueco es muy anisotrópico ya que las distancias a los O(1) son bastante más grandes que las distancias a los O(2). A medida que los cationes sodio van llenando los sitios M2, las distancias Na(2)-O(1) van disminuyendo y las Na(2)-O(2) aumentando, ver Tabla 5.3. La consecuencia estructural más importante que se produce a lo largo de la serie es que el O(1) se desplaza hacia el sitio M2 provocando que los ángulos O(1)-M-O(1) y P-O(1)-M se abran y cierren, respectivamente, de forma muy ligera, ver Tabla 5.3 y Figura 5.3. Todo esto se traduce en una distorsión de los octaedros MO_6 que, gracias a su gran flexibilidad, permiten que los O(1) se acerquen a los Na(2). Este movimiento de los O(1) contrarresta la disminución de las distancias de enlace M-O a medida que se avanza en la serie, justificando que la variación del parámetro a sea tan pequeña. En el caso de la serie $\text{Na}_{1+x}\text{In}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (Losilla y col., 2000) se producía el mismo mecanismo pero el mayor tamaño del indio frente al zirconio provocaba que el movimiento de los oxígenos no se viera contrarrestado y, consecuentemente, el parámetro a aumentaba visiblemente.

Fase $\text{Na}_{1.9}\text{Al}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}(\text{PO}_4)_3$ de baja temperatura.

En la Figura 5.4 se muestra el difractograma de $\text{Na}_{1.9}\text{-BT}$ a temperatura ambiente. Para caracterizar esta composición se llevó a cabo, en primer lugar, una autoindexación⁹. Para ello se utilizó el programa TREOR90 (Werner y col., 1985) usando las primeras 14 reflexiones. El resultado fue una celdilla monoclinica de dimensiones $a = 16.135(4) \text{ \AA}$, $b = 8.712(1) \text{ \AA}$, $c = 14.347(3) \text{ \AA}$ y $\beta = 106.60(1)^\circ$ y figuras de mérito $M_{14} = 22$ (Wolff, 1968) y $F_{14} = 23$ (Smith y Snyder, 1979).

⁹ El difractograma utilizado se registró utilizando rendijas 1, 1 y 0.1 mm, en un rango de 2θ de 13 a 38° , tamaño de paso 0.02° y 5 segundos de tiempo de conteo.

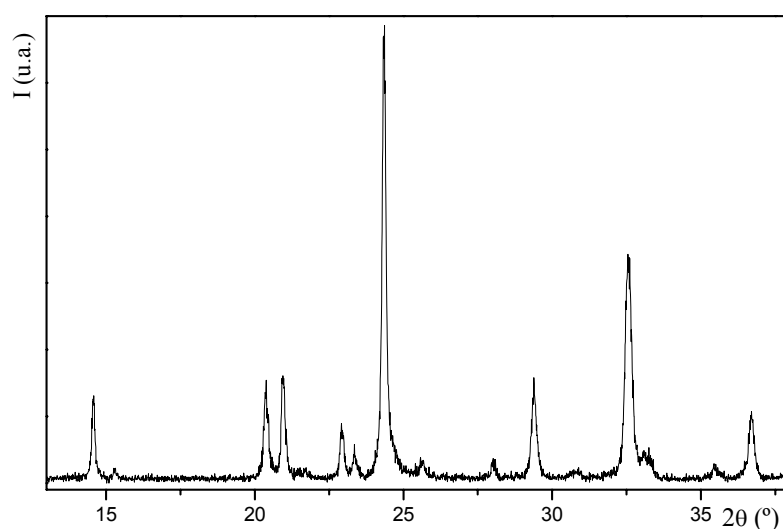
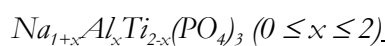


Figura 5.4. Difractograma de rayos-X de BT- $Na_{1.9}Al_{0.9}Ti_{1.1}(PO_4)_3$.

Este difractograma está claramente relacionado con el romboédrico NASICON. De acuerdo con la bibliografía, la celda unidad romboédrica puede indexarse también en una celda monoclinica según los parámetros: $a_m = 2a_r \sin 60^\circ$; $b_m = b_r$ y $c_m = c_r / (3 \cos(90^\circ - \beta))$ (Hong, 1976). Al aplicar estas fórmulas a los parámetros de la composición $Na_{1.9}$ se obtiene una celda unidad que, duplicada según el eje c , es prácticamente la misma que la encontrada para la fase $Na_{1.9}$ -BT mediante la autoindexación. Lamentablemente, la temperatura de síntesis utilizada es demasiado baja (823 K) y produce un compuesto de baja cristalinidad con picos de difracción excesivamente anchos, lo que impide llevar a cabo una determinación más precisa de la estructura a partir de los datos de difracción. Los intentos realizados para aumentar la cristalinidad de la muestra por calentamiento prolongado no mejoraban significativamente la calidad de los resultados.

5.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

^{27}Al MAS-RMN.

En la Figura 5.5 se muestran las zonas centrales de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN de los materiales $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9).

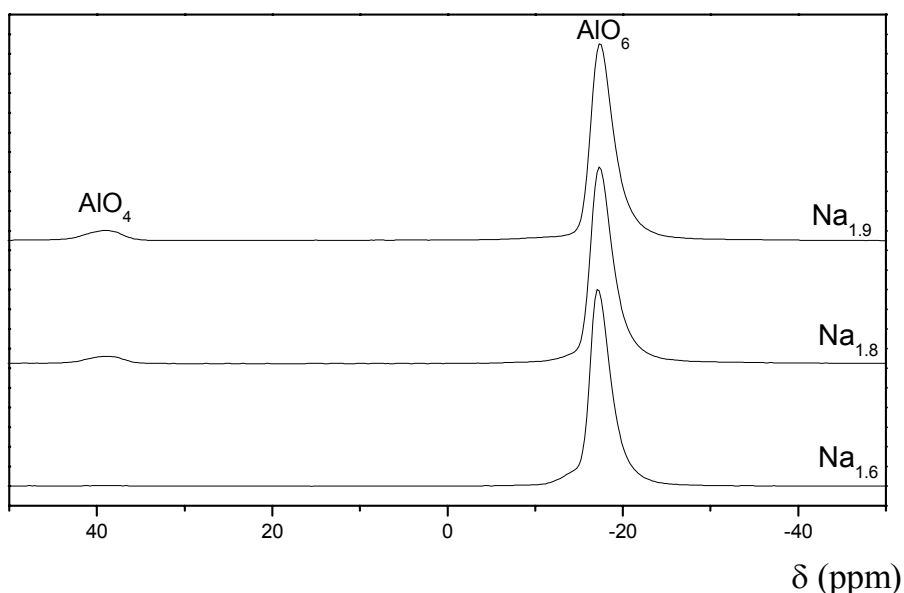
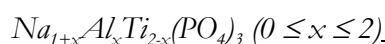


Figura 5.5. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN de la serie $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9). AlO_4 y AlO_6 identifican a los entornos tetraédricos y octaédricos, respectivamente.

En los tres casos se observa una señal muy intensa centrada a -17 ppm, que corresponde a átomos de Al en coordinación octaédrica (AlO_6). A medida que aumenta el contenido en Al, se observa otra banda de menor intensidad, situada aproximadamente a 39 ppm, la cual corresponde a átomos de Al en coordinación tetraédrica (AlO_4). Esta banda se debe a la presencia de AlPO_4 en cantidades muy pequeñas, no detectable por difracción de rayos-X.



Análisis cuantitativo.

En la Tabla 5.4 se muestran los resultados del estudio cuantitativo de los espectros de ^{27}Al RMN-MAS y en la Figura 5.6 se representa el espectro experimental y las bandas de su deconvolución para la muestra $\text{Na}_{1.9}$, como ejemplo representativo de las tres muestras. Como puede observarse, la incorporación de Al al entramado NASICON es muy cercano a la nominal en las tres composiciones, confirmando que este método sintético es más adecuado que el descrito en el Capítulo 4 no sólo para obtener una disolución sólida completa, sino también para incrementar la proporción de Al^{3+} en la posición octaédrica.

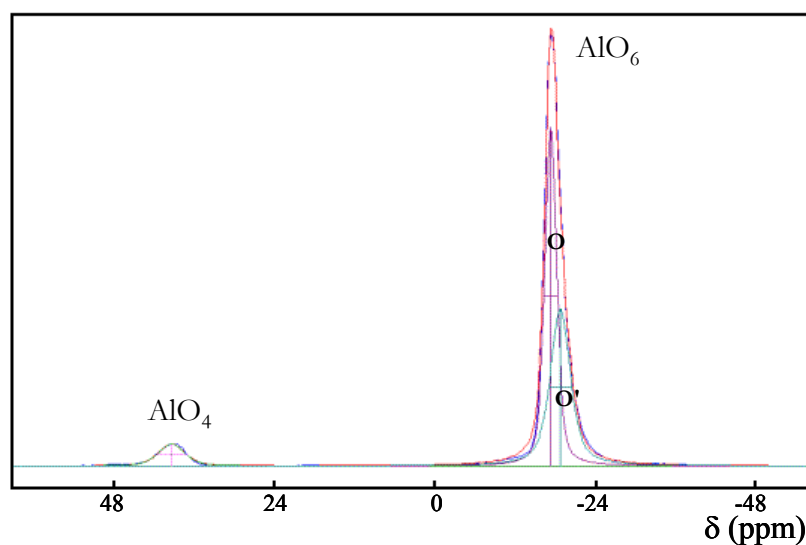


Figura 5.6. Cuantificación de las componentes tetraédrica (AlO_4) y octaédrica (AlO_6) del espectro de ^{27}Al RMN-MAS en la composición $\text{Na}_{1.9}\text{Al}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}(\text{PO}_4)_3$. Para deconvolucionar la asimetría asociada a la componente octaédrica se utilizan dos bandas (O/O').

Tabla 5.4. Porcentaje de aluminio total en los entornos tetraédricos (AlO_4) y octaédricos (AlO_6) deducidos del análisis cuantitativo de los espectros de ^{27}Al RMN-MAS de la serie $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9). Se incluye también la cantidad de Al molar incorporada en la posición octaédrica (Al_x).

	AlO_4 /%	AlO_6^* /%	Al_x
$Na_{1.6}$	0	100	0.57
$Na_{1.8}$	4.98	95.02	0.76
$Na_{1.9}$	7.05	92.95	0.84

* Al en entornos octaédricos, que incluyen al inequívoco NASICON junto a fases menos cristalizadas y/o compuestos de Al con simetría octaédrica (aluminatos, $NaAlP_2O_7$).

^{31}P MAS-RMN.

En la Figura 5.7 se muestran las bandas centrales de los espectros de ^{31}P MAS-RMN de $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9). Los tres espectros muestran una banda de gran intensidad entre -20 y -30 ppm con un máximo muy definido y un hombro a su izquierda. Al disminuir el contenido en Al, el máximo de este hombro se desplaza hacia valores más negativos y su intensidad disminuye. En los espectros de las composiciones $Na_{1.8}$ y $Na_{1.9}$ se observan, además, dos bandas estrechas: una intensa, centrada en -12 ppm, y otra de menor intensidad, centrada en -15 ppm. Ambas disminuyen en altura al disminuir la cantidad de aluminio. Por último, existe una pequeña banda en el espectro de la muestra $Na_{1.6}$ centrada a -19.6 ppm que no aparece en los espectros de las composiciones con mayor contenido en aluminio.

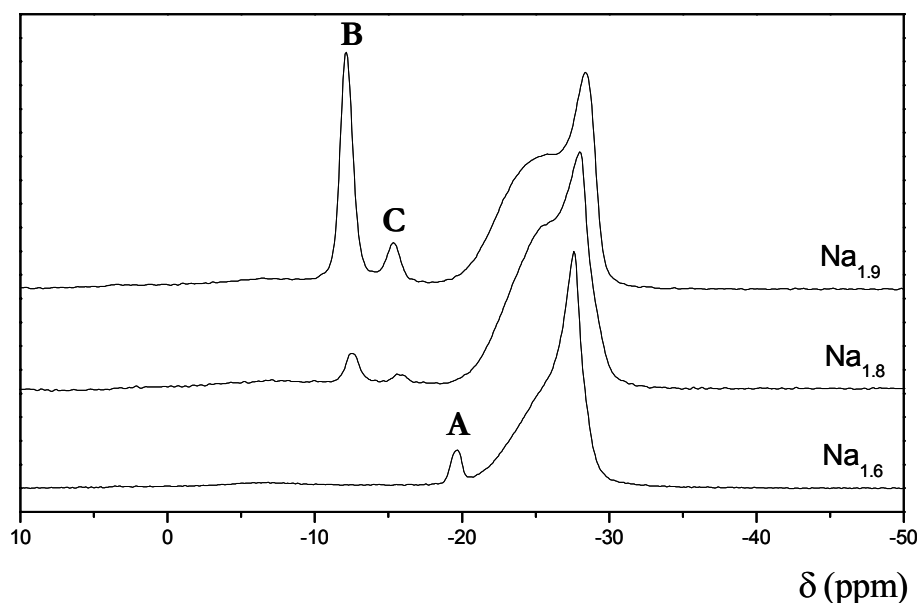
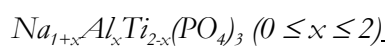


Figura 5.7. Espectros de ^{31}P MAS-RMN de la serie $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9). Las señales correspondientes a NaAlP_2O_7 , piro y polifosfatos sódicos se han designado con las letras A, B y C, respectivamente.

Como se ha dicho anteriormente, una distribución aleatoria de Ti y Al en los sitios octaédricos de la estructura NASICON produce cinco entornos: $\text{P}(\text{OTi})_4$, $\text{P}(\text{OTi})_3(\text{OAl})$, $\text{P}(\text{OTi})_2(\text{OAl})_2$, $\text{P}(\text{OTi})(\text{OAl})_3$ y $\text{P}(\text{OAl})_4$. La posición en el espectro de las señales debidas a cada uno de ellos viene dada por las posiciones de los extremos finales ($\text{P}(\text{OM})_4$, $\text{M} = \text{Ti, Al}$), ya que deben situarse entre ambos y equidistantes unas de otras. En los espectros, las señales están poco resueltas, debido a que las componentes son anormalmente anchas, probablemente como consecuencia de la presencia de tensiones y defectos estructurales, que podría justificarse por la baja temperatura de síntesis utilizada (998 K). Como puede apreciarse en la Figura 5.7, la anchura de la banda aumenta al hacerlo el contenido en Al puesto que en este mismo sentido se incrementa la probabilidad de encontrar entornos más poblados de átomos de aluminio. El máximo muy definido de la señal corresponde a microdominios de Ti puro no detectables por

difracción de rayos-X¹⁰ y disminuye en intensidad al aumentar el contenido en aluminio de las muestras.

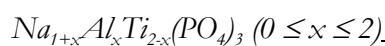
La señal detectada a -19.7 ppm en el espectro de $\text{Na}_{1.6}$ (A) puede ser asignada a la fase NaAlP_2O_7 , detectada y cuantificada en el estudio por el método de Rietveld de los datos de difracción de rayos-X (también presente en el compuesto $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$, ver Capítulo 4). Por otro lado, las bandas centradas a -12 y a -15 ppm (B y C, respectivamente) pueden estar relacionadas con la existencia de piro o polifosfatos de sodio vítreos (no difractantes) (Haubenreisser y col., 1986).

²³Na MAS-RMN.

Las zonas centrales de los espectros de ²³Na MAS-RMN de $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9) se muestran en la Figura 5.8. En los tres casos se observa una banda asimétrica que cubre la zona entre -5 y -50 ppm. Al disminuir el contenido en Al, en la banda asimétrica se diferencia un segundo pico cuya intensidad disminuye y se desplaza progresivamente a la derecha. Este hecho indica que los espectros de sodio están formados por un conjunto de dos señales diferentes.

En los materiales $\text{Na}_{1.6}$, $\text{Na}_{1.8}$ y $\text{Na}_{1.9}$ el sitio M1 está totalmente ocupado y el Na adicional asociado con la entrada de Al se localiza en el sitio M2. Esto permite asignar el pico de -20 ppm a los Na(1) y la señal de -35 ppm a los Na(2). La forma y la posición de estos picos difieren de los analizados previamente (Capítulo 4). En particular, no se observa la presencia de tres componentes en la señal de los sitios M1, probablemente debido a que la entrada de Al introduce

¹⁰ No ha sido posible determinar en los refinamientos de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de laboratorio la presencia de microdominios de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Todos los intentos realizados llevan el porcentaje de esta fase a cero dentro de tres veces el valor de la desviación estándar.



cambios ligeros en la coordinación del sodio, reduciendo la resolución experimental.

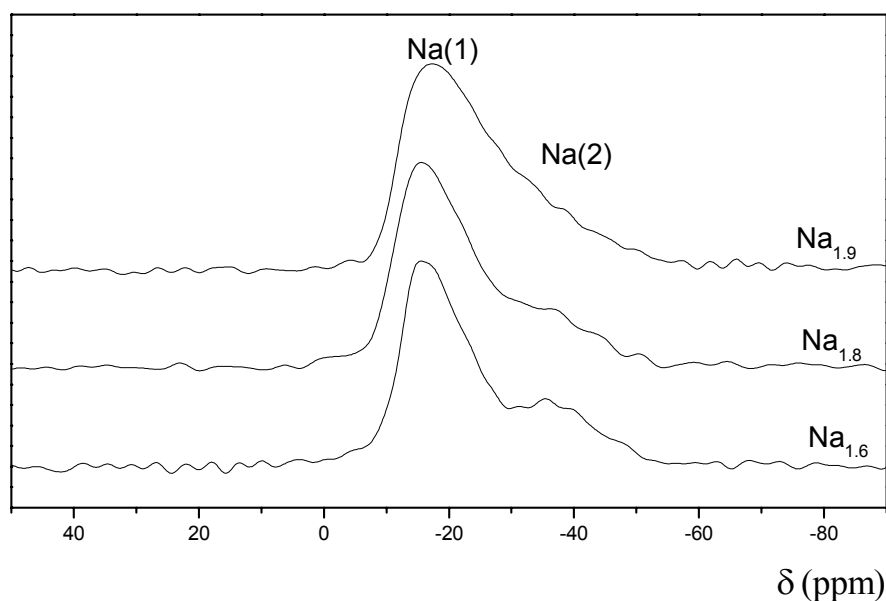


Figura 5.8. Espectros de ^{23}Na MAS-RMN de la serie $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9).

La posición de la línea de RMN debida a los sitios M2 se desplaza a valores más negativos que los publicados en la literatura (Losilla y col, 2000), debido a la mayor dispersión de los valores de las distancias promedio Na(2)-O en los poliedros de coordinación (de acuerdo con los resultados obtenidos del análisis de los datos de difracción por el método de Rietveld, ver apartado 5.2.1).

Finalmente, la mayor movilidad de los sodios en la estructura de estos compuestos hace que la resolución de las dos componentes sea menor, debido a que el proceso de intercambio Na(1)-Na(2) es mayor. A medida que aumenta el contenido en Al esta movilidad se incrementa y por ello ambas señales se solapan más. En la Tabla 5.5 se exponen los desplazamientos químicos isotrópicos, la

constante cuadrupolar y el parámetro de asimetría obtenidos de los ajustes de los espectros para las tres muestras.

Tabla 5.5. Valores de desplazamiento químico isotrópico, δ (ppm), constante cuadrupolar, C_Q (MHz), y parámetro de asimetría, η_Q , deducidos del análisis de los espectros de ^{23}Na MAS-RMN de la serie $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9).

		δ / ppm	C_Q / MHz	η_Q
$\text{Na}_{1.6}$	Na(1)	-11.67	820.00	0.0
	Na(2)	-21.36	1197.56	0.6
$\text{Na}_{1.8}$	Na(1)	-9.97	871.01	0.0
	Na(2)	-19.94	1196.42	0.6
$\text{Na}_{1.9}$	Na(1)	-10.60	950.00	0.0
	Na(2)	-12.00	1300.00	0.6

5.3. ANÁLISIS TÉRMICO: ATD-TG Y TDRX.

Disolución sólida $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.

El comportamiento térmico de los materiales de la serie Na_{1+x} se ha estudiado mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico. Para las composiciones con $x < 0.8$ no se observa ningún tipo de efecto térmico. Sin embargo, para $x = 0.8$ y $x = 0.9$ existe un pequeño efecto endotérmico centrado en 1111 y 998 K, respectivamente. En la Figura 5.9 se muestra como ejemplo representativo la curva del ATD-TG de $\text{Na}_{1.8}$. La curva del TG no muestra ganancia ni pérdida de masa en todo el rango de temperatura estudiado para ninguna de las muestras¹¹.

¹¹ La pequeña deriva observada está caracterizada como propia del aparato.

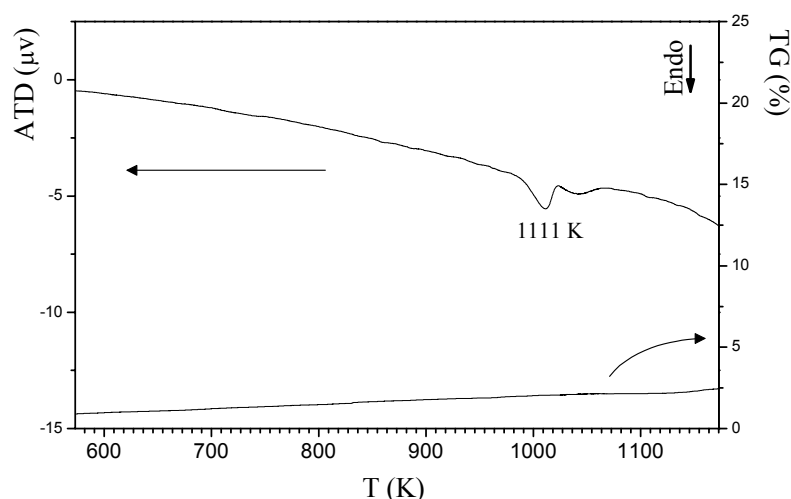
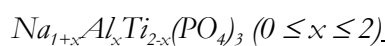


Figura 5.9. *Análisis termodiferencial y termogravimétrico registrado durante el proceso de calentamiento de $Na_{1.8}Al_{0.8}Ti_{1.2}(PO_4)_3$.*

Para caracterizar la naturaleza de este efecto se registró una termodifracción¹² de la composición $Na_{1.8}Al_{0.8}Ti_{1.2}(PO_4)_3$ (ver Figura 5.10). Aparentemente los difractogramas de rayos-X no se modifican con la temperatura. El estudio preciso de los difractogramas por el método de Rietveld descarta la existencia de una transición de fase, ya que tan sólo se detecta el desplazamiento de los picos de difracción debido a la expansión térmica de la muestra.

¹² Condiciones experimentales: rendijas 2, 2, 0.2 mm, de 14 a 34 ° (2θ), tamaño de paso 0.04 °, 1 segundos de tiempo de conteo y 600 s de tiempo de estabilización a cada temperatura.

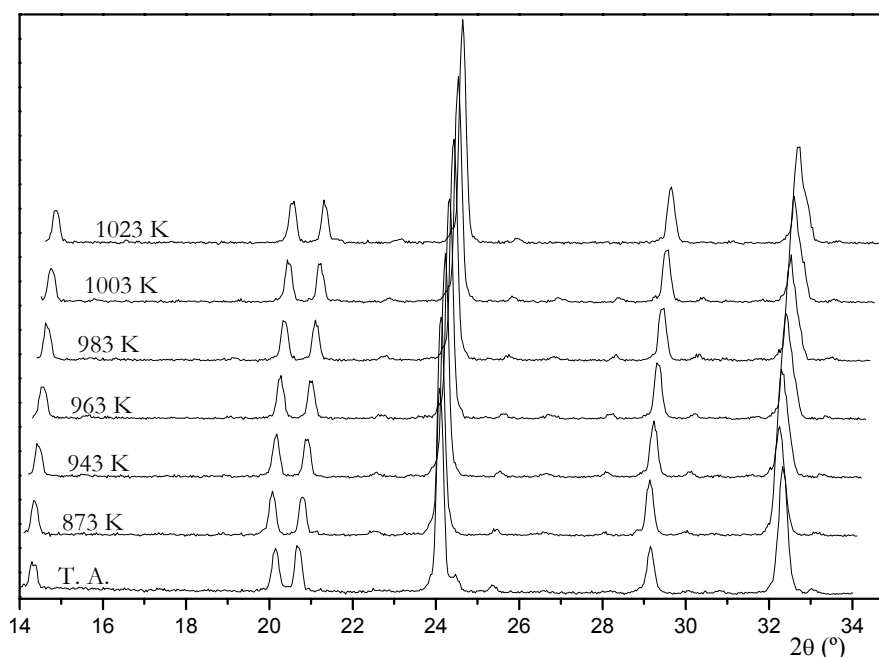


Figura 5.10. Termodifracción de rayos-X desde temperatura ambiente (T. A.) hasta 1023 K de la composición $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$.

Los parámetros de celda obtenidos a cada temperatura se representan en la Figura 5.11. En ella se puede observar cómo el parámetro a se contrae muy ligeramente mientras que el parámetro c aumenta más significativamente. Estas variaciones se pueden ajustar a sendos polinomios de primer grado de fórmula general $p = p_0 + p_1 T$. De éstos se deducen los coeficientes de expansión térmica $\alpha_p = [(1/p)(dp/dT)]$, para α_a y α_c , y $\alpha_v = 2\alpha_a + \alpha_c$, obteniéndose los valores $\alpha_a = -2.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = +23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $\alpha_v = +16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Este comportamiento térmico anisotrópico es característico del entramado NASICON debido a la rigidez de los tetraedros PO_4 y a la flexibilidad de los octaedros MO_6 (Woodcock y col., 1998).

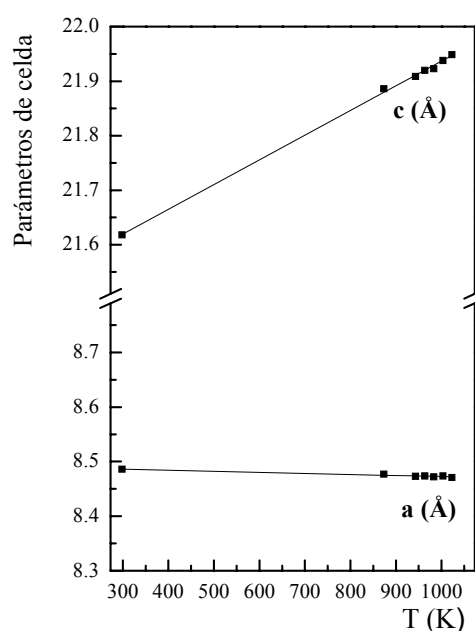
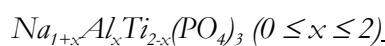


Figura 5.11. Variación de los parámetros de celda con la temperatura para $Na_{0.8}Al_{0.8}Ti_{1.2}(PO_4)_3$.

Por tanto, la existencia de una transición de fase queda prácticamente descartada ya que, de tener lugar, los efectos estructurales que llevaría asociados serían tan pequeños que no se detectarían en un estudio de difracción de rayos-X de laboratorio. Después de analizar el comportamiento térmico, los pequeños efectos endotérmicos observados sólo pueden asignarse a una reacción residual de restos amorfos remanentes o a cambios en las impurezas cristalinas.

Fase $Na_{1.9}Al_{0.9}Ti_{1.1}(PO_4)_3$ de baja temperatura.

Para caracterizar el comportamiento térmico de la composición $Na_{1.9}BT$ se registraron un análisis térmico diferencial y termogravimétrico y una termodifracción de rayos-X de polvo, ver Figura 5.12. La curva del TG no se muestra debido a que no se observa ganancia ni pérdida de masa en todo el rango estudiado. En la curva del ATD existe un pequeño efecto endotérmico centrado en 1008 K (ver figura interior). Para caracterizar su naturaleza se analizó la

termodifracción de rayos-X; en ella puede observarse una clara disminución de ciertos picos (marcados con flechas) al aumentar la temperatura, siendo éstos, precisamente, los que diferencian esta muestra de la de estructura romboédrica $R\bar{3}c$. La total desaparición de estos picos a 1073 K indica que este material evoluciona hacia la estructura romboédrica, aunque de una forma lenta y progresiva. Esta transición de fase es la responsable del endotérmico observado en el ATD.

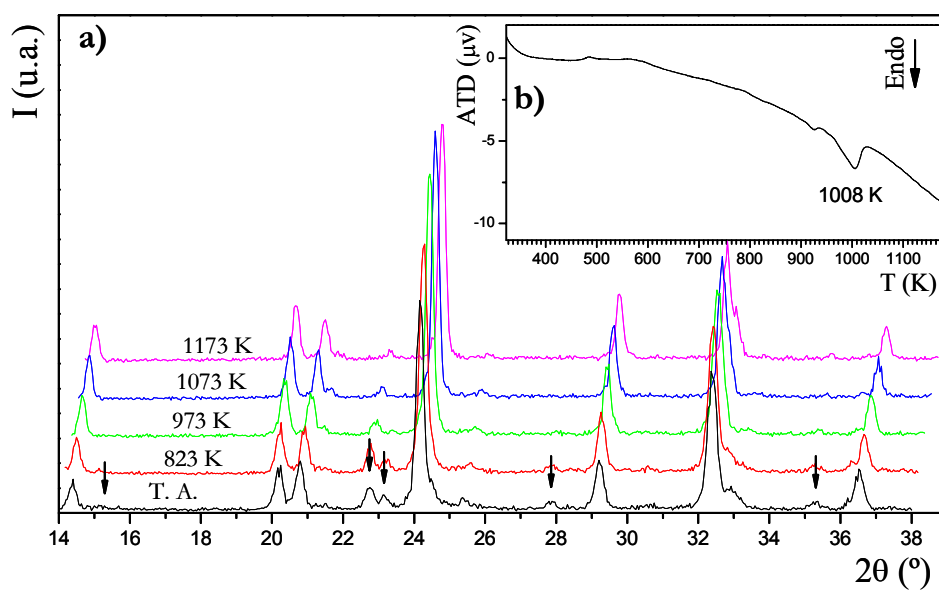
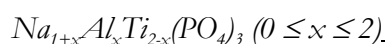


Figura 5.12. Estudio térmico de la muestra $\text{BT-Na}_{1.9}\text{Al}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}(\text{PO}_4)_3$:
a) Termodifracción de rayos-X desde temperatura ambiente (T. A.) hasta 1173 K.
b) Análisis termo-diferencial registrado en el proceso de calentamiento.

5.4. CONDUCTIVIDAD IÓNICA.

En el conjunto de gráficos de la Figura 5.13 se representan los datos de impedancias, en diferentes formatos, para la composición $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ como representativo de toda la serie.



En la Figura 5.13a) se muestran los gráficos de Nyquist a dos temperaturas distintas. A 473 K aparece, a bajas frecuencias, la contribución correspondiente a la polarización del electrodo como un recta de $\approx 45^\circ$ de inclinación con un valor de capacidad de 0.3 μF a 20 Hz (ver figura interior). A 297 K se observan claramente dos semicírculos solapados con capacidades asociadas en los máximos de 2.8 pF (8 kHz) y 11.5 pF (0.5 kHz), que indican la presencia de distintas contribuciones en la respuesta eléctrica de la pastilla.

En la Figura 5.13b) se ha representado la parte imaginaria del módulo eléctrico complejo frente a la frecuencia a distintas temperaturas en doble escala logarítmica. Los datos experimentales conforman sendas rectas a ambos lados del máximo. Las rectas indican dependencias potenciales con la frecuencia (respuesta dinámica universal Jonscher). En cambio, la forma de los picos es más ancha y asimétrica que la teóricamente prevista para un proceso Debye, seguramente debido a la interacción entre los iones en el proceso de conducción.

Para hacer un estudio preciso de la microestructura eléctrica de las pastillas se han representado la parte imaginaria de la impedancia compleja, Z'' , y la parte imaginaria del módulo complejo, M'' , frente al logaritmo de la frecuencia, ver gráfico interior de la Figura 5.13b). Puede observarse que ambos máximos están muy próximos, diferenciándose en menos de un orden de magnitud de frecuencia, lo que indica que el pico de Z'' está asociado con el mismo elemento RC responsable del pico de M'' . Además, sus capacidades asociadas son muy similares y se incluyen en el rango de los pF, indicando que se deben a la respuesta del "bulk" del material.

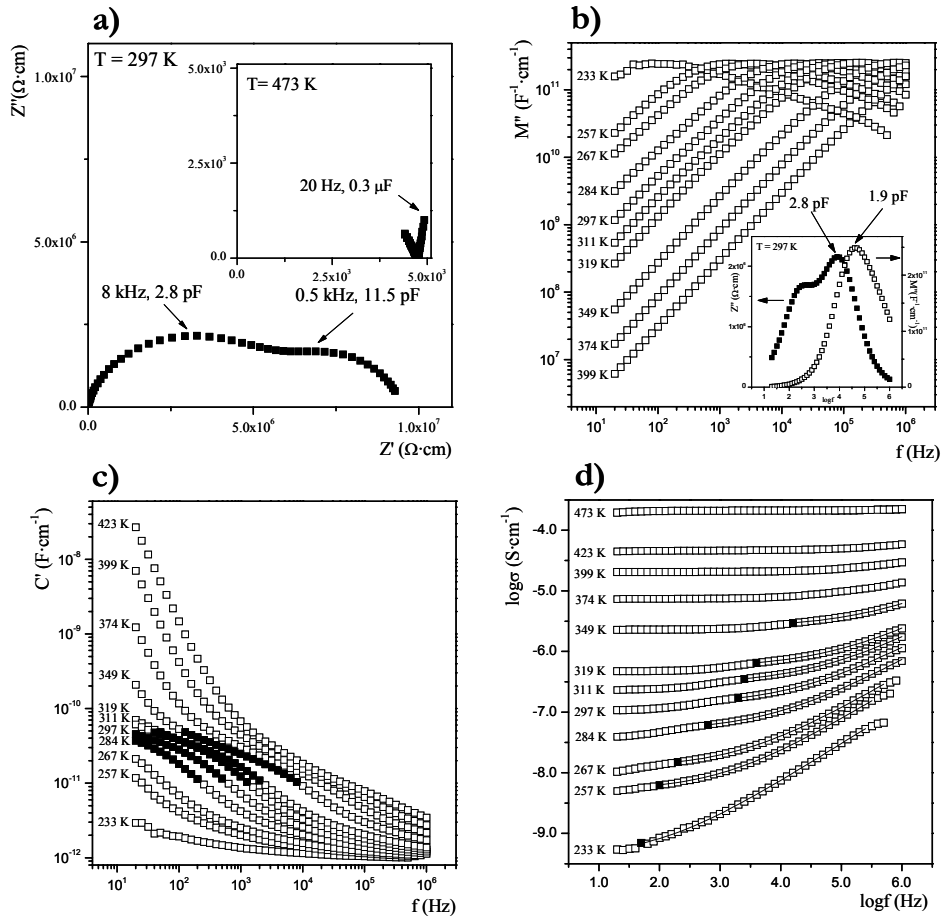
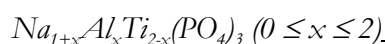


Figura 5.13. Gráficos de impedancias en distintos formatos para $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$:

- Diagrama de Nyquist a 297 y 473 K. En los puntos seleccionados se indica el valor de la capacidad asociada y la frecuencia a la que se localizan.
- Parte imaginaria del módulo eléctrico frente a la frecuencia a distintas temperaturas y en escala doble logarítmica. En el gráfico interior se representan la parte imaginaria del módulo eléctrico y de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia a 297 K. La temperatura se ha elegido para ajustar en la ventana experimental de frecuencias todo el máximo de la relajación. Se indican también los valores de capacidad asociados a los máximos.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la capacidad a distintas temperaturas en el rango 233 – 423 K.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad a distintas temperaturas entre 233 y 473 K. Las líneas son ajustes de acuerdo con la ley de Jonscher.



Sin embargo, la curva de Z'' muestra un hombro en la rama de baja frecuencia con una capacidad asociada de 11.5 pF. Esta contribución confirma la presencia de una zona de constricción entre granos o frontera de grano gruesa, que sería la responsable de la presencia del arco localizado a baja frecuencia en el gráfico de Nyquist.

Para examinar mejor este efecto se ha representado la parte real de la capacidad compleja frente a la frecuencia en doble escala logarítmica (Figura 5.13c). A bajas frecuencias y altas temperaturas aparece un rápido incremento en el valor de la capacidad correspondiente al bloqueo de los electrodos. A temperaturas más bajas se observa un claro fenómeno de relajación¹³ de la capacidad desde valores de ≈ 40 pF hacia valores más bajos (10 pF), de baja a alta frecuencia. Este efecto confirma la presencia de una frontera de grano gruesa o zona de constricción entre granos.

En la Figura 5.13d) se representa el logaritmo de la parte real de la conductividad frente al logaritmo de la frecuencia a varias temperaturas. En el rango de temperaturas 284 – 349 K se aprecia una zona de conductividad ligeramente constante a frecuencias bajas-intermedias y otra de dependencias potenciales (que se aprecian como líneas rectas en doble escala logarítmica) a alta frecuencia. La contribución de la frontera de grano gruesa anteriormente descrita se observa nítidamente en este tipo de representación; en concreto, se detecta una clara relajación de la conductividad a la izquierda de los puntos señalados en la figura, originando claros "plateaux". Para las temperaturas más altas (399 – 473 K) comienza a apreciarse una disminución de la conductividad a las frecuencias más bajas, debido al proceso de bloqueo de los iones en los electrodos. Por último, en las temperaturas más bajas, existe un aumento de la dependencia potencial hasta

¹³ Puntos sombreados en la Figura 5.13c).

llegar a una dependencia lineal a 233 K, indicativa de un régimen de pérdidas constantes.

A partir de los ajustes para cada una de las temperaturas al comportamiento Jonscher, se obtienen: el valor de la capacidad a alta frecuencia ($\approx 1.9 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$), prácticamente independiente de la temperatura; la conductividad (σ), que se representa en forma de gráfico de Arrhenius en la Figura 5.14a), y un exponente n del orden de 0.55. Hay que destacar que los valores de conductividad así obtenidos no son estrictamente "bulk", aunque se ha intentado aislar el fenómeno de frontera de grano lo máximo posible. Por ello, los valores de conductividad extraídos de estos ajustes deben ser tomados sólo como valores aproximados. Para valorar de forma rápida y sencilla hasta que punto las conductividades corresponden con las realmente debidas al material se ha llevado a cabo una representación tipo Arrhenius del logaritmo de la frecuencia en el máximo de M'' frente a la inversa de la temperatura para todas las muestras estudiadas, ver Figura 5.14b).

En la Tabla 5.6 se muestran los porcentajes de compactación de las pastillas así como las conductividades "bulk" a 298 K y las energías de activación (E_a) extraídas del gráfico de Arrhenius. También se muestran los valores de E_a obtenidas de las pendientes de las curvas de la Figura 5.14b).

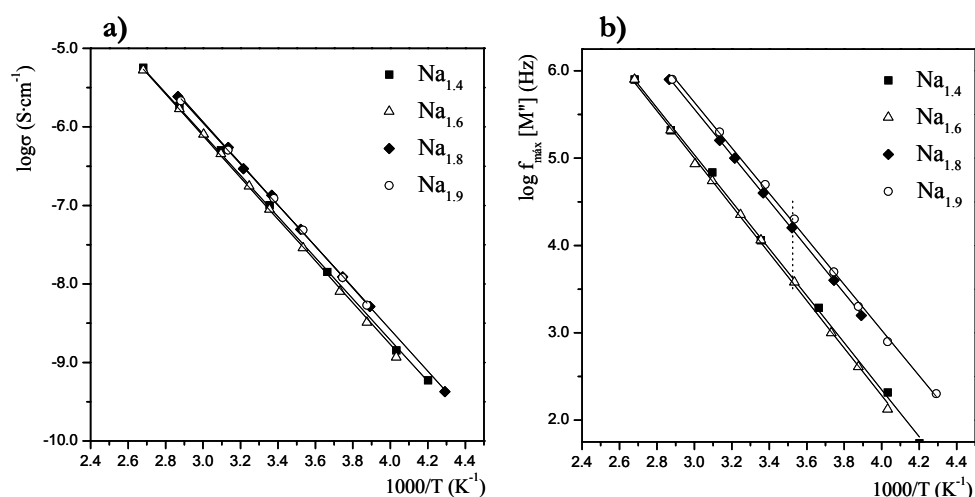
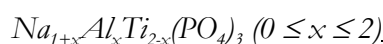


Figura 5.14. Gráfico de Arrhenius de **a)** la conductividad y **b)** el logaritmo de la frecuencia en el máximo de M'' para la serie $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.4, 0.6, 0.8$ y 0.9).

Tabla 5.6. Porcentajes de compactación, conductividades iónicas y energías de activación para la serie $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.4, 0.6, 0.8$ y 0.9).

Na_{1+x}	Compactación/%	σ (298K)/S·cm ⁻¹	E_a /eV	E_a^ξ /eV
$Na_{1.4}$	75	$9(2) \cdot 10^{-8}$	0.52(1)	0.53(1)
$Na_{1.6}$	78	$9(3) \cdot 10^{-8}$	0.53(1)	0.54(1)
$Na_{1.8}$	88	$1.3(3) \cdot 10^{-7}$	0.52(1)	0.55(1)
$Na_{1.9}$	90	$1.3(5) \cdot 10^{-7}$	0.52(1)	0.51(1)

^ξ E_a extraídas del gráfico de Arrhenius de $\log f_{\max.}[M'']$.

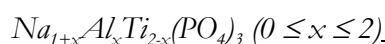
Como se observa en la Tabla 5.6 y en la Figura 5.14a), las conductividades son muy próximas entre sí (la máxima diferencia encontrada es menor de un orden de magnitud) y aumentan cuando lo hace la cantidad de aluminio introducido. Este hecho se confirma al estudiar la representación tipo Arrhenius de la frecuencia en el máximo del módulo, donde las curvas también se disponen en un grupo de líneas paralelas en orden creciente con el contenido de Al (ver Figura 5.14b)). Asimismo, las energías de activación obtenidas a partir de

la conductividad son muy similares a las del formalismo del módulo eléctrico (± 0.03 eV), lo que confirma que el tratamiento de los datos ha sido correcto, y no varían de forma significativa a lo largo de la serie.

Correlación estructura-conductividad iónica.

Uno de los principales objetivos del presente trabajo es correlacionar las propiedades estructurales, obtenidas del estudio por el método de Rietveld, con la conductividad iónica, extraída del análisis de los datos de impedancias. Son muchos los autores que están de acuerdo en que las características estructurales son claves para explicar el mecanismo de conducción, pero no hay que olvidar que el número de portadores de carga y su distribución en los diferentes sitios cristalográficos son también factores que pueden afectar a la conductividad (Boilot y col., 1988). El movimiento a larga distancia de los iones en la estructura NASICON se produce mediante saltos entre los sitios M1 y M2, que se encuentran conectados a través de "cuellos de botella", normalmente denominados M1M2. Como ya se ha visto, la forma más sencilla de caracterizar el "cuello de botella" se consigue simplificando la cavidad pseudohexagonal real con un triángulo, denominado T1, de forma que el paso del Na^+ a través de los átomos de oxígeno que lo definen constituye el parámetro estructural clave que gobierna la movilidad o, al menos, la energía de activación del sistema.

En la Figura 5.15 se representa el área del triángulo T1 frente a la E_a de las muestras $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.4$ y 0.8) y $\text{Na}_{1+x}\text{In}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.8$ y 1.6). Para poder llevar a cabo una determinación precisa del tamaño de las áreas T1 es necesario tener una correcta descripción de la estructura. Por ello, sólo se utilizan resultados obtenidos de un refinamiento combinado de difracción de rayos-X y neutrones. Para la muestra $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ se han tomado las coordenadas obtenidas en el Capítulo 4 y para la muestra $x = 0.8$ se ha realizado



un refinamiento análogo¹⁴. En el caso de la serie $Na_{1+x}In_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ se han utilizado las muestras $x = 0.8$ y $x = 1.6$ para las cuales las coordenadas atómicas publicadas también han sido obtenidas de un refinamiento combinado de rayos-X y neutrones (Losilla y col., 2000).

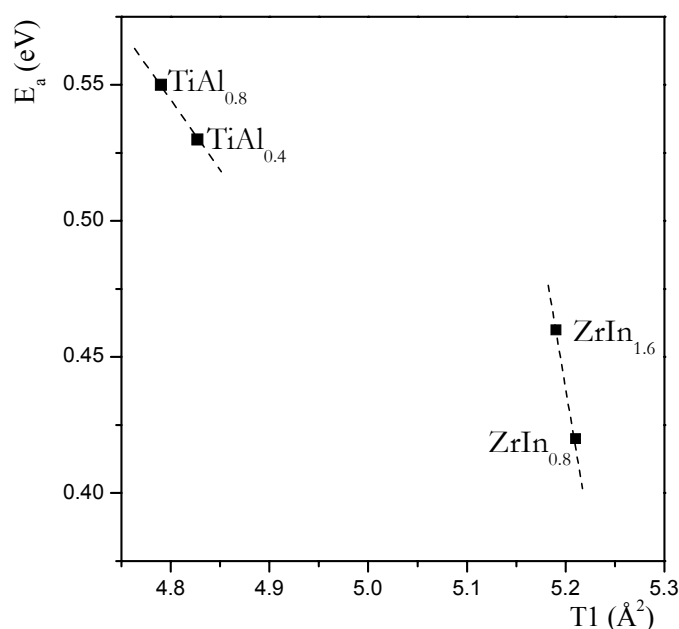


Figura 5.15. Variación de la E_a obtenida del gráfico tipo Arrhenius del $\log f_{max}[M'']$ frente al área del triángulo T1 para las muestras $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.4$ y 0.8) y $Na_{1+x}In_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.8$ y 1.6). (Las líneas trazadas son guías de visualización).

Como puede observarse en la gráfica, al disminuir el tamaño de las áreas T1 la E_a aumenta, tanto en los compuestos de Al como en los de In. Esta misma correlación también fue obtenida por Losilla y col. (1998b) para los materiales de la serie $Na_{1.4}In_{0.4}M_{1.6}^{IV}(PO_4)_3$ ($M = Ti, Sn, Hf$ y Zr), aunque sus coordenadas atómicas no derivaban de un estudio combinado por difracción de rayos-X y

¹⁴ Para esta muestra, se han tomado datos de difracción de neutrones en idénticas condiciones a las de la muestra de $x = 0.4$, descrita en el Capítulo 4. En el Anexo II se resumen las etapas llevadas a cabo en el refinamiento y se exponen los parámetros cristaloquímicos, factores de acuerdo y distancias y ángulos de enlace obtenidos.

neutrones (ver Figura 4.15 del Capítulo 4). Sin embargo, es una visión demasiado simplista relacionar la E_a sólo con el área T1, ya que el "cuello de botella" realmente es mucho más complejo, interactuando un mayor número de átomos del entramado sobre el ion Na^+ que migra. Una aproximación mucho más real, que permite predecir el camino de conducción a través de la subred de átomos de oxígeno del entramado, se puede realizar mediante el método de la suma de valencias de enlace.

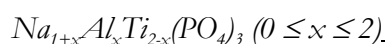
El concepto de valencia de enlace fue propuesto por primera vez por Donnay y Allaman (1970) como una generalización del principio de valencia electrostática de Pauling y viene definido como la relación empírica entre la longitud y la fuerza de los enlaces químicos individuales. Para un enlace A-X la valencia de enlace, s_{A-X} , viene dada por la expresión:

$$s_{A-X} = \exp[(R_0 - R_{A-X})/b] \quad [5.1]$$

donde R_0 y b son parámetros empíricos tabulados para cada tipo de par de átomos y R_{A-X} es la longitud del enlace. Así, tanto los enlaces iónicos como los covalentes pueden ser tratados con un formalismo común y los términos anión y catión simplemente clasifican las partículas interactuantes de acuerdo con su diferencia de electronegatividad. La suma de valencias de enlace para un catión, A, localizado en una determinada posición se define como la suma de todas las interacciones individuales que actúan sobre él:

$$V(A) = \sum_X s_{A-X} \quad [5.2]$$

De esta manera, en las posiciones de equilibrio del cation A, la suma de valencias de enlace, $V(A)$, se aproxima a la valencia formal (estado de oxidación), V_{ideal} , del cation A. En los electrolitos sólidos todos los sitios accesibles para el catión en los que la diferencia $|V(A) - V_{\text{ideal}}|$ sea mínima definen las trayectorias factibles entre las posibles posiciones cristalográficas del catión A; estas



trayectorias de menor energía corresponden con los caminos de conducción iónica. Por tanto, el estudio de la suma de valencias de enlace se revela como un método simple y directo para relacionar la estructura y la conductividad iónica en los electrolitos sólidos (Adams 2000; Adams y Swenson 2002). La trayectoria ideal del ion Na^+ será aquella que una los puntos energéticamente más apropiados para él, es decir, aquellos donde la suma de valencias sea lo más próxima posible a la unidad ($V(Na) = 1$). Un valor superior implica una cavidad demasiado pequeña, con una gran energía potencial de repulsión y, viceversa, un valor inferior a la unidad corresponde a una cavidad demasiado grande, en la que el ion tiene un factor térmico anormalmente alto, disponiendo de suficiente espacio como para estar estadísticamente distribuido fuera del centro de la cavidad.

Los cálculos de la suma de valencias se han llevado a cabo utilizando el programa JUMPTTER, cortesía del profesor D. Mazza¹⁵. Para iniciar el estudio de la posible trayectoria se necesita especificar una posición de partida, por ejemplo, el Na(1), y una dirección inicial, por ejemplo, hacia el Na(2), que se deja libre posteriormente. El programa calcula la suma de valencias de las diferentes posiciones existentes en torno a un determinado ángulo sólido (que también se define previamente) eligiendo el valor más bajo como la posición de partida para realizar el siguiente cálculo. Este proceso se repite iterativamente, hasta alcanzar el objetivo deseado, aunque puede detenerse si, en el camino, la especie móvil se sitúa en posiciones con una valencia calculada superior a 1.5. En la Figura 5.16 se muestra la variación de la suma de valencias calculada para los caminos de

¹⁵ Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politécnico di Torino, 10129 Turin, Italia.; página web: http://webservices.polito.it/matdid/3ing_elm_L0620_TO_0/mazza.

conducción M1-M2 en función de la distancia recorrida para las composiciones $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.4$ y 0.8) y $\text{Na}_{1+x}\text{In}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.8$ y 1.6)¹⁶.

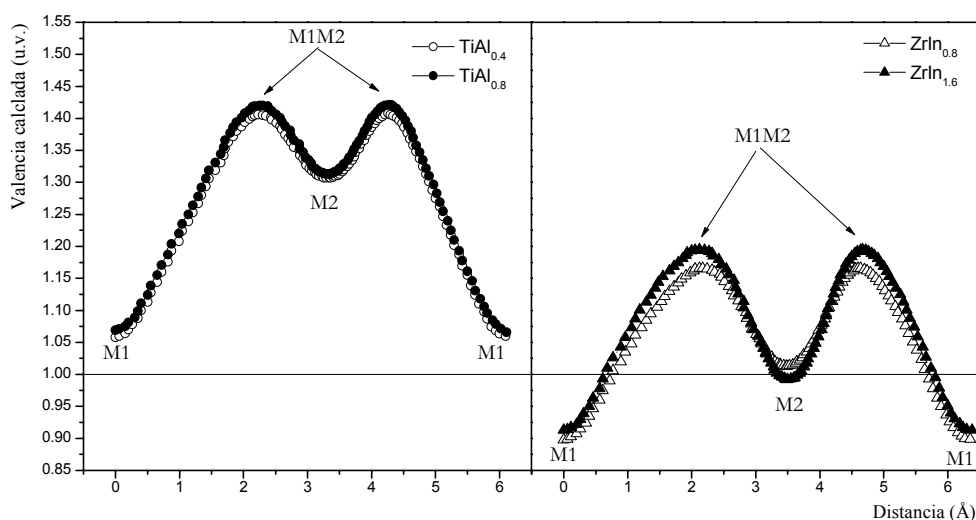
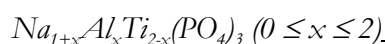


Figura 5.16. Variación de la suma de valencias calculada para un catión Na^+ en función de la distancia recorrida cuando se desplaza desde una posición M1 hasta otra M1 equivalente a través de un sitio M2 para las composiciones $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.4$ y 0.8) y $\text{Na}_{1+x}\text{In}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.8$ y 1.6). Se han etiquetado las posiciones M1, M2 y los cuellos de botella M1M2. (La línea horizontal trazada representa la valencia teórica del ion Na^+).

Los máximos de la curva representan las barreras de potencial ("cuellos de botella") que el ion tiene que superar en su trayectoria. Como puede observarse, en la curva de la composición $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ esta barrera es ligeramente superior a la de la muestra con $x = 0.4$, lo cual coincide, además, con el hecho de que posea E_a ligeramente mayor. En los materiales de circonio ocurre el mismo fenómeno ya que la muestra con $x = 1.6$ muestra una suma de valencias en el cuello de botella mayor que la de $x = 0.8$, que corresponde también con una mayor E_a macroscópica obtenida mediante espectroscopía de impedancias.

¹⁶ Para la serie $\text{Na}_{1+x}\text{In}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, se ha llevado a cabo el estudio de suma de valencias de las composiciones $x = 0.8$ y 1.6 ya que sus posiciones atómicas se determinaron mediante refinamiento de Rietveld de difracción de rayos-X y de neutrones.



Al comparar ambas familias de materiales entre sí, se observa que los máximos de las curvas de la serie $Na_{1+x}In_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ aparecen siempre a sumas de valencias inferiores que las de la serie de $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, siendo más próximas al valor ideal (1), lo cual está de acuerdo con sus menores energías de activación (y valores de conductividad superiores). Es decir, el tamaño de los canales y/o cavidades para el Na^+ son mucho más adecuados en los materiales de In que en los de Al. De nuestro estudio de suma de valencias no sólo se obtiene información cualitativa de las posibles trayectorias, sino que también es posible extraer las posiciones exactas, (x, y, z) , de los "cuellos de botella". Con ellas se pueden calcular las distancias reales a los átomos de oxígeno que lo rodean. En la Tabla 5.7 se muestra una selección de las distancias más cortas entre la posición del cuello de botella M1M2 y los átomos de oxígeno del entramado NASICON de las dos familias de materiales.

Tabla 5.7. Distancias más cortas y distancias promedio ($\text{\AA}$) entre los "cuellos de botella" M1M2 y los átomos de oxígeno para las series $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.4$ y 0.8) y $Na_{1+x}In_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.8$ y 1.6).

	TiAl _{0.4}	TiAl _{0.8}	ZrIn _{0.8}	ZrIn _{1.6}
M1M2-O1	2.085	2.083	2.201	2.163
M1M2-O1'	2.453	2.388	2.536	2.531
M1M2-O2	2.306	2.353	2.351	2.329
M1M2-O2'	2.121	2.107	2.180	2.191
<M1M2-O>	2.241	2.233	2.317	2.303

La posición exacta del "cuello de botella" se encuentra entre el triángulo T1 y T2, siendo cuatro las distancias más cortas que deben considerarse (dos al O(1) y otras dos al O(2)) para evaluar correctamente la interacción entre los átomos de sodio y los de oxígeno cuando el ion Na^+ migra del sitio M1 al M2. Al comparar las muestras de la serie $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ se advierte que la distancia promedio de la composición con $x = 0.4$ es ligeramente mayor que la de $x = 0.8$

por lo que la apertura de los "cuellos de botella" es más adecuada para el catión Na^+ y por ello su E_a es levemente menor (ver Tabla 5.6). En la serie $\text{Na}_{1+x}\text{In}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ es la composición con $x = 0.8$ la que muestra una distancia promedio mayor, justificando así su menor E_a . Asimismo, si se comparan ambas familias de materiales entre sí, se observa que los de la serie $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ presentan siempre una distancia media $\langle \text{M1M2-O} \rangle$ inferior a la de los de la serie $\text{Na}_{1+x}\text{In}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, lo que justifica sus mayores E_a con respecto a las composiciones con Zr.

6. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9).

6. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9).

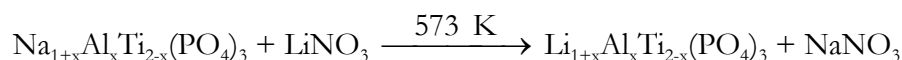
Como se ha descrito en la literatura, no se puede obtener una disolución sólida amplia ($x \geq 0.4$) en el sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, ya sea por método cerámico (Aono y col., 1990b y 1990c; Arbi y col., 2002), ya sea por el método sol-gel (Cretin y Fabry, 1999). Sin embargo, durante el transcurso de la presente memoria se realizaron una serie de intentos utilizando pautas y estrategias distintas a los descritos en bibliografía antes de recurrir al método de cambio iónico en medio fundido. En el Anexo III se da una descripción detallada de estos ensayos.

Con el objetivo de conseguir composiciones del sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con un alto contenido de aluminio, en el presente capítulo se ha llevado a cabo la reacción de cambio iónico sobre las muestras de la serie sódica más ricas en Al, eligiéndose los compuestos $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9) del capítulo anterior.¹

¹ Los resultados más significativos de este capítulo se han publicado como: "Na-Li exchange of $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) NASICON series: a Rietveld and impedance study", Journal of Materials Chemistry, 2001, 11, pp. 3258-3263 (ver Anexo V).

6.1. SÍNTESIS.

La síntesis de los materiales $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ se realizó mediante una reacción de cambio iónico en medio fundido a partir de $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9) (aproximadamente 1 g de muestra) con un exceso de $LiNO_3$ ² anhidro según la ecuación general:



La reacción se llevó a cabo en una cápsula de Pt³, en una proporción molar Li:Na de 40:1, a 573 K durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, las muestras se enfriaron en el interior de un desecador con P₂O₅ y KOH, se lavaron exhaustivamente con H₂O⁴ y acetona y, finalmente, se secaron a 333 K. Este procedimiento se repitió una vez más para asegurar un elevado porcentaje de conversión.

Estas condiciones se fijaron tras realizar distintos ensayos previos:

- i. La misma reacción pero a 673 K (en lugar de a 573 K) produce la degradación de la muestra (R): Li₃PO₄ (PDF 15-0760), AlPO₄ (PDF 76-0228) y NaNO₃ (PDF 85-0850).
- ii. Con otras sales de litio, por ejemplo, LiBr (Aldrich, 99.0%) tras dos horas a 843 K y en una proporción molar Li:Na de 30:1 se produce una nueva segregación de fases: Li₃PO₄ (PDF 15-0760 y 25-1030), LiTiOPO₄ (PDF 77-0994), AlPO₄ (PDF 10-0423), TiO₂ (83-2243) y Na₃PO₄ (PDF 71-1918). Como puede observarse, esta reacción se llevó a cabo a mayor temperatura que las anteriores debido al mayor punto de fusión de esta sal; para disminuir la temperatura de reacción se utilizó una mezcla de LiBr:Li₂CO₃ (80:20),

² A la temperatura de trabajo el LiNO₃ funde pero sin descomponer de forma apreciable, ya que la temperatura de descomposición descrita en bibliografía es 873 K.

³ De 5 cm de diámetro medio y 35 mL de volumen.

⁴ Por decantación y centrifugación (volumen de cada lavado 70 mL).

que se hizo reaccionar a 753 K durante 3 horas (proporción molar Li:Na de 30:1), pero se obtuvieron las mismas mezclas que en el ensayo anterior.

En la Figura 6.1 se muestran los difractogramas de rayos-X de las muestras obtenidas en los diferentes tratamientos.

Por último, hay que señalar que, para utilizar condiciones más suaves que las correspondientes a la reacción con una sal fundida, se llevó a cabo un intento de intercambio iónico a reflujo siguiendo el método descrito por Yoshida y col. (1999) para la muestra $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. En él, las muestras sódicas se sometieron a reflujo con LiCl (Aldrich, 99.99%) 0.3 M en n-hexanol a 413 K durante 96 horas (proporción molar Li:Na 20:1). El porcentaje de Na intercambiado fue menor que en la reacción con LiNO_3 inicial, por lo que este procedimiento se descartó.

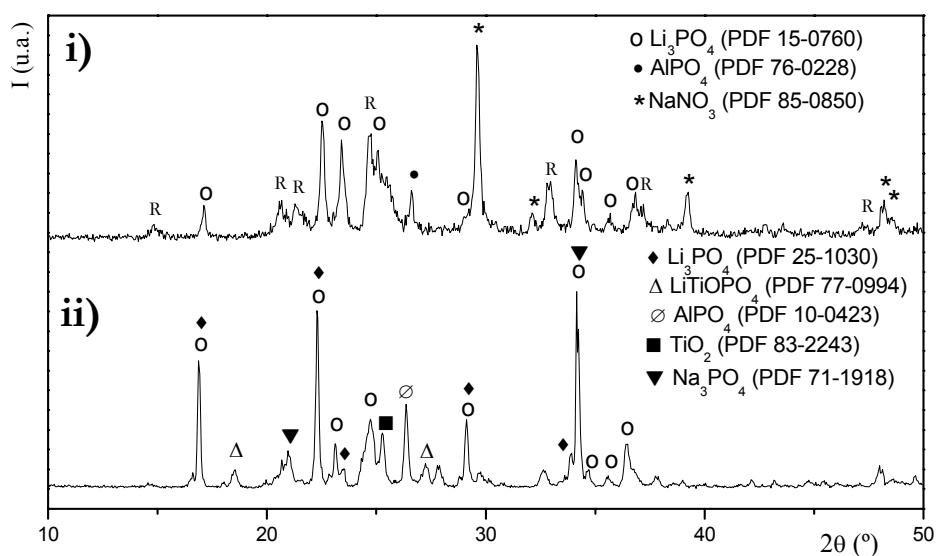


Figura 6.1. Difractogramas de rayos-X de los productos obtenidos por reacción de cambio iónico en medio fundido de $\text{Na}_{1.9}\text{Al}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}(\text{PO}_4)_3$:
i. Con LiNO_3 a 673 K durante 2 horas.
ii. Con LiBr a 843 K durante 2 horas.

$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9)

6.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS-X, ANÁLISIS QUÍMICO Y ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Los difractogramas de rayos-X de las muestras $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9) (ver Figura 6.2) se han indexado en una celdilla unidad romboédrica con grupo espacial $R\bar{3}c$ y estructura tipo NASICON. Los compuestos obtenidos no son monofásicos, segregándose una cantidad muy pequeña de Li_3PO_4 (PDF 15-0760).

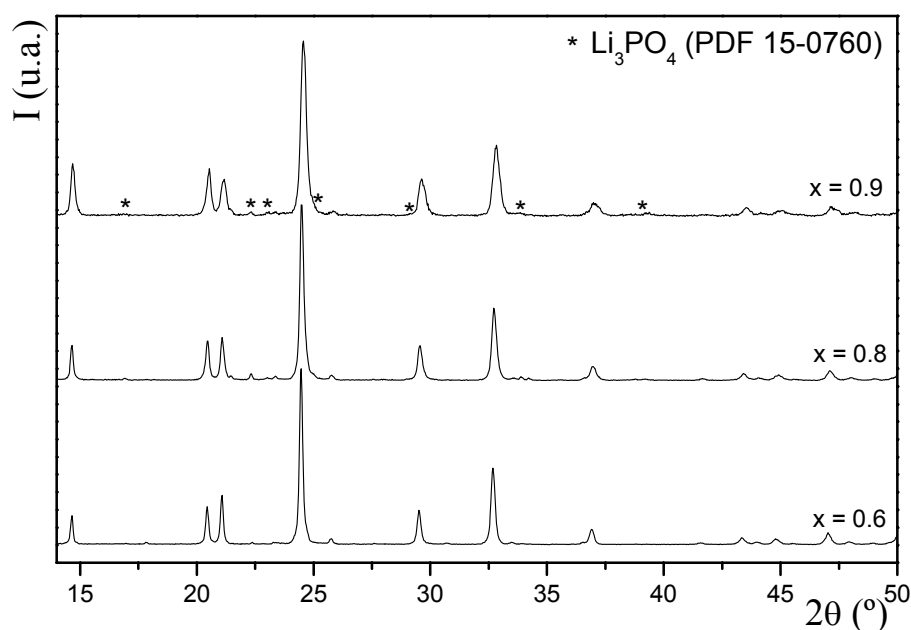


Figura 6.2. Difractogramas de rayos-X de la serie $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9). Se han etiquetado los picos debidos a Li_3PO_4 (PDF 15-0760) sólo para el compuesto de mayor contenido nominal de aluminio.

6.2.1. Análisis químico.

El contenido total de litio se determinó mediante espectroscopía de emisión atómica⁵. Las cantidades de litio obtenidas corresponden a la suma del litio incorporado a los compuestos sódicos de partida más el litio debido al Li_3PO_4 , que aparece en pequeñas cantidades como segunda fase. El método de Rietveld (ver apartado 6.2.2) permitió la cuantificación de esta fase secundaria y se tuvo en cuenta a la hora de calcular los contenidos en litio reales de las fases intercambiadas, ver Tabla 6.1.

Como puede observarse en el porcentaje de litio intercambiado, la cantidad de Li determinada es menor que la teórica (admitiendo un 100 % de conversión), por lo que se hizo necesario suponer una cierta cantidad de Na remanente para mantener la electroneutralidad de las muestras. Estos contenidos de sodio se calcularon por diferencia⁶. La presencia de este sodio remanente se confirmó posteriormente en el estudio estructural por el método de Rietveld, por lo que de aquí en adelante la serie será denotada como $(\text{Li},\text{Na})_{1+x}$. La composición final en cationes alcalinos de las muestras de la serie se dan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Porcentaje de catión intercambiado y composiciones finales en cationes alcalinos obtenidos del análisis químico por espectroscopía de emisión atómica de la serie $(\text{Li},\text{Na})_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9).

x	catión intercambiado/%	Composiciones finales
0.6	48.1	$\text{Li}_{0.77}\text{Na}_{0.83}$
0.8	48.9	$\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.92}$
0.9	65.8	$\text{Li}_{1.25}\text{Na}_{0.65}$

⁵ Condiciones experimentales descritas en el apartado 3.5.

⁶ Los valores obtenidos mediante análisis químico de Na por emisión atómica son muy próximos a los teóricos, por lo que se igualaron a los estequiométricamente necesarios por diferencia.



6.2.2. Refinamiento estructural por el método de Rietveld mediante difracción de rayos-X.

Las estructuras cristalinas de las tres fases⁷ se han refinado por el método de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de polvo. En el modelo inicial se supusieron las condiciones finales alcanzadas en los refinamientos de los compuestos sódicos⁸, realizando como único cambio la sustitución de los átomos de Na por átomos de Li. En primer lugar, se refinaron los parámetros globales del difractograma: factor de escala, fondo del difractograma, celdilla unidad, desplazamiento del cero del goniómetro y los parámetros que describen la forma de los picos. Para el fondo del difractograma se utilizó una función de interpolación lineal de treinta y seis términos. La forma de los picos se describió usando una función pseudo-Voigt (Thomson y col., 1987) corregida de asimetría (Finger y col. 1994). Una vez alcanzada la convergencia, se introdujeron átomos de sodio (cuya existencia en cantidades apreciables queda demostrada por el análisis químico), tanto en el sitio M1 como en el M2, con las constricciones necesarias para conservar la electroneutralidad. Cuando se refinaron los factores de ocupación del sodio, el del sitio M2 convergió a cero y el del sitio M1 lo hizo a un valor no nulo, mejorando significativamente el refinamiento. A la vista de estos resultados se eliminó el Na(2), se fijó el factor de ocupación del Li(2) a su valor nominal y se refinaron los de Na(1) y Li(1) de forma constreñida a la total ocupación del sitio. Por último, se refinaron los factores de ocupación térmica de forma libre para todos los átomos excepto para Ti y Al en los que se refinaron constreñidos y para los alcalinos, para los que no se refinaron sino que fueron fijados en $U_{iso} = 0.025 \text{ \AA}^3$.

⁷ Los tres difractogramas se registraron con idénticas condiciones experimentales: rendijas 2, 2 y 0.2 mm, de 14 a 100 ° (2θ), tamaño de paso 0.03 ° y 15 segundos de tiempo de contaje.

⁸ Apartado 5.2.1.

En la Figura 6.3 se muestra los difractogramas experimental y calculado y la curva diferencia de la composición $(\text{Li}_3\text{Na})_{1.6}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$, como ejemplo representativo de las tres muestras. En la Tabla 6.2 se indican los parámetros de celda y los factores de acuerdo de cada refinamiento, así como los porcentajes en peso de Li_3PO_4 obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld con rayos-X. Los parámetros estructurales para cada composición están expuestos en la Tabla 6.3 y los ángulos y distancias de enlace en la Tabla 6.4.

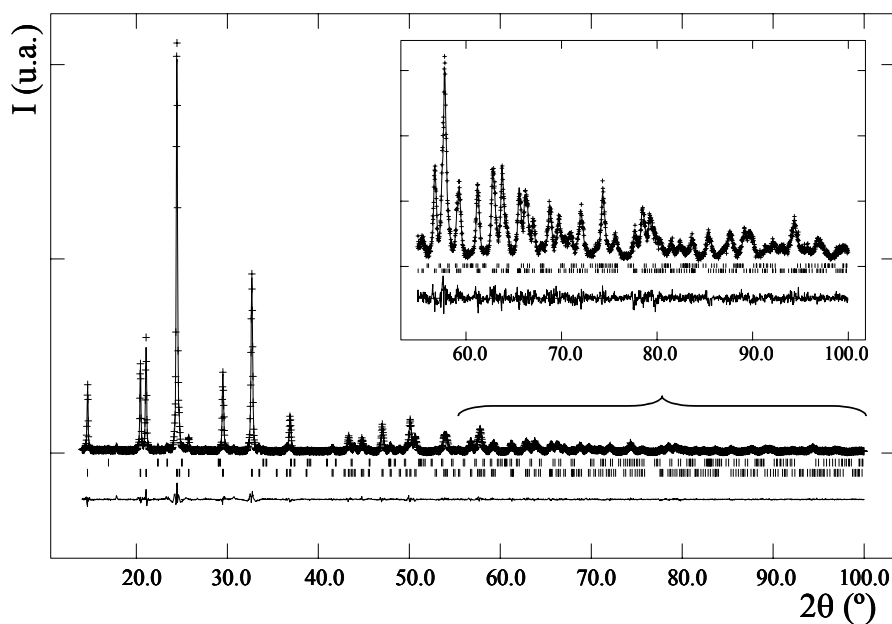


Figura 6.3. Difractogramas de rayos-X (+++) experimental y calculado (—) y curva diferencia obtenidos del refinamiento de Rietveld de $(\text{Li}_3\text{Na})_{1.6}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$. En el interior se muestra una ampliación de la zona de alto ángulo. Las marcas verticales son las líneas de Bragg de cada fase, correspondiendo la de arriba a la fase secundaria Li_3PO_4 (PDF 15-0760).

$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9)

Tabla 6.2. Parámetros cristaloquímicos, factores de acuerdo y porcentajes en peso de fase secundaria Li_3PO_4 (PDF 15-0760) obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld de datos de difracción de rayos-X de la serie $(Li,Na)_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9).

x	a/Å	c/Å	V/Å ³	R _{wp} /%	R _p /%	R _F /%	Li ₃ PO ₄ /% p/p
0.6	8.4435(3)	21.636(1)	1335.8(1)	12.14	8.40	2.02	1.5(1)
0.8	8.4203(4)	21.592(1)	1325.8(1)	12.25	8.58	1.95	5.5(3)
0.9	8.4001(8)	21.550(2)	1316.9(3)	16.84	12.08	4.40	1.9(2)

Tabla 6.3. Parámetros estructurales obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de la serie $(Li,Na)_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9).

		(Li,Na) _{1.6}	(Li,Na) _{1.8}	(Li,Na) _{1.9}
A(1) (6b)	U _{iso} ×100	2.5(-)	2.5(-)	2.5(-)
(0 0 0)	Frac. Li	0.12(2)	0.29(2)	0.55(2)
Li(2) (18e)	x	0.53(1)	0.55(1)	0.58(1)
(x 0 ¼)	Frac. Li	0.20(-)	0.267(-)	0.30(-)
Ti-Al (12c)	z	0.1453(1)	0.1451(1)	0.1454(2)
(0 0 z)	U _{iso} ×100	0.0(1)	0.2(1)	0.8(2)
P (18e)	x	0.2861(3)	0.2860(4)	0.2838(7)
(x 0 ¼)	U _{iso} ×100	1.0(1)	1.3(1)	1.9(2)
O(1) (36f)	x	0.1720(6)	0.1713(6)	0.1675(11)
(x y z)	y	-0.0287(6)	-0.0311(7)	-0.0312(12)
	z	0.1918(2)	0.1924(3)	0.1922(5)
	U _{iso} ×100	1.5(2)	2.1(2)	3.7(4)
O(2) (36f)	x	0.1917(5)	0.1909(6)	0.1908(10)
(x y z)	y	0.1630(5)	0.1610(6)	0.1609(9)
	z	0.0878(2)	0.0887(3)	0.0891(5)
	U _{iso} ×100	0.3(1)	0.9(2)	1.9(3)

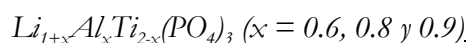
A ≡ representa el catión alcalino.

Tabla 6.4. Evaluación comparativa de distancias interatómicas y ángulos de enlace obtenidos del refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de la serie $(\text{Li,Na})_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9).

	(Li,Na) _{1.6}	(Li,Na) _{1.8}	(Li,Na) _{1.9}
M-O(1) × 3	1.879(4)	1.890(5)	1.854(8)
M-O(2) × 3	1.957(4)	1.931(5)	1.924(9)
P-O(1) × 2	1.530(4)	1.514(5)	1.523(9)
P-O(2) × 2	1.526(4)	1.534(4)	1.542(7)
A(1)-O(2) × 6	2.429(5)	2.431(6)	2.432(10)
Li(2)-O(1) × 2	3.46(8)	3.32(6)	3.12(8)
Li(2)-O(1) × 2	2.56(1)	2.55(1)	2.54(1)
Li(2)-O(2) × 2	1.74(6)	1.84(5)	2.02(8)
Li(2)-O(2) × 2	2.54(4)	2.46(3)	2.36(3)
A(1)···Li(2) × 6	3.04(1)	3.05(1)	3.09(2)
Li(2)···Li(2) × 4	4.25(2)	4.27(2)	4.35(5)
Li(2)···Li(2) × 4	4.361(1)	4.363(7)	4.382(9)
P-O(1)-M	152.4(3)	152.2(4)	152.6(6)
P-O(2)-M	144.2(3)	145.0(4)	145.4(7)
O(1)-M-O(1) × 3	94.1(2)	93.6(3)	93.2(5)
O(1)-M-O(2) × 3	90.7(2)	90.8(2)	91.0(3)
O(1)-M-O(2) × 3	172.9(3)	173.6(3)	173.9(6)
O(1)-M-O(2) × 3	91.0(2)	90.9(2)	91.0(4)
O(2)-M-O(2) × 3	84.0(2)	84.4(3)	84.5(5)
O(1)-P-O(1)	113.2(6)	113.2(7)	112.5(1)
O(1)-P-O(2) × 2	104.9(5)	104.6(5)	105.3(9)
O(1)-P-O(2) × 2	112.0(5)	112.0(5)	112.1(1)
O(2)-P-O(2)	109.9(6)	110.6(7)	109.6(1)

A ≡ representa el catión alcalino.

M ≡ representa el catión en la posición octaédrica.



En la Figura 6.4 se representan los parámetros de la celda unidad de la serie junto a los de las correspondientes sódicas originales y líticas puras (Boireau y col., 1993) a modo de comparación. A la vista de esta figura se confirman los resultados del refinamiento de Rietveld. El parámetro a , muy sensible a la ocupación del sitio M2, disminuye en las muestras intercambiadas con respecto a las puras de sodio. Esto se explica porque en ellas sólo existe Li(2), ya que, como se ha dicho, todo el sodio remanente permanece en el sitio M1. Precisamente por ello, el parámetro c permanece prácticamente igual que en el sistema $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, puesto que su evolución se ve sobre todo influenciada por la ocupación catiónica del sitio M1. Es de esperar que muestras que hubieran sido totalmente intercambiadas tuvieran valores del parámetro c más cercanos a los del sistema $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (del orden de 21 Å en lugar de 21.6 Å).

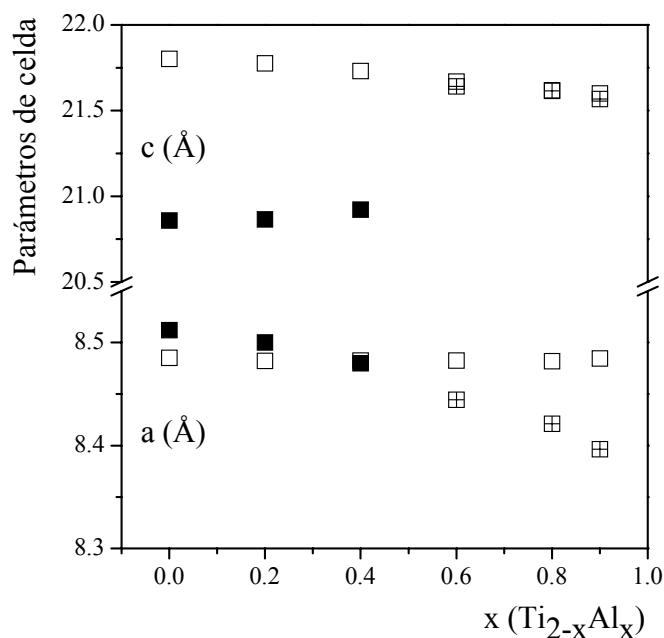


Figura 6.4. Variación de los parámetros de celda de la serie $(Li,Na)_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9) (⊠) en función del contenido nominal de Al. También se representan los parámetros de las series $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (□) del Capítulo 5 y $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (■) (Boireau y col., 1993) a modo de comparación.

Probablemente, los cationes litio prefieren el sitio M2 ya que en esta posición pueden localizarse ligeramente fuera del centro de la cavidad en la que se ven rodeados de un entorno de oxígenos más favorable (distancias Li-O más cortas) (Slater y Greaves, 1994; Cretin y Fabry, 1999). Esto es más favorable que una situación equivalente en el sitio M1; en él, un ligero desplazamiento del litio respecto a la posición central sólo le permite disponer de tres distancias cortas Li-O, quedando las otras tres demasiado largas. Sin embargo, al no haber sido completo el intercambio iónico, el sodio que permanece en el sitio M1 dificulta la difusión de los Li^+ a través del camino M1-M2. Éstos pueden, por otro lado, acceder a los sitios M2 por caminos M2-M2 pues, según ha sugerido Mazza (2001) recientemente, esta posibilidad es viable en determinadas series, dependiendo de su estructura y composición. Así, si el litio puede moverse a través de los sitios M2, estas posiciones pueden ser totalmente intercambiadas, mientras que los sodios permanecen en los sitios M1, con una coordinación de oxígenos satisfactoria.

6.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

^{27}Al MAS-RMN.

En la Figura 6.5 se muestran las zonas centrales de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN de las muestras en las que parte del sodio ha sido intercambiado por litio⁹. En todos los casos se observa una señal muy intensa (centrada a -16.7 ppm) que corresponde a átomos de Al en coordinación octaédrica (AlO_6) y una segunda banda situada aproximadamente a 38 ppm, mucho menos intensa, que corresponde a átomos de Al en coordinación tetraédrica (AlO_4). La detección de esta señal confirma que las trazas de AlPO_4 (detectadas en los espectros de

⁹ La calidad de los espectros de la composición $(\text{Li},\text{Na})_{1.6}$ es inferior que la de los otros materiales debido a la pequeña cantidad de muestra de la que se disponía, lo que conlleva la presencia de ruido en todos los núcleos analizados.



^{27}Al MAS-RMN y los difractogramas de rayos-X de las muestras sódicas de partida) permanecen inalteradas en la reacción de cambio iónico.

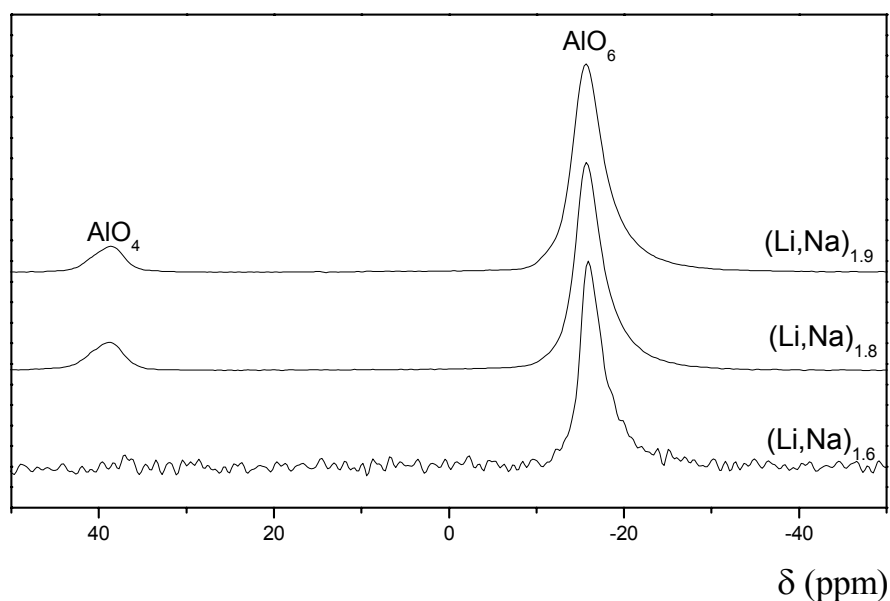


Figura 6.5. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN de la serie $(\text{Li,Na})_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9). AlO_4 y AlO_6 identifican a los entornos tetraédricos y octaédricos, respectivamente.

Análisis cuantitativo.

En la Tabla 6.5 se muestran los resultados del estudio cuantitativo de los espectros de ^{27}Al RMN-MAS y en la Figura 6.6 se representa el espectro experimental y las bandas de su deconvolución para la muestra $(\text{Li,Na})_{1.9}$, como ejemplo representativo de las tres muestras.

Tabla 6.5. Porcentaje de aluminio total en los entornos tetraédricos (AlO_4) y octaédricos (AlO_6) deducidos del análisis cuantitativo de los espectros de ^{27}Al RMN-MAS de la serie $(\text{Li},\text{Na})_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9). Se incluye también la cantidad de Al molar incorporada en la posición octaédrica (Al_x).

	$\text{AlO}_4/\%$	$\text{AlO}_6/\%$	Al_x
$\text{Na}_{1.6}$	0	100	0.60
$\text{Na}_{1.8}$	10.76	89.24	0.71
$\text{Na}_{1.9}$	9.48	90.52	0.82

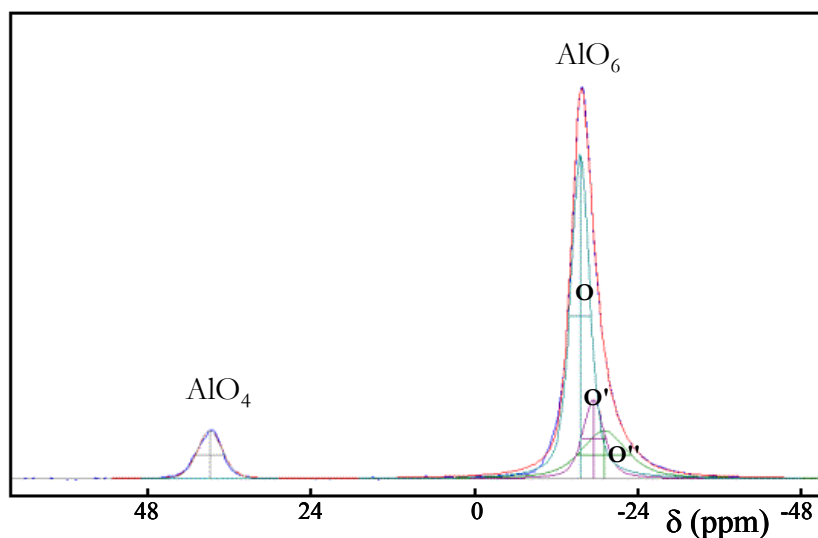


Figura 6.6. Cuantificación de las componentes tetraédrica (AlO_4) y octaédrica (AlO_6) del espectro de ^{27}Al RMN-MAS en la composición $(\text{Li},\text{Na})_{1.9}\text{Al}_{0.9}\text{Ti}_{1.1}(\text{PO}_4)_3$. Para deconvolucionar la asimetría asociada a la componente octaédrica se utilizan tres bandas (O/O'/O'').

El estudio cuantitativo de las intensidades de las bandas demuestra que el Al presente en forma de AlPO_4 es prácticamente el mismo que en la serie Na_{1+x} , no habiéndose segregado AlPO_4 ni degradado la fase NASICON de forma significativa durante el proceso del cambio iónico para dar una fase con aluminio.

$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9)

^{31}P MAS-RMN.

En la Figura 6.7 se muestran las bandas centrales de los espectros de ^{31}P MAS-RMN de $(Li,Na)_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9). Los tres espectros muestran una banda ancha que cubre la zona entre -15 y -30 ppm, en la que puede ser detectado un pico más fino a -28 ppm. Al disminuir el contenido en Al, el pico más ancho va disminuyendo en intensidad y se traslada hacia desplazamientos químicos más negativos. Este comportamiento es similar al descrito en las muestras sódicas originales.

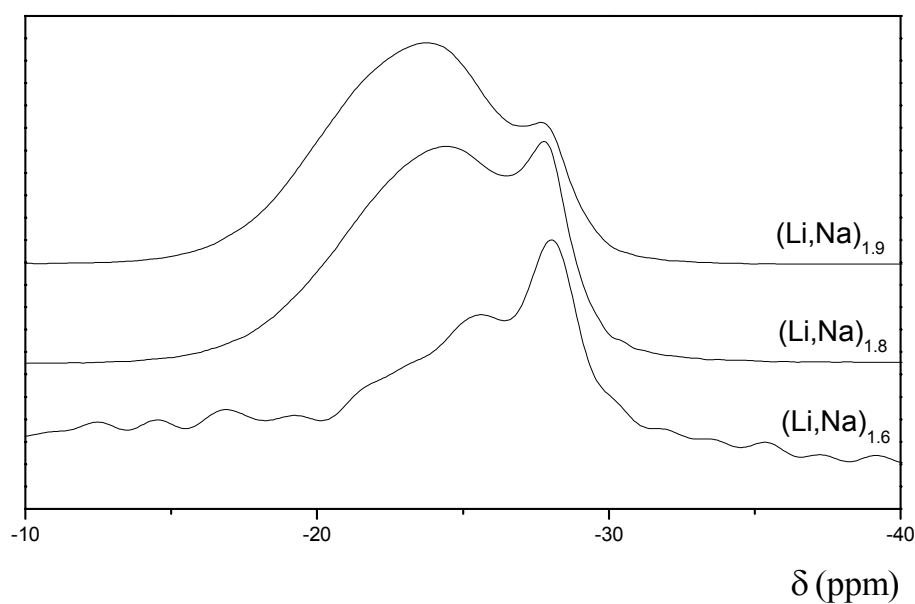


Figura 6.7. Espectros de ^{31}P MAS-RMN de la serie $(Li,Na)_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9).

De un modo general, se observa que la resolución de la banda aumenta en las muestras intercambiadas. Este hecho indica que el cambio iónico de sodio por litio produce cambios en las distancias P-O y en los ángulos P-O-M, que serían responsables del desplazamiento observado. En los espectros de las

muestras $(\text{Li,Na})_{1+x}$ se observa, además, una disminución en la intensidad del pico debido a los dominios de titanio puro, $(\text{P}(\text{OTi})_4)$.

Finalmente, en los espectros de ^{31}P RMN-MAS de las muestras sometidas a la reacción de cambio iónico no se detectan las señales correspondientes a fases secundarias que se observaban en los de las muestras sódicas originales, lo cual significa que dichas fases desaparecen tras la reacción de cambio iónico.

^{23}Na MAS-RMN.

Las zonas centrales de los espectros de ^{23}Na MAS-RMN de $(\text{Li,Na})_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9) se muestran en la Figura 6.8. En los tres casos se observa una única banda asimétrica en la región -10 y -60 ppm, con un máximo en -20 ppm y un hombro en -40 ppm. Como se asignó en la serie Na_{1+x} , el máximo (centrado a -20.4 ppm) corresponde a los átomos de Na localizados en los sitios M1 y el hombro (centrado -42 ppm) a los Na(2).

Al igual que en los espectros de ^{23}Na RMN-MAS de las muestras sódicas de partida, en la señal debida a los Na(1) no se observan las tres componentes características del perfil de un sitio con simetría axial, a causa de la distorsión de los poliedros de coordinación de los cationes sodio. Sin embargo, dada la falta de información de la forma del pico asociado a entornos M2 en las muestras intercambiadas, no ha podido realizarse una evaluación del contenido relativo de sodio en los dos entornos. A pesar de todo, sí se observa un descenso en la señal de los Na(2) que implica una menor ocupación de este sitio con respecto a los sitios M1. Esto hecho se ve confirmado por los resultados del análisis de los datos de difracción de rayos-X por el método de Rietveld, que muestran que el litio intercambiado se localiza preferentemente en los sitios M2.

$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9)

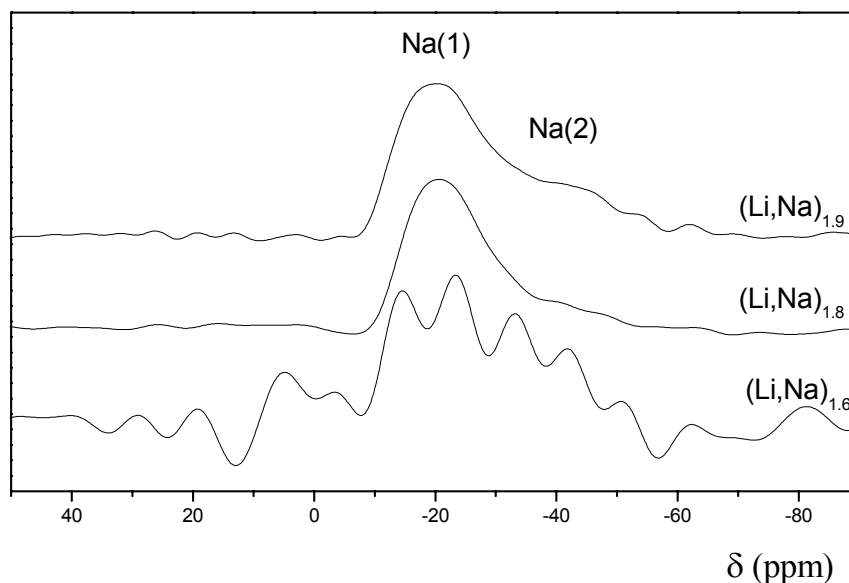


Figura 6.8. Espectros de ^{23}Na MAS-RMN de la serie $(\text{Li,Na})_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9).

^7Li MAS-RMN.

En la Figura 6.9 se muestra la zona central del espectro de ^7Li MAS-RMN en las muestras intercambiadas. En él se observa una banda central muy intensa a -0.8 ppm y sus correspondientes bandas satélites (marcadas con asteriscos).

Antes de analizar los espectros de ^7Li MAS-RMN de $(\text{Li,Na})_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9) conviene conocer el comportamiento de las muestras con estequiometría $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ en las que los sitios M2 están totalmente vacíos y los átomos de litio se localizan exclusivamente en los sitios M1. En la Figura 6.10 se muestran el espectro de ^7Li MAS-RMN de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (Arbí, 2003).

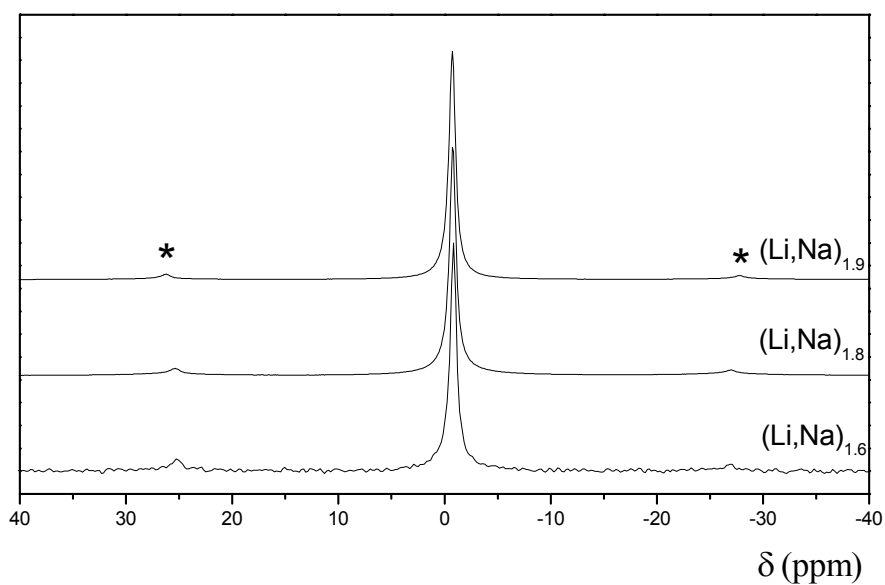


Figura 6.9. Espectro de ${}^7\text{Li}$ MAS-RMN de la serie $(\text{Li},\text{Na})_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9). Se han etiquetado las bandas de rotación sólo para el compuesto de mayor cantidad de aluminio.

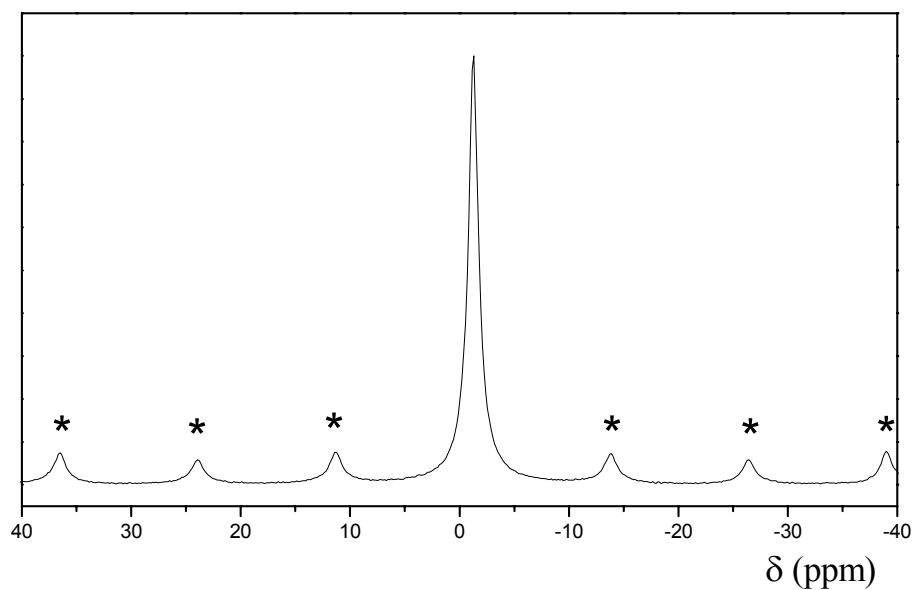


Figura 6.10. Espectro de ${}^7\text{Li}$ MAS-RMN de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Se han etiquetado las bandas de rotación.



Cuando los litios se localizan exclusivamente en los sitios M1 (muy simétricos), la interacción cuadrupolar es pequeña y en el espectro aparecen una banda central (centrada a ≈ -1.2 ppm) y un conjunto de bandas laterales de rotación (señaladas con asteriscos en la Figura 6.10). Estas bandas satélites son muy sensibles a la movilidad y cuando ésta es muy elevada, disminuyen en intensidad, pudiendo llegar a anularse. Cuando los átomos de litio se sitúan en posiciones cercanas al sitio M2 (muy asimétrico), la interacción cuadrupolar es mayor, por lo que la banda central, en este caso, se localiza a desplazamientos químicos menos negativos. En el hueco M2 los cationes Li^+ se deslocalizan en un conjunto de sitios de muy baja simetría, cambiando continuamente su posición sin definir ninguna dirección privilegiada. Esta movilidad de los Li(2) produce la cancelación de las interacciones cuadrupolares, por lo que en el espectro no se detectan bandas satélites.

Al observar la Figura 6.9 se pone de manifiesto que en las muestras de la serie $(Li,Na)_{1+x}$ existe una gran proporción de Li(2) frente a los Li(1): la banda central está desplazada hacia valores menos negativos de desplazamiento químico (-0.8 ppm) que la señal de Li(1) del espectro de $LiTi_2(PO_4)_3$ (-1.2 ppm) y, además, las bandas laterales de rotación son muy poco intensas, indicando que existen muy pocos cationes litio en los sitios M1 y que los Li(2) poseen movilidad local. Este resultado confirma el deducido del análisis de Rietveld, que muestra cómo los cationes litios intercambiados se localizan preferentemente en los sitios M2.

6.3. ANÁLISIS TÉRMICO.

Se ha llevado a cabo el análisis térmico diferencial y termogravimétrico de los materiales de la serie $(Li,Na)_{1+x}$. La curva del TG no muestra ganancia ni pérdida de masa en todo el rango de temperatura estudiado para ninguna de las muestras. En las curvas del ATD sólo se observa un efecto endotérmico centrado a 1077 K que corresponde con la fusión de los materiales (1075 , 1078 y 1079 K

para $x = 0.6, 0.8$ y 0.9 , respectivamente¹⁰). En la Figura 6.11 se muestran las curvas correspondientes a $(\text{Li,Na})_{1.8}$ a modo de ejemplo representativo de las tres muestras. Estos materiales funden mucho antes que sus homólogos de sodio, lo que confirma una vez más la modificación de la composición tras el cambio iónico. Además, la ausencia de un endotérmico a temperatura más alta descarta la presencia de restos de la fase Na_{1+x} sin reaccionar.

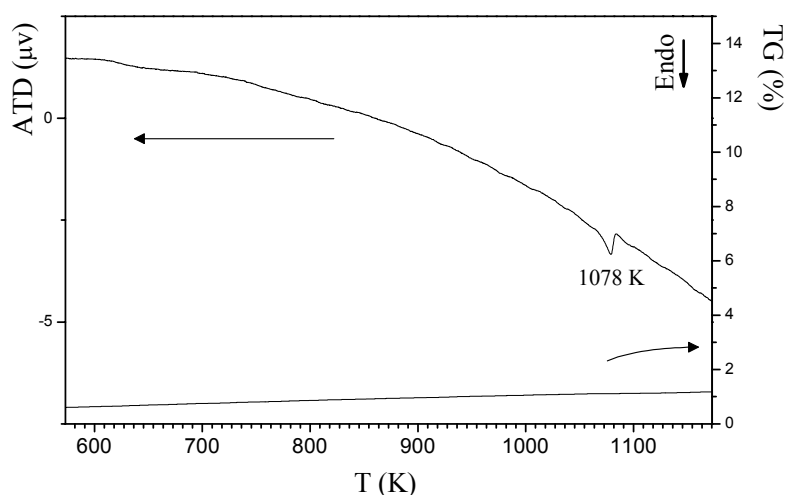


Figura 6.11. *Análisis termodiferencial y termogravimétrico registrado durante el proceso de calentamiento de $(\text{Li,Na})_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$.*

6.4. CONDUCTIVIDAD IÓNICA.

En el conjunto de gráficos de la Figura 6.12 se representan los datos de impedancias, en diferentes formatos, para la composición $(\text{Li,Na})_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$, como representativo de toda la serie.

¹⁰ Se ha comprobado que la fusión de los materiales ocurre en torno a esas temperaturas observando el aspecto que toma una pequeña cantidad de muestra cuando se calienta en el interior de un crisol de Pt en aire estático.

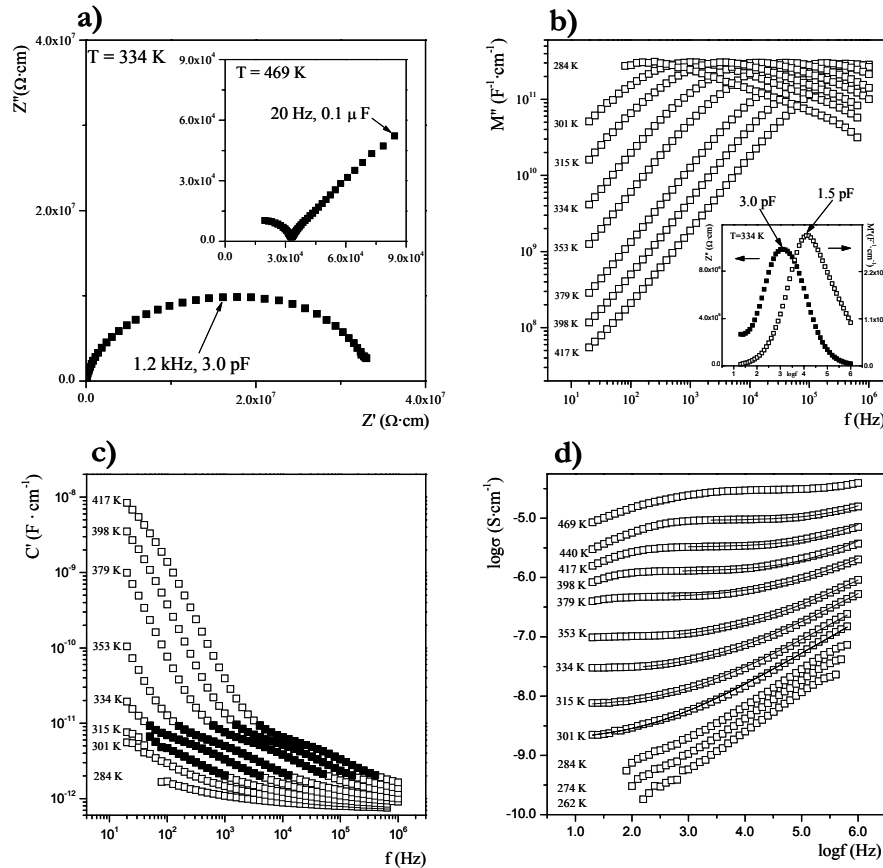


Figura 6.12. Gráficos de impedancias en distintos formatos para $(Li,Na)_{1.8}Al_{0.8}Ti_{1.2}(PO_4)_3$:

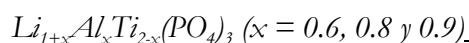
- Diagrama de Nyquist a 334 y 469 K. En los puntos seleccionados se indica el valor de la capacidad asociada y la frecuencia a la que se localizan.
- Parte imaginaria del módulo eléctrico frente a la frecuencia a distintas temperaturas y en escala doble logarítmica. En el gráfico interior se representan la parte imaginaria del módulo eléctrico y de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia a 334 K. La temperatura se ha elegido para ajustar en la ventana experimental de frecuencias todo el máximo de la relajación. Se indican también los valores de capacidad asociados a los máximos.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la capacidad a distintas temperaturas en el rango 284 – 417 K. Los puntos destacados muestran la relajación debida a la frontera de grano.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad a distintas temperaturas entre 262 y 469 K. Las líneas son ajustes de acuerdo con la ley de Jonscher.

En la Figura 6.12a) se muestran los gráficos de Nyquist a dos temperaturas distintas. A 469 K aparece, a bajas frecuencias, la contribución correspondiente a la polarización del electrodo como un recta de $\approx 45^\circ$ de inclinación con un valor de capacidad de $0.1 \mu\text{F}$ a 20 Hz (ver figura interior). A 334 K se observa un semicírculo deformado y deprimido, con una capacidad asociada de 3.0 pF en el máximo (1.2 kHz). La capacidad efectiva, C_{ef} , de la cerámica puede estimarse utilizando la relación $2\pi fRC = 1$, que se mantiene constante en el máximo. En el caso estudiado, la frecuencia del máximo es 1200 Hz y el valor de R en el punto de corte del arco con el eje Z' es $3.5 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, por lo que C_{ef} es 3.8 pF . Este valor de la capacidad es un poco grande para asociarse con la respuesta "bulk" de un material eléctricamente homogéneo; para un valor típico de ϵ' de 10-20 es de esperar una capacidad de 1-2 pF^{11} . Tanto la deformación del gráfico de Nyquist como el valor de C_{ef} asociado son pruebas de que, en realidad, se trata de un arco compuesto.

En la Figura 6.12b) se ha representado la parte imaginaria del módulo eléctrico complejo frente a la frecuencia a distintas temperaturas en doble escala logarítmica. Al igual que en las muestras sódicas originales, los datos experimentales conforman una recta, lo cual implica dependencias potenciales con la frecuencia (respuesta dinámica universal Jonscher). En cambio, la forma de los picos es mucho más ancha y asimétrica que la teóricamente prevista para un proceso Debye, seguramente originada por la interacción entre sí de los iones (Li^+ , Na^+) y/o al desorden estructural.

Para analizar la microestructura eléctrica de las pastillas se han representado la parte imaginaria de la impedancia compleja, Z'' , y la parte

¹¹ Este valor se obtiene de la relación $\epsilon' = C/\epsilon_0$, donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, $8.854 \cdot 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$.



imaginaria del módulo complejo, M'' , frente al logaritmo de la frecuencia, ver gráfico interior de la Figura 6.12b). Como puede observarse, los máximos de Z'' y M'' , están separados por más de un orden de magnitud de frecuencia lo que nos indica que el pico de la impedancia está afectado por otros fenómenos adicionales a los que producen el pico del módulo eléctrico complejo; es decir, existe más de un proceso de relajación que, además, presentan constantes de tiempo próximas, por lo que no se diferencian nítidamente en los gráficos de Nyquist.

La mejor forma de caracterizar este efecto es estudiando el comportamiento de la parte real de la capacidad compleja frente a la frecuencia en doble escala logarítmica, ver Figura 6.12c). A altas temperaturas y en la zona de bajas frecuencias aparece un rápido incremento en el valor de la capacidad correspondiente al bloqueo de los electrodos. Sin embargo, a bajas temperaturas se observa una relajación (puntos señalados en la figura) que comienza ≈ 10 pF hacia valores más bajos en el rango de los pF, que confirma la presencia de una frontera de grano gruesa o zona de constricción entre granos. Esta clara frontera de grano presenta un valor de capacidad muy próximo a la intrínseca del material (escasamente un orden superior) y una resistencia similar. Ambas magnitudes indican una buena unión entre granos, probablemente debida a las pequeñas cantidades de Li_3PO_4 , que actúa a modo de conectivo entre ellos.

En la Figura 6.12d) se representa el espectro de la parte real de la conductividad. En el rango de temperaturas 334 – 379 K se aprecia una zona de conductividad constante o "plateau" en la zona de frecuencias intermedias y otra de dependencias potenciales, que aparecen como líneas rectas en escala doblemente logarítmica, a altas frecuencias. La contribución de la frontera de grano gruesa anteriormente descrita no se observa cuando se representan los datos con este formato. Sin embargo, para las temperaturas más altas (398 – 469 K) sí que se aprecia una disminución de la conductividad a bajas frecuencias,

debido a que los iones no pueden atravesar los electrodos y se bloquean en ellos. Al bajar la temperatura se observa un aumento de la dependencia potencial hasta llegar a ser lineal en la temperatura más baja (262 K), lo cual indica la presencia de un régimen de pérdidas constantes.

A partir de los ajustes para cada una de las temperaturas al comportamiento Jonscher se obtiene un valor de la parte real de la capacidad a alta frecuencia de $\approx 2.3 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$, prácticamente independiente de la temperatura; la conductividad (σ), que se representa en forma de gráfico de Arrhenius en la Figura 6.13a), y un exponente n del orden de 0.53 a las temperaturas medias-altas. En la Tabla 6.6 se muestran los porcentajes de compactación de las pastillas así como los valores de las conductividades a 298 K y las energías de activación (E_a). Hay que señalar que estos valores de conductividad son esencialmente idénticos a los obtenidos mediante el punto de corte con el eje Z' de los gráficos de Nyquist, y ninguno de los dos conjuntos de valores está exento de la contribución de la frontera de grano. Para contrastar los valores de σ y las E_a obtenidas de los ajustes se ha representado en un gráfico tipo Arrhenius el logaritmo de la frecuencia en el máximo de M'' ($\log f_{\text{máx}}$) frente a $1000/T$ (ver Figura 6.13b)). Los valores de E_a obtenidos de esta gráfica también se han incluido en la Tabla 6.6. En ambas figuras se han incluido las curvas de $\text{Na}_{1.6}$ y $\text{Na}_{1.9}$ a modo de comparación.

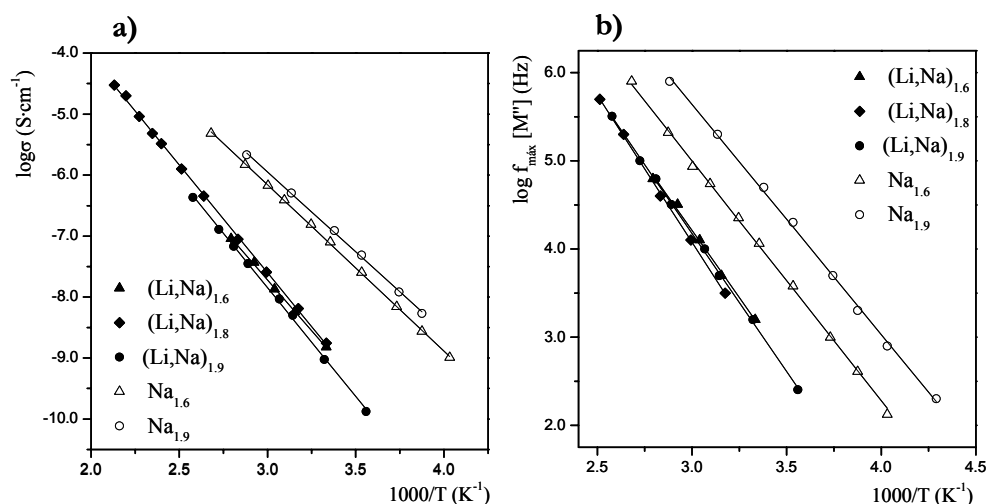


Figura 6.13. Gráfico de Arrhenius de **a)** la conductividad y **b)** el logaritmo de la frecuencia en el máximo de M'' para la serie $(Li,Na)_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9). Se han incluido los valores correspondientes a las muestras sódicas a la serie $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6$ y 0.9) del Capítulo 5 a modo de comparación.

Tabla. 6.6. Porcentajes de compactación, conductividades iónicas y energías de activación para la serie $(Li,Na)_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8$ y 0.9).

$(Li,Na)_{1+x}$	compactación/%	σ (298K)/S·cm ⁻¹	E_a /eV	E_a^ξ /eV
$(Li,Na)_{1.6}$	72	$1.2(8) \cdot 10^{-9}$	0.66(1)	0.59(2)
$(Li,Na)_{1.8}$	70	$1.4(3) \cdot 10^{-9}$	0.70(1)	0.66(1)
$(Li,Na)_{1.9}$	65	$7.7(9) \cdot 10^{-10}$	0.70(1)	0.62(1)

$^\xi E_a$ extraídas del gráfico de Arrhenius de $\log f_{\max.}[M'']$.

Como puede comprobarse, el orden relativo de conductividades se mantiene, permaneciendo prácticamente constante la separación entre líneas en ambas representaciones. Respecto a las energías de activación, son muy similares (dentro de ± 0.08 eV), lo que nos garantiza que el proceso de ajuste ha sido lo suficientemente correcto como para obtener las propiedades eléctricas intrínsecas de los materiales.

Las conductividades "bulk" de las muestras intercambiadas no son significativamente distintas entre sí, pero sí más bajas que las de la serie sódica. Asimismo, las energías de activación no varían de forma significativa a lo largo de la serie $(\text{Li,Na})_{1+x}$, pero sí son ligeramente más altas que las de la serie Na_{1+x} , ver Tablas 6.6 y 5.6.

Destaca el hecho de que la σ_{bulk} de la composición $\text{Na}_{1.9}$ a temperatura ambiente es más de dos órdenes de magnitud mayor que la de $(\text{Li,Na})_{1.9}$, a pesar de que ambas poseen las mismas vacantes y el mismo número de portadores de carga. Existen varios factores que justifican estos resultados:

I. La permanencia de iones sodio en los sitios M1 dificulta la conducción de los Li^+ a través de los cuellos de botella de los caminos M1-M2. Este fenómeno está muy relacionado con el efecto de alcali mixto, que ha sido objeto de numerosos estudios, principalmente en vidrios. Es un hecho conocido que en óxidos vítreos que poseen dos o más especies conductoras se observa una gran reducción de la conductividad con respecto a los correspondientes óxidos que poseen un solo tipo de alcalino (Bunde y Maass, 1993; Tomozawa, 1993). En nuestros materiales, como ya se ha comentado en el apartado 6.2.2, el entorno de oxígenos de la cavidad M1 es mucho más favorable para el sodio que para el litio que, a su vez, ve mucho más satisfecha su coordinación en el sitio M2. En éste, los Li^+ se situarían ligeramente fuera del centro del hueco optimizando las distancias Li-O que, al mismo tiempo, también minimizan las interacciones repulsivas $\text{Na}^+(1)\text{-Li}^+(2)$; esta optimización desfavorece energéticamente el salto del ion vía M1-M2-M1.

II. Se ha postulado la posibilidad de difusión del ion a través de los cuellos de botella M2-M2 (Mazza, 2001). Si éste fuera el caso, no podrían compararse las conductividades ni las energías de activación con las de las muestras de sodio puras, en las que la conducción se produce a través de los caminos M1-M2. Sin



embargo, como se vio en el apartado 6.2.3, los espectros de ^7Li MAS-RMN ponen de manifiesto que la movilidad del cation litio es a nivel local y no a larga distancia, por lo que no es plausible la difusión del ion litio a través de los cuellos de botella M2-M2, al menos a temperatura ambiente.

III. Finalmente, podría también suponerse que la conductividad se deba a los cationes Na^+ que permanecen en la estructura tras el cambio iónico. En tal caso, serían los cationes de litio los que bloquearían parcialmente la movilidad de los sodios. Además, según los espectros de ^{23}Na MAS-RMN (apartado 6.2.3) y los resultados del estudio por el método de Rietveld (apartado 6.2.2), en los materiales líticos existe un escaso número de cationes Na en los sitios M2 comparado con la serie Na_{1+x} , y siendo menor el número de portadores de carga es lógico que también la conductividad lo sea.

7. $A_3Al_2(PO_4)_3$ (A = Na, Li).

7. $A_3Al_2(PO_4)_3$ ($A = Na, Li$).

Como se ha descrito en capítulos anteriores, en los sistemas $A_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($A = Na, Li$) existe una composición límite, $x_{máx.}$, a partir de la cual no es posible la sustitución del catión tetravalente (Ti^{4+}) por el trivalente (Al^{3+}) con el concomitante aumento del contenido en catión móvil, ya sea Na^+ o Li^+ . En el caso de la serie de sodio, se ha demostrado que $x = 0.9$ es el máximo contenido de titanio que puede sustituirse por aluminio sin que resulte en segregación de fases secundarias, principalmente fosfato de aluminio. Con respecto a la serie de litio, también se ha visto la imposibilidad de la obtención de muestras monofásicas para composiciones con $x > 0.4$ tanto por síntesis cerámica directa (Aono y col., 1990b y 1990c; Arbi y col., 2002), como por síntesis sol-gel (Cretin y Fabry, 1999).

En el presente capítulo se explora la síntesis del extremo superior de estas series, $A_3Al_2(PO_4)_3$, ($A = Na, Li$) que, como se vio en el Capítulo 5, no puede obtenerse como muestra monofásica por reacción en estado sólido a 998 K (temperatura de síntesis de la serie $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$). El procedimiento más adecuado consiste en la síntesis previa del compuesto en forma vítrea, al cual denominamos v- $Na_3Al_2(PO_4)_3$. Posteriormente, este material es objeto, por un lado, de un proceso de cristalización para dar el correspondiente cristalino, c- $Na_3Al_2(PO_4)_3$ y, por el otro, de una reacción de cambio iónico para obtener el análogo de litio, v- $Li_3Al_2(PO_4)_3$.¹

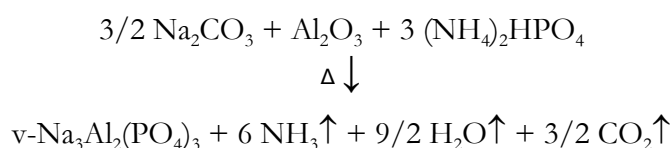
¹ Los resultados más significativos de este capítulo se han publicado como: "Glasses and crystalline $A_3Al_2(PO_4)_3$, ($A = Na, Li$): an impedance and ^{31}P , ^{27}Al , ^{23}Na and ^7Li MAS-NMR study", Journal of Materials Chemistry, 2002, 12, pp. 3681-3687 (ver Anexo V).

$A_3Al_2(PO_4)_3$ ($A = Na, Li$) _____

7.1. v- $Na_3Al_2(PO_4)_3$.

Síntesis.

Cantidades de Na_2CO_3 (Aldrich, 99.997 %), $\gamma-Al_2O_3$ (Alfa Aesar, 99.997 %) y $(NH_4)_2HPO_4$ (Probus, 99.0 %) correspondientes a una relación molar $1.72Na_2O-Al_2O_3-1.5P_2O_5$ ² se mezclaron, molturaron y calcinaron progresivamente en un crisol de Pt hasta una temperatura final de 1173 K según la ecuación general:



La mezcla inicial se molturó en un mortero de ágata durante 20 minutos para realizar una primera homogeneización de los reactivos. A continuación se sometió al programa optimizado de descomposición de reactivos³ hasta 573 K, con un tiempo de permanencia de 7 horas. Finalizado este proceso, el material calcinado es estable (no absorbe H_2O ni CO_2), permitiendo una segunda molienda más intensa de 30 minutos en un molino planetario⁴. Finalmente, la muestra se calcinó a 1173 K durante 3 horas, enfriándose bruscamente por inmersión en agua destilada al extraerla del horno⁵.

² Las relaciones utilizadas no son las estrictamente estequiométricas ya que así no se obtiene el material en forma vítrea. Para su obtención es necesario un pequeño exceso de Na.

³ Descrito en la sección 4.1.

⁴ A 200 r.p.m. y divididos en tres periodos de 10 minutos separados por pausas de 2 minutos, alternando el sentido de giro en cada uno.

⁵ Este proceso no es necesario para obtener un material de naturaleza vítrea (ver análisis térmico: ATD-TG y TDRX) pero sí es fundamental para que el material sea transparente.

Caracterización inicial: DRX e IR.

En la Figura 7.1 se muestra el difractograma de rayos-X a temperatura ambiente del material obtenido, $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. Éste muestra un perfil sin picos que pone de manifiesto la naturaleza amorfa del material. En un vidrio no existe un ordenamiento estructural a larga distancia y por ello en su patrón de difracción no existen picos estrechos y bien definidos, sino bandas anchas debidas a las correlaciones estructurales a corta distancia.

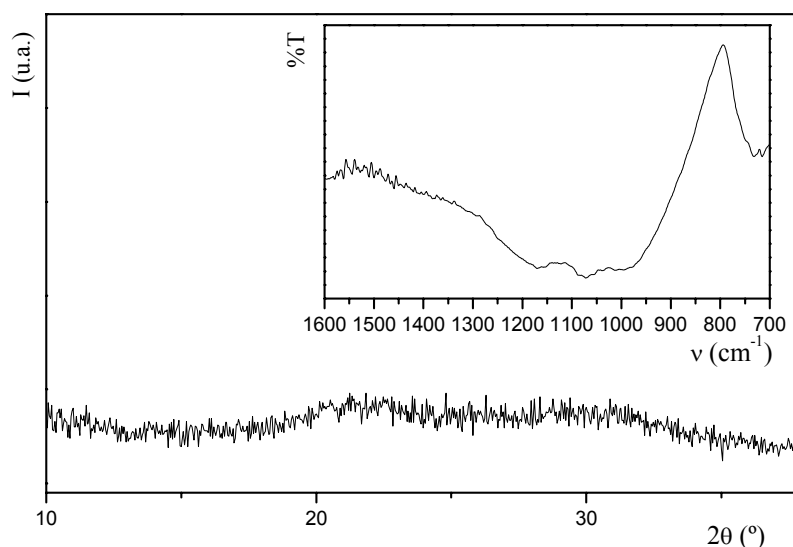
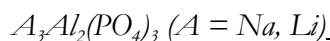


Figura 7.1. Difractograma de rayos-X de $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. En el interior se muestra el espectro infrarrojo.

En el interior de la figura se puede observar el espectro infrarrojo que descarta la presencia de restos de carbonatos sin reaccionar, ya que no muestra ninguna banda entre 1400 y 1500 cm^{-1} . Además, confirma la presencia de fosfatos ya que muestra amplias bandas entre 900 y 1200 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los tetraedros PO_4 .



Análisis térmico: ATD-TG y TDRX.

Para estudiar el comportamiento del vidrio en función de la temperatura se han llevado a cabo un análisis térmico diferencial y termogravimétrico (tanto en el proceso de calentamiento como en el de enfriamiento) y una termodifracción de rayos-X de polvo, ver Figura 7.2.

En la figura del ATD no se muestra la correspondiente curva del TG debido a que no se observa ganancia ni pérdida de masa en todo el rango estudiado. Del análisis de la Figura 7.2a) podemos determinar la temperatura de transición vítrea, T_g , que es de 689 K. Este fenómeno se encuentra solapado con otros en el rango de temperatura desde 673 a 773 K. La T_g es la temperatura a la cual un vidrio comienza a sufrir una serie de transformaciones que cambian algunas de sus propiedades (resistencia mecánica, viscosidad, volumen específico, etc.).

A 773 K comienzan los procesos de cristalización, ver Figura 7.2b), y se prolongan en los 50 K siguientes con apariciones consecutivas de distintas fases cristalinas: diferentes $AlPO_4$ (PDF 44-0044, 45-0509, 78-2443, 76-0230 y 10-0423), $Al(PO_3)_3$ (PDF 13-0430), quedando algunos picos sin identificar. El resultado es un complejo sistema polifásico con restos de la muestra aún en forma vítrea y que, según la curva de ATD, funde en el rango de 993 K a 1018 K. Durante el proceso de enfriamiento no se produce cristalización del fundido, en cambio sí que se observa una banda ancha entre 673 K y 723 K que corresponde con la transición vítrea (el proceso es reversible).

A pesar de que la TDRX muestra que no se forma un compuesto cristalino monofásico con estequiometría $Na_3Al_2(PO_4)_3$ mediante un calentamiento secuencial, se llevaron a cabo varios intentos de cristalización del mismo mediante procesos de recocido en un horno, controlando de forma precisa la temperatura y el tiempo.

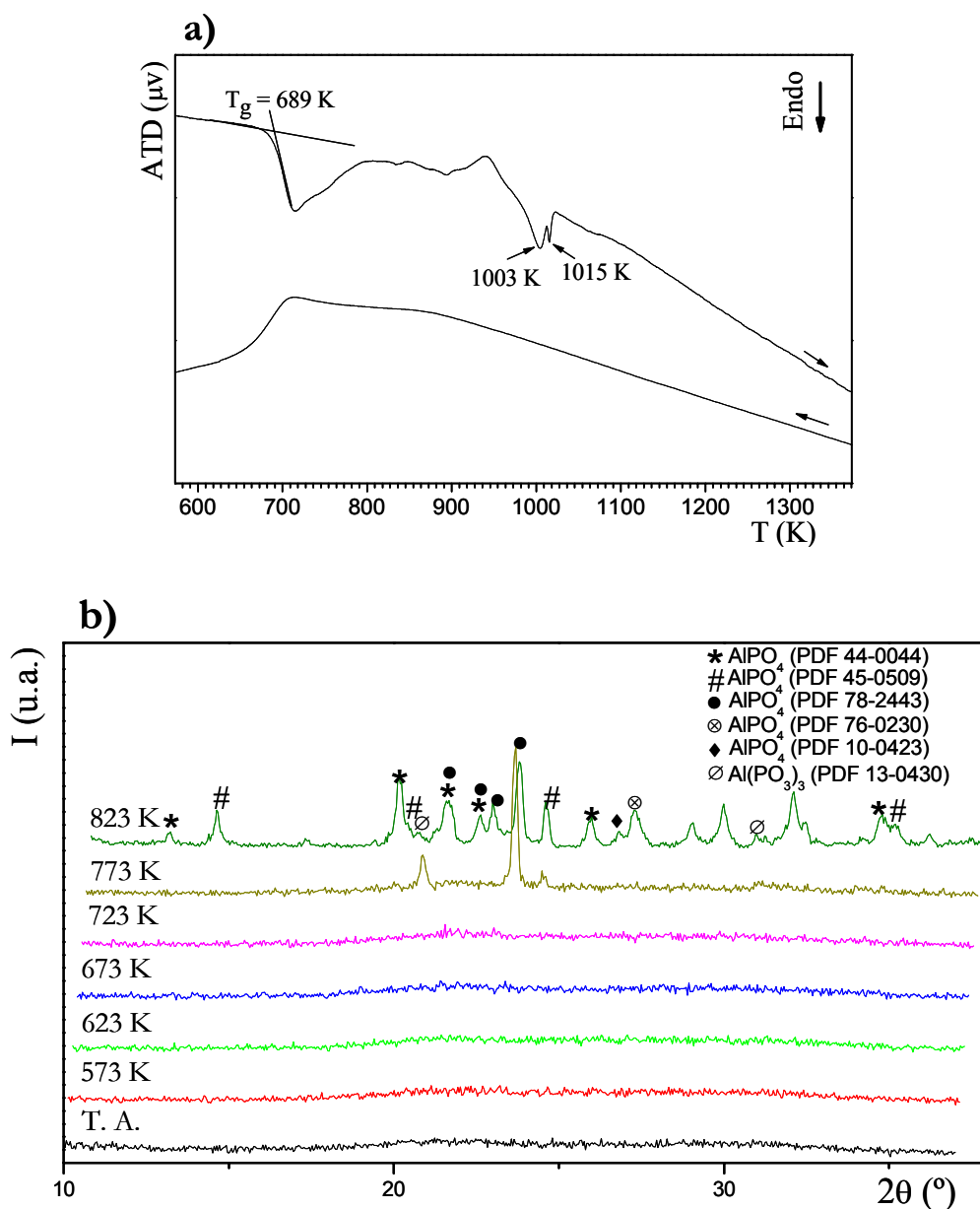


Figura 7.2. Estudio térmico de la muestra $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

a) Análisis termo-diferencial registrado en el proceso de calentamiento y en el de enfriamiento. Se han indicado las temperaturas a las que se localiza la transición vítrea (T_g) y la fusión.

b) Termodifracción de rayos-X desde temperatura ambiente (T.A.) hasta 823 K. Se han etiquetado los picos debidos a cada fase sólo para el difractograma realizado a mayor temperatura.

Al calentar por encima de 873 K, con tiempos de una hora y superiores, se produce la formación de gran cantidad de $AlPO_4$, mientras que a temperaturas inferiores a 823 K permanece una gran proporción de vidrio sin transformar. Los mejores resultados se obtienen calentado la muestra vítrea a 853 K durante 4 horas, aunque en estas condiciones se segrega una pequeña cantidad de $AlPO_4$ (PDF 48-0652 y 31-0028). El difractograma de rayos-X de este material, $c\text{-}Na_3Al_2(PO_4)_3$, se muestra en la Figura 7.3, identificándose los picos de $AlPO_4$ con asteriscos.

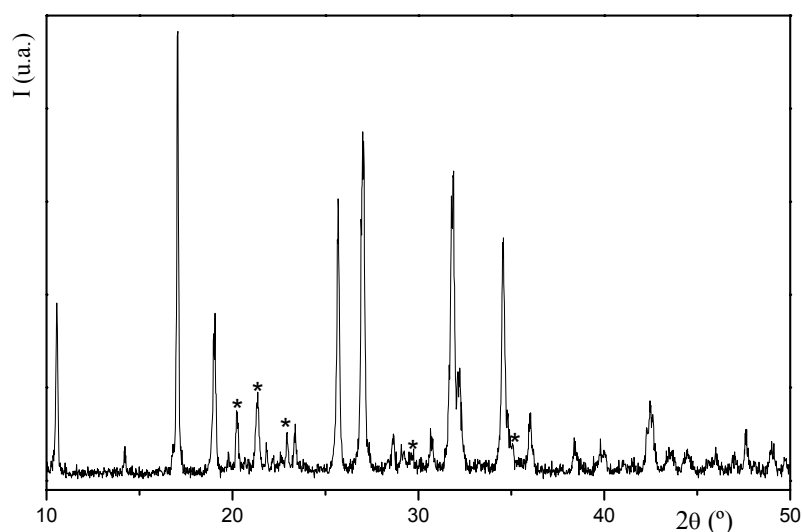


Figura 7.3. Difractograma de rayos-X de $c\text{-}Na_3Al_2(PO_4)_3$. Se han etiquetado los picos debidos a $AlPO_4$ (PDF 48-0652).

La caracterización de esta nueva fase de aluminio, no descrita en la bibliografía hasta el momento, se inició con una autoindexación⁶. Para ello se utilizó el programa TREOR90 (Werner y col., 1985) usando las primeras 16 reflexiones. El resultado fue una celdilla ortorrómbica de dimensiones

⁶ El difractograma se registró utilizando rendijas 1, 1 y 0.1 mm, en un rango de 2θ de 10 a 50 °, tamaño de paso 0.02 ° y 5 segundos de tiempo de conteo.

$a = 9.332(6) \text{ \AA}$, $b = 8.321(5) \text{ \AA}$, $c = 13.273(13) \text{ \AA}$, $V = 1030.6 \text{ \AA}^3$ y $Z = 4$, con figuras de mérito $M_{16} = 18$ (Wolff, 1968) y $F_{16} = 19$ (0.027, 32) (Smith y Snyder, 1979). Esta celda está muy relacionada con la estructura tipo $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (Bykov y col. 1990; Losilla y col., 1998); sin embargo, el grupo espacial típico de esta estructura ortorrómbica, P_{can} , no es compatible con las extinciones sistemáticas determinadas para $\text{c-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, el cual requeriría menor simetría. Por tanto, la estrategia sería descender en simetría y llevar a cabo una resolución de la estructura, ya sea a través de un refinamiento según el método de Rietveld, como por un método "*ab initio*". Ninguno de estos procesos ha podido llevarse a cabo debido a que los picos de difracción son relativamente anchos y los errores obtenidos en las posiciones atómicas muy grandes. Los intentos realizados para aumentar la cristalinidad de la muestra por calentamiento prolongado no mejoraban significativamente la calidad de los resultados.

Al comparar el difractograma de rayos-X de $\text{c-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ (Figura 7.3) con el de $\text{v-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ correspondiente a 823 K en el estudio termodifractométrico (Figura 7.2b)) se observa gran discrepancia entre ellos. La razón estriba en que han sido obtenidos por métodos muy diferentes. El material $\text{c-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ se sintetizó a partir del material vítreo en forma de polvo, que para ello se compactó en forma de pastilla con una presión uniaxial de 150 MPa y posteriormente se recoció en el interior de un horno durante 4 horas a 853 K. Para obtener el material correspondiente al difractograma de rayos-X a 823 K en el estudio termodifractométrico de la Figura 7.2b) se depositó una pequeña cantidad del polvo de $\text{v-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ sobre una lámina de platino situada en el centro de la cámara de alta temperatura del difractómetro⁷. El transcurso del calentamiento fue, en este caso, bien distinto puesto que en el estudio termodifractométrico la muestra permanece 10 minutos a cada temperatura de

⁷ Ver dispositivo, Figura 3.1, Capítulo 3.

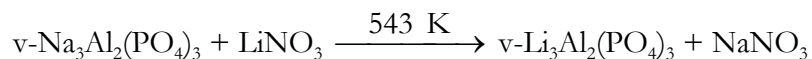
$A_3Al_2(PO_4)_3$ ($A = Na, Li$)

medida antes de la adquisición de los datos de difracción. Así, antes de registrar el difractograma de 823 K, el material había sufrido un proceso escalonado de calentamiento, con cortos períodos de permanencia a cada temperatura. Estos calentamientos intermedios favorecen las cristalizaciones sucesivas de los fosfatos de aluminio.

7.2. v- $Li_3Al_2(PO_4)_3$.

Síntesis.⁸

Una mezcla de v- $Na_3Al_2(PO_4)_3$ y $LiNO_3$ ⁹ (anhidro, ABCR, 99.0%) en una proporción molar Li:Na de 40:1 se hizo reaccionar en una cápsula de Pt¹⁰ a 543 K durante 2 horas según la ecuación general:



A continuación, la mezcla se lavó seis veces por centrifugación¹¹ con etanol absoluto (Prolabo) y otras cinco con metanol absoluto (Prolabo), puesto que el $LiNO_3$ es soluble en el primero y el $NaNO_3$, producido durante la reacción, lo es en el segundo. Finalmente, la muestra se secó a 333 K durante 12 horas.

Caracterización inicial: DRX, IR y análisis químico.

En la Figura 7.4 se muestra el difractograma de rayos-X de v- $Li_3Al_2(PO_4)_3$. Éste muestra una banda débil muy ancha centrada,

⁸ A pesar de la dificultad, manifestada en la bibliografía, de obtención por síntesis directa en estado sólido de los compuestos del sistema $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ con $x > 0.6$, se han llevado a cabo numerosos ensayos utilizando diferentes protocolos de calentamiento, temperatura final, naturaleza de los reactivos e incluso síntesis hidrotermal, antes de recurrir a un método de cambio iónico en medio fundido. En el Anexo IV se da una descripción detallada de las estrategias utilizadas, ninguna de las cuales conduce a monofases.

⁹ Como se ha dicho en el Capítulo 6, a la temperatura de trabajo la descomposición del $LiNO_3$ se tiene lugar de forma apreciable.

¹⁰ De 5 cm de diámetro medio y 35 mL de volumen.

¹¹ El volumen aproximado de cada lavado es 70 mL.

aproximadamente, a 23° (2θ) que pone de manifiesto la naturaleza amorfa del material. En el interior de la figura se puede observar el espectro infrarrojo que, al igual que el vidrio de sodio, confirma la presencia de tetraedros PO_4 y descarta restos de carbonatos sin reaccionar.

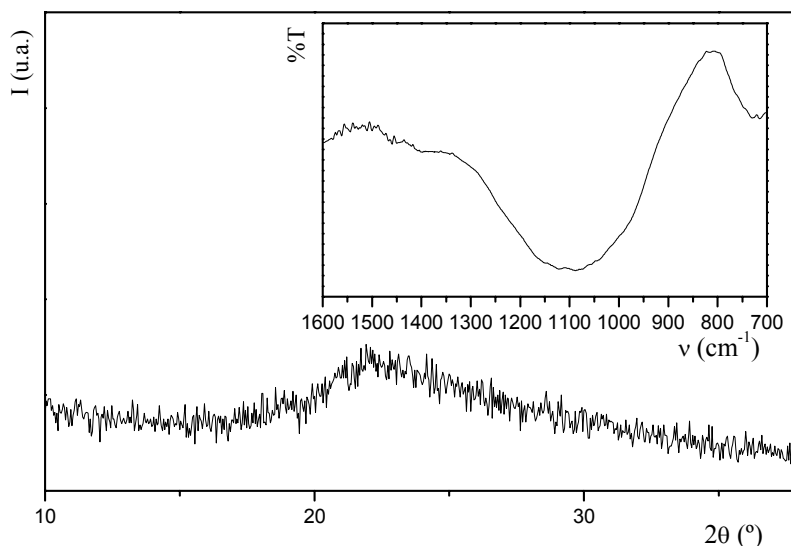


Figura 7.4. Difractograma de rayos-X de $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. En el interior se muestra el espectro infrarrojo.

Para determinar la extensión en la que ha transcurrido la reacción de cambio iónico se realizó un análisis químico mediante espectroscopía de emisión atómica (ver apartado 3.5 del Capítulo 3). El análisis mostró que se había intercambiado el 88 % de los cationes sodio; sin embargo, al repetir sucesivamente el tratamiento con LiNO_3 no se mejora este porcentaje, al contrario, se produce una degradación del compuesto, segregándose AlPO_4 . La estequiometría final del material obtenido es $\text{Li}_{2.64}\text{Na}_{0.36}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

Análisis térmico: ATD-TG y TDRX.

Para estudiar el comportamiento del vidrio de litio en función de la temperatura se han llevado a cabo un análisis térmico diferencial y termogravimétrico (tanto del proceso de calentamiento como del de enfriamiento) y una termodifracción de rayos-X de polvo, ver Figura 7.5.

En la Figura 7.5a) no se muestra la correspondiente curva del TG debido a que no se observa ganancia ni pérdida de masa en todo el rango de temperatura estudiado. La temperatura de transición vítrea de $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ es de 676 K, que es bastante cercana a la del vidrio de sodio, siendo, además, similar a la de muchos óxidos vítreos (Brow, 1993a). Al aumentar la temperatura se observa un fuerte efecto exotérmico, centrado en 733 K, debido a la cristalización de AlPO_4 (PDF 48-0652) y Li_3PO_4 (PDF 15-0760), que se confirma con la termodifracción, ver Figura 7.5b). A mayor temperatura (951 K) aparece un segundo efecto exotérmico de menor intensidad que corresponde a la cristalización de un segundo fosfato de aluminio (PDF 31-0029), ver termodifracción de rayos-X. Finalmente, la fusión de esta mezcla con compuestos cristalinos y amorfos tiene lugar a 1162 K. Durante el proceso de enfriamiento, sólo aparece el exotérmico debido a la solidificación de la mezcla fundida, pero no se detecta una T_g . Esto significa que la mezcla fundida de fosfatos segregados no reacciona para dar " $\text{Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ ", como ya se había demostrado en los intentos de síntesis cerámica directa¹².

¹² Ver Anexo IV.

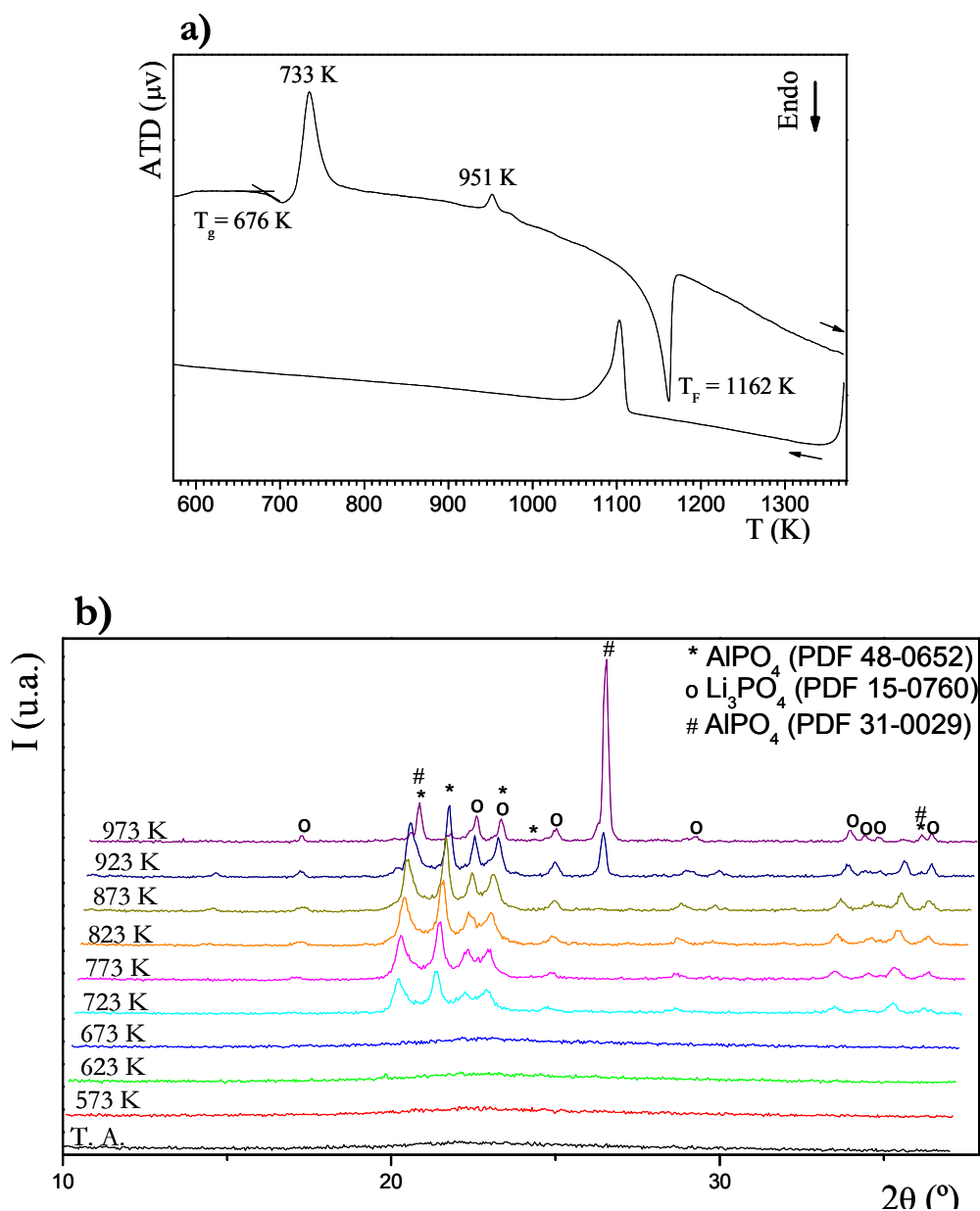


Figura 7.5. Estudio térmico de la muestra $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$:

a) Análisis termo-diferencial registrado en el proceso de calentamiento y en el de enfriamiento. Se han indicado las temperaturas a las que se localizan la transición vítrea (T_g), las cristalizaciones de AlPO_4 y Li_3PO_4 y la fusión (T_F).

b) Termodifracción de rayos-X desde temperatura ambiente (T.A.) hasta 973 K. Se han etiquetado los picos debidos a cada fase sólo para el difractograma realizado a la mayor temperatura.

Para comprobar este hecho, una pequeña cantidad de $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ se compactó en forma de pastilla bajo presión uniaxial de 150 MPa y posteriormente se calentó en un crisol de platino en el interior de un horno durante 30 minutos a 1258 K, enfriándose por inmersión en nitrógeno líquido. En la Figura 7.6 se muestra el difractograma de rayos-X del producto de reacción.

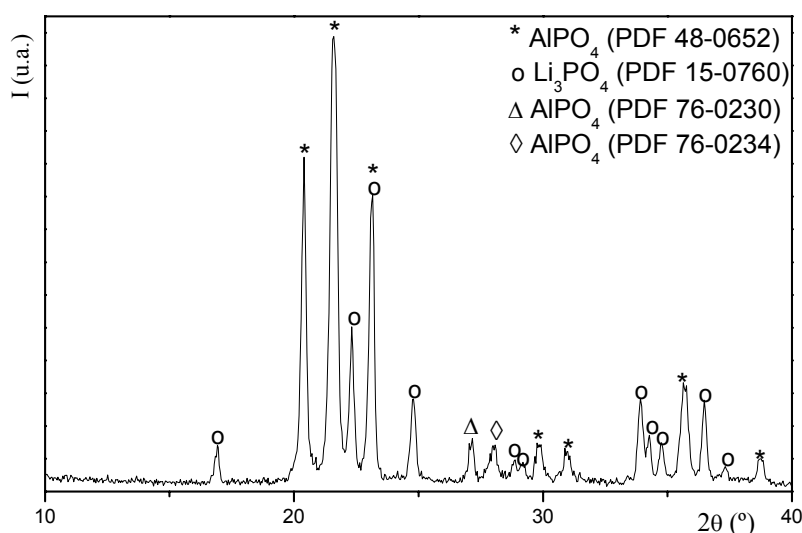


Figura 7.6. Difractograma de rayos-X del producto obtenido al fundir una pequeña cantidad de $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ durante 30 minutos a 1258 K, enfriándola por inmersión en nitrógeno líquido. Se han etiquetado los picos correspondientes a cada fase.

Como puede observarse, la mezcla de fosfatos fundida cristaliza dando una mezcla de fases (AlPO_4 , PDF 48-0652, 76-0230 y 76-0234, y Li_3PO_4 , PDF 15-0760), corroborando la ausencia de una temperatura de transición vítrea en el proceso de enfriamiento del análisis térmico.

7.3. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

7.3.1. ^{27}Al MAS-RMN.

En la Figura 7.7 se muestran los espectros de ^{27}Al MAS-RMN de los vidrios de composición $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. En los dos casos se observa una señal muy amplia entre -50 y 70 ppm con máximos diferenciados en 40 , 10 y -13 ppm. La banda situada aproximadamente a 40 ppm corresponde a átomos de Al en coordinación tetraédrica (AlO_4). Esta banda se encuentra ligeramente desplazada (aprox. 4 ppm) en el vidrio de litio con respecto a la de $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ debido a las modificaciones que la reacción de cambio iónico ha producido en el material. La señal centrada a -13 ppm corresponde a átomos de Al en coordinación octaédrica (AlO_6). Finalmente, la banda centrada a 10 ppm, se ha adscrito a entornos pentacoordinados, AlO_5 .

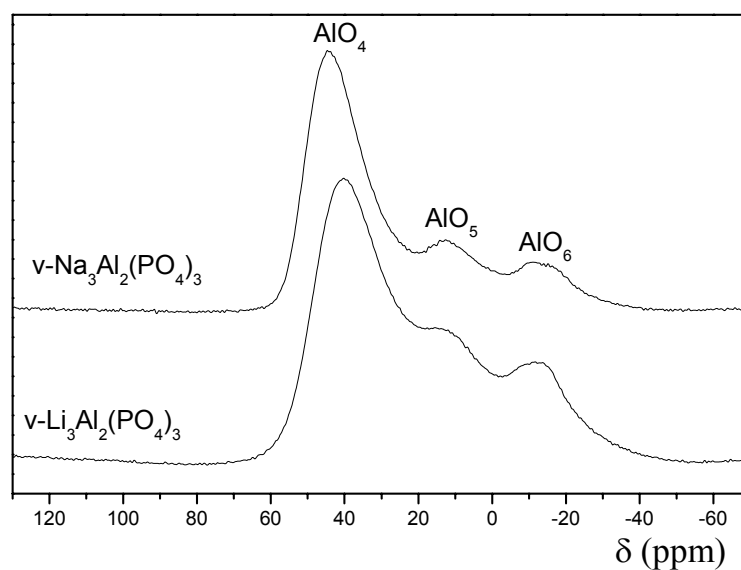
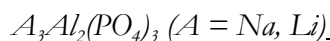


Figura 7.7. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN de $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ y de $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. AlO_4 , AlO_5 y AlO_6 identifican a los entornos tetraédricos, pentacoordinados y octaédricos, respectivamente



La observación cualitativa de las intensidades de las tres bandas muestra que las especies mayoritarias en estos materiales vítreos son las tetraédricas, AlO_4 , al contrario de lo que ocurre en los materiales cristalinos de estructura NASICON, (Arbi y col., 2002). Se puede deducir, por tanto, que el entramado estructural del vidrio es muy distinto al del compuesto cristalino. Este mismo comportamiento ha sido observado en aluminofosfatos vítreos con una relación $O/P > 3.5$ (Brow y col., 1993b; Egan y col., 2000; Lang y col., 2001), en los que también los entornos tetraédricos son mayoritarios.

7.3.2. ^{31}P MAS-RMN.

En la Figura 7.8 se muestran los espectros de ^{31}P MAS-RMN de los vidrios $Na_3Al_2(PO_4)_3$ y $Li_3Al_2(PO_4)_3$. Los espectros son complejos, exhibiendo dos señales anchas y solapadas entre -25 y 10 ppm. En estos espectros las bandas marcadas con asteriscos son producidas por la rotación de la muestra.

Las dos bandas detectadas en el espectro de fósforo se deben a átomos de P en coordinación tetraédrica con diferentes grados de condensación (PO_4^{3-} y $P_2O_7^{4-}$). La presencia de cationes alcalinos (Na y Li) y de tres tipos distintos de aluminio (AlO_4 , AlO_5 y AlO_6) conlleva la existencia de varios entornos para el fósforo, lo que hace difícil una asignación más precisa de estas bandas.

7.3.3. ^{23}Na MAS-RMN.

Los espectros de ^{23}Na MAS-RMN de v- $Na_3Al_2(PO_4)_3$ y v- $Li_3Al_2(PO_4)_3$ se muestran en la Figura 7.9. El espectro del vidrio de sodio exhibe una banda asimétrica de unos 60 ppm de anchura, centrada aproximadamente en -12 ppm. La gran anchura de esta señal nos indica que los iones Na^+ ocupan una gran variedad de entornos y presentan una baja movilidad iónica.

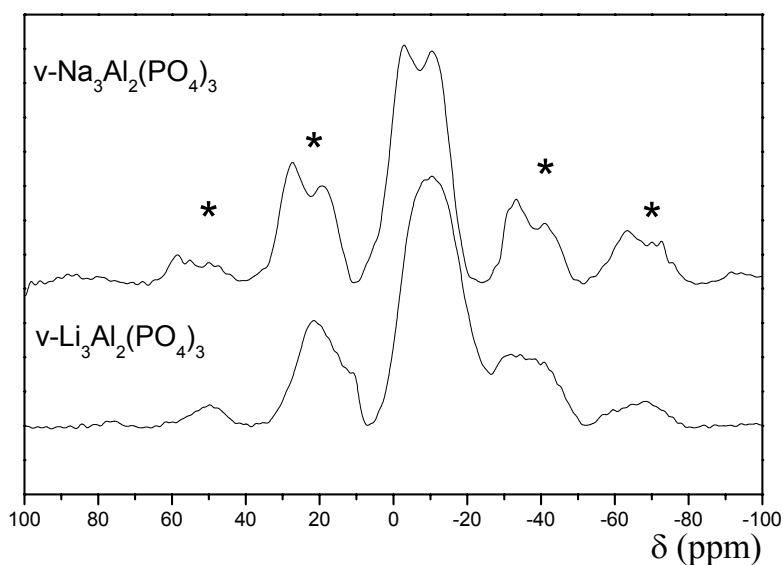


Figura 7.8. Espectros de ^{31}P MAS-RMN de $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ y de $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. Se han etiquetado las bandas de rotación sólo para el $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

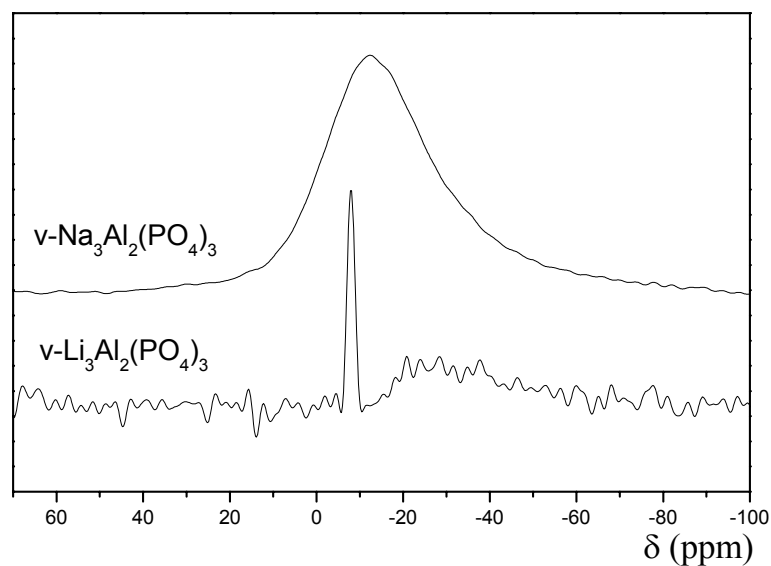


Figura 7.9. Espectros de ^{23}Na MAS-RMN de $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ y de $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

El espectro de ^{23}Na MAS-RMN del compuesto litiado presenta dos tipos de señales: una banda estrecha situada a -7 ppm y otra muy ancha y débil,

$A_3Al_2(PO_4)_3$ ($A = Na, Li$)

situada a -25 ppm. La banda estrecha ha sido adscrita a pequeñas cantidades de $NaNO_3$ producido en la reacción de cambio iónico. La señal ancha de baja intensidad corresponde a la pequeña cantidad de iones Na^+ que persisten en la muestra intercambiada. Como se puede comprobar, esta banda está desplazada con respecto a la del compuesto de partida indicando que los átomos de sodio ocupan posiciones diferentes a las iniciales.

7.3.4. ^7Li MAS-RMN.

En la Figura 7.10 se muestra el espectro de ^7Li MAS-RMN de $v-Li_3Al_2(PO_4)_3$. En él se observa una banda central muy intensa a -1 ppm y las correspondientes bandas satélites (marcadas con asteriscos). La gran anchura de esta señal junto con la intensidad de las bandas satélites indican una elevada heterogeneidad de entornos y una baja movilidad del litio.

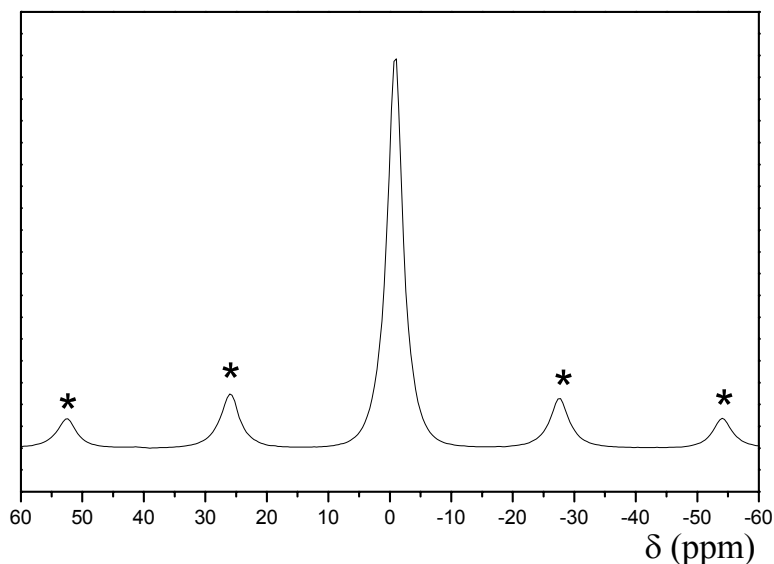


Figura 7.10. Espectro de ^7Li MAS-RMN de $v-Li_3Al_2(PO_4)_3$. Las bandas de rotación se han señalado con asteriscos.

7.4. CONDUCTIVIDAD IÓNICA.

v-Na₃Al₂(PO₄)₃.

La obtención de una pastilla autosoportada de v-Na₃Al₂(PO₄)₃ con suficiente resistencia mecánica, alta compactación y de naturaleza vítrea no es trivial. El procedimiento clásico de prensado del material y sinterización a alta temperatura no es el adecuado en este caso ya que, aunque la pastilla se hace resistente mecánicamente, cristaliza durante el proceso. Este inconveniente se evita si se alcanza la fusión pues, al enfriarse, el vidrio no cristaliza pero, en cambio, se pierde la forma de la pastilla al difundir el fluido en la lámina de Pt. El procedimiento que resultó más efectivo consiste en fundir una pequeña cantidad de material (≈ 0.3 g) a 1173 K (temperatura de síntesis) en el interior de un molde de grafito de 10 mm de diámetro y 2 cm de profundidad, colocando sendos discos de platino de 10 mm de diámetro en el fondo del molde y sobre la muestra, respectivamente. La pastilla así obtenida tiene ambas caras planas (no se produce deformación debida a la tensión superficial), es incolora y transparente (no se contamina con grafito) y se extrae del molde fácilmente.

En la Figura 7.11 se representan los datos de impedancias, en diferentes formatos, de v-Na₃Al₂(PO₄)₃. En la Figura 7.11a) se representan los gráficos de Nyquist a dos temperaturas distintas. A 373 K exhibe un semicírculo prácticamente sin deformar, con una capacidad asociada de 3.1 pF en el máximo (9.2 KHz). A 548 K aparece, a bajas frecuencias, la contribución correspondiente a la polarización del electrodo como un recta de $\approx 45^\circ$ de inclinación con un valor de capacidad de 0.1 μ F a 20 Hz (ver figura interior).

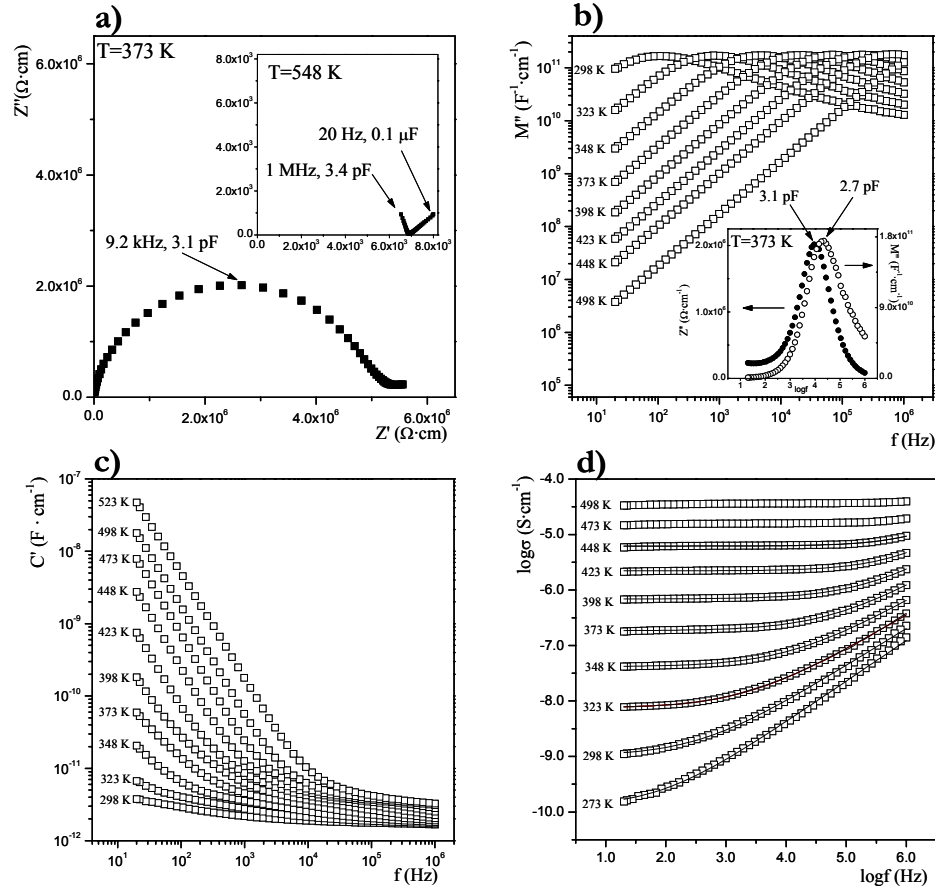
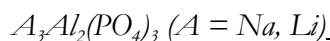


Figura 7.11. Gráficos de impedancias en distintos formatos para $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$:

- Diagrama de Nyquist a 373 y 548 K . En los puntos seleccionados se indica el valor de la capacidad asociada y la frecuencia a la que se localizan.
- Parte imaginaria del módulo eléctrico frente a la frecuencia a distintas temperaturas y en escala doble logarítmica. En el gráfico interior se representan la parte imaginaria del módulo eléctrico y de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia a 373 K . La temperatura se ha elegido para ajustar en la ventana experimental de frecuencias todo el máximo de la relajación. Se indican también los valores de capacidad asociados a los máximos.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la capacidad a distintas temperaturas en el rango $298 - 523\text{ K}$.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad a distintas temperaturas entre 273 y 498 K . Las líneas son ajustes de acuerdo con la ley de Jonscher.

En la Figura 7.11b) se puede observar la dependencia con la frecuencia de la parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la temperatura. La gráfica posee una escala doble logarítmica para ver como líneas rectas las dependencias potenciales. Los máximos del módulo son mucho más anchos que los correspondientes a una relajación tipo Debye ideal. Además puede observarse cómo la rama de alta frecuencia tiene una pendiente claramente menor de lo que correspondería (-1 para la respuesta Debye). A pesar de todo, los datos experimentales conforman una recta, lo cual implica dependencias potenciales con la frecuencia (respuesta dinámica universal Jonscher). Esta desviación se produce como consecuencia de la interacción de los iones portadores en el proceso de conducción.

Para analizar la microestructura eléctrica del material se ha representado la parte imaginaria de la impedancia compleja, Z'' y la parte imaginaria del módulo eléctrico complejo, M'' , frente al logaritmo de la frecuencia, ver gráfico interior de la Figura 7.11b). Como puede observarse, los máximos de ambas curvas están prácticamente superpuestos, con menos de 0.4 órdenes de magnitud de frecuencia de separación. Esto indica que el pico de Z'' , está asociado con el mismo elemento RC responsable del pico de M'' . Además, sus capacidades asociadas son 2.7 pF para el módulo y 3.1 pF para la impedancia, valores característicos de la respuesta eléctrica intrínseca del material. Por tanto, el semicírculo observado en la Figura 7.11a) se debe totalmente a la contribución "bulk" de la muestra y su corte con el eje real, Z' , corresponde con la impedancia intrínseca, libre de cualquier contribución intergrano. Esta microestructura eléctrica está de acuerdo con la naturaleza vítrea y macroscópicamente homogénea de la muestra y se confirma observando la Figura 7.11c), en la que se representa la parte real de la capacidad compleja, C' , frente a la frecuencia en doble escala logarítmica para todas las temperaturas estudiadas. En estas curvas no se observa ninguna relajación en la zona de los 10-100 pF asignable a un bloqueo en las fronteras de grano. Sólo se



detecta un rápido incremento de los valores de C' en la zona de baja frecuencia, que se incrementa con la temperatura y que corresponde al bloqueo de los Na^+ en los electrodos.

En la Figura 7.11d) se representa el espectro de la parte real de la conductividad. Desde 323 K hasta 448 K se aprecia una zona de conductividad constante o "plateau" a frecuencias intermedias y otra de dependencias potenciales (que se aprecian como líneas rectas en doble escala logarítmica) a alta frecuencia. A las temperaturas más altas (473 y 498 K) prácticamente sólo se observa el régimen dc, aunque a baja frecuencia comienza a intuirse un ligero descenso de la conductividad debido al bloqueo de los iones en los electrodos. Finalmente, a las temperaturas más bajas (273 y 298 K) comienza a aparecer el régimen de pérdidas constantes.

c- $Na_3Al_2(PO_4)_3$.

La pastilla de c- $Na_3Al_2(PO_4)_3$ no pudo obtenerse por un proceso de recocido de la vítrea ya que durante este tratamiento se fragmenta (pulveriza). Por ello, hubo que hacerlo utilizando el sistema tradicional de prensado del material vítreo en forma de polvo y posterior sinterización en el interior de un crisol de Pt. Las condiciones finales elegidas fueron 4 h a 853 K (idénticas a las condiciones de síntesis).

En la Figura 7.12 se muestran los resultados más relevantes del estudio de las propiedades eléctricas de c- $Na_3Al_2(PO_4)_3$. En la Figura 7.12a) se representa el gráfico de Nyquist a 498 K que muestra un semicírculo bastante deformado y deprimido con una capacidad asociada de 3.7 pF en el máximo (3 kHz). Esta deformación se debe a la presencia de distintas contribuciones en la respuesta eléctrica de la pastilla. Al aumentar la temperatura, la conductividad también lo hace, observándose una disminución del tamaño del semicírculo y el desplazamiento del espectro a mayores frecuencias.

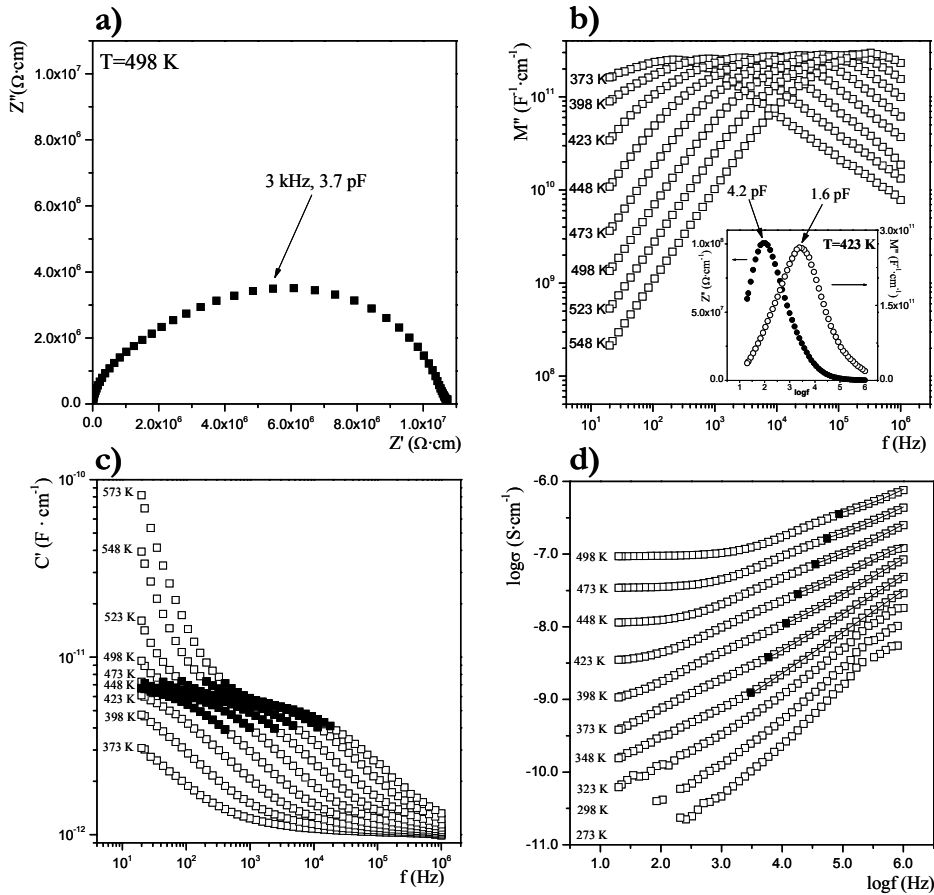


Figura 7.12. Gráficos de impedancias en distintos formatos para $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$:

- Diagrama de Nyquist a 498 K. En el punto seleccionado se indica el valor de la capacidad asociada y la frecuencia a la que se localiza.
- Parte imaginaria del módulo eléctrico frente a la frecuencia a distintas temperaturas y en escala doble logarítmica. En el gráfico interior se representan la parte imaginaria del módulo eléctrico y de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia a 423 K. La temperatura se ha elegido para ajustar en la ventana experimental de frecuencias todo el máximo de la relajación. Se indican también los valores de capacidad asociados a los máximos.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la capacidad a distintas temperaturas en el rango 373 – 573 K. Los puntos destacados muestran la relajación debida a la frontera de grano.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad a distintas temperaturas entre 273 y 498 K. Las líneas son ajustes de acuerdo con la ley de Jonscher.

En la Figura 7.12b) se muestra la dependencia con la frecuencia de la parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la temperatura. En este caso, los máximos están bastante más suavizados (mucho más anchos que en la muestra vítrea) lo que corresponde a una mayor distribución de tiempos de relajación¹³. Sin embargo, los datos experimentales también describen una recta, exhibiendo dependencias potenciales con la frecuencia (respuesta dinámica universal Jonscher).

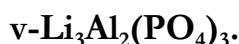
El análisis de la microestructura eléctrica de $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ se llevó a cabo mediante la representación de la parte imaginaria de la impedancia compleja, Z'' , y la parte imaginaria del módulo eléctrico complejo, M'' , frente al logaritmo de la frecuencia, ver gráfico interior de la Figura 7.12b). Como se observa, los máximos de Z'' y M'' tienen valores de capacidad muy pequeños (ambos en el rango de los pF), pero están bastante separados en frecuencia (casi dos órdenes de magnitud). Esta situación sugiere que ambos picos no están originados por un mismo elemento RC del circuito. Además, si analizamos los valores de capacidad asociados al máximo de cada pico observamos que, aunque el pico de M'' presenta un valor característico de la respuesta intrínseca del material (1.6 pF), el de Z'' es ligeramente superior (4.2 pF). Esta diferencia se antoja un poco alta, seguramente debido a que existe un proceso de constricción (o frontera de grano gruesa) solapado. Ambos fenómenos tienen tiempos de relajación muy próximos, por lo que no puede diferenciarse como dos arcos independientes en el gráfico de Nyquist de la Figura 7.12a).

Para comprobar esta hipótesis se ha representado la parte real de la capacidad compleja frente a la frecuencia en doble escala logarítmica, ver Figura 7.12c). En estas curvas se observa, en la zona de frecuencias bajas-medias, un

¹³ Está relacionado con la depresión/deformación de los gráficos de Nyquist, es decir, la presencia de diferentes contribuciones en la respuesta eléctrica de la pastilla.

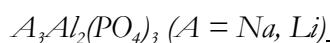
claro proceso de relajación desde ≈ 6 pF hacia valores más bajos en el rango de los pF (puntos sombreados), que confirma la existencia de la zona de constricción entre granos. Como ya se ha dicho en capítulos anteriores, la parte imaginaria del módulo eléctrico complejo está relacionado de forma inversamente proporcional con la parte real de la capacidad compleja y por ello efectos tan manifiestos en esta última pasan desapercibidos en la representación de M'' .

En la Figura 7.12d) se representa el logaritmo de la parte real de la conductividad frente al logaritmo de la frecuencia a varias temperaturas. En el rango de temperaturas 373 – 498 K se aprecia una zona de conductividad ligeramente constante a frecuencias bajas-intermedias y otra de dependencias potenciales (que se aprecian como líneas rectas en doble escala logarítmica) a alta frecuencia. La contribución de la frontera de grano gruesa anteriormente descrita se observa nítidamente en este tipo de representación; en concreto, se detecta una clara relajación de la conductividad a la izquierda de los puntos señalados en la figura, originando claros "plateaux" a partir de 423 K. Por último, en las temperaturas más bajas (273 – 323 K), existe un aumento de la dependencia potencial hasta llegar a una dependencia lineal indicativa de un régimen de pérdidas constantes.



La dificultad de obtención de una pastilla apta para realizar el estudio de impedancias es máxima en el vidrio de litio, $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. En este caso el problema es aún más difícil que en el de $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, ya que la baja temperatura a la que tiene lugar la cristalización imposibilita realizar una sinterización por calentamiento prolongado¹⁴ y la fusión no conduce a una

¹⁴ La máxima temperatura a la que se puede calentar un largo periodo de tiempo sin que se produzca cristalización es 650 K. Sin embargo, la pastilla obtenida a esta temperatura no se puede manipular sin que se fragmente o desmenuce.



muestra vítrea¹⁵. Para conseguir una pastilla con consistencia y resistencia mecánica aceptables se utilizó polifluoruro de vinilideno (PVDF, Aldrich) como material conectivo. Así, la muestra se molturó con un 10 % p/p de PVDF en un mortero de ágata utilizando acetona para facilitar la homogeneización. A continuación se obtuvo una pastilla cilíndrica de esta mezcla aplicando una presión uniaxial de 400 MPa durante dos minutos en un pastillero de 10 mm de diámetro. Conscientes de que las medidas se iban a realizar en una pastilla con una gran frontera de grano, usamos este método ya que al menos permite estimar, de forma aproximada, la magnitud de la conductividad iónica del material. En la Figura 7.13 se muestran los resultados más relevantes del estudio de las propiedades eléctricas de v-Li₃Al₂(PO₄)₃.

El gráfico de Nyquist a 423 K (Figura 7.13a)) muestra un espectro en el que claramente se aprecia la existencia de dos semicírculos deformados y solapados: uno, muy pequeño, de una capacidad asociada de 1.4 pF y situado a altas frecuencias (40 kHz) y otro, mucho mayor, de una capacidad asociada de 10.7 pF, a frecuencias más bajas (400 Hz), que no llega a cerrarse. Evidentemente, existen distintas contribuciones en la respuesta eléctrica del material.

Para estudiar la microestructura de la pastilla se ha representado la parte imaginaria de la impedancia compleja, Z'' , y la parte imaginaria del módulo eléctrico complejo, M'' , frente al logaritmo de la frecuencia a la misma temperatura, ver gráfico interior de la Figura 7.13a).

¹⁵ El enfriamiento del fundido (rápido o lento) produce invariablemente una mezcla de AlPO₄ y Li₃PO₄ (ver análisis térmico y/o Anexo IV).

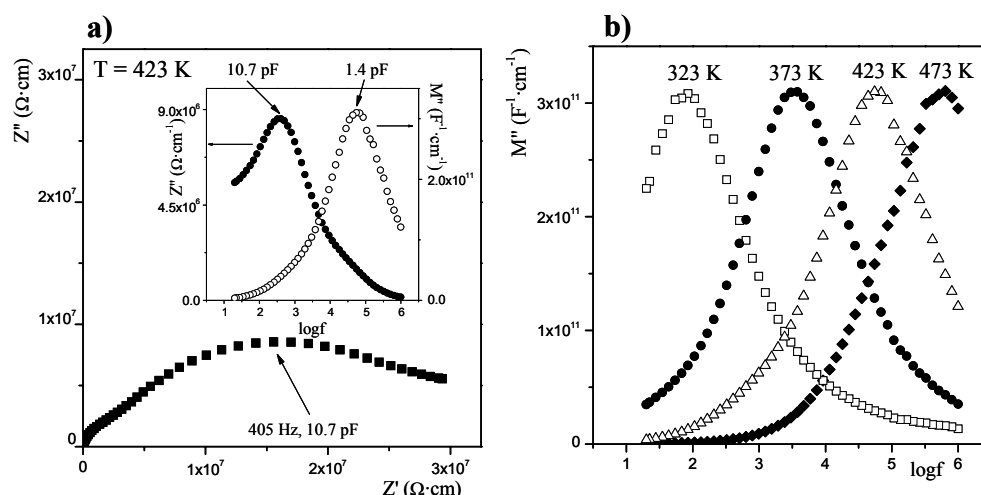
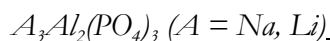


Figura 7.13. Gráficos de impedancias en distintos formatos para $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$:

- Diagrama de Nyquist a 423 K. En el punto seleccionado se indica el valor de la capacidad asociada y la frecuencia a la que se localiza. En el gráfico interior se representan la parte imaginaria del módulo eléctrico y de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia a la misma temperatura (elegida para ajustar en la ventana experimental de frecuencias todo el máximo de la relajación). Se indican también los valores de capacidad asociados a los máximos.
- Parte imaginaria del módulo eléctrico frente al logaritmo de la frecuencia a distintas temperaturas.

Como puede observarse, el pico de M'' presenta un valor de capacidad asociado característico de la respuesta intrínseca del material (1.4 pF) mientras que el de Z'' es bastante superior (10.7 pF) y además están muy separados en frecuencia (más de dos órdenes de magnitud). Esto confirma que ambos picos no están originados por un mismo elemento RC, es decir, el pico de la impedancia está afectado por otros fenómenos adicionales a los que producen el pico del módulo complejo. La respuesta del material está constituida por dos componentes: una domina el espectro del módulo complejo en la zona de alta frecuencia y representa la respuesta del "bulk" y la otra prevalece en el espectro de la impedancia a frecuencias más bajas y se debe al efecto de conducción intergrano, muy probablemente causado por el proceso de obtención de la pastilla (presencia de PVDF). Según todo lo anterior, la naturaleza de la pastilla de



v-Li₃Al₂(PO₄)₃ es totalmente distinta a la del vidrio de sodio, lo cual es lógico si se tiene en cuenta los diferentes procesos de obtención. En el caso del v-Na₃Al₂(PO₄)₃ se generó una pastilla vítrea mediante la fusión del material mientras que para el compuesto de litio fue imposible llevar a cabo un proceso similar (por las razones descritas), obteniendo una pastilla con una pobre cohesión entre granos.

En la Figura 7.13b) se muestra la dependencia con la frecuencia de la parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la temperatura. Se observan picos muy anchos, con máximos muy suavizados y caídas muy abiertas, bastante alejados del pico Debye ideal. Al elevar la temperatura las curvas se desplazan hacia frecuencias mayores ya que la conductividad está térmicamente activada, aumentado con la temperatura. Los valores exactos no han podido ser extraídos del estudio de impedancias debido a la baja calidad de los datos.

Correlación naturaleza de la muestra-conductividad iónica.

En la Figura 7.14a) se representa el gráfico de Arrhenius de v-Na₃Al₂(PO₄)₃ y c-Na₃Al₂(PO₄)₃ utilizando los datos extraídos de los ajustes de las Figuras 7.11d) y 7.12d). Para estimar la magnitud de la conductividad iónica de v-Li₃Al₂(PO₄)₃ y poder realizar una comparación cualitativa de las propiedades conductoras de los tres materiales se ha utilizado el gráfico de Arrhenius no convencional en el que se representa el logaritmo de la frecuencia en el máximo de M'' frente a la inversa de la temperatura (ver Figura 7.14b)). Como ya se ha dicho, este tipo de representación permite estudiar de forma rápida y sencilla la respuesta eléctrica intrínseca del material y estimar la energía de activación.

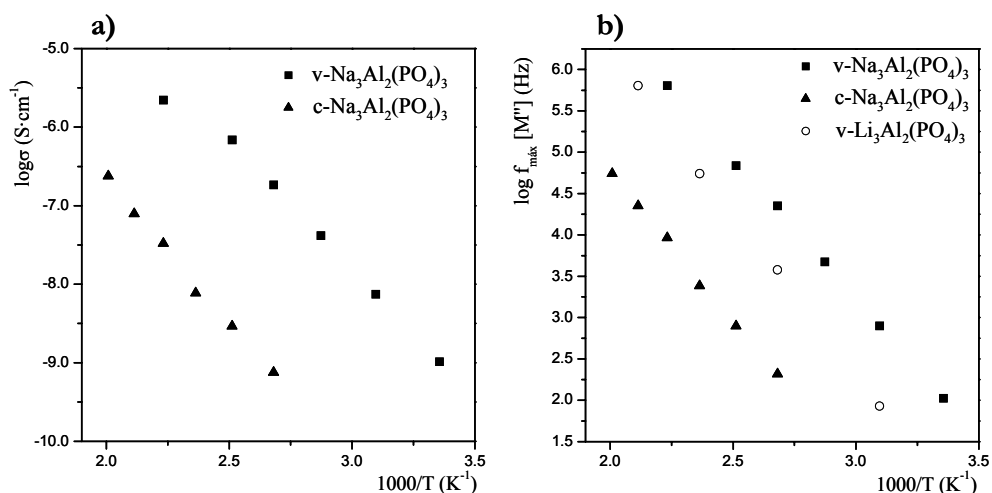


Figura 7.14. Gráfico de Arrhenius de **a)** la conductividad para $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ y $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ y **b)** el logaritmo de la frecuencia en el máximo de M'' para $v\text{-A}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$) y $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

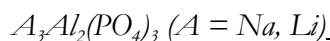
Los valores de la conductividad a 423 K de $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ y $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ así como las energías de activación de los tres materiales se exponen en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Conductividades iónicas y energías de activación para $v\text{-A}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$) y $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

	σ (423 K)/S·cm ⁻¹	E_a /eV	$E_a^{\S}$ /eV
$v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$	$2(2) \cdot 10^{-6}$	0.61(3)	0.66(1)
$c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$	$7(7) \cdot 10^{-9}$	0.73(2)	0.72(1)
$v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$	—	—	0.77(1)

[§] Energías de activación extraídas de la representación tipo Arrhenius de $\log f_{\max}$ vs $1000/T$.

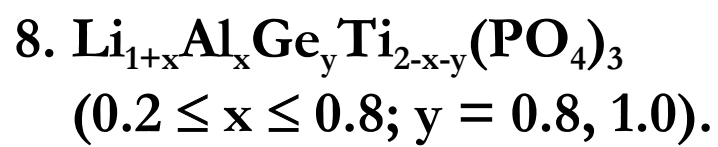
La conductividad iónica de la muestra vítrea sódica a 423 K es de $2.2 \cdot 10^{-6}$ S·cm⁻¹, por lo que se incluye en la región de los cristales iónicos ($< 10^{-4}$ S·cm⁻¹). Este valor corrobora la baja movilidad para el ion sodio predicha en el análisis del espectro de ²³Na MAS-RMN. Varios hechos sugieren la existencia de



heterogeneidades, tanto estructurales como composicionales, en este material. Por un lado, los procesos de transición vítrea y cristalización tienen lugar a lo largo de un intervalo de temperatura muy amplio, ver Figura 7.2a). Por otro, en los espectros de RMN las señales son muy anchas, lo cual pone de manifiesto la coexistencia de distintos entornos para cada elemento (Al, P y Na) que dan lugar a grandes discontinuidades en el campo eléctrico al que se ve sometido el ion móvil en su trayectoria, lo que dificulta el proceso de conducción. Puede deducirse que los cationes sodio quedan atrapados en microdominios vítreos en función de la estabilidad.

El compuesto cristalino, $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, es menos conductor que el vítreo, $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, ver Figura 7.14 y Tabla 7.1. Esto se debe a varias razones. En primer lugar, en la estructura tipo $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ existe el mismo número de sitios que de iones alcalinos presentes, 3 por fórmula, por lo que todos ellos están ocupados y no hay sitios vacíos a través de los cuales pueda moverse el catión. Además, el tamaño de los cuellos de botella en esta estructura es demasiado pequeño para el Na^+ . De hecho, todos los fosfatos con estructura tipo wolframato de escandio descritos en la literatura son compuestos de litio.

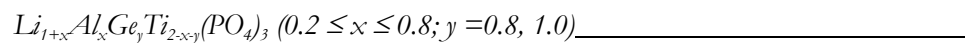
En la Tabla 7.1 se muestran también las energías de activación extraídas de las pendientes de las curvas de la Figura 7.14b). Como puede observarse, para las muestras sódicas se acercan bastantes a las obtenidas a partir del gráfico de Arrhenius de la conductividad, lo que sugiere que el tratamiento de los datos ha sido riguroso y correcto. Por otro lado, según se advierte en la Figura 7.14b), el vidrio de litio, $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, conduce menos que el vidrio sódico aunque sus energías de activación son similares. En este caso, la conducción no sólo se ve obstaculizada por las circunstancias ya descritas para $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, sino que además hay que tener en cuenta el efecto de álcali mixto producido por la presencia simultánea de cationes sodio y litio en la estructura.



8. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$).

Son muy numerosos los trabajos publicados sobre materiales tipo NASICON con litio como ion móvil en lugar de sodio. Una de las familias de Li-NASICONES más estudiadas es la de fórmula general $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ sobre la que se llevan a cabo muchas investigaciones con diferentes cationes M^{4+} en la posición octaédrica: Zr (Catti y col., 2003), Sn (Morin y col., 1997), Ge (París y Sanz, 1997b) y Ti (Woodcock y Lightfoot, 1999). Entre ellos, el sistema $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ es, probablemente, el Li-NASICON más estudiado ya que es uno de los mejores conductores de la familia $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$. El menor tamaño del titanio adecúa el hueco de los sitios al ion litio. Con objeto de obtener mayores conductividades han sido investigadas diferentes sustituciones en el metal tetravalente, tanto iso- como aliovalentes. Uno de los mejores resultados corresponde a la composición $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$, para la que Aono y col. (1989) han obtenido una conductividad de $7 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. En esta serie, la cercanía del tamaño de los radios de titanio y aluminio consigue un esqueleto más homogéneo y unos "cuellos de botella" de dimensiones más adecuadas para el paso de los cationes litio. Sin embargo, ya se ha manifestado la imposibilidad de la obtención de muestras monofásicas para composiciones con $x > 0.4$ tanto por síntesis cerámica directa como por síntesis sol-gel.

Por otro lado, la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ha sido objeto de múltiples estudios desde que Li y col. (1988) pusieran de manifiesto el gran aumento que experimenta la conductividad iónica de $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ al sustituir parcialmente el Ge por Al. Así, la conductividad iónica a temperatura ambiente de la composición $\text{Li}_{1.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ es de $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Aono y col., 1992). Aunque en esta serie también es difícil la obtención de composiciones con altos contenidos en aluminio, el límite superior es ligeramente mayor al del sistema de titanio.

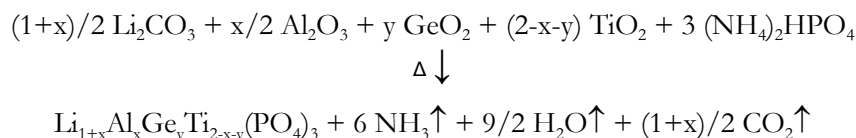


Por todo ello, en el presente capítulo se intenta aumentar el contenido de aluminio en ambos sistemas mediante la incorporación simultánea de Al^{+3} y Ge^{4+} en el arquetipo $LiTi_2(PO_4)_3$. De esta manera, se sintetizan diferentes composiciones del sistema $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$, donde la sustitución aliovalente conlleva un aumento del número de iones móviles (Li^+) para conservar la electroneutralidad y la isovalente consigue sustituir el catión Ti^{4+} por otro de igual carga pero de radio iónico más cercano al trivalente y que no se reduce fácilmente.¹

¹ Los resultados más significativos de este capítulo se han publicado como: "High Lithium Ionic Conductivity in the $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ NASICON series", Chemistry of Materials, 2003, 15, pp. 1879-1885 (ver Publicaciones).

8.1. SÍNTESIS.

Se han sintetizado ocho composiciones del sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ con $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e $y = 0.8, 1.0$, mezclando, molturando y calcinando cantidades estequiométricas de Li_2CO_3 (Aldrich, 99.997 %), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, 99.997 %), GeO_2 (Aldrich, 99.998 %), $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^2$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Probus, 99.0 %) en crisoles de Pt, hasta una temperatura final de 1223 K según la ecuación general:



La molienda inicial se realizó durante 20 minutos en un mortero de ágata y, a continuación, las mezclas se sometieron al programa optimizado de descomposición de reactivos³ hasta una temperatura final de 623 K (8 h de tiempo de permanencia). Finalizado este proceso, los materiales calcinados son estables (no absorben agua ni CO_2), permitiendo una segunda molienda mucho más intensa de 30 minutos en un molino planetario⁴. Tras ella se compactaron en forma de pastilla⁵ y se calcinaron a 1223 K durante 45 minutos. Finalmente, las muestras se molturaron en un mortero de ágata durante 15 min más, se compactaron y se calcinaron a 1223 K durante 12 horas.

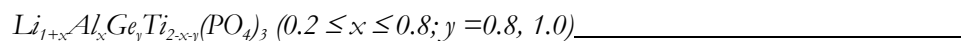
Estas condiciones se fijaron después de haber ensayado calcinaciones a diferentes temperaturas y tiempos:

² Sintetizado como se describe en el Anexo I.

³ Descrito en la sección 4.1.

⁴ A 200 r.p.m. y divididos en 3 periodos de 10 minutos, separados por pausas de 2 min, alternando el sentido de giro en cada uno.

⁵ Mediante prensado uniaxial a 200 MPa durante un minuto en un pastillero de 20 mm de diámetro.



- i. A temperaturas menores (863 – 973 K) y tiempos variables (30 min – 20 h), la reacción es incompleta, quedando gran cantidad de reactivos sin transformar.
- ii. A temperaturas superiores (1273 K) y diferentes tiempos (30 min - 6 horas) se segregan fases secundarias en proporción creciente, principalmente $AlPO_4$ (PDF 48-0652 y 11-0500) y GeO_2 (PDF 36-1463).

8.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

En la Figura 8.1 se muestran los difractogramas de rayos-X para los compuestos de estequiometría nominal $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ con $0.2 \leq x \leq 0.8$ e $y = 0.8$ y 1.0 . Las ocho composiciones sintetizadas se han dividido en dos series según su contenido en Ge y que se nombrarán a partir de ahora como $Al_xGe_{0.8}$ y $Al_xGe_{1.0}$.

Las fases mayoritarias resultantes se han indexado en una celdilla unidad romboédrica con grupo espacial $R\bar{3}c$ y estructura tipo NASICON. Las muestras obtenidas en estas condiciones experimentales no son monofásicas; en todas se detectaron cantidades muy pequeñas de $AlPO_4$ (PDF 71-1043). A esta fase secundaria hay que añadir otras que van apareciendo al aumentar el contenido en aluminio:

- i. En los materiales con $x \geq 0.4$ aparece otro $AlPO_4$ (PDF 48-0652) en proporción creciente con el contenido de Al.
- ii. Para $x \geq 0.6$ se observan trazas de GeO_2 (PDF 83-2474).
- iii. Para $x = 0.8$ se detectan TiO_2 (PDF 76-0324) y otro $AlPO_4$ (PDF 76-0233).

Estos resultados fueron similares para ambas series.

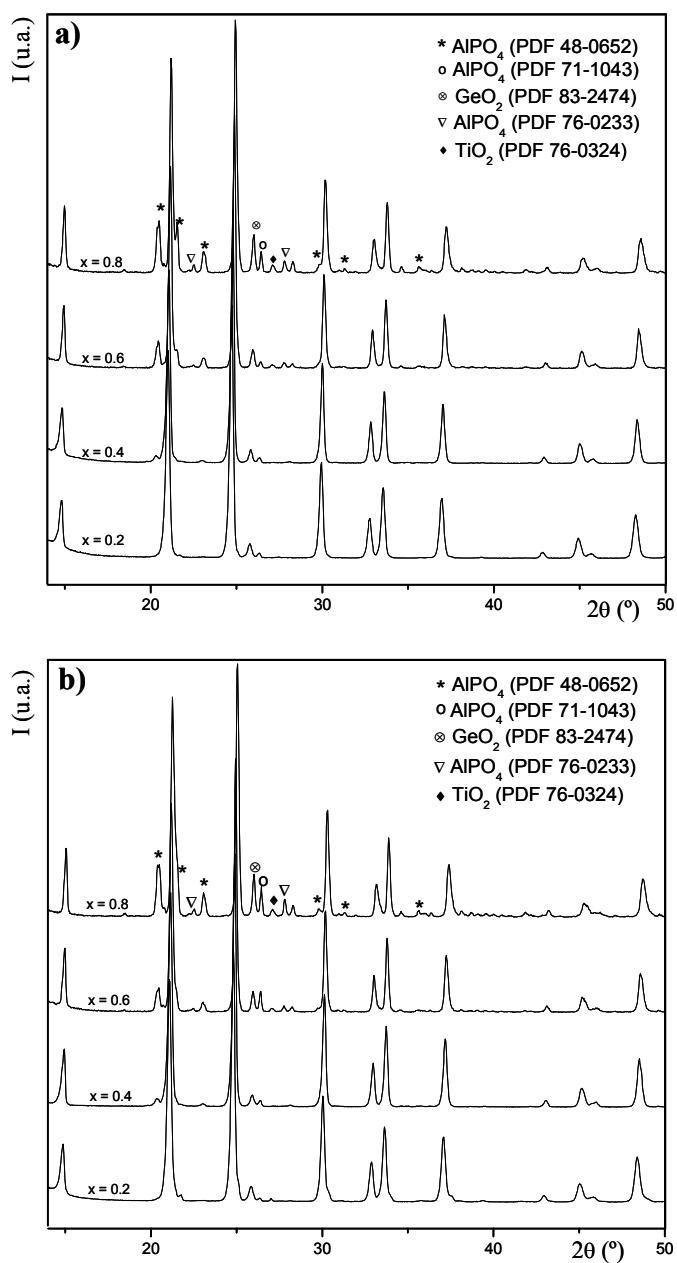
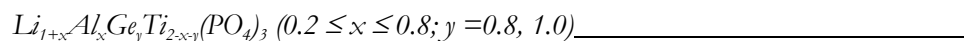


Figura 8.1. Difractogramas de rayos-X de las series **a)** $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}\text{Ti}_{1.2-x}(\text{PO}_4)_3$ y **b)** $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8). Se han etiquetado los picos debidos a cada fase sólo para los compuestos de mayor contenido nominal de aluminio.



8.2.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld mediante difracción de rayos-X.

Las estructuras cristalinas de las ocho fases ($Al_xGe_{0.8}$ y $Al_xGe_{1.0}$, $x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8) se han refinado por el método de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de polvo⁶. Se comenzó realizando los refinamientos de las fases con menor contenido en Al ($x = 0.2$) utilizando como modelo inicial las condiciones finales alcanzadas en el de la fase $Na_{1.2}Al_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)_3$ ⁷. Antes de iniciar el proceso de ajuste se incluyó el tercer átomo metálico en la posición octaédrica⁸ (Ge) y se sustituyeron los átomos de sodio por los de litio. En todas los materiales se fijó la composición nominal Al/Ge/Ti a su valor teórico ya que no es posible refinar tres factores de ocupación en el mismo sitio cristalográfico con un sólo conjunto de datos de difracción. Consecuentemente, el contenido de Li en la posición M2 también se fijó a su valor nominal. En el proceso de refinamiento de cada composición, primero se ajustaron los parámetros globales del difractograma: factor de escala, fondo del difractograma, celdilla unidad, desplazamiento del cero del goniómetro y los parámetros que describen la forma de los picos. Para el fondo del difractograma se utilizó una función de interpolación lineal de treinta y seis términos y la forma de los picos se describió usando una función pseudo-Voigt (Thomson y col., 1987) corregida de asimetría (Finger y col. 1994). A continuación se refinaron los parámetros atómicos posicionales y, tras alcanzar la convergencia, se refinaron los factores de agitación térmica de forma constreñida tal que fuera el mismo valor para todos los átomos en cada composición.

⁶ Los ocho difractogramas se registraron con idénticas condiciones experimentales: rendijas 2, 2 y 0.2 mm, de 14 a 100 ° (2 θ), tamaño de paso 0.03 ° y 15 segundos de tiempo de conteo.

⁷ Sintetizado y caracterizado en el Capítulo 5.

⁸ Debido a que poseen tres cationes metálicos en la posición octaédrica, estos materiales han sido denominados trimetálicos.

En la Figura 8.2 se muestran los difractogramas experimental y calculado y la curva diferencia obtenidos en el refinamiento de Rietveld de la composición $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{0.6}(\text{PO}_4)_3$, como ejemplo representativo de ambas series. En la Tabla 8.1 se dan los parámetros de celda de ambas series y en la Tabla 8.2 se exponen los factores de acuerdo de cada refinamiento y los porcentajes en peso de las fases secundarias presentes.

Al analizar la composición gráfica de la Tabla 8.1 se observa que los parámetros a y c disminuyen progresivamente⁹ a lo largo de cada serie. Los radios iónicos en coordinación octaédrica de Al^{3+} y Ge^{4+} son muy parecidos (0.535 Å y 0.530 Å, respectivamente), pero apreciablemente menores que el de Ti^{4+} (0.605 Å) (Shannon, 1976). La contracción de volumen que se produce al aumentar el contenido en Al dentro de cada serie se explica por el menor radio iónico del Al^{3+} , que va gradualmente sustituyendo al Ti^{4+} . De igual forma, el hecho de que los miembros de la serie más rica en germanio presentan sistemáticamente menor volumen puede justificarse por el menor radio iónico del Ge^{4+} que sustituye al Ti^{4+} . Por otro lado, debemos destacar que el factor de acuerdo R_F oscila entre 1.26 y 3.40, valores que corroboran una buena descripción estructural, a pesar del gran número de fases secundarias presentes para algunas composiciones (Tabla 8.2), aunque sólo los polimorfos AlPO_4 (PDF 71-1043 y 48-0652) y el $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF 80-1922), en el caso de la composición $\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{1.0}$, presentan un contenido superior al 2 %.

⁹ De forma asintótica.

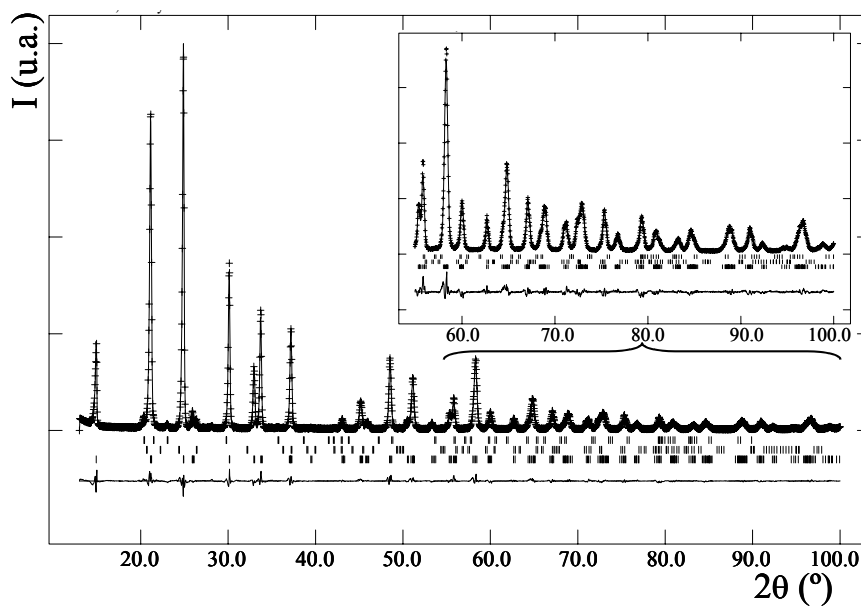
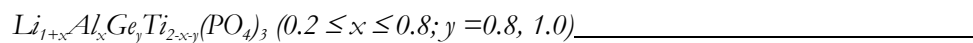


Figura 8.2. Difractogramas experimental (+++) y calculado (—) y curva diferencia obtenidos en el refinamiento de Rietveld de $Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{1.0}Ti_{0.6}(PO_4)_3$. En el interior se muestra una ampliación de la zona de alto ángulo. Las marcas verticales son las líneas de Bragg de cada fase, de arriba abajo, las fases secundarias son: $AlPO_4$ PDF 48-0652 y PDF 71-1043.

Tabla 8.1. Parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld con difracción de rayos-X de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$).

	a/Å	c/Å	V/Å ³
$Al_{0.2}Ge_{0.8}$	8.4032(2)	20.6769(6)	1264.47(5)
$Al_{0.4}Ge_{0.8}$	8.3894(2)	20.6449(6)	1258.35(5)
$Al_{0.6}Ge_{0.8}$	8.3830(3)	20.637(1)	1256.0(1)
$Al_{0.8}Ge_{0.8}$	8.3629(5)	20.625(2)	1249.2(2)
$Al_{0.2}Ge_{1.0}$	8.3804(1)	20.6460(5)	1255.72(5)
$Al_{0.4}Ge_{1.0}$	8.3629(2)	20.6087(6)	1248.22(6)
$Al_{0.6}Ge_{1.0}$	8.3505(3)	20.592(1)	1243.5(1)
$Al_{0.8}Ge_{1.0}$	8.3225(5)	20.587(2)	1234.9(2)

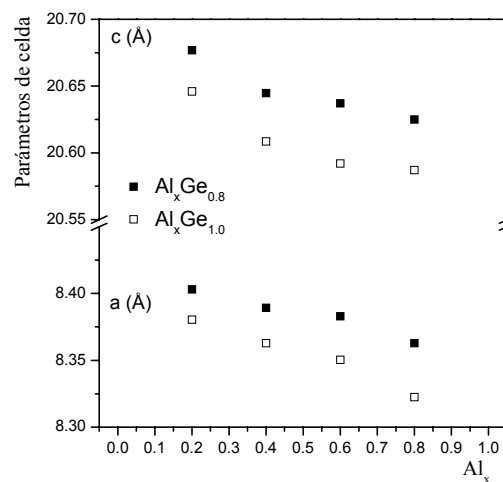


Tabla 8.2. Factores de acuerdo (%) y porcentajes en peso (%) de las fases presentes obtenidos del refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de la serie

$$Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3 \quad (0.2 \leq x \leq 0.8; y = 0.8, 1.0).$$

	R_{wp}	R_p	R_F	NASICON	AlPO ₄ ¹	AlPO ₄ ²	GeO ₂ ³	TiO ₂ ⁴	AlPO ₄ ⁵
Al _{0.2} Ge _{0.8}	7.04	4.98	1.50	99.30(1)	0.70(3)	—	—	—	—
Al _{0.4} Ge _{0.8}	7.38	5.27	1.76	96.73(1)	1.03(3)	2.24(6)	—	—	—
Al _{0.6} Ge _{0.8}	13.12	9.17	2.59	90.18(4)	0.94(5)	8.3(2)	0.58(4)	—	—
Al _{0.8} Ge _{0.8}	16.12	11.23	3.03	81.02(1)	2.35(8)	13.6(3)	1.30(5)	0.50(5)	1.23(9)
Al _{0.2} Ge _{1.0} ^a	6.67	4.84	1.40	95.03(1)	0.47(2)	—	—	—	—
Al _{0.4} Ge _{1.0}	8.06	5.84	1.74	95.81(1)	1.09(3)	3.1(1)	—	—	—
Al _{0.6} Ge _{1.0}	12.88	8.81	2.47	88.96(5)	2.76(7)	7.5(2)	0.78(4)	—	—
Al _{0.8} Ge _{1.0}	16.39	11.63	3.36	79.30(9)	2.98(9)	14.1(3)	1.61(5)	0.44(6)	1.57(9)

¹ (PDF 71-1043); ² (PDF 48-0652); ³ (PDF 83-2474); ⁴ (PDF 76-0324); ⁵ (PDF 76-0233).

^a En el difractograma de rayos-X de la composición Al_{0.2}Ge_{1.0} existen trazas de otro AlPO₄ (PDF 11-0500) (0.68(3) %) y una pequeña cantidad de LiGe₂(PO₄)₃ (PDF 80-1922) (3.82(8) %).

Los parámetros estructurales de cada composición se exponen en la Tabla 8.3 y las distancias interatómicas y los ángulos de enlace obtenidos en el análisis estructural se muestran en las Tablas 8.4 y 8.5, respectivamente.

$Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$)

Tabla 8.3. Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$ (en cursiva)).

		$Al_{0.2}Ge_y$	$Al_{0.4}Ge_y$	$Al_{0.6}Ge_y$	$Al_{0.8}Ge_y$
Li(2) (18e)	x	0.55(2)	0.60(1)	0.62(2)	0.64(2)
(x 0 1/4)		<i>0.58(2)</i>	<i>0.61(1)</i>	<i>0.63(2)</i>	<i>0.61(2)</i>
Al-Ge-Ti (12c)	z	0.1411(1)	0.1412(1)	0.1414(1)	0.1412(2)
(0 0 z)		<i>0.1411(1)</i>	<i>0.1412(1)</i>	<i>0.1413(1)</i>	<i>0.1413(2)</i>
P (18e)	x	0.2897(2)	0.2887(2)	0.2890(5)	0.2895(8)
(x 0 1/4)		<i>0.2895(2)</i>	<i>0.2882(2)</i>	<i>0.2889(5)</i>	<i>0.2882(8)</i>
O(1) (36f)	x	0.1840(4)	0.1800(4)	0.179(1)	0.178(1)
(x y z)		<i>0.1828(4)</i>	<i>0.1797(5)</i>	<i>0.1778(9)</i>	<i>0.173(1)</i>
	y	-0.0114(4)	-0.0163(4)	-0.017(1)	-0.019(2)
		<i>-0.0144(4)</i>	<i>-0.0164(5)</i>	<i>-0.017(1)</i>	<i>-0.020(2)</i>
	z	0.1889(1)	0.1888(1)	0.1884(3)	0.1889(4)
		<i>0.1888(1)</i>	<i>0.1886(1)</i>	<i>0.1885(3)</i>	<i>0.1888(5)</i>
O(2) (36f)	x	0.1862(3)	0.1861(3)	0.1836(8)	0.180(1)
(x y z)		<i>0.1859(3)</i>	<i>0.1860(4)</i>	<i>0.1817(7)</i>	<i>0.176(1)</i>
	y	0.1591(3)	0.1602(3)	0.1582(8)	0.156(1)
		<i>0.1596(3)</i>	<i>0.1596(4)</i>	<i>0.1574(7)</i>	<i>0.153(1)</i>
	z	0.0809(1)	0.0819(2)	0.0818(4)	0.0825(5)
		<i>0.0810(1)</i>	<i>0.0819(2)</i>	<i>0.0815(3)</i>	<i>0.0182(1)</i>
$U_{iso} \times 100^a$		0.56(2)	0.71(2)	0.85(6)	0.99(9)
		<i>0.59(2)</i>	<i>0.71(3)</i>	<i>0.78(5)</i>	<i>1.06(8)</i>

^a Los factores de agitación térmica se refinaron de forma constreñida tal que fuera el mismo valor para todos los átomos en cada composición.

Tabla 8.4. Evolución comparativa de distancias interatómicas obtenidos del refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$ (en cursiva)).

	$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_y$	$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_y$	$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_y$	$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_y$
M-O(1) $\times$ 3	1.877(2) <i>1.875(2)</i>	1.864(3) <i>1.8543(3)</i>	1.855(6) <i>1.840(6)</i>	1.858(9) <i>1.813(8)</i>
M-O(2) $\times$ 3	1.922(2) <i>1.916(2)</i>	1.908(3) <i>1.902(3)</i>	1.898(6) <i>1.886(5)</i>	1.865(9) <i>1.849(8)</i>
P-O(1) $\times$ 2	1.520(2) <i>1.518(2)</i>	1.523(3) <i>1.523(3)</i>	1.532(6) <i>1.533(6)</i>	1.527(9) <i>1.543(9)</i>
P-O(2) $\times$ 2	1.539(2) <i>1.535(2)</i>	1.537(3) <i>1.537(3)</i>	1.554(6) <i>1.560(5)</i>	1.570(8) <i>1.600(7)</i>
Li(1)-O(2) $\times$ 6	2.222(3) <i>2.221(3)</i>	2.237(3) <i>2.230(4)</i>	2.222(7) <i>2.203(7)</i>	2.216(11) <i>2.174(9)</i>
Li(2)-O(1) $\times$ 2	3.42(14) <i>3.23(14)</i>	3.09(8) <i>3.01(9)</i>	2.94(13) <i>2.85(11)</i>	2.76(13) <i>2.93(13)</i>
Li(2)-O(1) $\times$ 2	2.42(19) <i>2.391(5)</i>	2.397(6) <i>2.395(10)</i>	2.41(2) <i>2.42(2)</i>	2.45(4) <i>2.42(2)</i>
Li(2)-O(2) $\times$ 2	1.85(12) <i>1.98(13)</i>	2.11(8) <i>2.18(9)</i>	2.25(14) <i>2.32(12)</i>	2.41(15) <i>2.19(13)</i>
Li(2)-O(2) $\times$ 2	2.44(7) <i>2.37(6)</i>	2.32(3) <i>2.29(3)</i>	2.28(3) <i>2.26(2)</i>	2.25(2) <i>2.28(3)</i>
Li(1)⋯Li(2) $\times$ 6	3.01(3) <i>3.04(4)</i>	3.08(3) <i>3.09(3)</i>	3.13(5) <i>3.15(5)</i>	3.19(7) <i>3.10(5)</i>
Li(2)⋯Li(2) $\times$ 4	4.27(5) <i>4.33(8)</i>	4.42(6) <i>4.46(7)</i>	4.53(11) <i>4.58(10)</i>	4.66(14) <i>4.47(10)</i>
Li(2)⋯Li(2) $\times$ 4	4.24(2) <i>4.25(3)</i>	4.28(2) <i>4.29(2)</i>	4.32(4) <i>4.33(4)</i>	4.36(5) <i>4.29(4)</i>
M⋯M ^a	4.503(2) <i>4.496(2)</i>	4.494(2) <i>4.484(2)</i>	4.480(5) <i>4.474(5)</i>	4.487(8) <i>4.475(7)</i>
M⋯M ^b	5.836(2) <i>5.826(2)</i>	5.828(2) <i>5.820(2)</i>	5.838(5) <i>5.822(5)</i>	5.825(8) <i>5.818(7)</i>

M $\equiv$ representa el catión en la posición octaédrica.

^a Distancia intra-lanterne [según el eje d].

^b Distancia inter-lanterne [según el eje d].

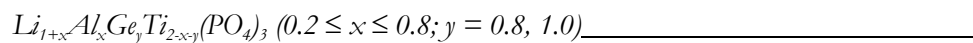


Tabla 8.5. Evolución comparativa de ángulos de enlace obtenidos del refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$ (en cursiva)).

	$Al_{0.2}Ge_y$	$Al_{0.4}Ge_y$	$Al_{0.6}Ge_y$	$Al_{0.8}Ge_y$
P-O(1)-M	154.8(2) <i>154.1(2)</i>	154.4(2) <i>154.1(2)</i>	153.8(5) <i>154.5(5)</i>	154.3(8) <i>155.5(7)</i>
P-O(2)-M	137.6(2) <i>137.8(2)</i>	139.0(2) <i>138.9(2)</i>	138.3(5) <i>137.7(4)</i>	138.9(7) <i>137.0(6)</i>
O(1)-M-O(1) $\times 3$	94.9(1) <i>95.0(1)</i>	94.7(2) <i>94.8(2)</i>	95.2(3) <i>94.7(3)</i>	94.6(5) <i>93.7(5)</i>
O(1)-M-O(2) $\times 3$	88.4(1) <i>88.8(1)</i>	89.0(2) <i>88.9(2)</i>	89.4(4) <i>90.0(3)</i>	90.1(5) <i>91.8(5)</i>
O(1)-M-O(2) $\times 3$	170.5(1) <i>170.8(1)</i>	171.6(2) <i>171.4(2)</i>	170.8(3) <i>170.8(3)</i>	171.3(5) <i>170.9(5)</i>
O(1)-M-O(2) $\times 3$	93.7(1) <i>93.0(1)</i>	92.5(2) <i>92.6(2)</i>	92.4(4) <i>92.7(3)</i>	92.3(5) <i>93.3(5)</i>
O(2)-M-O(2) $\times 3$	82.5(1) <i>82.6(1)</i>	83.3(2) <i>93.2(2)</i>	82.5(4) <i>81.9(3)</i>	82.4(5) <i>80.6(5)</i>
O(1)-P-O(1)	112.9(1) <i>113.4(2)</i>	112.8(3) <i>113.2(3)</i>	112.9(6) <i>112.2(6)</i>	112.2(9) <i>110.6(9)</i>
O(1)-P-O(2) $\times 2$	103.9(1) <i>103.3(1)</i>	103.8(1) <i>103.7(1)</i>	103.5(3) <i>103.6(3)</i>	103.8(4) <i>103.8(4)</i>
O(1)-P-O(2) $\times 2$	112.7(2) <i>113.3(2)</i>	113.4(2) <i>113.3(2)</i>	113.7(4) <i>114.2(4)</i>	113.8(6) <i>115.3(5)</i>
O(2)-P-O(2)	111.1(2) <i>110.5(2)</i>	109.9(3) <i>109.9(3)</i>	109.8(7) <i>109.3(6)</i>	109.5(10) <i>108.5(9)</i>

Del análisis estructural por el método de Rietveld se obtiene un resultado importante: la distancia media M-O disminuye al aumentar el contenido en aluminio, lo cual es de esperar si se produce la incorporación gradual de Al en el entramado NASICON. Por tanto, este hecho junto con la variación homogénea de la celdilla unidad confirma que las muestras forman sendas disoluciones sólidas, de composiciones relativamente próximas a las nominales. Como se ha dicho, no es posible determinar los factores de ocupación de la posición

octaédrica con un sólo conjunto de datos de difracción, sería necesario un estudio por difracción de neutrones que permitiría, además, una determinación precisa de las posiciones de los átomos de Li en la estructura. Alternativamente, otro procedimiento para evaluar el contenido de Al en la posición octaédrica se consigue mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

8.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

²⁷Al MAS-RMN.

En la Figura 8.3 se muestran las zonas centrales de los espectros de ²⁷Al MAS-RMN de las series $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}\text{Ti}_{1.2-x}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8). En todos los casos se observan dos señales principales centradas a 39 y -14 ppm, cuya intensidad relativa varía con la composición.

La señal que aparece a desplazamiento químico negativo corresponde a átomos de Al en coordinación octaédrica (AlO_6), es decir, los que se encuentran dentro del entramado NASICON. La banda centrada en 39 ppm se debe a átomos de Al en coordinación tetraédrica (AlO_4). El análisis por el método de Rietveld de los datos de difracción de rayos-X ha puesto de manifiesto la existencia de distintos polimorfos de AlPO_4 en diferentes proporciones en estas muestras, que son los responsables de la banda tetraédrica.

Análisis cuantitativo.

En la Tabla 8.6 se muestran los resultados del estudio cuantitativo de los espectros de ²⁷Al MAS-RMN de ambas series y en la Figura 8.4 se representa el espectro experimental y las bandas de su deconvolución para la muestra $\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}$, como ejemplo representativo de las dos series.

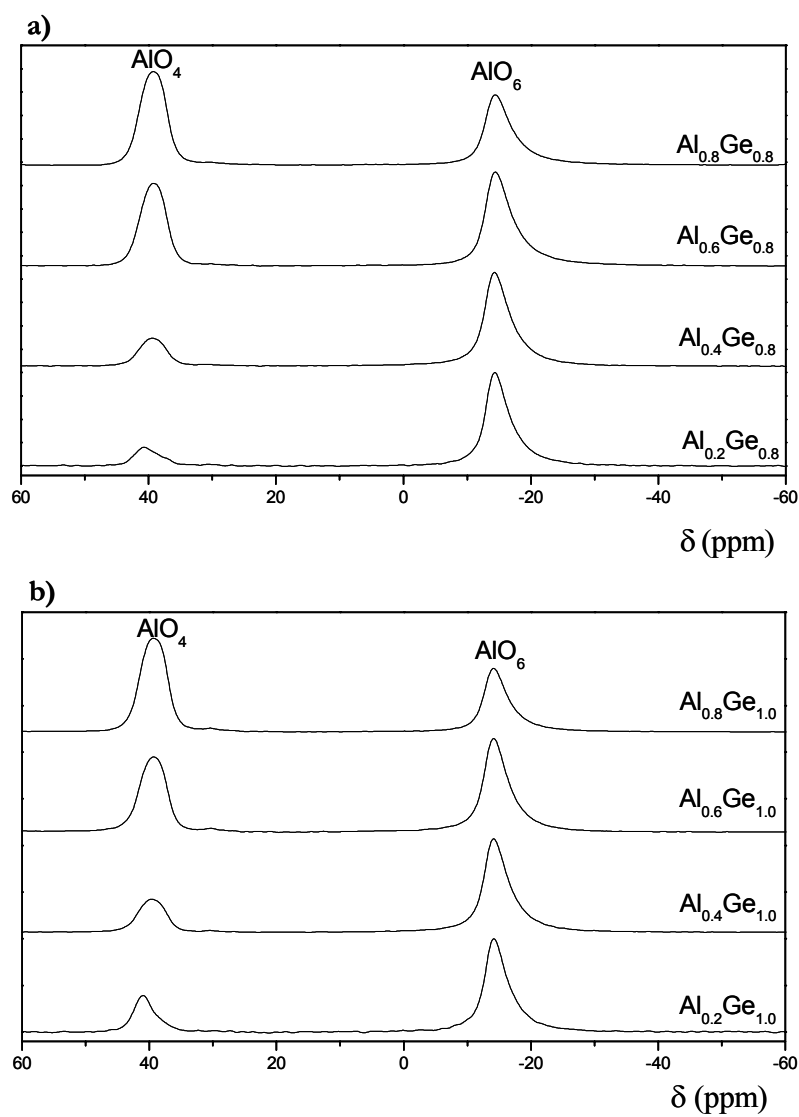
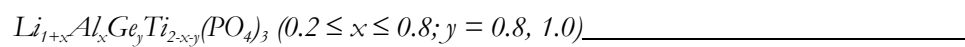


Figura 8.3. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN de las series **a)** $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}\text{Ti}_{1.2-x}(\text{PO}_4)_3$ y **b)** $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8). AlO_4 y AlO_6 identifican a los entornos tetraédricos y octaédricos, respectivamente.

Tabla 8.6. Porcentaje de aluminio total en los entornos tetraédricos (AlO_4) y octaédricos (AlO_6) deducidos del análisis cuantitativo de los espectros de ^{27}Al RMN-MAS de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$). Se incluye también la cantidad de Al molar incorporada en la posición octaédrica (Al_x).

		$AlO_4/\%$	$AlO_6/\%$	Al_x
$Al_xGe_{0.8}$	$Al_{0.2}Ge_{0.8}$	15.51	84.49	0.17
	$Al_{0.4}Ge_{0.8}$	20.54	79.46	0.32
	$Al_{0.6}Ge_{0.8}$	40.81	59.19	0.35
	$Al_{0.8}Ge_{0.8}$	52.24	47.76	0.38
$Al_xGe_{1.0}$	$Al_{0.2}Ge_{1.0}$	23.37	76.63	0.15
	$Al_{0.4}Ge_{1.0}$	24.54	75.46	0.30
	$Al_{0.6}Ge_{1.0}$	42.51	57.49	0.34
	$Al_{0.8}Ge_{1.0}$	56.83	43.17	0.35

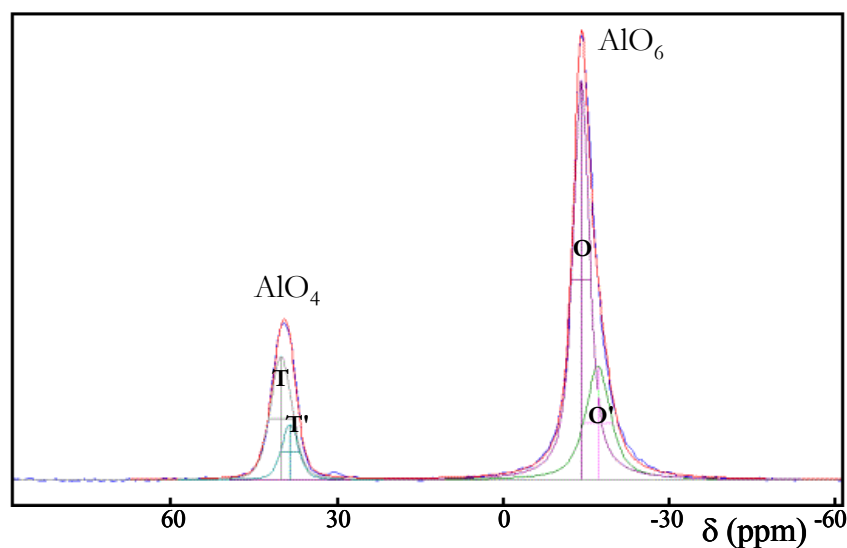
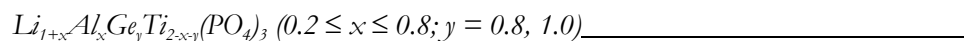


Figura 8.4. Cuantificación de las componentes tetraédrica (AlO_4) y octaédrica (AlO_6) del espectro de ^{27}Al RMN-MAS de la composición $Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{1.0}Ti_{0.6}(PO_4)_3$. Para deconvolucionar la asimetría asociada a cada una de las componentes se utilizan dos bandas para cada señal denotadas por (T/T') y (O/O').



Como puede observarse, la cantidad de Al en coordinación tetraédrica aumenta cuando lo hace el contenido en Al dentro de cada una de las series, mientras que la proporción de aluminio en coordinación octaédrica disminuye proporcionalmente. En cambio, la cantidad de aluminio incorporada en el entramado NASICON (Al_x) aumenta lenta y progresivamente estabilizándose en torno a 0.4. También se observa que, para un mismo contenido nominal de Al, el aluminio incorporado al entramado NASICON es mayor para la composición más rica en Ti.

³¹P MAS-RMN.

En la Figura 8.5 se muestran las zonas centrales de los espectros de ³¹P MAS-RMN de ambas series. En todos los casos aparece una banda compleja que cubre la zona entre -20 y -45 ppm, en la que se resuelven varias componentes.

En general, se observa que las bandas con desplazamiento químico más positivo son más intensas en la serie con mayor contenido de Ti (serie $Al_xGe_{0.8}$). Asimismo, la intensidad de las bandas con desplazamiento químico más negativo es mayor en la serie de mayor contenido en Ge (serie $Al_xGe_{1.0}$), destacando la existencia, en la composición $Al_{0.2}Ge_{1.0}$, de un máximo muy definido a la derecha de la señal, correspondiente a microdominios de Ge puro, $LiGe_2(PO_4)_3$, detectado y cuantificado por difracción de rayos-X (ver Tabla 8.2). Esta componente disminuye en intensidad al aumentar el contenido en aluminio dentro de la serie¹⁰.

¹⁰ En el resto de las composiciones no ha sido posible determinar en los refinamientos de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de laboratorio la presencia de microdominios de $LiGe_2(PO_4)_3$. Todos los intentos realizados llevan el porcentaje de esta fase a cero dentro de tres veces el valor de la desviación estándar.

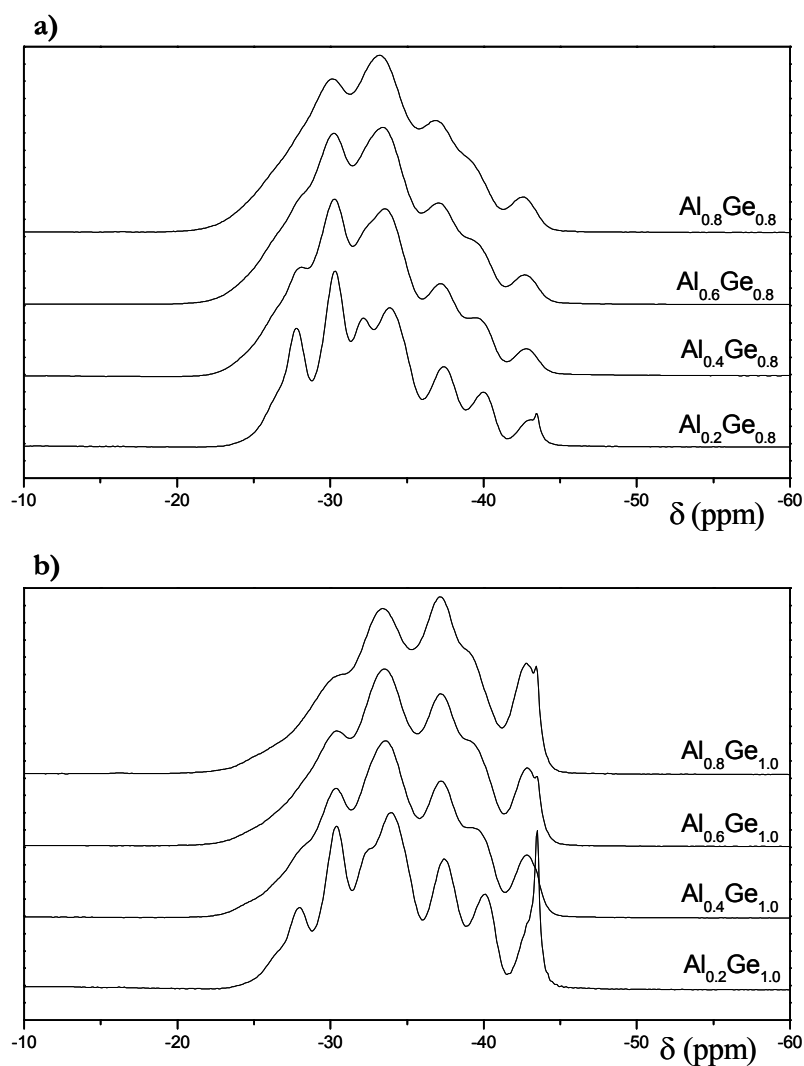
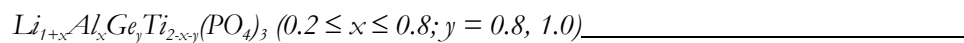


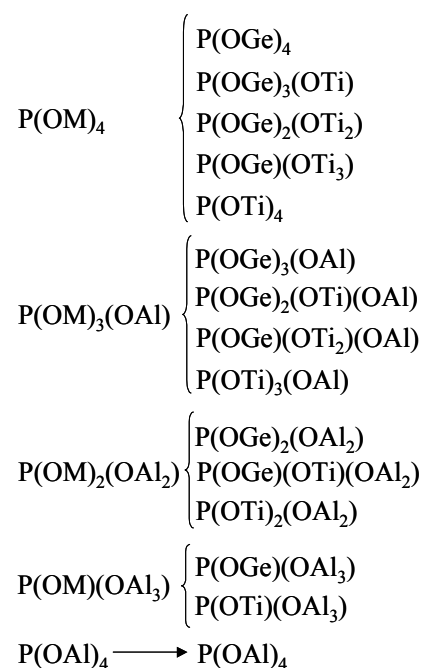
Figura 8.5. Espectros de ^{31}P MAS-RMN de las series **a)** $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}\text{Ti}_{1.2-x}(\text{PO}_4)_3$, y **b)** $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8).

Número de componentes.

La gran complejidad observada en los espectros de P procede de la existencia de tres cationes metálicos en los sitios octaédricos, lo que incrementa de cinco a quince el número de entornos cristaloquímicos diferentes para los átomos



de P en los compuestos $Li_{1+x}Al_xGe_{0.8}Ti_{1.2-x}(PO_4)_3$ y $Li_{1+x}Al_xGe_{1.0}Ti_{1-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8). En el siguiente esquema se deducen las quince posibilidades tomando como referencia los entornos que existían en los compuestos con dos cationes metálicos en la posición octaédrica¹¹.



Llegados a este punto, para poder interpretar el espectro de los materiales trimetálicos con estructura NASICON es interesante analizar el espectro obtenido en una muestra sin aluminio, de composición $LiGeTi(PO_4)_3$ (ver Figura 8.6, cortesía de K. Arbi¹², resultados aún sin publicar).

¹¹ Debido a que poseen dos cationes metálicos en la posición octaédrica, estos materiales han sido nombrados bimetálicos.

¹² Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco, 28049, Madrid, España.

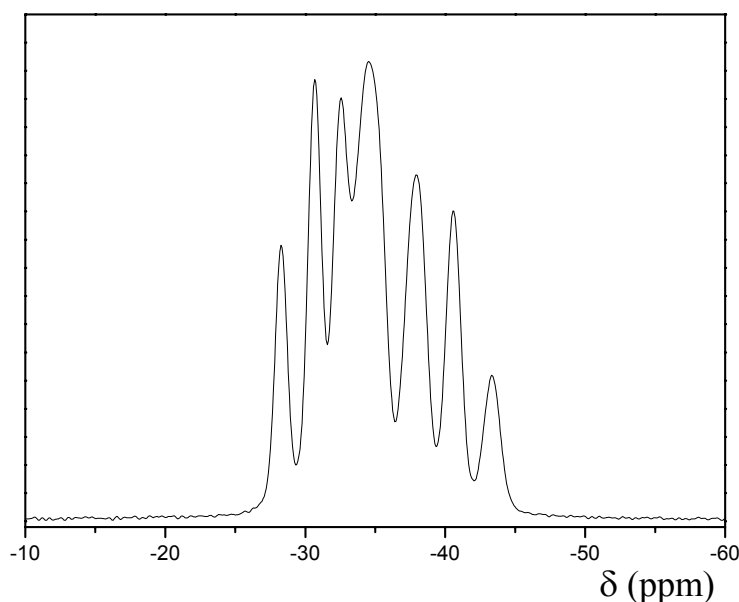
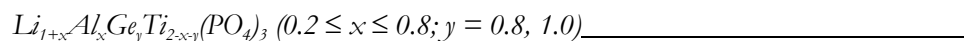


Figura 8.6. Espectro de ^{31}P MAS-RMN de la composición $\text{LiGeTi}(\text{PO}_4)_3$ (cortesía de K. Arbi).

En este espectro, el número de bandas presentes (7) es superior al esperado (5) suponiendo una distribución al azar de Ge y Ti en la posición octaédrica: $\text{P}(\text{OTi})_4$, $\text{P}(\text{OTi})_3(\text{OGe})$, $\text{P}(\text{OTi})_2(\text{OGe})_2$, $\text{P}(\text{OTi})(\text{OGe})_3$ y $\text{P}(\text{OGe})_4$. Este fenómeno, que al parecer ocurre cuando coexisten Ge y Ti en el sitio octaédrico, puede explicarse de dos formas:

- Disminución de la simetría: si estos materiales presentasen menor simetría, $R\bar{3}$ o incluso menor, se produciría un desdoblamiento en las señales debidas a ciertos entornos, justificando la existencia de un número de bandas superior al esperado (como ya ocurría en los espectros de $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Sn}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$, ver Capítulo 4).

- Segregación de fases: la coexistencia de dos o más fases con distinta proporción de cationes metálicos en la posición octaédrica también produciría más señales de las debidas a una sola fase.



Ninguna de estas dos posibilidades ha podido confirmarse mediante un estudio de difracción de rayos-X de laboratorio debido al fuerte solapamiento existente. Para poder discernir entre estas dos posibilidades es necesario llevar a cabo un estudio de alta resolución por difracción de rayos-X sincrotrón de polvo.

⁷Li MAS-RMN.

En la Figura 8.7 se muestra la zona central de los espectros de ⁷Li MAS-RMN de las series $Li_{1+x}Al_xGe_{0.8}Ti_{1.2-x}(PO_4)_3$ y $Li_{1+x}Al_xGe_{1.0}Ti_{1-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8).

La observación cualitativa de los espectros muestra una banda central muy intensa a, aproximadamente, -1.2 ppm y las correspondientes bandas satélites; además, la intensidad de la banda central crece con respecto a las bandas laterales a medida que aumenta el contenido nominal de Al (se puede observar ya que las bandas laterales disminuyen en intensidad). Como ya se ha dicho¹³, la forma de los espectros de ⁷Li MAS-RMN depende de la localización de los átomos de litio en la estructura. Cuando los cationes litio se sitúan exclusivamente en el sitio M1 se observa una señal formada por una transición central y las correspondientes bandas laterales de rotación. Sin embargo, cuando se sitúan en la posición M2 las interacciones cuadrupolares se cancelan y se obtiene un espectro formado por una sola banda con desplazamiento químico ligeramente menos negativo.

Análisis cualitativo.

En la Tabla 8.7 se adjuntan los valores de desplazamiento químico (δ), constante cuadrupolar (C_Q) y cantidad de Li molar en la posición M2 (Li_x)

¹³ Ver Capítulo 6, sección 6.2.3.

deducidos del análisis de los espectros de ^7Li MAS-RMN de la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$) (en todos los casos $\eta = 0$).

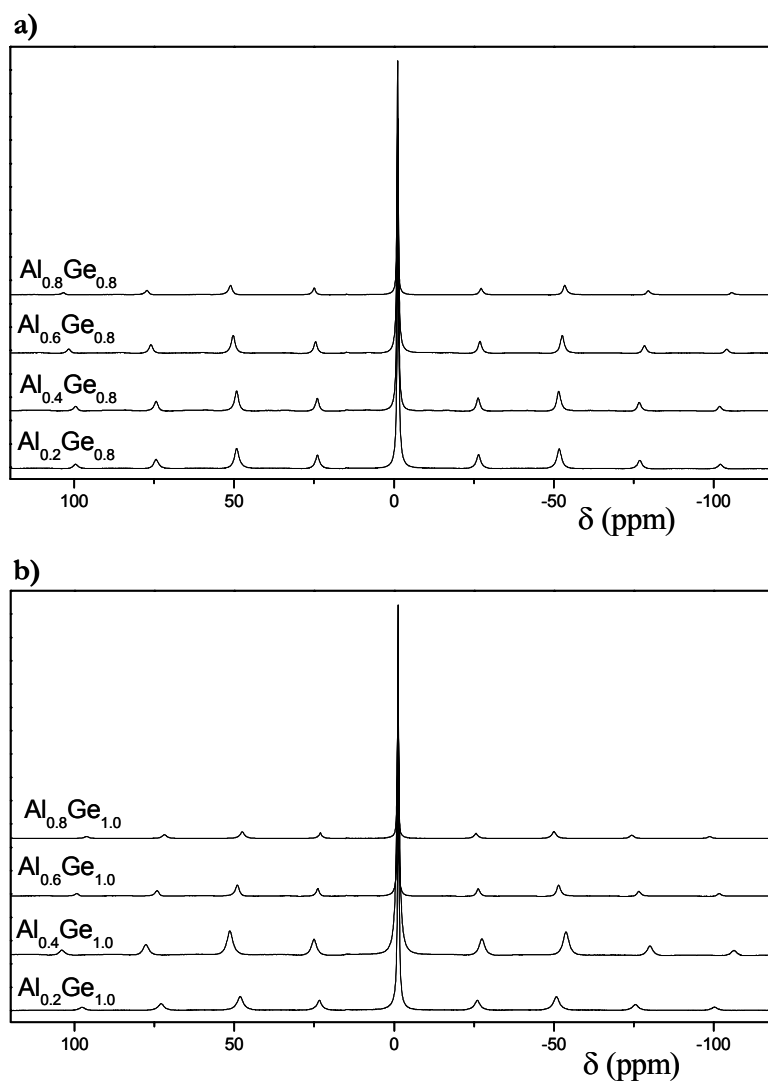


Figura 8.7. Espectro de ^7Li MAS-RMN de las series **a)** $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}\text{Ti}_{1.2-x}(\text{PO}_4)_3$ **b)** $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)_3$ Las bandas equiespaciadas se producen por la rotación de la muestra.

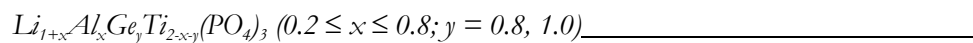


Tabla 8.7. Valores de desplazamiento químico, δ , constante cuadrupolar, C_Q , y cantidad de Li molar determinada en la posición M2, Li_x , deducidos del análisis de los espectros de ^7Li MAS-RMN de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8; y = 0.8, 1.0$). Se ha incluido la cantidad de Al molar incorporada en la posición octaédrica (Al_x) deducida de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN.

		δ/ppm	C_Q/kHz	$Li_x(M2)$	Al_x
$Al_xGe_{0.8}$	$Al_{0.2}Ge_{0.8}$	-1.26	20.78	0.20	0.17
	$Al_{0.4}Ge_{0.8}$	-1.17	20.78	0.30	0.32
	$Al_{0.6}Ge_{0.8}$	-1.17	22.00	0.33	0.35
	$Al_{0.8}Ge_{0.8}$	-1.18	20.73	0.34	0.38
$Al_xGe_{1.0}$	$Al_{0.2}Ge_{1.0}$	-1.33	21.16	0.19	0.15
	$Al_{0.4}Ge_{1.0}$	-1.26	21.61	0.27	0.30
	$Al_{0.6}Ge_{1.0}$	-1.26	21.61	0.31	0.34
	$Al_{0.8}Ge_{1.0}$	-1.25	19.30	0.36	0.35

Como puede observarse, en cada serie la posición de la banda central se desplaza ligeramente hacia valores más positivos¹⁴ al aumentar el contenido en aluminio, confirmando el incremento del número de átomos de litio en la posición M2. Además, la anchura de la línea central va disminuyendo en cada serie debido a la gran movilidad de los cationes, que se están intercambiando constantemente entre los sitios M1 y M2, provocando el solapamiento de las señales.

Finalmente, se puede constatar cómo los contenidos de Li en la posición M2 (Li_x) extraídos de los análisis de los espectros de ^7Li MAS-RMN y los de Al en la posición octaédrica (Al_x) obtenidos del estudio de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN son muy similares. Ambos crecen dentro de cada serie aunque sin alcanzar nunca el valor nominal. Destaca que, en los resultados de los dos núcleos y para un mismo contenido nominal de Al, la cantidad de Li_x es mayor cuando la

¹⁴ Este desplazamiento está ponderado según la proporción 3:1 de sitios M2:M1 que existen en la estructura NASICON.

cantidad de Ge es menor, indicando de nuevo una menor miscibilidad catiónica de Ge y Al.

La aplicación de los resultados espectroscópicos al refinamiento estructural por el método de Rietveld, es decir, corregir los factores de ocupación de Al^{3+} nominales por los deducidos del análisis cuantitativo de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN, no es un proceso trivial. Esta posibilidad se ha descartado¹⁵ pero hubiese sido un buen punto de partida si se hubiera dispuesto de datos de difracción de neutrones, ya que permitiría refinar también el contenido de $\text{Ti}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$ remanente y, además, obtener una localización más precisa de los átomos ligeros.

8.3. ANÁLISIS TÉRMICO: ATD-TG Y TDRX.

El comportamiento térmico de los materiales de las series $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}\text{Ti}_{1.2-x}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)_3$ se ha estudiado mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico. En la Figura 8.8 se muestran las curvas de ATD de ambas series. Las curvas de TG no muestran ganancia ni pérdida de masa en todo el rango de temperatura estudiado para ninguna de las muestras.

¹⁵ Estos materiales presentan una gran complejidad composicional, con tres cationes en la posición octaédrica, a lo que hay que añadir átomos muy ligeros, como el Li, sin obviar que sólo se dispone de datos de difracción de rayos-X.

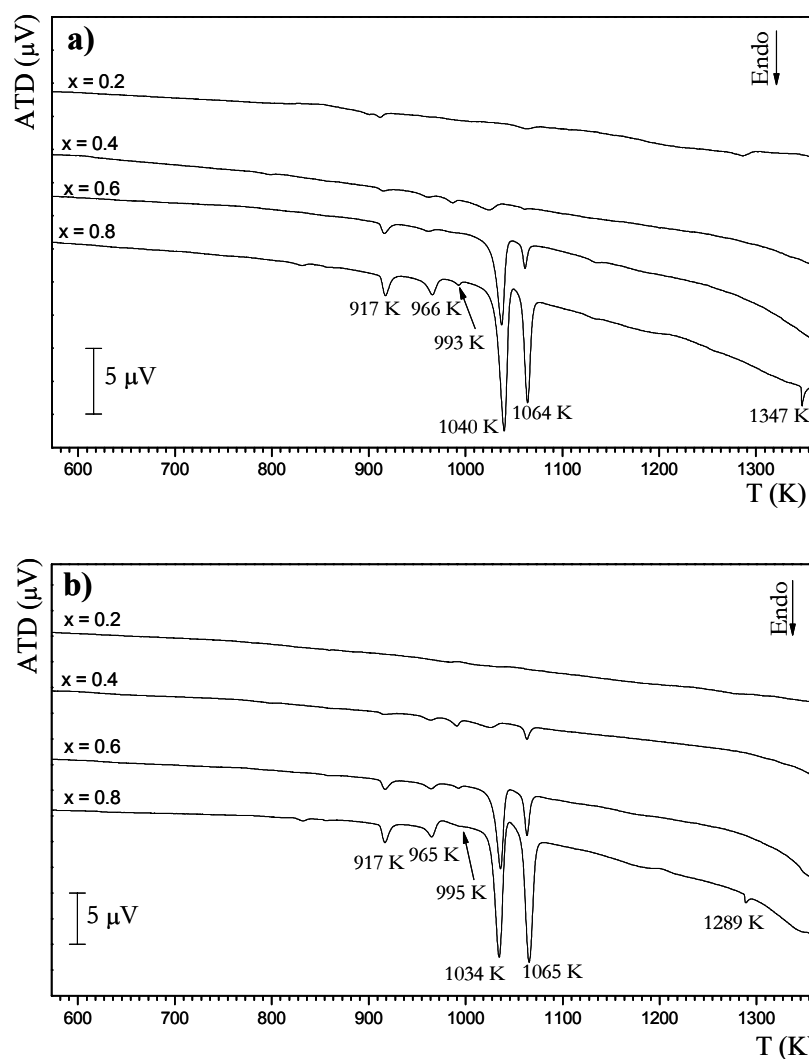


Figura 8.8. Análisis termo-diferencial de las series **a)** $Li_{1+x}Al_xGe_{0.8}Ti_{1.2-x}(PO_4)_3$ y **b)** $Li_{1+x}Al_xGe_{1.0}Ti_{1-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8) registrados durante el proceso de calentamiento.

Las curvas obtenidas en los materiales de ambas series son complejas, presentando numerosos efectos endotérmicos que aumentan en intensidad cuando lo hace el contenido nominal de aluminio. El estudio termodifracométrico realizado y los difractogramas de rayos-X de los residuos

finales de los ATD muestran que no existe ningún cambio estructural con la temperatura en la fase NASICON. Los efectos térmicos se atribuyen a los fosfatos de aluminio presentes en las muestras ya que aumentan de intensidad cuando crece el porcentaje en peso de las fases secundarias (ver Tabla 8.2). En la bibliografía se han descrito múltiples transiciones de fase posibles en los fosfatos de aluminio que, junto a la existencia de varios polimorfos de forma simultánea, imposibilitan su asignación. Sólo los picos correspondientes a la fusión de los materiales con mayor contenido nominal de aluminio ($x = 0.8$) y que aparecen a temperaturas superiores a 1200 K, pertenecen a la fase romboédrica, no experimentando ningún tipo de transición ni transformación de fase en todo el rango de temperaturas estudiado.

8.4. CONDUCTIVIDAD IÓNICA.

En el conjunto de gráficos de la Figura 8.9 se representan los datos de impedancias, en diferentes formatos, para la composición $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{0.6}(\text{PO}_4)_3$, como representativo de ambas series.

En la Figura 8.9a) se muestran los gráficos de Nyquist a dos temperaturas distintas. A 373 K aparece, a bajas frecuencias, la contribución correspondiente a la polarización del electrodo como un recta de $\approx 70^\circ$ de inclinación con un valor de capacidad de 0.34 μF a 20 Hz (ver figura interior). A 223 K se observa un gran arco en el que pueden distinguirse claramente dos semicírculos, uno muy pequeño en la zona de altas frecuencias y otro, mucho más grande, en la zona de frecuencias intermedias, con una capacidad asociada en el máximo de 268 pF (0.26 kHz). La existencia de dos componentes en el espectro indica la presencia de distintas contribuciones en la respuesta eléctrica de la pastilla.

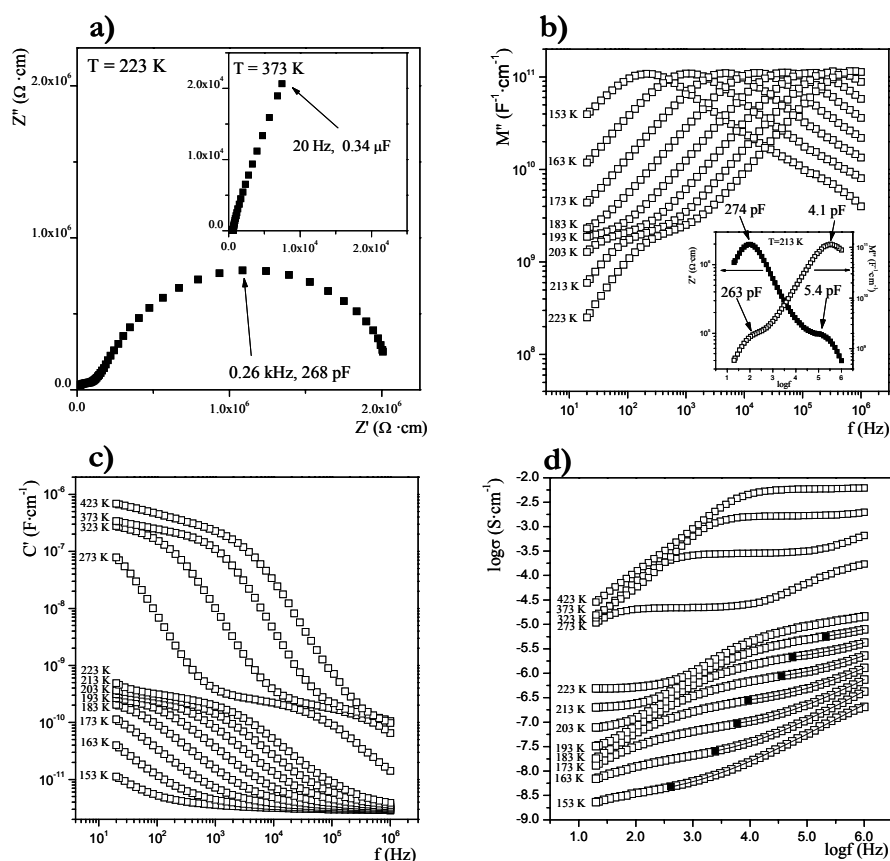
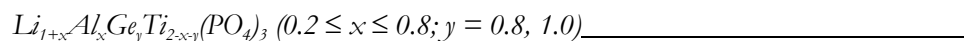


Figura 8.9. Gráficos de impedancias en distintos formatos para $Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{1.0}Ti_{0.6}(PO_4)_3$.

- Diagrama de Nyquist a 223 y 373 K. En los puntos seleccionados se indica el valor de la capacidad asociada y la frecuencia a la que se localizan.
- Parte imaginaria del módulo eléctrico frente a la frecuencia a distintas temperaturas y en escala doble logarítmica. En el gráfico interior se representan la parte imaginaria del módulo eléctrico y de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia a 213 K. La temperatura se ha elegido para ajustar en la ventana experimental de frecuencias los dos máximos. Asimismo, se indican también los valores de capacidad asociados.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la capacidad a distintas temperaturas en el rango $153 - 423$ K.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad a distintas temperaturas entre 153 y 423 K. Las líneas son ajustes de acuerdo con la ley de Jonscher.

En la Figura 8.9b) se ha representado la parte imaginaria del módulo eléctrico complejo frente a la frecuencia a distintas temperaturas en doble escala logarítmica. Como puede observarse, a baja temperatura (153-183 K) los datos conforman dos rectas (en las zonas de baja y alta frecuencia) y un máximo. Las rectas implican una dependencia potencial con la frecuencia (respuesta dinámica universal de Jonscher) y los máximos proporcionan el tiempo característico del proceso de conducción. Estos máximos son más anchos que los correspondientes a una relajación tipo Debye ideal, debido, como se ha dicho en capítulos anteriores, a la interacción entre los iones en el proceso de conducción. En cambio, a temperaturas superiores se observa un claro hombro en la zona de baja frecuencia con una capacidad asociada de aproximadamente 260 pF.

Para hacer un estudio preciso de la microestructura eléctrica de las pastillas se han representado la parte imaginaria de la impedancia compleja, Z'' , y la parte imaginaria del módulo complejo, M'' , frente al logaritmo de la frecuencia (ver gráfico interior de la Figura 8.9b)). El espectro es complejo, observándose, en primer lugar, una gran separación entre los dos máximos (más de 3 órdenes de magnitud de frecuencia); además, aunque las curvas están muy bien definidas, se detectan dos hombros situados a baja y alta frecuencia en M'' y Z'' , respectivamente. El hombro que aparece en la curva de M'' prácticamente coincide con el máximo de Z'' y ambos presentan valores de capacidad asociados muy próximos (263 y 274 pF, respectivamente), que son demasiado grandes para corresponder a la respuesta intrínseca del material. Esta relajación se debe a la presencia de una frontera de grano fina, característica de materiales con regiones intergranulares estrechas. Como puede verse en las Figuras 8.9a) y b) (interior), esta componente domina el espectro de Z'' y constituye la mayor parte de la resistencia total de la pastilla ya que su contribución es unas 10 veces mayor que la del interior del grano. El hombro que aparece en la curva de Z'' en la zona de alta frecuencia prácticamente coincide con el máximo de M'' y ambos presentan



valores de capacidad asociada muy próximos (5.4 y 4.1 pF, respectivamente). Este fenómeno se debe a la respuesta intrínseca del material, que es la responsable del semicírculo pequeño de la zona de alta frecuencia del gráfico de Nyquist.

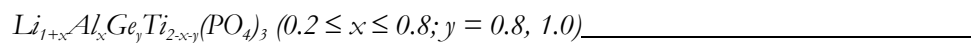
Para comprobar estas asignaciones se ha representado la parte real de la capacidad compleja frente a la frecuencia en doble escala logarítmica (Figura 8.9c)). En esta representación se diferencia la dinámica de los iones en dos grupos en función de la temperatura. En el rango de temperaturas bajas (153 – 223 K), se aprecia un incremento progresivo de C' desde valores de $\approx 3 - 4$ pF a alta frecuencia hasta alcanzar una saturación en torno a ≈ 400 pF a las frecuencias más bajas, correspondiente al bloqueo de los cationes en la estrecha frontera de grano. En el rango de temperaturas más elevadas, 273 – 423 K, el valor de C' comienza de nuevo a aumentar desde la anterior saturación hasta alcanzar otra a $0.4 - 0.5$ μ F, que se debe al bloqueo total de los cationes Li^+ en la superficie de los electrodos.

En la Figura 8.9d) se representa el logaritmo de la parte real de la conductividad frente al logaritmo de la frecuencia a varias temperaturas. En este tipo de representación también se observan los dos comportamientos en función de la temperatura. En el rango de temperaturas bajas (153 – 223 K) se aprecia una zona de conductividad ligeramente constante a frecuencias bajas-intermedias y otra de dependencias potenciales (líneas rectas en doble escala logarítmica) a alta frecuencia, que se asigna a la conductividad intrínseca del material. Las líneas que aparecen en la figura son ajustes a la expresión de Jonscher. A la izquierda de los puntos seleccionados, la conductividad comienza a disminuir progresivamente hasta formar un nítido "plateau" a las tres últimas temperaturas (203, 213 y 223 K), correspondiente al bloqueo de los iones en la frontera de grano fina. En el rango de temperaturas altas (273 – 423 K) el "plateau" se desplaza progresivamente hacia la zona de alta frecuencia y comienza a apreciarse un nuevo

descenso del valor de la conductividad en la zona de bajas frecuencias, como consecuencia del bloqueo de los iones litio en la superficie de los electrodos.

A partir de los ajustes para cada una de las temperaturas al comportamiento Jonscher, se obtienen: el valor de la capacidad a alta frecuencia ($\approx 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$), prácticamente independiente de la temperatura; la conductividad (σ) y un exponente n del orden de 0.59. Hay que destacar que los valores de conductividad así obtenidos no son intrínsecas en sentido estricto, aunque se ha intentado aislar el fenómeno de frontera de grano en lo máximo de lo posible, por lo que deben ser tomados sólo como valores aproximados.

Los valores de conductividad también pueden obtenerse sin necesidad de realizar estos ajustes matemáticos a la ley de Jonscher. Para ello, basta con calcular los puntos de corte de los semicírculos localizados a alta frecuencia en el gráfico de Nyquist. Esta magnitud se consigue gráficamente, de forma muy simple, utilizando el programa Zview 1.2b (Johnson, 1990 - 1998) cuando los arcos de las representaciones no muestran un fuerte solapamiento. Conviene aclarar que el proceso utilizado no es un ajuste a un circuito equivalente (asociaciones de R, C, CPE, etc.) sino un cálculo no lineal por mínimos cuadrados a una circunferencia. El programa Zview proporciona de forma automática el valor de la frecuencia en el máximo, la resistencia y la capacidad estimadas y el ángulo de depresión. En las Figuras 8.10a) y b) se muestran ejemplos del cálculo gráfico del punto de corte del semicírculo de alta frecuencia del diagrama de Nyquist con el eje Z' . Los valores de conductividad así obtenidos prácticamente coinciden con los extraídos de los ajustes de las curvas de la Figura 8.9d). De igual forma, se consigue también el valor de la conductividad total ($\sigma_{\text{bulk}} + \sigma_{\text{f.g.}}$) pero, en este caso, la interpolación se realiza con los puntos del arco localizado a menores frecuencias (Figura 8.10c)) y/o el de la recta del electrodo con el eje Z' (Figura 8.10d)). En la Figura 8.11 se representan los valores de conductividad intrínseca y



total de las muestras en forma de gráficos de Arrhenius y en la Tabla 8.8 se muestran los porcentajes de compactación alcanzados, los valores de la conductividad "bulk" y de la total a 298 K así como las energías de activación (E_a) y los factores pre-exponenciales (σ_0) resultantes.

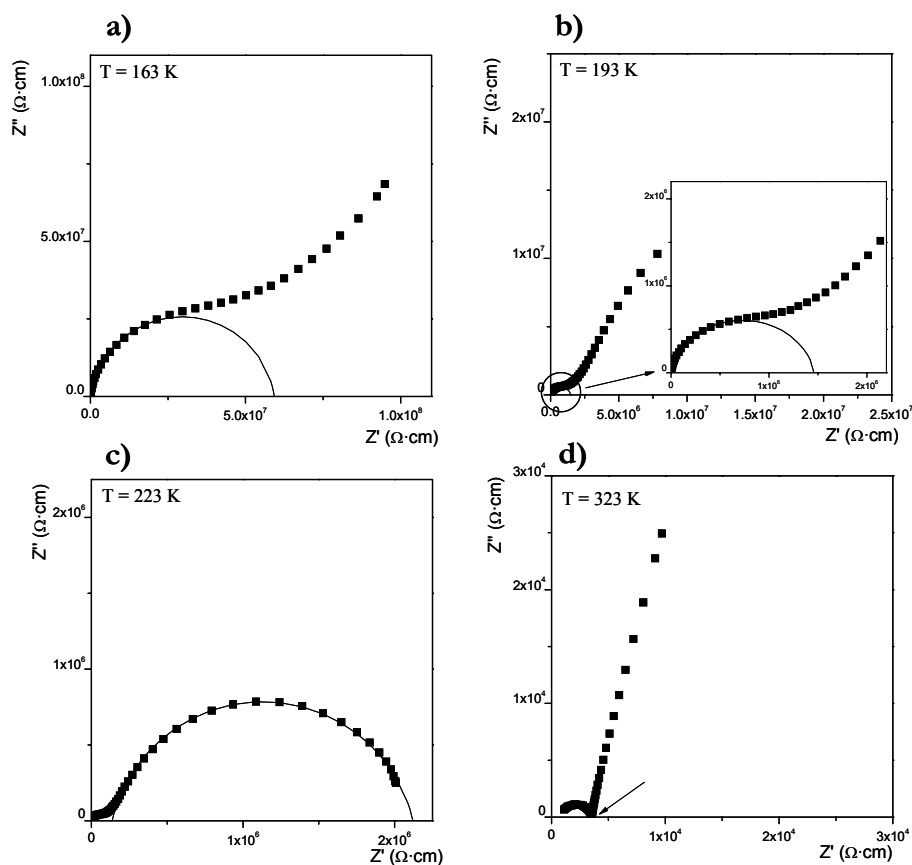


Figura 8.10. Cálculo gráfico de los valores de conductividad a partir de los diagramas de Nyquist para $Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{1.0}Ti_{0.6}(PO_4)_3$. Se muestran cuatro temperaturas como ejemplos representativos:

- a) y b) Ajuste realizado del semicírculo de alta frecuencia del que se obtiene el valor de la conductividad intrínseca.
- c) Ajuste del semicírculo correspondiente a la relajación de la conductividad en la frontera de grano del cual se obtiene el valor de la conductividad total.
- d) Obtención del valor de la conductividad total mediante el corte de la línea recta de polarización del electrodo con el eje Z' .

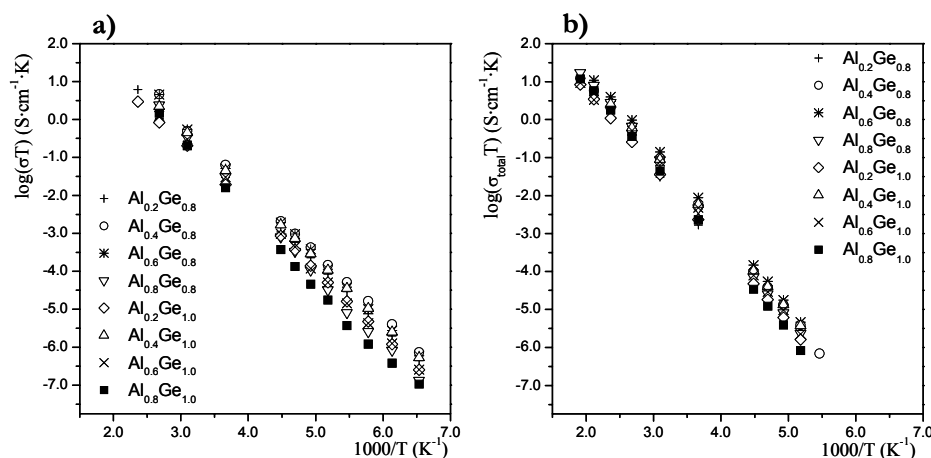
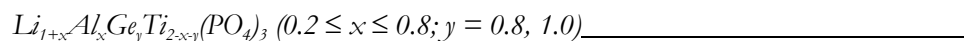


Figura 8.11. Gráfico de Arrhenius de **a)** la conductividad "bulk" y **b)** la conductividad total para las muestras $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$) extraídas de los diagramas de Nyquist utilizando el programa Zview para determinar el punto de corte con el eje Z' .

Tabla 8.8. Porcentajes de compactación, energías de activación (E_a), factores pre-exponenciales (σ_0) y conductividades iónicas a 298 K de la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$) extraídas de los gráficos de Arrhenius de la Figura 8.11a) y b).

"bulk"					total		
	Comp./%	E_a/eV	$\sigma_0/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	E_a/eV	$\sigma_0/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$	78	0.33(1)	$0.5(1)\cdot 10^5$	$3(1)\cdot 10^{-4}$	0.43(1)	$1.6(1)\cdot 10^5$	$3(1)\cdot 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.8}$	86	0.34(1)	$1.3(3)\cdot 10^5$	$7(2)\cdot 10^{-4}$	0.40(1)	$1.3(2)\cdot 10^5$	$6(1)\cdot 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{0.8}$	83	0.35(1)	$1.8(4)\cdot 10^5$	$7(1)\cdot 10^{-4}$	0.41(1)	$3.6(5)\cdot 10^5$	$11(2)\cdot 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{0.8}$	85	0.37(1)	$2.4(6)\cdot 10^5$	$4(1)\cdot 10^{-4}$	0.42(1)	$2.9(5)\cdot 10^5$	$7(1)\cdot 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{1.0}$	76	0.34(1)	$0.3(1)\cdot 10^5$	$2(1)\cdot 10^{-4}$	0.41(1)	$0.7(1)\cdot 10^5$	$3(1)\cdot 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}$	89	0.34(1)	$0.9(1)\cdot 10^5$	$5(1)\cdot 10^{-4}$	0.41(1)	$2.3(2)\cdot 10^5$	$8(1)\cdot 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.0}$	88	0.35(1)	$0.8(2)\cdot 10^5$	$3(1)\cdot 10^{-4}$	0.40(1)	$0.9(3)\cdot 10^5$	$5(2)\cdot 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.0}$	80	0.37(1)	$1.3(5)\cdot 10^5$	$2(1)\cdot 10^{-4}$	0.44(1)	$2.6(4)\cdot 10^5$	$3(1)\cdot 10^{-5}$



Los valores de conductividad de las muestras de ambas series son muy próximos entre sí, siendo la máxima diferencia encontrada menor de un orden de magnitud ($Al_{0.4}Ge_{0.8}$ y $Al_{0.8}Ge_{1.0}$), ver Tabla 8.8. Las mayores conductividades a temperatura ambiente corresponden a las muestras con $x = 0.4$ en ambas series, siendo del mismo orden que las de los mejores conductores iónicos de ion Li^+ conocidos hasta la fecha, como por ejemplo, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ ($\sigma_{303\text{ K}} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Aono y col., 1994) y la perovskita $(La_{0.55}Li_{0.36})TiO_3$ ($\sigma_{303\text{ K}} \approx 15 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Gopalakrishnan y col., 1999).

Los factores pre-exponenciales y las energías de activación varían monótonamente, no mostrando grandes discontinuidades ni saltos bruscos. Las energías de activación aumentan desde ≈ 0.33 a ≈ 0.37 eV dentro de cada serie con el contenido de aluminio o, lo que es lo mismo, a medida que disminuye el tamaño de la celda unidad (ver Tablas 8.1 y 8.8). Esta tendencia ya ha sido observada para los materiales sin aluminio, $LiM_2(PO_4)_3$ (Martínez-Juárez y col., 1998). Por otro lado, el factor pre-exponencial también aumenta dentro de cada serie, debido a la variación en la concentración de iones móviles (Li^+). En ambas disoluciones sólidas, σ_0 tiene valores del orden de 10^5 , indicando que una gran proporción de los iones Li^+ presentes son móviles (es decir, una buena relación entre vacantes y sitios M2 ocupados). Sin embargo, este valor no llega a alcanzar una saturación, lo que indica que todavía existe una gran cantidad de posiciones vacías que podrían ocuparse por cationes Li si se consigue incorporar un mayor número de átomos de aluminio en la posición octaédrica.

a) Correlación microestructura eléctrica-composición.

Para estudiar la naturaleza de las regiones intra e intergranulares en estos materiales se han representado los logaritmos de las frecuencias a los que se localizan los máximos de Z'' y M'' frente a $1000/T$ para dos muestras representativas de ambas series, $Al_{0.4}Ge_{0.8}$ y $Al_{0.2}Ge_{1.0}$ (ver Figura 8.12).

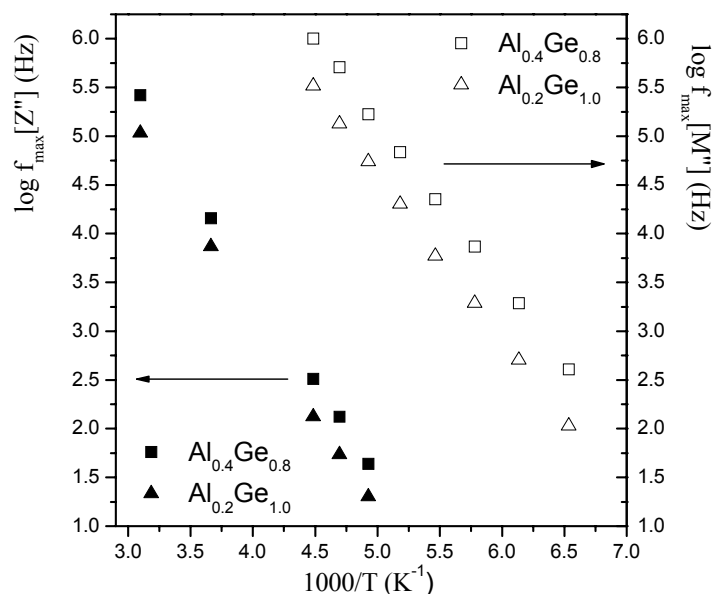
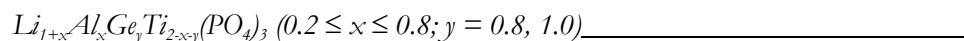


Figura 8.12. Gráfico de Arrhenius del logaritmo de la frecuencia en el máximo de Z'' (símbolos negros) y en el máximo de M'' (símbolos huecos) para $Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{0.8}Ti_{0.8}(PO_4)_3$ (cuadrados) y $Li_{1.2}Al_{0.2}Ge_{1.0}Ti_{0.8}(PO_4)_3$ (triángulos).

Para cada composición, las curvas obtenidas son esencialmente paralelas. Además, a una misma temperatura, el valor al que se localiza el $\log f_{\max}[M'']$ es más de tres órdenes de magnitud mayor que el de $\log f_{\max}[Z'']$ ¹⁶. Este comportamiento paralelo, que es extensible a todas las muestras, indica que el mecanismo de conducción y la naturaleza del material son esencialmente los mismos en el interior del grano y en la fina región de contacto entre éstos. En cuanto a la separación entre los picos, es sabido que, incluso en monocristales, el máximo de Z'' aparece a frecuencias menores que el de M'' . La separación habitual es de 0.5 - 1 órdenes de magnitud pero existen casos extremos, como en el de la β -alúmina, en el que puede llegar a ser de hasta 2 órdenes. El origen de la

¹⁶ Este hecho ya se había observado en el gráfico interior de la Figura 8.9b).



separación entre los máximos reside en que la respuesta eléctrica de los materiales y los mecanismos de conducción no pueden representarse como elementos RC independientes de la frecuencia, sino que son necesarios modelos que incluyan admitancias dependientes de la frecuencia y/o elementos de fase constante para explicar adecuadamente los datos experimentales. Por todo lo anterior, se puede afirmar que no existe una correlación clara entre las cantidades de $AlPO_4$ determinadas por el método de Rietveld y la contribución de la frontera de grano a la resistencia total obtenida del estudio de impedancias, o, dicho de otro modo, el $AlPO_4$ no afecta significativamente al comportamiento eléctrico del material.

b) Correlación estructura-conductividad iónica.

El movimiento a larga distancia de los iones Li^+ en la estructura NASICON se produce mediante saltos entre los sitios M1 y M2, que se encuentran conectados a través de "cuellos de botella", normalmente denominados M1M2. Sin embargo, recientemente Mazza (2001) ha sugerido la posibilidad de un proceso de conducción vía M2-M2 en determinados compuestos tipo NASICON, según su composición y estructura cristalina. La difusión del cation Li a través de los cuellos de botella tanto M1M2 como M2M2 podría explicar la gran conductividad observada en los materiales de fórmula general $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$. Para estudiar esta posibilidad se ha llevado a cabo un estudio por el método de suma de valencias de enlace, que permite predecir el camino de conducción a través de la subred de átomos de oxígenos del entramado, de forma similar al realizado para los materiales $Na_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0.4$ y 0.8) en el Capítulo 5, sección 5.4. En la Figura 8.13 se muestra la variación de la suma de valencias calculada para los caminos de conducción M1-M2 y M2-M2 en función de la distancia recorrida para la composición $Al_{0.4}Ge_{1.0}$, como ejemplo representativo de ambas series.

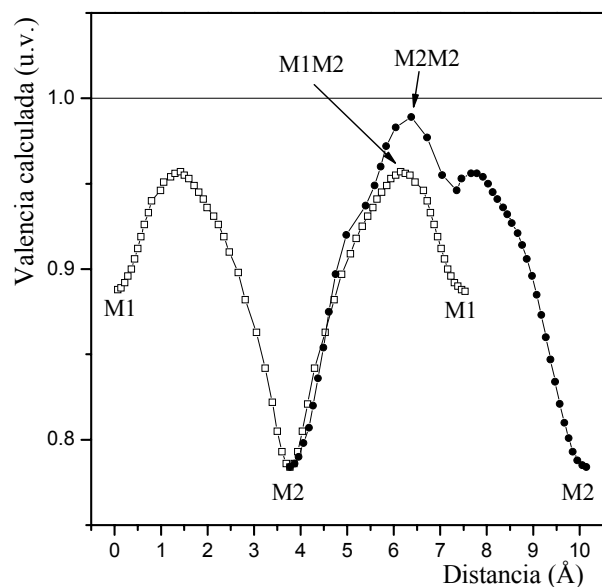


Figura 8.13. Variación de la suma de valencias calculada para un catión Li^+ en $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{0.6}(\text{PO}_4)_3$ en función de la distancia recorrida cuando se desplaza desde:
a) Una posición M1 hasta otra M1 equivalente a través de un sitio M2 (trayectoria M1-M2-M1, cuadrados huecos).
b) Una posición M2 hasta otra M2 equivalente (trayectoria M2-M2, círculos rellenos)
Se han etiquetado las posiciones M1, M2 y los cuellos de botella M1M2 y M2M2.

Los máximos de la curva representan las barreras de potencial ("cuellos de botella") que el ion tiene que superar en su trayectoria. En ninguno de los dos caminos de conducción el ion alcanza posiciones con una valencia superior a 1, lo que puede explicar la alta conductividad iónica de estos materiales, ya que no existen "cuellos de botella" tan estrechos que supongan valencias mayores de 1.1. Así pues, ambas trayectorias parecen posibles en estas muestras, operando simultáneamente:

- Trayectoria Li(1)-Li(2): Un átomo de Li localizado en la posición M1 puede saltar a cualquiera de los seis sitios M2 que lo rodean. Una vez en el sitio M2 puede pasar a dos posibles sitios M1. La conexión entre las dos posiciones se realiza a través de los cuellos de botella M1M2 (Figura 8.14).

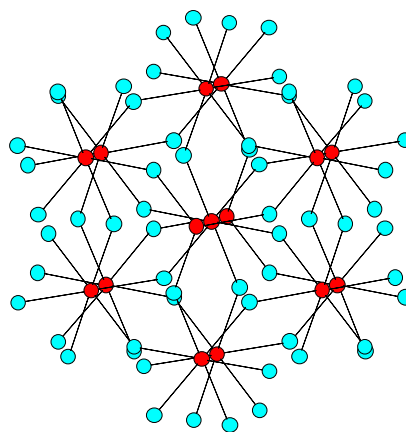


Figura 8.14. Posibles sitios M2 (círculos azules) accesibles para los sitios M1 (círculos rojos).

- Trayectoria Li(2)-Li(2): Los átomos de Li localizados en las posiciones M2 pueden saltar a cualquiera de los ocho posibles sitios M2 (dos grupos de cuatro) que lo rodean (ver Figura 8.15); pero en la práctica sólo es accesible uno de estos grupos debido a la geometría del camino. Existe un átomo de oxígeno cuya posición impide el salto del Li^+ a los otros cuatro sitios M2.

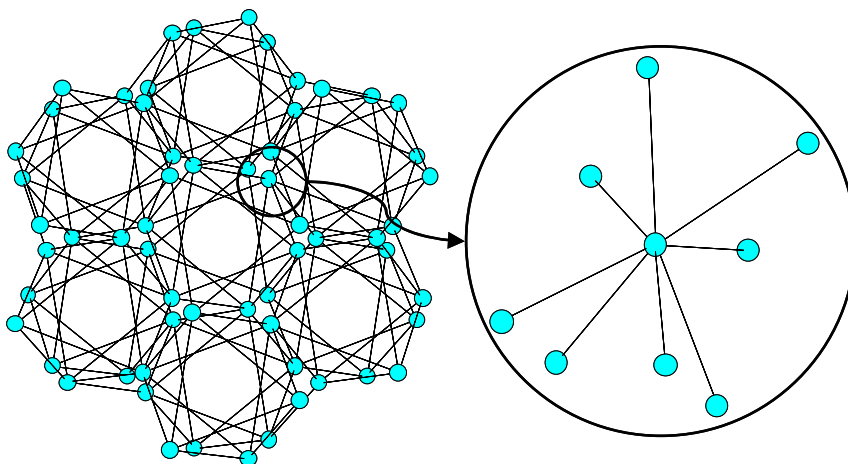


Figura 8.15. Posibles sitios M2 (círculos azules) accesibles para cada M2. Se muestran de forma ampliada los dos grupos de cuatro M2.

El estudio de suma de valencias realizado no sólo proporciona información cualitativa de las posibles trayectorias, sino que también permite extraer las posiciones exactas, (x, y, z) , de ambos "cuellos de botella" (ver Figura 8.13 y Tabla 8.9).

Tabla 8.9. Posiciones de los "cuellos de botella" M1M2 y M2M2 para la serie $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$ (en cursiva)).

		$Al_{0.2}Ge_y$	$Al_{0.4}Ge_y$	$Al_{0.6}Ge_y$	$Al_{0.8}Ge_y$
"cuello de botella" M1M2	x	-1.514	-1.514	-1.514	-1.514
		<i>-1.514</i>	<i>-1.514</i>	<i>-1.523</i>	<i>-1.542</i>
	y	-0.320	-0.315	-0.315	-0.320
		<i>-0.320</i>	<i>-0.315</i>	<i>-0.319</i>	<i>-0.327</i>
	z	0.157	0.159	0.159	0.159
		<i>0.157</i>	<i>0.159</i>	<i>0.159</i>	<i>0.162</i>
"cuello de botella" M2M2	x	0.470	0.490	0.483	0.479
		<i>0.478</i>	<i>0.491</i>	<i>0.476</i>	<i>0.469</i>
	y	-0.796	-0.800	-0.795	-0.798
		<i>-0.800</i>	<i>-0.798</i>	<i>-0.788</i>	<i>-0.782</i>
	z	-0.167	-0.171	-0.169	-0.169
		<i>-0.169</i>	<i>-0.171</i>	<i>-0.167</i>	<i>-0.165</i>

Con ellas se han podido calcular las distancias reales a los átomos de oxígeno que lo rodean. En la Tabla 8.10 se muestra una selección de las distancias más cortas entre la posición del cuello de botella M1M2 y M2M2 y los átomos de oxígeno del entramado NASICON de los materiales de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$ (en cursiva)).

El cuello de botella M1M2 se encuentra más cercano al triángulo T2 que al T1, siendo tres las distancias más cortas que deben considerarse (todas ellas a los átomos de O(2)) para evaluar correctamente las interacciones entre los átomos de litio y los de oxígeno. El cuello de botella M2M2 es sensible también a tres átomos, pero en este caso corresponden a un O(1) y dos O(2).

$Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$)

Como se observa en la tabla 8.10, las distancias promedio para las composiciones $Al_{0.4}Ge_y$ son ligeramente mayores que las del resto de las muestras, lo que significa que en ambos compuestos la apertura de los "cuellos de botella" es la más apropiada para el paso de los iones Li^+ . Esto explica por qué poseen las máximas conductividades iónicas en sus respectivas series.

Tabla 8.10. Distancias más cortas y distancias promedio ($\text{\AA}$) entre los "cuellos de botella" M1M2 y M2M2 y los átomos de oxígeno para la serie $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$ (en cursiva)).

		$Al_{0.2}Ge_y$	$Al_{0.4}Ge_y$	$Al_{0.6}Ge_y$	$Al_{0.8}Ge_y$
"cuello de botella" M1M2	M1M2-O2	1.888	1.867	1.861	1.871
		<i>1.889</i>	<i>1.865</i>	<i>1.858</i>	<i>1.816</i>
	M1M2-O2'	1.962	2.032	2.022	2.007
		<i>1.964</i>	<i>2.026</i>	<i>1.983</i>	<i>1.966</i>
	M1M2-O2"	2.050	2.060	2.048	2.072
		<i>2.045</i>	<i>2.058</i>	<i>2.029</i>	<i>2.056</i>
	<M1M2-O2>	1.97	1.99	1.98	1.98
		<i>1.96</i>	<i>1.98</i>	<i>1.96</i>	<i>1.95</i>
"cuello de botella" M2M2	M2M2-O1	2.273	2.412	2.334	2.300
		<i>2.320</i>	<i>2.404</i>	<i>2.259</i>	<i>2.191</i>
	M2M2-O2	1.816	1.856	1.836	1.846
		<i>1.823</i>	<i>1.859</i>	<i>1.819</i>	<i>1.813</i>
	M2M2-O2'	1.855	1.859	1.853	1.868
		<i>1.851</i>	<i>1.848</i>	<i>1.842</i>	<i>1.850</i>
	<M2M2-O2>	1.98	2.04	2.01	2.00
		<i>2.00</i>	<i>2.04</i>	<i>1.97</i>	<i>1.95</i>



9. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.2$).

Entre toda la gran variedad de sistemas de conductores sólidos de Li^+ con estequiometría NASICON, destaca el sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ como el más prometedor, a priori, por sus características estructurales. En primer lugar, no posee ningún elemento susceptible de sufrir procesos de intercambio electrónico tipo redox, como por ejemplo el Ti^{4+} , en el sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Por otro lado, la gran similitud de radios iónicos de Al^{3+} (0.535 Å) y Ge^{4+} (0.530 Å) (Shannon, 1976) hace presuponer bastante facilidad en la sustitución aliovalente y una gran homogeneidad en la subred octaédrica de las composiciones resultantes. Por otro lado, el entramado reticular del NASICON contiene canales y sitios M1 y M2 muy apropiados en tamaño para los iones sodio, siempre que los tetraedros sean silicatos o fosfatos, y sobre todo, si los octaedros contienen como átomo central un metal tri- o tetravalente de radio iónico comprendido entre $0.6 \leq r \leq 0.8$ Å. El ion litio requiere sitios menos holgados que los de sodio para alcanzar un entorno electrostático equilibrado, ya que en esos sistemas ocupa posiciones alejadas del centro de los sitios M1 y M2, con entornos de coordinación muy irregulares. El sistema reticular ideal, por tanto, para un NASICON de litio sería aquel cuyo tetraedro sea preferente un fosfato y el metal octaédrico tenga un radio iónico comprendido entre $0.52 \leq r \leq 0.62$ Å. Esto queda restringido a elementos como Ti(IV) , Ge(IV) , Al(III) . En tales sistemas, los canales de conducción y "cuellos de botella" tendrían las dimensiones más adecuadas para el catión Li^+ , favoreciendo la movilidad iónica y presagiando un alto valor de la conductividad de ion litio.

Por todo ello, en este capítulo se pretende abordar la preparación de materiales "bimetálicos" de Ge-Al de estequiometría NASICON. Este era uno de los primeros objetivos y planteamientos que se fijaron en el plan de trabajo inicial.



El hecho de situarlo aquí, al final de la memoria, se debe a que se presentaron dificultades sintéticas inesperadas y a que el sistema posee una mayor complejidad estructural de la inicialmente supuesta, como se comenta más adelante.

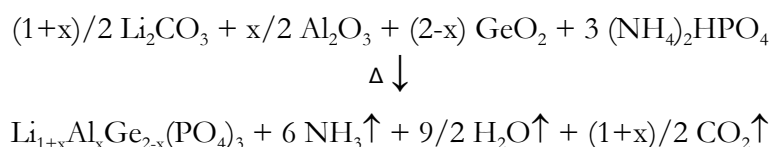
Los primeros intentos de síntesis cerámica llevados a cabo para el sistema $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ resultaron bastante desesperanzadores, debido a la presencia abundante de fases secundarias, principalmente $AlPO_4$ y GeO_2 , acompañando a una fase romboédrica de estructura NASICON, en todos los casos. A este respecto, en el capítulo 1 (apartado 1.2.5, página 21, nota al pie) ya se mencionó que la literatura disponible sobre estos sistemas (Cretin y Fabry, 1999; Aono et al., 1992) contiene aspectos muy dudosos y ha de ser tomada con cautela

Además, la caracterización estructural preliminar de la fase principal llevada a cabo mediante difracción de rayos-X condujo a resultados paradójicos en la evolución de los parámetros de la celdilla unidad al aumentar el contenido de aluminio. Llegados a este punto, su estudio pasó a un segundo plano y se mantuvo paralizado temporalmente.

Posteriormente, el análisis de otros sistemas que, aunque complejos, presentaban menor dificultad, como los mostrados en los capítulos anteriores, y la comprensión de ciertos fenómenos que tienen lugar en ellos, han facilitado la tarea de recuperar el estudio de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$. En el presente capítulo se detalla la optimización del proceso sintético y la caracterización de estos materiales, utilizando las técnicas empleadas en las otras series (DRX, ATD-TG, RMN) junto al microanálisis por emisión de rayos-X (EDX-TEM). El estudio combinado de todos los datos obtenidos conduce a resultados insólitos e inéditos hasta el momento.

9.1. SÍNTESIS.

Se han sintetizado ocho composiciones del sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$, mezclando, molturando y calcinando cantidades estequiométricas de Li_2CO_3 (Aldrich, 99.997 %), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, 99.997 %), GeO_2 (Aldrich, 99.998 %) y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Probus, 99.0 %) en crisoles de Pt, para dar la ecuación general:



Las mezclas iniciales se homogeneizaron en un mortero de ágata durante 20 min y se sometieron al programa optimizado de descomposición de los reactivos¹ hasta la temperatura final de 623 K (tiempo de permanencia = 8 h). Finalizado este proceso se realizó una segunda molienda mucho más intensa de 3 h en un molino planetario², se compactaron en forma de pastilla³ y se calcinaron a 1223 K durante 90 minutos. Para las tres composiciones más ricas en Al, $x = 0.8, 1.0$ y 1.2 , la síntesis finalizó tras la primera calcinación (90 min a 1223 K). Pero los materiales con menos aluminio, $x = 0.2, 0.4, 0.5$ y 0.6 , necesitaron dos nuevos procesos de 1 hora, primero a 1273 K y después a temperaturas ligeramente superiores, muy próximas al punto de fusión de cada muestra (1373, 1323, 1298 y 1273 K, respectivamente).

Estas condiciones se fijaron después de haber ensayado calcinaciones a diferentes temperaturas y tiempos:

¹ Descrito en la sección 4.1 del Capítulo 4.

² A 200 r.p.m. y divididos en 18 periodos de 10 minutos, separados por pausas de 2 min, alternando el sentido de giro en cada uno.

³ Mediante prensado uniaxial a 200 MPa durante un minuto en un pastillero de 20 mm de diámetro.



i. A temperaturas menores (1223 K) quedan reactivos sin transformar que no disminuyen en cantidad al aumentar el tiempo de permanencia en el interior del horno.

ii. A temperaturas superiores, (mayores pero dentro del intervalo 1273 – 1373 K) se produce la fusión de los materiales, segregándose una gran cantidad de fases secundarias, principalmente $AlPO_4$ (PDF 48-0652 y 11-0500) y GeO_2 (PDF 36-1463). Esta es la razón de que las calcinaciones finales del proceso sintético definitivo se llevaran a cabo a distinta temperatura según la muestra, ya que el punto de fusión del material es más bajo según aumenta el contenido nominal de Al.

A modo de ejemplo, en la Figura 9.1 se muestran los difractogramas de rayos-X de los materiales con $x = 0.6$ utilizando distintas condiciones sintéticas: a menor temperatura, las óptimas y a mayor temperatura.

9.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS-X, ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR Y MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

En la Figura 9.2 se muestran los difractogramas de rayos-X para los diferentes compuestos de estequiometría nominal $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.2$).

Las composiciones con $x \leq 1.0$ se han indexado en una celdilla unidad romboédrica con grupo espacial $R\bar{3}c$ y estructura tipo NASICON. Las muestras obtenidas en estas condiciones experimentales no son monofásicas, en todas se detectaron pequeñas cantidades de GeO_2 (PDF 83-2474), $Li_4P_2O_7$ (PDF 77-1045) y/o $AlPO_4$ (PDF 11-0500). También se segrega otro $AlPO_4$ (PDF 48-0652) en proporción creciente con el contenido en aluminio que llega a ser la única fase cristalina que aparece en el material cuando $x = 1.2$.

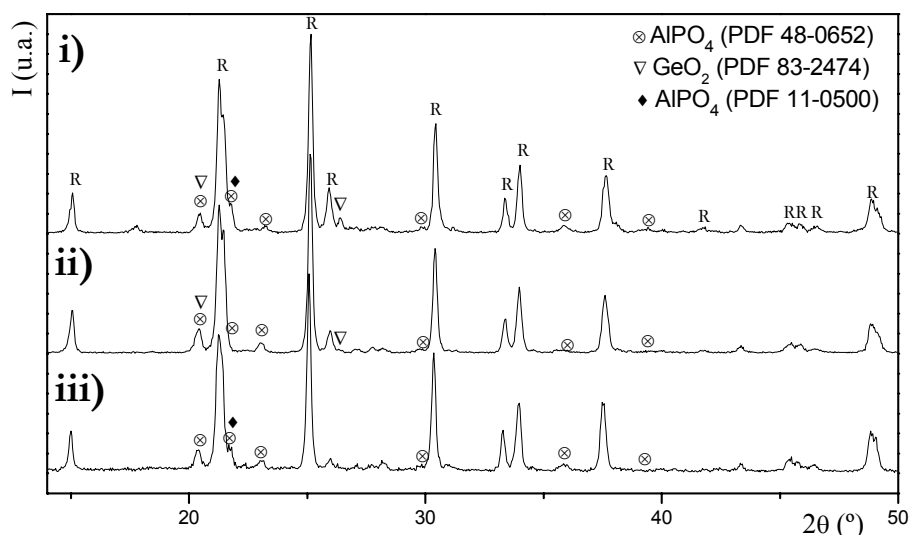


Figura 9.1. Difractogramas de rayos-X de los productos obtenidos por síntesis cerámica directa a partir de cantidades estequiométricas de Li_2CO_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, GeO_2 y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sometidos a diferentes temperaturas y tiempos. Se han identificado con una R los picos de la fase NASICON sólo en el primer difractograma.

- i. Calcinación a 1223 K durante 30 minutos.
- ii. Calcinación a 1223 K durante 90 min y dos calcinaciones de 1 h a 1273 K.
- iii. Calcinación a 1373 K durante 30 minutos (fundido).

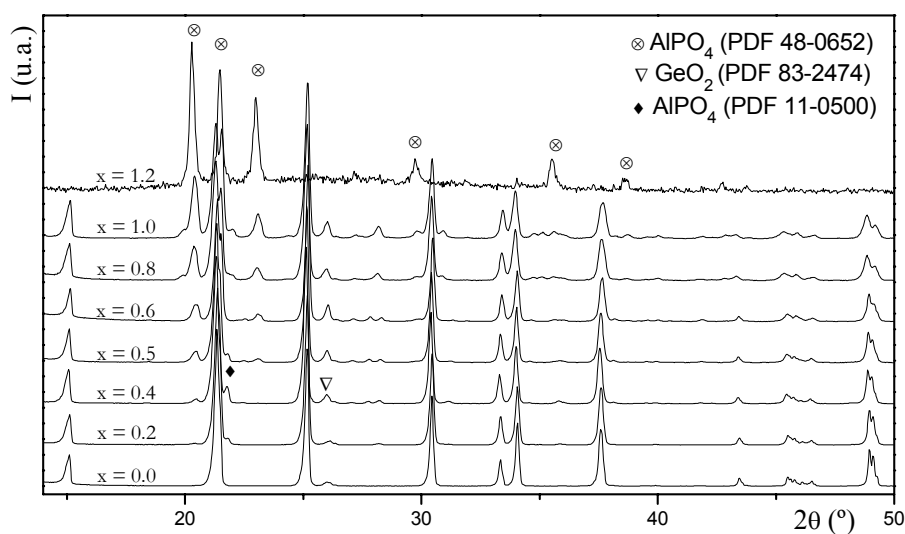


Figura 9.2. Difractogramas de rayos-X del sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.2$). Se han etiquetado los picos debidos a cada fase en los compuestos en los que aparecen por primera vez.



9.2.1. Refinamiento estructural por el método de Rietveld con difracción de rayos-X.

Las estructuras de las siete fases cristalinas ($Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$, $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ y 1.0) se han refinado por el método de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de polvo⁴ usando como modelo de partida la estructura de $LiGe_2(PO_4)_3$ (ICSD 69763, Alami y col., 1991).

Para comenzar el refinamiento se utilizó un modelo atómico en el que el sitio M1 estaba totalmente ocupado, localizando en el sitio M2 el exceso de litio necesario para compensar la sustitución del Ge^{4+} por el Al^{3+} . En todos los materiales se fijó la composición nominal Al^{3+}/Ge^{4+} a su valor teórico ya que la diferencia en el número de electrones de ambos elementos es muy pequeña, no siendo posible refinar sus factores de ocupación, ni siquiera de forma constreñida de manera que la suma de ambos sea la ocupación total del sitio octaédrico⁵. En el proceso de refinamiento, primero se ajustaron los parámetros globales del difractograma: factor de escala, fondo del difractograma, celdilla unidad, desplazamiento del cero del goniómetro y los parámetros que describen la forma de los picos. Para el fondo del difractograma se utilizó una función de interpolación lineal de treinta y seis términos y la forma de los picos se describió usando una función pseudo-Voigt (Thomson y col., 1987) corregida de asimetría (Finger y col. 1994). A continuación se refinaron los parámetros atómicos posicionales⁶ hasta alcanzar la convergencia y, por último, se refinaron los factores de agitación térmica de forma que ambos litios tuvieran el mismo valor y sin

⁴ Los siete difractogramas se registraron con idénticas condiciones experimentales: rendijas 2, 2 y 0.2 mm, de 14 a 110 ° (2θ), tamaño de paso 0.03 ° y 15 segundos de tiempo de conteo.

⁵ Consecuentemente, el contenido de Li en la posición M2 también se fijó en el valor nominal.

⁶ No es posible refinar la posición del Li(2) debido a su bajo número de electrones, que limita la caracterización de este elemento por difracción de rayos-X de laboratorio.

ligaduras en el resto de los átomos. Las composiciones pertenecientes a esta disolución sólida se nombraron como Li_{1+x} .

En la Figura 9.3 se muestran el difractograma experimental, el calculado y la curva diferencia de la composición $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ como ejemplo representativo de toda la serie. En la Tabla 9.1 se indican y representan los parámetros de celda obtenidos en cada refinamiento y en la Tabla 9.2 se exponen los factores de acuerdo, las distancias de enlace medias P-O y los porcentajes en peso de las fases secundarias presentes.

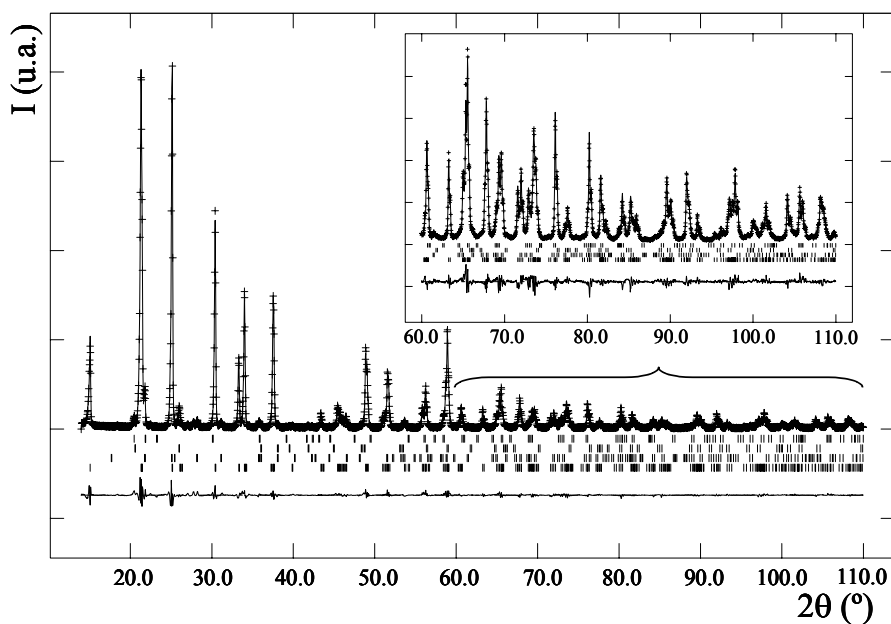


Figura 9.3. Difractogramas de rayos-X experimental (+++) y calculado (—) y curva diferencia obtenidos en el refinamiento de Rietveld de $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$. En el interior se muestra una ampliación de la zona de alto ángulo. Las marcas verticales son las líneas de Bragg de cada fase, de arriba a abajo, las fases secundarias son AlPO_4 (PDF 48-0652), GeO_2 (PDF 83-2474) y AlPO_4 (PDF 11-0500).



Tabla 9.1. Parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld con difracción de rayos-X de la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$). La línea punteada es una guía de visualización.

	a/Å	c/Å	V/Å ³
Li _{1.0}	8.2771(1)	20.4580(2)	1213.82(2)
Li _{1.2}	8.2830(1)	20.4710(3)	1216.30(2)
Li _{1.4}	8.2844(1)	20.4844(4)	1217.51(3)
Li _{1.5}	8.2828(1)	20.5014(5)	1218.05(4)
Li _{1.6}	8.2798(2)	20.5252(7)	1218.60(6)
Li _{1.8}	8.2697(3)	20.587(1)	1219.29(9)
Li _{2.0}	8.2686(3)	20.619(1)	1220.8(1)

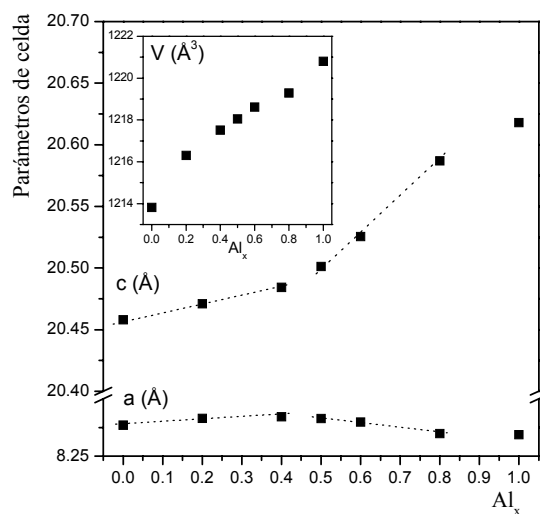


Tabla 9.2. Factores de acuerdo (%), distancias de enlace medias P-O (Å) y porcentajes en peso (%) de las fases presentes obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X para la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$).

	R _{wp}	R _p	R _F	<P-O>	NASICON	GeO ₂ ¹	AlPO ₄ ²	Li ₄ P ₂ O ₇ ³	AlPO ₄ ⁴
Li _{1.0}	9.08	6.91	2.28	1.517	99.42(2)	0.58(2)	—	—	—
Li _{1.2}	8.11	5.90	1.76	1.525	97.26(1)	—	2.12(8)	0.62(6)	—
Li _{1.4}	9.21	6.57	2.07	1.535	92.65(2)	1.10(3)	5.2(1)	—	1.05(6)
Li _{1.5}	10.19	7.18	2.26	1.542	89.65(3)	1.58(4)	1.77(7)	0.9(1)	6.1(2)
Li _{1.6}	12.36	8.43	2.71	1.548	88.15(5)	2.15(7)	—	1.5(1)	8.2(1)
Li _{1.8}	12.98	9.21	2.89	1.571	80.90(8)	0.70(4)	—	2.9(1)	15.5(2)
Li _{2.0}	14.90	10.47	3.36	1.599	72.79(9)	1.11(6)	—	3.5(2)	22.6(3)

¹ (PDF 83-2474); ² (PDF 11-0500); ³ (PDF 77-1045) y ⁴ (PDF 48-0652).

Al analizar la composición gráfica de la Tabla 9.1 destaca el aumento progresivo del volumen de la celda unidad a lo largo de la serie. Este incremento es consecuencia de la sustitución de germanio por aluminio ya que, aunque presentan radios iónicos en coordinación octaédrica muy similares (Al^{3+} (0.535 Å) y Ge^{4+} (0.530 Å) (Shannon, 1976)), lleva consigo una incorporación de Li en las posiciones M2 para conservar la electroneutralidad. La variación de la celda es anisotrópica y no homogénea ya que, mientras el parámetro a permanece prácticamente constante, el parámetro c aumenta ostensiblemente. El comportamiento de a es consecuencia de la similitud de los radios iónicos en coordinación octaédrica de Al^{3+} y Ge^{4+} ; en cambio, el incremento de c no es uniforme, aumenta de forma suave hasta $x = 0.4$ y desde ese punto lo hace de manera mucho más pronunciada. Este cambio de pendiente no es el esperado de acuerdo a la ley de Vegard.

Por otro lado, al analizar los valores de la Tabla 9.2 destacan dos hechos importantes. En primer lugar, se observa un empeoramiento progresivo de los factores de acuerdo R_{wp} (desde $\approx 8\%$ en $\text{Li}_{1.2}$ hasta $\approx 15\%$ en $\text{Li}_{2.0}$) y, en segundo lugar, un incremento gradual de las distancias de enlace promedio $\langle \text{P-O} \rangle$ hasta alcanzar valores de 1.599 Å para $\text{Li}_{2.0}$. Estos valores finales son demasiado largos ya que el valor normal de los tetraedros PO_4 oscila entre 1.52 – 1.54 Å. A todo esto hay que añadir que los factores de agitación térmica de los átomos situados en la posición octaédrica son menores que cero⁷ para las muestras con $x \geq 0.6$.

Según todo lo anterior, se puede inferir que el modelo estructural que se está utilizando no es adecuado. La evolución no homogénea de c y el incremento de $\langle \text{P-O} \rangle$ son justificables si se produce la incorporación de un catión de mayor

⁷ Los factores de agitación térmica negativos carecen de sentido físico por lo que suelen indicar descripciones erróneas de la posición o de la ocupación del sitio.



tamaño en la posición tetraédrica del P, requisito que cumplen tanto el aluminio como el germanio. Mediante MAS-RMN es posible analizar los entornos locales de Al y de P y poder así valorar la posibilidad de una incorporación catiónica no homogénea, ya sea en la posición octaédrica o en la tetraédrica.

9.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

^{27}Al MAS-RMN.

En la Figura 9.4 se muestran las zonas centrales de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$). En todos los casos se observan dos señales principales centradas a 39 y -13 ppm, cuya relación de intensidades varía con la composición, excepto en $Li_{2,2}$, donde sólo se observa la primera.

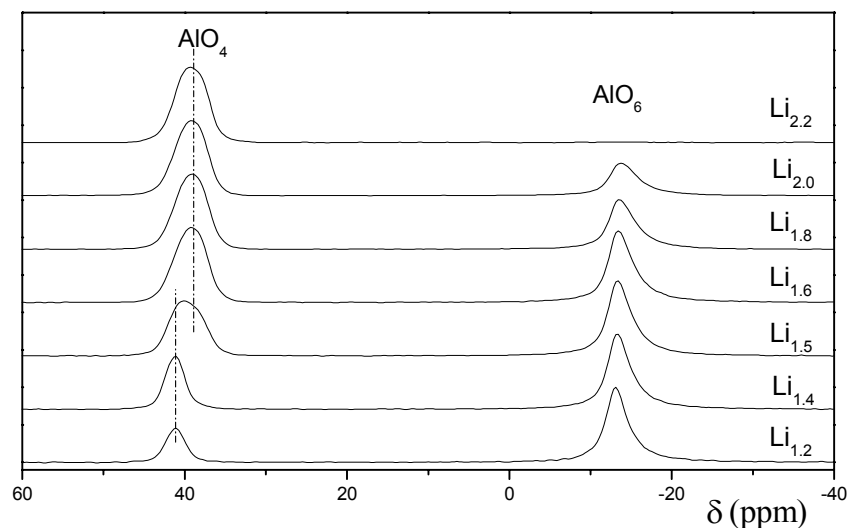


Figura 9.4. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$). AlO_4 y AlO_6 identifican a los entornos tetraédricos y octaédricos, respectivamente.

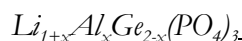
La señal que aparece a -13 ppm corresponde a átomos de Al en coordinación octaédrica (AlO_6), es decir, los que se encuentran dentro del

entramado NASICON. La banda centrada a 39 ppm se debe a átomos de Al en coordinación tetraédrica (AlO_4). El análisis por el método de Rietveld de los datos de difracción de rayos-X ha puesto de manifiesto la existencia de distintos polimorfos de AlPO_4 en diferentes proporciones en estas muestras que, en principio, serían los responsables de la banda tetraédrica.

Finalmente, el espectro de ^{27}Al MAS-RMN del material de composición nominal $\text{Li}_{2.2}$ muestra una única señal a 39 ppm, correspondiente a átomos de aluminio en coordinación tetraédrica. La difracción de rayos-X ha mostrado que la única fase cristalina presente en esta composición es AlPO_4 (PDF 48-0652), no existiendo ningún compuesto cristalino con estructura NASICON, corroborando el hecho de que no se detecte ninguna otra banda en el espectro de aluminio. Asimismo, en esta muestra hay una gran cantidad de material amorfo en el que, a la vista del espectro de ^{27}Al MAS-RMN, los átomos de aluminio se encuentra también en entornos tetraédricos.

Posición de las bandas.

La señal centrada a -13 ppm se desplaza ligeramente hacia valores más negativos al aumentar el contenido nominal de aluminio de la serie. Esto es debido al diferente grado de sustitución de Ge^{4+} por Al^{3+} . La señal detectada a 39 ppm también se desplaza en el mismo sentido dentro de la serie, sobre todo en las muestras con $x > 0.4$ (ver Figura 9.4). Como se ha dicho, esta banda se debe, principalmente a los polimorfos de AlPO_4 , detectados y cuantificados mediante el estudio por el método de Rietveld de la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) (ver Tabla 8.2). Por tanto, esta banda es en realidad la envolvente de las señales correspondientes a los dos fosfatos de aluminio presentes, que se encuentran en una proporción en peso muy diferente. Para los primeros miembros de la serie ($\text{Li}_{1.2}$ y $\text{Li}_{1.4}$) el mayoritario (PDF 11-0500) se localiza a mayores desplazamientos químicos, pero a medida que se avanza en la serie ($\text{Li}_{1.5}$, $\text{Li}_{1.6}$, etc.) se observa que



aumenta en intensidad la zona de la banda situada a menores desplazamientos químicos, coincidiendo con el incremento del porcentaje en peso del otro $AlPO_4$ (48-0652).

Análisis cuantitativo.

En la Tabla 9.3 se muestran los resultados del estudio cuantitativo de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN y en la Figura 9.5 se representa el espectro experimental y las bandas de su deconvolución para la muestra $Li_{1.4}$, como ejemplo representativo de toda la serie.

Como puede observarse en la Figura 9.5 y en la Tabla 9.3, la cantidad de Al en entornos tetraédricos aumenta cuando lo hace el contenido nominal de Al dentro de cada serie, hasta alcanzar el 100 % en la muestra $Li_{2.2}Al_{1.2}Ge_{0.8}(PO_4)_3$. Consecuentemente, la proporción de átomos de aluminio situados en entornos octaédricos disminuye a lo largo de la serie, llegando a ser nula en la muestra de composición nominal $Li_{2.2}$. La cantidad de aluminio molar incorporada en el entramado NASICON en la posición octaédrica (Al_x) es siempre menor de la nominal pero aumenta progresivamente a lo largo de la serie estabilizándose en torno a 0.33 para $Li_{1.8}$ (ver Tabla. 9.3). No se observa un cambio brusco en la extensión en que se produce la incorporación de aluminio a la posición octaédrica.

Tabla 9.3. Porcentaje de aluminio en los entornos tetraédricos (AlO_4) y octaédricos (AlO_6) deducidos del análisis cuantitativo de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN de la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$). Se incluye también la cantidad de Al molar incorporada en la posición octaédrica (Al_x).

	$\text{AlO}_4/\%$	$\text{AlO}_6/\%$	Al_x
$\text{Li}_{1.2}$	24.32	75.68	0.15
$\text{Li}_{1.4}$	34.11	65.88	0.26
$\text{Li}_{1.5}$	43.82	56.18	0.28
$\text{Li}_{1.6}$	50.23	49.77	0.30
$\text{Li}_{1.8}$	59.14	40.86	0.33
$\text{Li}_{2.0}$	66.82	33.18	0.33
$\text{Li}_{2.2}$	100	0	0

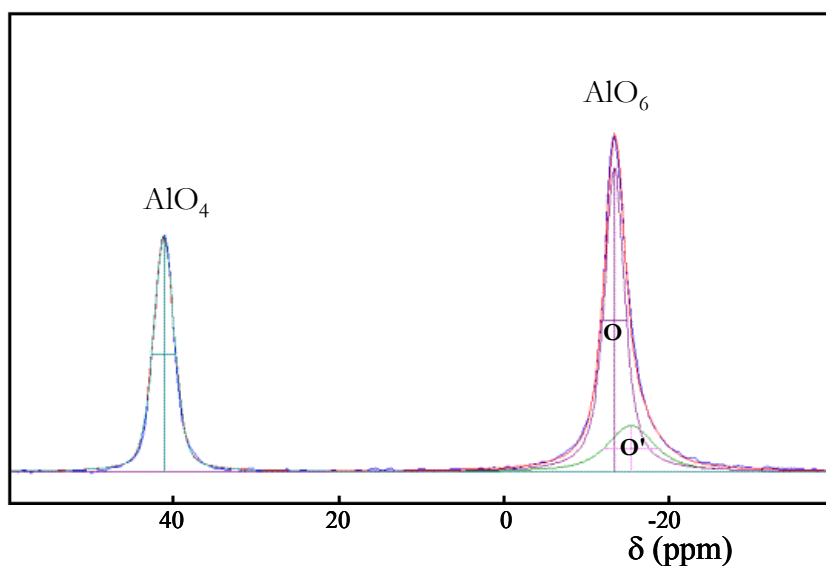


Figura 9.5. Cuantificación de las componentes tetraédrica (AlO_4) y octaédrica (AlO_6) del espectro de ^{27}Al MAS-RMN de la composición $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$. Para deconvolucionar la asimetría asociada a la componente octaédrica se utilizan dos bandas denotadas (O/O').



³¹P MAS-RMN.

En la Figura 9.6 se muestra la zona central de los espectros de ³¹P MAS-RMN de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ para ($0 \leq x \leq 1.2$).

Para $x = 0$ aparece una única banda muy estrecha centrada a -43.5 ppm debida a un átomo de P rodeado de cuatro cationes iguales, $P(OGel)_4$. Al aumentar el contenido nominal de aluminio esta señal va haciéndose más compleja y ancha debido a que se incrementa el número de entornos posibles para el P. Así, mientras que en el espectro de $Li_{1.0}$ la banda tiene ≈ 3 ppm de ancho, en el de $Li_{2.0}$ tienen ≈ 25 ppm.

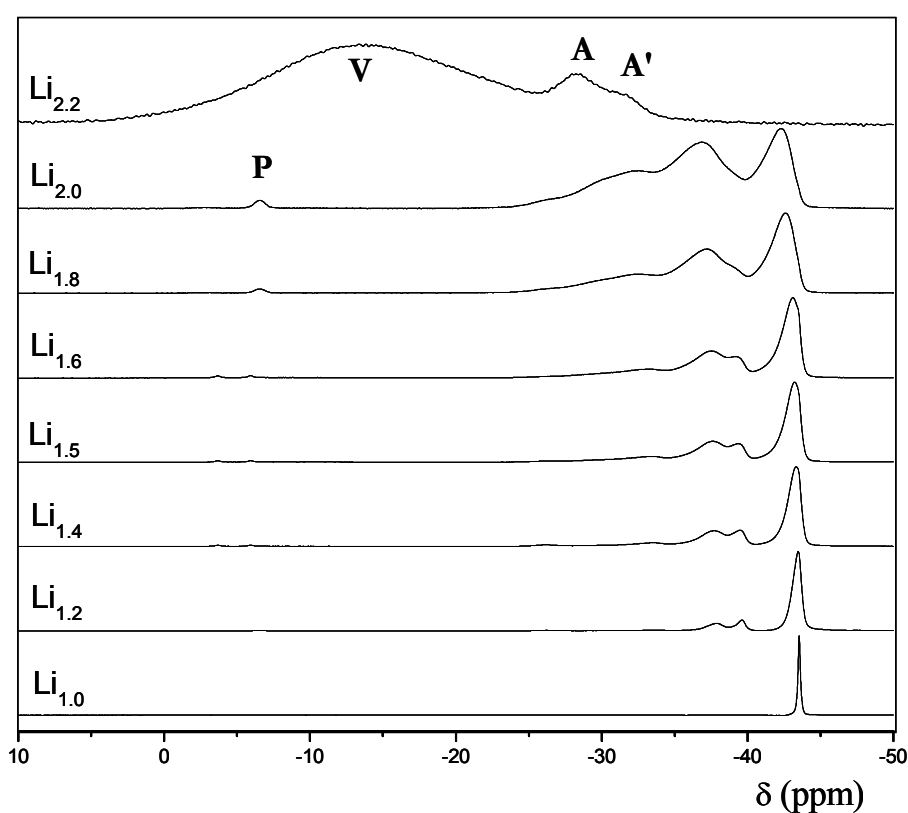


Figura 9.6. Espectros de ³¹P MAS-RMN de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.2$). Se han etiquetado las señales correspondientes al material amorfo (V), $AlPO_4$ (A y A') y $Li_4P_2O_7$ (P).

El espectro de ^{31}P MAS-RMN de la composición $\text{Li}_{2.2}$ es distinto al del resto de la serie⁸. En él aparece una banda de gran intensidad y anchura con un máximo (V) a -13.8 ppm y dos hombros (A y A') a -28.3 y -31.7 ppm. La banda principal corresponde al material amorfo y las señales que aparecen a desplazamientos químicos más negativos se deben a los diferentes polimorfos de AlPO_4 , detectados y cuantificados por difracción de rayos-X. Estas señales también se detectan en los espectros del resto de las composiciones, incluidas en la gran banda situada entre -20 y -45 ppm (ver Figura 9.6 y 9.7). De esta manera, la banda principal incluye las señales debidas a los átomos de P situados dentro de la estructura NASICON junto a los localizados en los entornos tetraédricos de los AlPO_4 .

Por último, las pequeñas señales observadas entre -3.5 y -6.5 ppm (P) en los espectros con $0 \leq x \leq 1.0$ pueden deberse a $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, detectado también por difracción de rayos-X. Esta banda va aumentando en intensidad dentro de la serie al hacerlo el contenido nominal en Al, de tal manera que para $\text{Li}_{2.2}$ supone aproximadamente un 1 % en peso del P total de la muestra.

Análisis cuantitativo.

Para analizar la banda multicomponente de los espectros de las composiciones con $0 \leq x \leq 1.0$ se ha tenido en cuenta que una distribución aleatoria de Ge y Al en los sitios octaédricos de la estructura NASICON produce cinco entornos: $\text{P}(\text{OGe})_4$, $\text{P}(\text{OGe})_3(\text{OAl})$, $\text{P}(\text{OGe})_2(\text{OAl})_2$, $\text{P}(\text{OGe})(\text{OAl})_3$ y $\text{P}(\text{OAl})_4$. Al aumentar el contenido en Al también lo hace la probabilidad de encontrar entornos con menor número de átomos de Ge. Este hecho explica que la anchura de la banda aumente al hacerlo el contenido en Al desde 3 ppm (en el espectro de $\text{Li}_{1.0}$) hasta 25 ppm (en el de $\text{Li}_{2.0}$). En la Figura 9.7 se muestra, a modo

⁸ Como se ha visto, en esta muestra no existen fases cristalinas con estructura NASICON.



de ejemplo representativo de toda la serie, la deconvolución de la banda central del espectro de fósforo de la composición $Li_{2.0}$. En ella se han tenido en cuenta las señales debidas a los fosfatos de Al que, como se ha dicho, se detectan a -28.3 y -31.7 ppm. En la Tabla 9.4 se muestran los desplazamientos químicos de las componentes de las muestras de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$).

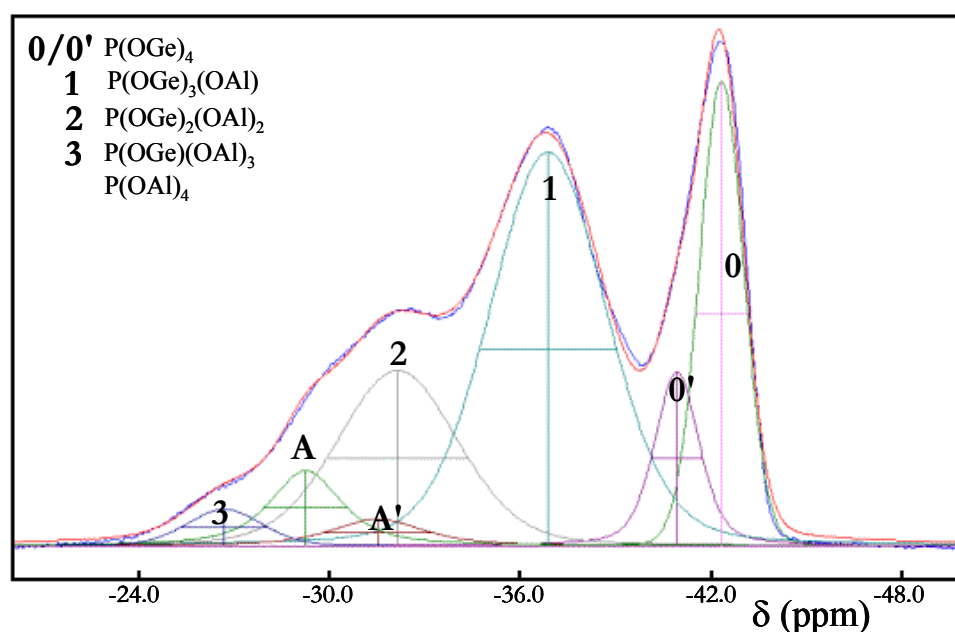


Figura 9.7 Ampliación de la zona a la que aparece la banda central del espectro de ^{31}P MAS-RMN de la composición $Li_2AlGe(PO_4)_3$. Los entornos más probables se han denotado por 0, 1, 2 y 3. Para deconvolucionar la asimetría asociada a la componente $P(OGe)_4$ se utilizan dos bandas (0 y 0'). Las señales correspondientes a los $AlPO_4$ se han etiquetado con las letras A y A'.

Como ya se ha explicado, a partir de las intensidades integradas de las distintas contribuciones puede calcularse la relación Al^{3+}/Ge^{4+} y, con ella, los factores de ocupación de ambos cationes. Estos factores de ocupación pueden así compararse con los valores nominales y con los extraídos del análisis de los espectros de ^{27}Al RMN (ver Tabla 9.5).

Tabla 9.4 Desplazamiento químico, δ (ppm), de las componentes asociadas con los entornos cristaloquímicos observados de la señal de ^{31}P MAS-RMN de la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$).

	Ge_4	Ge_3Al	Ge_2Al_2	GeAl_3
$\text{Li}_{1,0}$	-43.54	—	—	—
$\text{Li}_{1,2}$	-43.45	-37.81	-33.64	-26.30
$\text{Li}_{1,4}$	-43.27	-37.72	-33.41	-26.17
$\text{Li}_{1,5}$	-43.20	-37.55	-33.27	-26.48
$\text{Li}_{1,6}$	-43.12	-37.51	-33.06	-26.69
$\text{Li}_{1,8}$	-42.54	-37.11	-32.56	-26.79
$\text{Li}_{2,0}$	-42.33	-36.87	-32.14	-26.68

Tabla 9.5. Factores de ocupación molar (Al_x) del Al en la posición octaédrica deducidos de los espectros de ^{31}P y ^{27}Al MAS-RMN.

	Al_x (nominal)	Al_x (^{31}P RMN)	Al_x (^{27}Al RMN)
$\text{Li}_{1,2}$	0.2	0.14	0.15
$\text{Li}_{1,4}$	0.4	0.25	0.26
$\text{Li}_{1,5}$	0.5	0.29	0.28
$\text{Li}_{1,6}$	0.6	0.34	0.30
$\text{Li}_{1,8}$	0.8	0.39	0.33
$\text{Li}_{2,0}$	1.0	0.45	0.33

Como se observa en la Tabla 9.5, las ocupaciones deducidas por MAS-RMN son siempre menores que las nominales, pero aumentan dentro de la serie cuando lo hace el contenido de Al estequiométrico. Además, los resultados de ^{31}P y de ^{27}Al concuerdan muy bien entre sí para contenidos en Al bajos pero, a medida que se progresa en la serie, la diferencia se incrementa. Las pequeñas

discrepancias observadas pueden deberse a que en el espectro de P, las señales debidas a las fases secundarias (que aumentan al hacerlo en contenido en Al) están incluidas dentro de la banda principal, dificultando la deconvolución de los diferentes entornos del P.

^7Li MAS-RMN.

En la Figura 9.8 se muestra la zona central de los espectros de ^7Li MAS-RMN de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.2$).

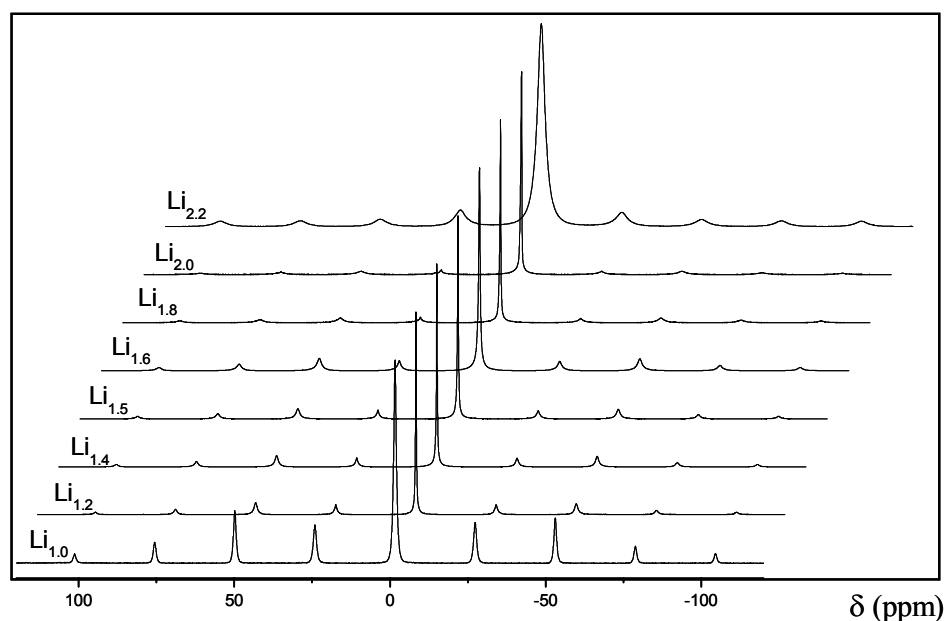


Figura 9.8. Espectro de ^7Li MAS-RMN de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.2$).

La observación cualitativa de los espectros muestra una banda central muy intensa a, aproximadamente, -1.7 ppm y las correspondientes bandas satélites. La intensidad de la banda central crece respecto a las bandas laterales a medida que aumenta el contenido nominal de Al hasta la composición $Li_{2.0}$ (se observa una disminución progresiva de la intensidad de las bandas de rotación). Esto indica que el contenido en Li(2) aumenta a lo largo de la serie, junto a una

mayor movilidad de todos los cationes litio. En el caso de $\text{Li}_{2.2}$, la banda central es mucho más ancha (aproximadamente 24 ppm) y se localiza a desplazamientos químicos ligeramente menos negativos. Además, sus bandas laterales de rotación son bastante intensas con respecto a la banda central. Como se ha dicho, en esta muestra la única fase cristalina presente es el fosfato de aluminio, por lo que el litio está contenido en el material amorfo.

Como hemos señalado en capítulos anteriores⁹, la forma de los espectros de ^7Li MAS-RMN depende de la localización de los átomos de litio en la estructura. Cuando los átomos se sitúan exclusivamente en el sitio M1 se observa una señal formada por una transición central y las correspondientes bandas laterales de rotación. Sin embargo, cuando lo hacen en la posición M2 las interacciones cuadrupolares se cancelan y se obtiene un espectro formado por una sola banda con diferente desplazamiento químico.

En la Tabla 9.6 se adjuntan los valores de desplazamiento químico (δ), constante cuadrupolar (C_Q), parámetro de asimetría (η), y cantidad de Li molar determinada en la posición M2 (Li_x) deducidos del análisis¹⁰ de los espectros de ^7Li MAS-RMN de la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.2$).

⁹ Ver Capítulo 6, sección 6.2.3.

¹⁰ En los análisis de las composiciones $\text{Li}_{1.6}$, $\text{Li}_{1.8}$ y $\text{Li}_{2.0}$ se ha descontado la contribución del litio debido al $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$.



Tabla 9.6. Valores de desplazamiento químico, δ , constante cuadrupolar, C_Q , parámetro de asimetría (η) y cantidad de Li molar determinada en la posición M2, Li_x , deducidos del análisis de los espectros de ^7Li MAS-RMN de la serie $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$). Se ha incluido la cantidad de Al molar incorporada en la posición octaédrica (Al_x) deducida de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN.

	δ/ppm	C_Q/kHz	η	Li_x (M2)	Al_x
$Li_{1,0}$	-1.65	18.80	0	0	0
$Li_{1,2}$	-1.53	20.42	0	0.23	0.15
$Li_{1,4}$	-1.45	20.41	0	0.40	0.26
$Li_{1,5}$	-1.43	20.40	0	0.45	0.28
$Li_{1,6}$	-1.39	20.42	0	0.54	0.30
$Li_{1,8}$	-1.33	20.00	0.5	0.60	0.33
$Li_{2,0}$	-1.27	24.80	0.2	0.70	0.33
$Li_{2,2}$	-0.68	90.10	1.0	-	-

Como puede observarse, a lo largo de la serie la banda central se desplaza ligera y progresivamente hacia valores más positivos al aumentar el contenido en aluminio, lo que es indicativo de un incremento del número de átomos de litio en la posición M2. Asimismo, destaca el alto valor de la constante cuadrupolar para la composición $Li_{2,2}$, que confirma la distinta naturaleza del sitio en el que se localizan preferencialmente los átomos de Li con respecto al sitio M1 de la estructura NASICON. Finalmente, al comparar las cantidades de Li molar en la posición M2 (Li_x), obtenidas de los análisis de los espectros de ^7Li MAS-RMN, con las de Al molar en la posición octaédrica (Al_x), obtenidas de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN, se observa que los primeros son mayores en todos los casos. Como el contenido en aluminio aumenta dentro de cada serie el de Li(2) también debería hacerlo para conservar la electroneutralidad del compuesto; sin embargo, la diferencia entre ambos contenidos es notable en todos los casos, indicando que existe más litio en el sitio M2 que el concomitante a la sustitución de Ge^{4+} por Al^{3+} . Por tanto, debe existir otro fenómeno que implique cierto defecto de carga que se traduce en una mayor ocupación del sitio M2 por los

cationes Li^+ . Es decir, los compuestos que estamos estudiando no deben corresponder a la fórmula general $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ o, dicho de otro modo, las relaciones Al/P y Ge/P deberían ser distintas a $x/3$ y $(2-x)/3$, respectivamente. Una forma de evaluar experimentalmente estas proporciones es mediante microanálisis por emisión de rayos-X con microscopía electrónica de transmisión (TEM-EDX), en la que es posible seleccionar microcristales de forma individual, descartando los pertenecientes a las fases secundarias.

9.2.3. Microscopía electrónica de transmisión: microanálisis.

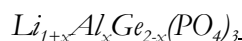
Se ha llevado a cabo un microanálisis por emisión de rayos-X mediante microscopía electrónica de transmisión en las muestras con $x = 0.2, 0.4$ y 0.8 . Para ello se han utilizado los materiales $\text{Na}_{1.6}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ ¹¹ y $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ como patrones de las relaciones Al/P y Ge/P, respectivamente. En cada una de las muestras analizadas se ha llevado a cabo el análisis en diez microcristales elegidos al azar, identificando cada uno como correspondiente a la fase mayoritaria¹² mediante difracción de electrones. Con esta técnica se obtienen los porcentajes atómicos totales de cada elemento, a partir de los cuales se calculan las relaciones $(\text{Al}/\text{P})_{\text{T}}$ y $(\text{Ge}/\text{P})_{\text{T}}$. En la Tabla 9.7 se muestran los valores medios de estas relaciones obtenidas en las tres composiciones analizadas.

Tabla 9.7. Relaciones molares totales experimentales Al/P y Ge/P para la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.2, 0.4$ y 0.8) obtenidas mediante TEM-EDX.

x	(Al/P) _T	(Ge/P) _T
0.2	0.10(1)	0.64(6)
0.4	0.15(3)	0.61(4)
0.8	0.19(3)	0.59(6)

¹¹ Sintetizado y caracterizado en el Capítulo 5.

¹² Y no a ninguna fase secundaria.



En la Figura 9.9a) se representan las relaciones Al/P teórica (suponiendo la fórmula general $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$) y experimental (obtenida por EDX-TEM) en función del contenido en Al en la posición octaédrica, tanto nominal como el obtenido por ^{27}Al MAS-RMN; asimismo, en la Figura 9.9b) se muestra la representación análoga para la relación Ge/P.

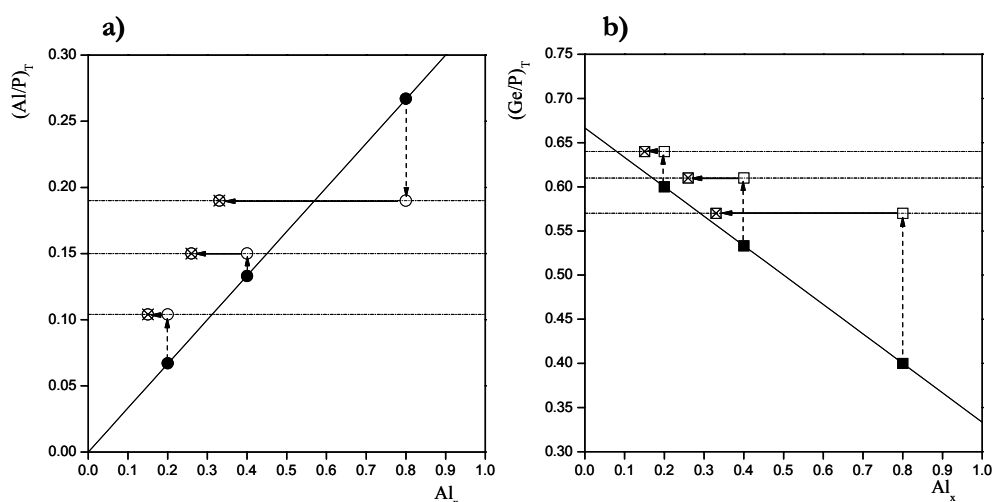


Figura 9.9. Representación de **a)** la relación Al/P y **b)** la relación Ge/P teóricas (suponiendo la fórmula general $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$, ● y ■) y experimentales (obtenidas por EDX-TEM) en función del contenido en Al en la posición octaédrica nominal (○ y □) y obtenido por ^{27}Al MAS-RMN (⊗ y ⊗).

En la Figura 9.9a) la recta diagonal representa la variación de la relación Al/P teórica suponiendo que la fórmula general de la serie sea $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ y sobre ella se han señalado (●) los puntos correspondientes a las estequiometrías nominales de Al para las muestras $x = 0.2, 0.4$ y 0.8 . Las rectas horizontales punteadas son los valores experimentales de la relación $(Al/P)_T$ obtenidos del microanálisis para cada una de las muestras y sobre ellas se han señalado (○) los puntos correspondientes a las estequiometrías nominales de las tres muestras. Como se observa, estos puntos aparecen a relaciones Al/P mayores que las teóricas en los casos de las muestras con $x = 0.2$ y 0.4 y menores para $x = 0.8$. Es

decir, aparentemente para las primeras muestras de la serie se incorpora una mayor cantidad de Al que la teórica y en la última una cantidad menor. Por último, si en lugar de suponer los contenidos de aluminio octaédrico nominales se tienen en cuenta los extraídos del análisis de ^{27}Al MAS-RMN, los puntos experimentales ($\circ$) se desplazan horizontalmente hasta las posiciones denotadas con $\otimes$. Resumiendo, si se tienen en cuenta de forma simultánea la cantidad de Al deducida con la técnica espectroscópica y la relación $(\text{Al}/\text{P})_{\text{T}}$ de la microscópica, las tres muestras presentan una relación Al/P mayor que la esperada según la estequiometría $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.

De forma análoga, en la Figura 9.9b) la recta diagonal representa la relación Ge/P teórica, suponiendo que la fórmula general de la serie sea $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ y sobre ella se han señalado ($\blacksquare$) los puntos correspondientes a las estequiometrías nominales de Al para las muestras $x = 0.2, 0.4$ y 0.8 . Las rectas horizontales punteadas son los valores experimentales de las relaciones $(\text{Ge}/\text{P})_{\text{T}}$ obtenidos del microanálisis para cada una de las muestras y sobre ellas se han señalado ($\square$) los puntos correspondientes a las estequiometrías nominales de las tres muestras. Como se observa, estos puntos aparecen a relaciones Ge/P mayores que las teóricas en los tres casos por lo que, a priori, parece que se incorpora mayor cantidad de Ge que la teórica y/o menor cantidad de P. Por último, si en lugar de suponer los contenidos de aluminio octaédrico nominales se tienen en cuenta los extraídos del análisis de ^{27}Al MAS-RMN los puntos experimentales ($\square$) se desplazan horizontalmente hasta las posiciones denotadas con $\otimes$. Al igual que ocurría con la relación Al/P, al tener en cuenta de forma simultánea los resultados espectroscópicos y microscópicos, las tres muestras presentan una mayor relación Ge/P que la esperada según el mecanismo $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.

A la vista del análisis estructural previamente realizado mediante el método de Rietveld, parece lógico pensar que la estructura tipo NASICON se



mantiene, por lo que las mayores relaciones molares Al/P y Ge/P experimentales se pueden justificar fácilmente si una pequeña cantidad de P se sustituye por Al^{3+} o Ge^{4+} . Como los radios iónicos en coordinación tetraédrica son idénticos para Ge^{4+} y Al^{3+} (0.39 Å), en principio cualquiera de los dos podría hacerlo. De forma general se pueden suponer dos posibilidades diferentes:

i. El aluminio se incorpora simultáneamente en las posiciones octaédrica y tetraédrica, completándose las ocupaciones del sitio con germanio y fósforo, respectivamente. Esta situación se corresponde con fórmula general $Li_{1+x+2y}(Al_xGe_{2-x})(Al_yP_{3-y})O_{12}$ y en ella las relaciones molares teóricas son:

$$Al/P = (x + y)/(3 - y) \quad [9.1]$$

$$Ge/P = (2 - x)/(3 - y) \quad [9.2]$$

ii. El germanio se incorpora simultáneamente en las posiciones octaédrica y tetraédrica, completándose las ocupaciones del sitio con aluminio y fósforo, respectivamente. Esta situación se corresponde con la fórmula general $Li_{1+x+y}(Al_xGe_{2-x})(Ge_yP_{3-y})O_{12}$ y en ella las relaciones molares teóricas son:

$$Al/P = x/(3 - y) \quad [9.3]$$

$$Ge/P = (2 - x + y)/(3 - y) \quad [9.4]$$

En la Figura 9.10 se representa la variación de las relaciones $(Al/P)_T$ y $(Ge/P)_T$ teóricas de las dos posibilidades en función de la cantidad de Al en coordinación octaédrica para diferentes valores de y (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5).

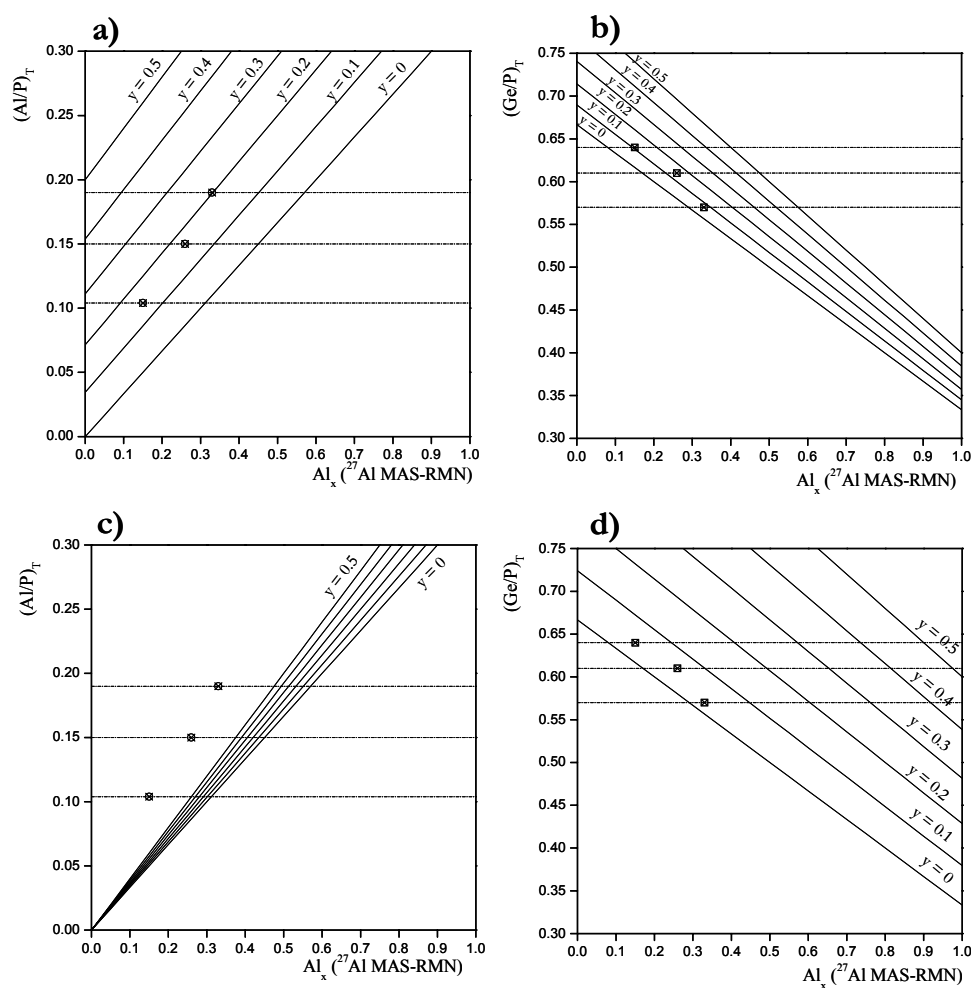
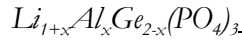


Figura 9.10. Variación de las relaciones teóricas en función de la cantidad de Al en coordinación octaédrica deducida mediante ^{27}Al MAS-RMN para diferentes valores de y :

- a) $(\text{Al}/\text{P})_{\text{T}}$ suponiendo la fórmula general de la serie $\text{Li}_{1+x+2y}(\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x})(\text{AlP}_{3-y})\text{O}_{12}$.
- b) $(\text{Ge}/\text{P})_{\text{T}}$ suponiendo la fórmula general de la serie $\text{Li}_{1+x+2y}(\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x})(\text{AlP}_{3-y})\text{O}_{12}$.
- c) $(\text{Al}/\text{P})_{\text{T}}$ suponiendo la fórmula general de la serie $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x})(\text{GeP}_{3-y})\text{O}_{12}$.
- d) $(\text{Ge}/\text{P})_{\text{T}}$ suponiendo la fórmula general de la serie $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x})(\text{GeP}_{3-y})\text{O}_{12}$.

La estequiometría de las muestras se puede calcular de dos formas independientes utilizando los siguientes conjuntos de datos:



a) Si se parte de la relación $(Al/P)_T$ deducida del EDX-TEM se utilizan las expresiones [9.1] o [9.3] (según sea el mecanismo que se considere) y el contenido de Al deducido por ^{27}Al MAS-RMN.

b) Si se parte de la relación $(Ge/P)_T$ deducida del EDX-TEM se utilizan las expresiones [9.2] o [9.4] (según sea el mecanismo que se considere) y el contenido de Al deducido por ^{27}Al MAS-RMN.

En la Tabla 9.8 se muestran las estequiometrías obtenidas utilizando la opción a)¹³, así como las relaciones teóricamente calculadas a partir de las fórmulas obtenidas $(Ge/P)_F$ y las relaciones experimentales $(Ge/P)_T$ obtenidas del EDX-TEM para comparar.

Tabla 9.8. Estequiometrías calculadas a partir de la relación $(Al/P)_T$ deducidas del EDX-TEM y el contenido de Al deducido por ^{27}Al MAS-RMN, suponiendo las fórmulas generales $Li_{1+x+2y}(Al_xGe_{2-x})(Al_yP_{3-y})O_{12}$ y $Li_{1+x+y}(Al_xGe_{2-x})(Ge_yP_{3-y})O_{12}$. También se incluyen las relaciones teóricamente calculadas según la correspondiente fórmula $(Ge/P)_F$ y las experimentales $(Ge/P)_T$ obtenidas por TEM.

Al_x (RMN)	$(Al/P)_T$	$Li_{1+x+2y}(Al_xGe_{2-x})(Al_yP_{3-y})O_{12}$	$(Ge/P)_F$	$(Ge/P)_T$
0.15	0.10(1)	$Li_{1.45}Al_{0.15}Ge_{1.85}Al_{0.15}P_{2.85}O_{12}$	0.65	0.64(6)
0.26	0.15(3)	$Li_{1.60}Al_{0.26}Ge_{1.74}Al_{0.17}P_{2.83}O_{12}$	0.62	0.61(4)
0.33	0.19(3)	$Li_{1.73}Al_{0.33}Ge_{1.67}Al_{0.20}P_{2.80}O_{12}$	0.60	0.59(6)
Al_x (RMN)	$(Al/P)_T$	$Li_{1+x+y}(Al_xGe_{2-x})(Ge_yP_{3-y})O_{12}$	$(Ge/P)_F$	$(Ge/P)_T$
0.15	0.10(1)	$Li_{2.71}Al_{0.15}Ge_{1.85}Ge_{1.56}P_{1.44}O_{12}$	2.37	0.64(6)
0.26	0.15(3)	$Li_{2.53}Al_{0.26}Ge_{1.74}Ge_{1.27}P_{1.73}O_{12}$	1.74	0.61(4)
0.33	0.19(3)	$Li_{2.59}Al_{0.33}Ge_{1.67}Ge_{1.26}P_{1.74}O_{12}$	1.68	0.59(6)

Como se observa en la Tabla 9.8, para el mecanismo $Li_{1+x+2y}(Al_xGe_{2-x})(Al_yP_{3-y})O_{12}$ las relaciones $(Ge/P)_F$ calculadas de las fórmulas obtenidas son prácticamente coincidentes con las deducidas del EDX-TEM para

¹³ Utilizando la opción b) se obtienen estequiometrías similares a las mostradas.

las tres muestras. En cambio, cuando se supone la fórmula $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x})(\text{Ge}_y\text{P}_{3-y})\text{O}_{12}$ las discrepancias entre las dos relaciones son grandes para las tres composiciones, de lo que se deduce que en ninguno de los tres casos es plausible la sustitución de P por Ge.

Por tanto, del estudio microscópico se deduce que a lo largo de la serie¹⁴ se produce una sustitución de P^{5+} por Al^{3+} en la posición tetraédrica; sin embargo, es necesario ser conscientes de que las fórmulas propuestas en cada caso no son estrictamente las reales. En contenidos molares tan pequeños los errores asociados al análisis son grandes y pueden variar dentro de un intervalo de confianza relativamente amplio.

9.2.4. Aplicación de los resultados de microscopía al estudio espectroscópico.

El estudio mediante microscopía electrónica de transmisión ha permitido deducir el hecho de que el Al^{3+} no sólo sustituye al Ge^{4+} en la posición octaédrica sino que también reemplaza al P^{5+} en la tetraédrica. Con esta nueva información es imprescindible reanalizar los espectros de ^{27}Al MAS-RMN. En un principio no se detectó aluminio en entornos tetraédricos debidos a la fase romboédrica con estructura tipo NASICON; en cambio, un análisis minucioso permite deconvolucionar su señal aunque se encuentre solapada con las debidas a las de los fosfatos de aluminio de las fases secundarias. En la Tabla 9.9 se muestran los resultados del análisis cuantitativo que tiene en cuenta esta nueva señal en la banda tetraédrica y en la Figura 9.11 se representan los espectros experimentales y las bandas de deconvolución para las muestras $\text{Li}_{1.4}$ y $\text{Li}_{1.6}$, como ejemplos representativos de toda la serie. Hay que señalar que en los espectros de

¹⁴ Se ha llevado a cabo el microanálisis de muestras de composiciones representativas de ambos extremos y de la zona central de la serie.



las composiciones con menor contenido en aluminio ($Li_{1.2}$ y $Li_{1.4}$) la banda tetraédrica se debe a los átomos de Al situados en la posición del P de la fase NASICON y al fosfato de aluminio PDF 11-0500, mientras que en los de las composiciones más ricas en Al ($> Li_{1.4}$) es el otro polimorfo (PDF 48-0652) el que se detecta junto a la señal del aluminio tetraédrico de la fase principal.¹⁵

Tabla 9.9. Porcentaje de aluminio en los entornos tetraédricos (AlO_4) y octaédricos (AlO_6) deducidos del análisis cuantitativo de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN de la serie $Li_{1+x+2y}(Al_xGe_{2-x})(Al_yP_{3-y})O_{12}$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$). Se incluye también la cantidad molar de Al incorporada en la posición tetraédrica (Al_y) y en la octaédrica (Al_x), así como el Al molar total (Al_{x+y}).

	$AlO_4^*/\%$	$AlO_4^{**}/\%$	Al_y	$AlO_6/\%$	Al_x	Al_{x+y}
$Li_{1.2}$	14.42	11.54	0.02	74.04	0.15	0.17
$Li_{1.4}$	21.13	13.53	0.05	65.34	0.26	0.31
$Li_{1.5}$	24.49	21.36	0.11	54.15	0.27	0.38
$Li_{1.6}$	29.69	22.82	0.14	47.48	0.28	0.42
$Li_{1.8}$	38.39	23.51	0.19	38.10	0.30	0.49
$Li_{2.0}$	43.61	25.44	0.25	30.94	0.31	0.56
$Li_{2.2}$	100	-	-	0	-	-

* Al en entornos tetraédricos debido a $AlPO_4$; PDF 11-0500 para $Li_{1.2}$ y $Li_{1.4}$ y PDF 48-0652 para el resto.

** Al en entornos tetraédricos debidos a la fase de estructura tipo NASICON.

La cuantificación realizada en los espectros de ^{27}Al MAS-RMN confirma los resultados obtenidos mediante el análisis de Rietveld y TEM-EDX. Por un lado, la cantidad de Al en coordinación tetraédrica, tanto la correspondiente a las fases secundarias tipo $AlPO_4$ como la de la fase NASICON, aumenta al hacerlo la cantidad de Al en la serie (comparar tablas 9.2 y 9.8). Por el otro, la cantidad de Al

¹⁵ En el análisis de los espectros no se han tenido en cuenta los fosfatos de aluminio cuando en la cuantificación por el método de Rietveld de los datos de difracción de rayos-X el porcentaje en peso es menor de un 2 %.

en coordinación octaédrica crece progresivamente en la serie. Por tanto, el contenido molar total de aluminio incorporado a la estructura NASICON, aunque es menor que el nominal, aumenta dentro de la serie, ya que también lo hacen de forma independiente el contenido tetraédrico (y) y el octaédrico (x).

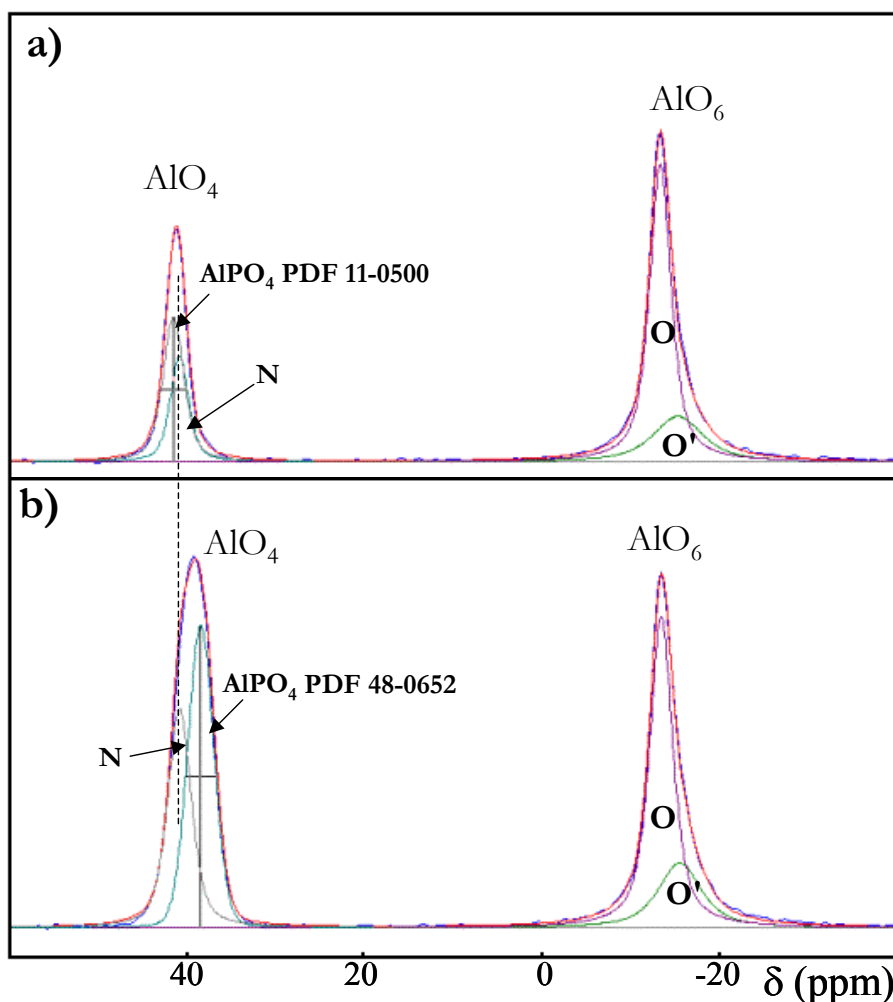


Figura 9.11. Cuantificación de las componentes tetraédrica (AlO_4) y octaédrica (AlO_6) del espectro de ^{27}Al MAS-RMN de las composiciones **a)** $\text{Li}_{1.36}\text{Al}_{0.26}\text{Ge}_{1.74}\text{Al}_{0.05}\text{P}_{2.95}\text{O}_{12}$ y **b)** $\text{Li}_{1.56}\text{Al}_{0.28}\text{Ge}_{1.72}\text{Al}_{0.14}\text{P}_{2.86}\text{O}_{12}$. En la banda tetraédrica se han etiquetado las señales debidas a los dos polimorfos de AlPO_4 y a la fase NASICON (N), se puede observar que esta señal prácticamente no cambia de posición. Para deconvolucionar la asimetría asociada a la componente octaédrica se utilizan dos bandas denotadas (O/O').



Una vez confirmada la incorporación simultánea de Al a las posiciones octaédrica y tetraédrica pueden explicarse los resultados del análisis de los espectros de ^7Li MAS-RMN, en los que el contenido de Li_x era mayor que el esperado para una mera sustitución del Ge^{4+} por Al^{3+} en la posición octaédrica. Al ser reemplazado el P^{5+} por un catión trivalente, el defecto de carga positiva es mayor, $(x + 2y)$, y tiene que ser compensado con Li^+ para conservar la electroneutralidad del compuesto. En la Figura 9.12 se han representado los contenidos totales de Li deducidos de forma indirecta del análisis de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN junto a los obtenidos del estudio de los espectros de ^7Li MAS-RMN frente al defecto de carga generado por las dos sustituciones aliovalentes $(x + 2y)$. Se han añadido también las cantidades de litio calculadas a partir de los datos del microanálisis.

En primer lugar, hay que señalar que la línea punteada dibujada es muy esclarecedora; la escasa dispersión de puntos obtenida indica que la cuantificación de los compuestos ha sido correcta en la serie. Si la deconvolución de las bandas correspondientes a las dos fases secundarias presentes y al compuesto NASICON no hubiera sido realizada con suficiente precisión, los puntos aparecerían aleatoriamente dispersos.

En segundo lugar, se observa que los contenidos deducidos a partir de las dos técnicas espectroscópicas se aproximan bastante entre sí.¹⁶ En cambio, las diferencias de éstas con los resultados del microanálisis (marcadas con barras) son mayores, principalmente en la zona de bajos contenidos de litio. Para estimar cuál de las dos técnicas podría proporcionar una estequiometría más próxima a la real hay que considerar el hecho de que las deducidas del microanálisis acumulan más errores puesto que no se obtienen directamente, sino que hay que calcularlas e

¹⁶ No coinciden debido a que los errores asociados al análisis de los espectros de ambos núcleos no son de la misma magnitud.

inferirlas mediante cocientes o razones atómicas. Además, no hay que olvidar el buen acuerdo existente en el Capítulo 4 entre los resultados espectroscópicos y los del estudio mediante el método de Rietveld de los datos de difracción de neutrones, lo cual prueba la fiabilidad de la resonancia magnética nuclear.

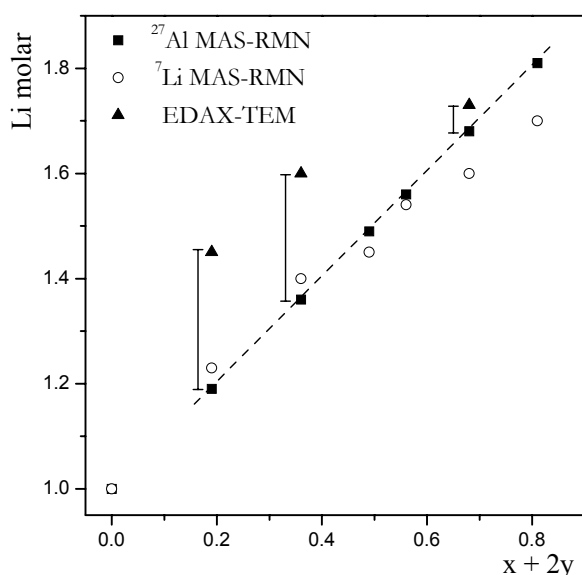


Figura 9.12. Contenidos molares de litio deducidos de las técnicas espectroscópicas y del microanálisis frente al defecto de carga ($x + 2y$) generado por la sustitución simultánea de Ge^{4+} por Al^{3+} en la posición octaédrica y de P^{5+} por Al^{3+} en la tetraédrica. Se ha señalado la diferencia entre los resultados de TEM y los de ^{27}Al MAS-RMN. La línea punteada es una guía de visualización.

Por todo ello, se consideran más apropiadas las estequiometrías deducidas del análisis de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN. Sin embargo, hay que puntualizar que siguen sin ser las fórmulas reales y que es necesario llevar a cabo un estudio estructural con datos de difracción de neutrones para determinar de forma más precisa las verdaderas composiciones de estas muestras.



9.2.5. Aplicación de los resultados espectroscópicos finales al refinamiento estructural por el método de Rietveld mediante difracción de rayos-X.

Los refinamientos finales de los datos de difracción de rayos-X descritos en la sección 9.2.1 se han corregido utilizando los factores de ocupación Al^{3+}/Ge^{4+} y Al^{3+}/P^{5+} en las posiciones octaédrica y tetraédrica obtenidos por ^{27}Al MAS-RMN. Consecuentemente, también se han cambiado los factores de ocupación del Li(2) para mantener la electroneutralidad del compuesto (ninguno de estos valores se ha refinado).

En la Tabla 9.10 se indican los parámetros de celda y los factores de acuerdo obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X.

Tabla 9.10. Parámetros de red ($\text{\AA}$), volumen ($\text{\AA}^3$), factores de acuerdo (%) y porcentajes en peso (%) de las fases secundarias obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de la serie $Li_{1+x+2y}(Al_xGe_{2-x})(AlP_{3-y})O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.31$ y $0 \leq y \leq 0.25$) utilizando los factores de ocupación Al^{3+}/Ge^{4+} y Al^{3+}/P^{5+} obtenidos por ^{27}Al MAS-RMN.

	a	c	V	R _{wp}	R _p	R _F	GeO ₂ ¹	AlPO ₄ ²	Li ₄ P ₂ O ₇ ³	AlPO ₄ ⁴
Li _{1.0}	8.2771(1)	20.4580(2)	1213.82(2)	9.08	6.91	2.28	0.58(2)	—	—	—
Li _{1.19}	8.2830(1)	20.4709(3)	1216.30(2)	8.13	5.90	1.78	—	2.16(8)	0.64(6)	—
Li _{1.36}	8.2843(1)	20.4844(4)	1217.50(3)	9.09	6.41	1.99	1.18(3)	5.4(1)	—	1.09(6)
Li _{1.49}	8.2828(1)	20.5013(5)	1218.05(4)	10.01	6.98	2.13	1.75(4)	1.90(8)	1.0(1)	6.5(2)
Li _{1.56}	8.2799(2)	20.5253(6)	1218.63(6)	12.16	8.30	2.49	2.50(8)	—	1.6(1)	9.0(2)
Li _{1.68}	8.2698(2)	20.590(1)	1219.46(9)	12.55	8.78	2.43	0.95(5)	—	3.4(2)	17.7(2)
Li _{1.81}	8.2687(3)	20.622(1)	1221.1(1)	14.28	9.85	2.86	1.50(6)	—	4.2(2)	26.7(4)

¹ (PDF 83-2474); ² (PDF 11-0500); ³ (PDF 77-1045) y ⁴ (PDF 48-0652).

En este momento, se pueden comparar las Tablas 9.1 y 9.2 con la 9.10. Los parámetros de celda y los factores de acuerdo (R_w y R_p) son prácticamente los mismos, en cambio, R_F llega a mejorar hasta 0.5 unidades, lo cual es indicativo de un mejor modelo estructural. En la Tabla 9.11 se exponen los parámetros atómicos y en la Tabla 9.12 las distancias y ángulos de enlace. Como puede observarse, los factores de agitación térmica de los átomos de la posición octaédrica ya no son negativos y las distancias de enlace $\langle P-O \rangle$ cambian, presentando valores mucho más lógicos desde el punto de vista químico.

Tabla 9.11. Parámetros atómicos obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X para la serie $Li_{1+x+2y}(Al_xGe_{2-3x})(AlP_{3-y})O_{12}$ ($0.15 \leq x \leq 0.31$; $0.02 \leq y \leq 0.25$).

		Li _{1.19}	Li _{1.36}	Li _{1.49}	Li _{1.56}	Li _{1.68}	Li _{1.81}
Li(2) (18e)	x ^a	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
(x 0 1/4)	U _{iso} ×100	2.4(6)	3.8(9)	4(1)	5(1)	14(3)	28(7)
Ge-Al(1) (12c)	z	0.140.93(4)	0.14114(5)	0.14121(6)	0.14133(7)	0.14180(9)	0.1420(1)
(0 0 z)	U _{iso} ×100	0.61(2)	0.49(3)	0.63(4)	0.63(5)	0.67(6)	1.02(8)
P-Al(2) (18e)	x	0.2881(2)	0.2876(2)	0.2879(3)	0.2884(4)	0.2878(4)	0.2877(5)
(x 0 1/4)	U _{iso} ×100	0.63(4)	0.67(5)	0.68(6)	0.57(8)	0.4(1)	0.3(1)
O(1) (36f)	x	0.1801(4)	0.1792(4)	0.1787(5)	0.1793(6)	0.1784(7)	0.1767(8)
(x y z)	y	-0.0188(4)	-0.0189(5)	-0.0210(5)	-0.0223(7)	-0.0222(8)	-0.024(1)
	z	0.1883(1)	0.1882(1)	0.1884(2)	0.1885(2)	0.1883(3)	0.1879(3)
	U _{iso} ×100	1.25(9)	1.3(1)	1.3(1)	1.1(2)	0.9(2)	0.6(3)
O(2) (36f)	x	0.1849(3)	0.1858(3)	0.1860(4)	0.1858(5)	0.1869(6)	0.1880(7)
(x y z)	y	0.1585(3)	0.1593(4)	0.1591(4)	0.1589(5)	0.1585(6)	0.1594(8)
	z	0.0820(1)	0.0821(2)	0.0818(2)	0.0811(2)	0.0816(3)	0.0818(4)
	U _{iso} ×100	0.43(8)	0.50(9)	0.5(1)	0.5(1)	0.8(2)	0.5(2)

^a Valores fijados durante el refinamiento.

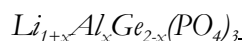


Tabla 9.12. Evolución comparativa de distancias interatómicas y ángulos de enlace obtenidos del refinamiento de Rietveld con datos de difracción de rayos-X de la serie $Li_{1+x+2y}(Al_xGe_{2-x})(Al_yP_{3-y})O_{12}$ ($0.15 \leq x \leq 0.31$; $0.02 \leq y \leq 0.25$).

	Li _{1.19}	Li _{1.36}	Li _{1.49}	Li _{1.56}	Li _{1.68}	Li _{1.81}
M-O(1) × 3	1.850(2)	1.841(3)	1.848(3)	1.858(4)	1.844(5)	1.832(7)
M-O(2) × 3	1.875(2)	1.882(3)	1.888(3)	1.897(4)	1.902(5)	1.910(7)
N-O(1) × 2	1.509(2)	1.514(3)	1.511(3)	1.508(4)	1.516(5)	1.530(7)
N-O(2) × 2	1.532(2)	1.528(3)	1.526(3)	1.525(4)	1.522(4)	1.514(5)
Li(1)-O(2) × 6	2.208(3)	2.215(3)	2.212(4)	2.202(5)	2.215(6)	2.224(7)
Li(2)-O(1) × 2	3.354(3)	3.356(3)	3.339(4)	3.328(5)	3.329(6)	3.325(8)
Li(2)-O(1) × 2	2.370(3)	2.370(3)	2.371(4)	3.369(5)	2.373(5)	2.368(7)
Li(2)-O(2) × 2	1.799(2)	1.797(3)	1.801(3)	1.801(5)	1.808(5)	1.807(7)
Li(2)-O(2) × 2	2.421(2)	2.425(3)	2.421(3)	2.420(4)	2.409(5)	2.411(7)
Li(1)··Li(2) × 6	2.966(1)	2.967(1)	2.968(1)	2.968(1)	2.969(1)	2.970(1)
Li(2)··Li(2) × 4	4.203(1)	4.204(1)	4.203(1)	4.202(1)	4.196(1)	4.196(1)
Li(2)··Li(2) × 4	4.187(1)	4.189(1)	4.191(1)	4.194(1)	4.201(1)	4.205(1)
M··M ^a	4.465(2)	4.460(2)	4.461(2)	4.461(3)	4.456(4)	4.455(5)
M··M ^b	5.770(2)	5.782(2)	5.790(2)	5.801(3)	5.839(4)	5.856(5)
N-O(1)-M	153.0(2)	152.9(2)	152.6(3)	152.1(4)	151.9(4)	151.5(5)
N-O(2)-M	138.9(2)	139.0(2)	138.5(2)	137.6(3)	137.9(4)	138.1(5)
O(1)-M -O(1) × 3	95.0(1)	95.1(1)	95.1(2)	95.3(2)	95.5(2)	95.7(3)
O(1)-M -O(2) × 3	89.2(1)	89.1(1)	89.5(2)	89.8(2)	89.5(2)	89.6(3)
O(1)-M -O(2) × 3	171.3(1)	171.3(1)	171.2(2)	170.7(2)	170.5(3)	170.4(4)
O(1)-M -O(2) × 3	92.2(1)	92.1(2)	92.0(2)	92.0(2)	92.1(3)	91.7(4)
O(2)-M -O(2) × 3	83.0(1)	83.1(1)	82.8(2)	82.2(2)	82.2(3)	82.3(3)
O(1)-N-O(1)	114.5(2)	114.5(3)	114.5(3)	114.9(4)	115.2(5)	115.2(6)
O(1)-N-O(2) × 2	102.9(1)	103.0(1)	102.2(2)	101.3(2)	101.5(2)	101.3(3)
O(1)-N-O(2) × 2	113.5(1)	113.5(2)	114.1(2)	114.8(3)	114.2(3)	114.4(4)
O(2)-N-O(2)	109.9(2)	109.6(3)	110.1(3)	110.3(4)	110.8(5)	110.7(6)

M = Ge, Al(1); N = P, Al(2).

^a Distancia intra-lanterne [según el eje *c*].

^b Distancia inter-lanterne [según el eje *c*].

9.3. ANÁLISIS TÉRMICO: ATD-TG.

El comportamiento térmico de los materiales de composición nominal Li_{1+x} ($0 \leq x \leq 1.2$) se ha estudiado mediante análisis térmico-diferencial y termogravimétrico. En la Figura 9.13 se muestran las curvas del ATD de las muestras $\text{Li}_{1+x+2y}(\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x})(\text{Al}_y\text{P}_{3-y})\text{O}_{12}$ con $0 \leq x \leq 0.31$ e $0 \leq y \leq 0.25$. Las curvas de TG no muestran ganancia ni pérdida de masa en todo el rango de temperatura estudiado para ninguna de las muestras.

En la curva de ATD de la composición sin aluminio ($x = 0$) no se observa ningún efecto térmico. En las fases que contienen aluminio aparecen varios efectos endotérmicos que aumentan progresivamente de intensidad y se desplazan ligeramente a mayor temperatura a medida que lo hace el contenido de Al.

Es un hecho claro que las curvas de ATD de los materiales de la serie $\text{Li}_{1+x+2y}(\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x})(\text{Al}_y\text{P}_{3-y})\text{O}_{12}$ están claramente relacionadas con las de la series $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}\text{Ti}_{1.2-x}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)_3$ (ver Figuras 8.8 y 9.13). En las tres series la complejidad de las curvas aumenta dentro de cada una y los difractogramas de rayos-X de los residuos finales de los ATD y los estudios termodifractométricos muestran que no existe ningún cambio estructural con la temperatura de la fase NASICON. La curva de $\text{Li}_{1.0}$ no muestra efecto alguno, éstos comienzan a aparecer cuando lo hacen las fases secundarias que contienen aluminio ($x \geq 0.15$) (ver Figura 9.2) y aumentan de intensidad cuando crece el porcentaje en peso de las mismas (ver Tabla 9.2). Por ello, se adscriben a los fosfatos de aluminio presentes en las muestras. Se han descrito múltiples transiciones de fase posibles en los fosfatos de aluminio que, junto a la existencia de varios isomorfos de forma simultánea hacen muy difícil la asignación de los efectos térmicos observados.

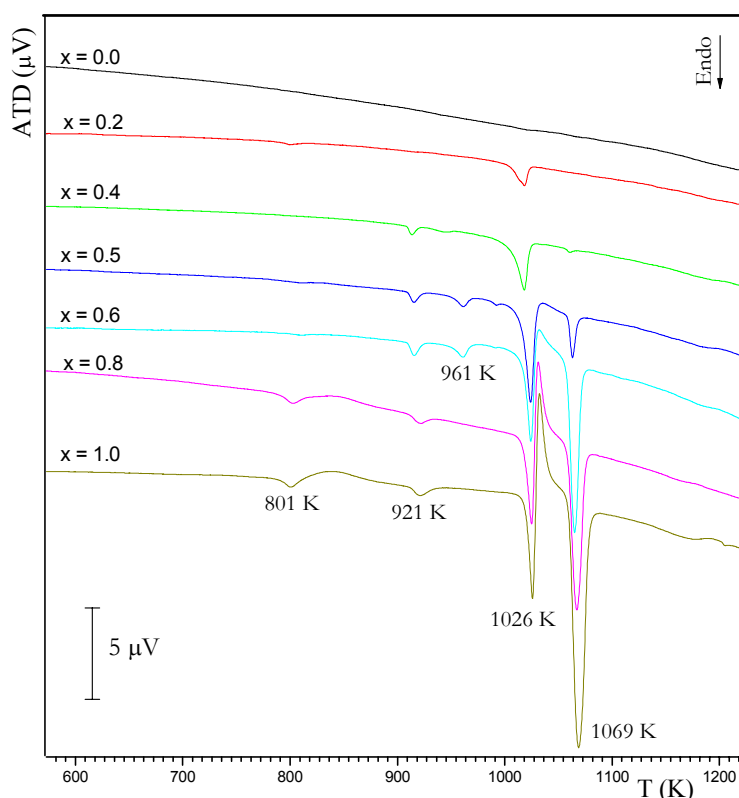


Figura 9.13. *Análisis termodiferencial y termogravimétrico registrado durante el proceso de calentamiento de la serie $Li_{1+x+2y}(Al_xGe_{2-x})(AlP_{3-y})O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.31$; $0 \leq y \leq 0.25$).*

En el caso de la composición $Li_{2.2}$, la curva de ATD es mucho más compleja, poniendo de relieve la gran diferencia existente entre la naturaleza de esta muestra con respecto al resto de la serie (ver Figura 9.14). Como se observa en la figura, ambas curvas presentan tres efectos endotérmicos en común centrados: a 923, 1028 y 1069 K. Según los datos de difracción de rayos-X la única fase cristalina que existe en todas las muestras que poseen estos tres efectos es el $AlPO_4$ (PDF 48-0652) y, por tanto, a él se deben estos picos. Así pues, el resto de los efectos térmicos observados en la curva de ATD de $x = 1.2$ corresponden al material amorfo presente en esta muestra (ver Figura 9.2). Ya que todas las

muestras que contienen aluminio presentan estos efectos podría llegar a pensarse que correspondieran a la fase romboédrica dopada con Al (por eso no se verían en el ATD de $x = 0$). Para ello, esta fase debería encontrarse presente en la muestra de $x = 1.2$, en cuyo difractograma de rayos-X no se observa en forma cristalina (de existir, sería en forma vítrea). Esta posibilidad queda descartada por los resultados del estudio por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al MAS-RMN, donde no se observa aluminio en entornos octaédricos. De esta manera, queda confirmado que los tres efectos endotérmicos mencionados se deben al isomorfo aludido. El resto de los picos se deben a las demás fases secundarias presentes en las muestras y no son fáciles de asignar debido a la variedad de transiciones posibles para los fosfatos de aluminio.

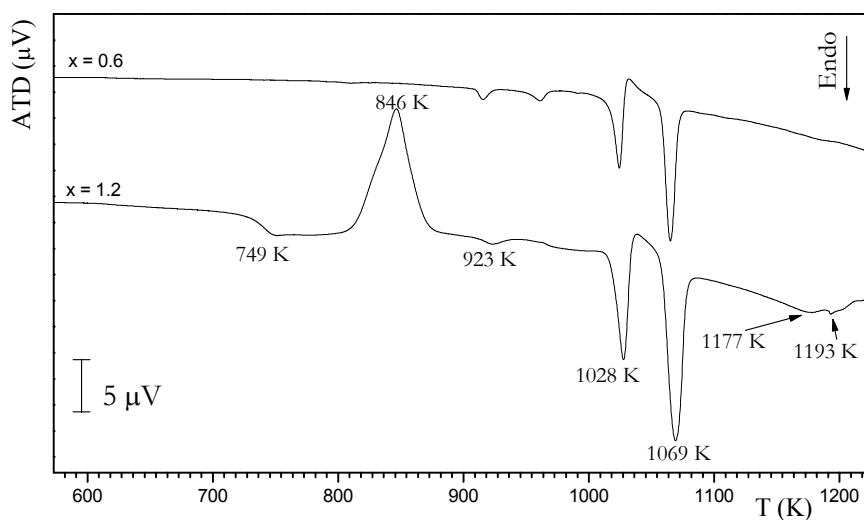


Figura 9.14. Análisis termodiferencial registrado en el proceso de calentamiento de $\text{Li}_{1.56}\text{Al}_{0.28}\text{Ge}_{1.72}\text{Al}_{0.14}\text{P}_{2.86}\text{O}_{12}$ y la muestra con $x = 1.2$.

9.4. CONDUCTIVIDAD IÓNICA.

En el conjunto de gráficos de la Figura 9.15 se representan los datos de impedancias, en diferentes formatos, para la composición $\text{Li}_{1.49}\text{Al}_{0.27}\text{Ge}_{1.73}\text{Al}_{0.11}\text{P}_{2.89}\text{O}_{12}$ (composición nominal $x = 0.5$).

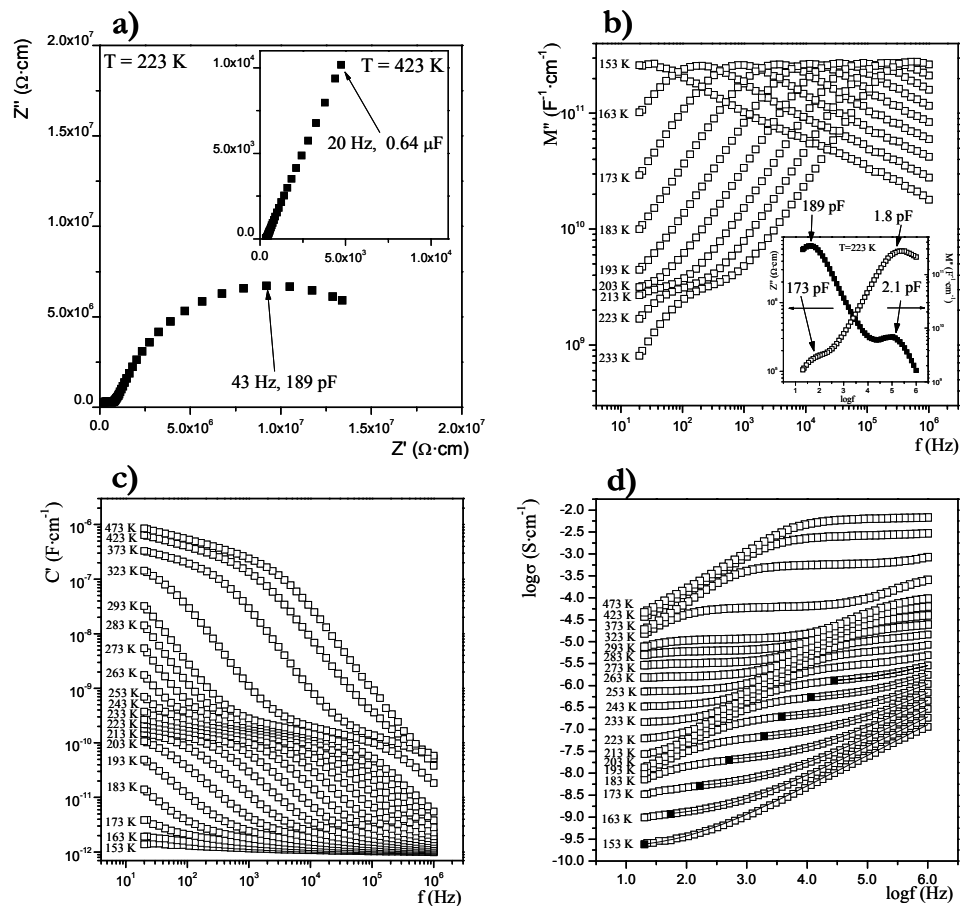
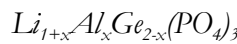


Figura 9.15. Gráficos de impedancias en distintos formatos para $Li_{1.49}Al_{0.27}Ge_{1.73}Al_{0.11}P_{2.89}O_{12}$.

- Diagrama de Nyquist a 223 y 423 K. En los puntos seleccionados se indica el valor de la capacidad asociada y la frecuencia a la que se localizan.
- Parte imaginaria del módulo eléctrico frente a la frecuencia a distintas temperaturas y en escala doble logarítmica. En el gráfico interior se representan la parte imaginaria del módulo eléctrico y de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia a 223 K. La temperatura se ha elegido para ajustar en la ventana experimental de frecuencias los dos máximos, asimismo, se indican los valores de capacidad asociados.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la capacidad a distintas temperaturas en el rango 153 – 473 K.
- Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad a distintas temperaturas entre 153 y 473 K. Las líneas son ajustes de acuerdo con la ley de Jonscher.

En la Figura 9.15a) se muestran los gráficos de Nyquist a dos temperaturas distintas. A 423 K aparece, a bajas frecuencias, la contribución correspondiente a la polarización del electrodo como un recta de $\approx 70^\circ$ de inclinación con un valor de capacidad de $0.64 \mu\text{F}$ a 20 Hz (ver figura interior). A 223 K se observa un gran arco en el que pueden distinguirse dos semicírculos, uno muy pequeño en la zona de altas frecuencias y otro, mucho más grande, en la zona de frecuencias intermedias, con una capacidad asociada en el máximo de 189 pF (43 Hz). La existencia de dos componentes en el espectro indica la presencia de distintas contribuciones en la respuesta eléctrica de la pastilla.

En la Figura 9.15b) se ha representado la parte imaginaria del módulo eléctrico complejo frente a la frecuencia a distintas temperaturas en doble escala logarítmica. A temperaturas bajas (153-193 K) los datos conforman dos rectas (en las zonas de baja y alta frecuencia) y un máximo. Los máximos son más anchos que los correspondientes a una relajación tipo Debye ideal, debido, como se ha dicho en capítulos anteriores a la interacción entre los iones en el proceso de conducción. A temperaturas superiores se observa un claro hombro en la zona de baja frecuencia con una capacidad asociada de aproximadamente 170 pF.

Para estudiar la microestructura eléctrica de las pastillas se han representado la parte imaginaria de la impedancia compleja, Z'' , y la parte imaginaria del módulo complejo, M'' , frente al logaritmo de la frecuencia (ver gráfico interior de la Figura 9.15b)). En el espectro se observa una gran separación entre los dos máximos (más de 3 órdenes de magnitud de frecuencia). Además, aunque las curvas están muy bien definidas, se detectan dos hombros situados a baja y alta frecuencia en M'' y Z'' , respectivamente. El hombro que aparece en la curva de M'' prácticamente coincide con el máximo de Z'' , presentando ambos valores de capacidad asociados muy próximos (173 y 189 pF, respectivamente). Estas capacidades, demasiado altas para corresponder a la respuesta intrínseca del



material, corresponden a la presencia de una frontera de grano fina, característica de materiales con regiones intergranulares estrechas. Como puede verse en las Figuras 9.13a) y b) (interior), esta componente domina el espectro de Z'' y constituye la mayor parte de la resistencia total de la pastilla ya que su contribución es más de 10 veces mayor que la del interior del grano. Asimismo, el hombro que aparece en la curva de Z'' en la zona de alta frecuencia coincide con el máximo de M'' y ambos presentan valores de capacidad asociada muy próximos (2.1 y 1.8 pF, respectivamente). Este fenómeno se debe a la respuesta intrínseca del material, responsable también del pequeño semicírculo de la zona de alta frecuencia del gráfico de Nyquist.

Para comprobar estas asignaciones se ha representado la parte real de la capacidad compleja frente a la frecuencia en doble escala logarítmica (Figura 9.15c)). En el rango de temperaturas bajas (153 – 233 K), se aprecia un incremento progresivo de C' desde valores de $\approx 1 - 2$ pF a alta frecuencia hasta alcanzar una saturación en torno a ≈ 200 pF a las frecuencias más bajas, correspondiente al bloqueo de los cationes en la frontera de grano fina. A temperaturas más elevadas, 243 – 423 K, el valor de la capacidad aumenta de nuevo desde la anterior saturación hasta alcanzar otra a $0.3 - 0.8$ μ F, debida al bloqueo total de los cationes Li^+ en la superficie de los electrodos.

En la Figura 9.15d) se representa el logaritmo de la parte real de la conductividad frente al logaritmo de la frecuencia a varias temperaturas. En este tipo de representación también se diferencian dos comportamientos en función de la temperatura. En el rango de temperaturas bajas (153 – 233 K) se aprecia una zona de conductividad ligeramente constante a frecuencias bajas-intermedias y otra de dependencias potenciales (líneas rectas en doble escala logarítmica) a alta frecuencia, debidas a la conductividad intrínseca del material y al comportamiento dispersivo de los cationes a alta frecuencia, respectivamente. Las líneas que

aparecen en la figura son ajustes a la expresión de Jonscher. En el rango de temperaturas intermedias (223 - 293 K) comienza a disminuir el valor de la conductividad progresivamente hasta formar un nítido "plateau" a bajas frecuencias, correspondiente al bloqueo de los iones en la estrecha frontera de grano, el cual se desplaza progresivamente hacia la zona de alta frecuencia al aumentar la temperatura. A las temperaturas más altas (293 – 473 K) comienza a apreciarse un nuevo descenso del valor de la conductividad en la zona de bajas frecuencias, como consecuencia del bloqueo de los iones litio en la superficie de los electrodos.

A partir de los ajustes para cada una de las temperaturas al comportamiento Jonscher, se obtienen: el valor de la capacidad a alta frecuencia ($\approx 1.1 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$), prácticamente independiente de la temperatura; la conductividad (σ) y un exponente n del orden de 0.63. Hay que destacar que los valores de conductividad así obtenidos no son estrictamente "bulk", aunque se ha intentado aislar el fenómeno de frontera de grano lo máximo posible. Los valores de conductividad también pueden obtenerse sin necesidad de realizar estos ajustes matemáticos a la ley de Jonscher, calculando los puntos de corte de los semicírculos localizados a alta frecuencia en el gráfico de Nyquist. Se ha realizado el cálculo utilizando este procedimiento y los valores de conductividad así obtenidos prácticamente coinciden con los extraídos de los ajustes de las curvas de la Figura 9.15d). En la Figura 9.16 se representan los valores de conductividad intrínseca de las muestras en forma de un gráfico de Arrhenius y en la Tabla 9.13 se muestran los porcentajes de compactación alcanzados, los valores de la conductividad "bulk" así como las energías de activación (E_a).

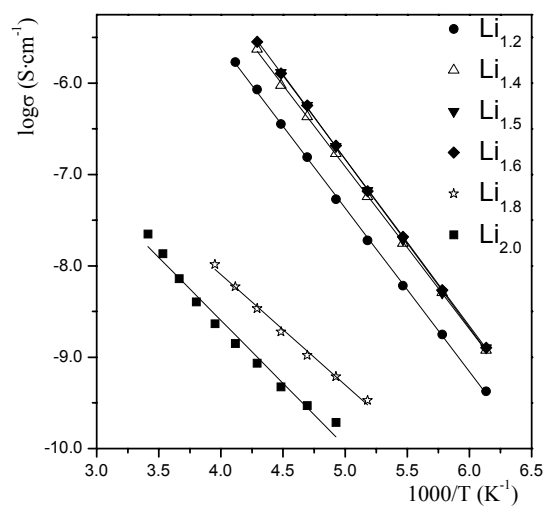
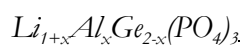


Figura 9.16. Gráfico de Arrhenius de la conductividad "bulk" extraídas de los ajustes de Jonscher para la serie $Li_{1+x+2y}(Al_xGe_{2-x})(AlP_{3-y})O_{12}$ ($0.15 \leq x \leq 0.33$; $0.02 \leq y \leq 0.25$).

Tabla 9.13. Porcentajes de compactación, energías de activación (E_a) y conductividades iónicas "bulk" a 298 K de la serie $Li_{1+x+2y}(Al_xGe_{2-x})(AlP_{3-y})O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.31$; $0 \leq y \leq 0.25$) extraídas de los gráficos de Arrhenius de la Figura 9.16.

Comp./%		E_a/eV	$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Li _{1.0}	74.4	0.67(1)	$2.5(6)\cdot 10^{-9}$
Li _{1.19}	73.9	0.35(1)	$3.8(7)\cdot 10^{-5}$
Li _{1.36}	82.4	0.35(1)	$1.0(1)\cdot 10^{-4}$
Li _{1.49}	78.1	0.37(1)	$1.6(4)\cdot 10^{-4}$
Li _{1.56}	74.7	0.36(1)	$1.5(2)\cdot 10^{-4}$
Li _{1.68}	83.0	0.24(1)	$5(2)\cdot 10^{-8}$
Li _{1.81}	71.8	0.27(1)	$2(2)\cdot 10^{-8}$

Los valores de conductividad extraídos de este estudio eléctrico preliminar permiten la comparación cualitativa de las propiedades conductoras de estos compuestos. Como se observa en la Figura 9.16 y la Tabla 9.13, algunas muestras alcanzan valores de conductividad a temperatura ambiente del orden de $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; además, todas muestran energías de activación que oscilan entre 0.27 y 0.35 eV.

El estudio llevado a cabo en los materiales de esta serie no se ha finalizado ya que la descripción estructural de la que se dispone no es completa ni suficientemente precisa. Existe una gran complejidad y desorden catiónico que no está, hasta el momento, caracterizado. Es necesario un estudio difractométrico con datos de neutrones que permita confirmar las hipótesis postuladas a partir de los resultados espectrométricos y de microscopía. Por ello, no ha podido realizarse una correlación más detallada entre conductividad y estructura.

10. CONCLUSIONES.

10. CONCLUSIONES.

Del trabajo realizado en la presente memoria se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1ª) Se ha llevado a cabo la optimización del proceso de síntesis cerámica de cada uno de los materiales de estequiometría $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}$ y Zr), ensayando diversas temperaturas, rampas de calentamiento y tiempos de reacción. Las condiciones óptimas corresponden a menores temperaturas para Ge (1123 K) y Ti (998 K) y mayores para Sn, Hf y Zr (1373 K). El estudio estructural llevado a cabo mediante difracción de rayos-X y de neutrones y espectroscopía MAS-RMN muestra dos resultados importantes. En primer lugar, todas las fases presentan estructura tipo NASICON pero con diferentes grupos espaciales: $R\bar{3}$ para $\text{M} = \text{Ge}$ y Sn y $R\bar{3}c$ para el resto. En segundo lugar, se ha demostrado que el aluminio se ha introducido en todos los materiales pero en distinta proporción en cada uno y siempre menor que la nominal ($x = 0.4$). Las diferencias de tamaño existentes entre los cationes tetravalentes y el Al^{3+} conlleva una gran dificultad de sustitución en la posición octaédrica. Los mayores contenidos de aluminio se han conseguido en las composiciones de titanio ($\text{Al}_x = \text{Al}_{0.30}$) y estaño ($\text{Al}_x = \text{Al}_{0.15}$), que se han caracterizado eléctricamente, mostrándose más conductor el compuesto de Ti que el de Sn. Se han comparado materiales de estequiometría nominal $\text{Na}_{1.4}\text{M}'_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}' = \text{In}$ ó Al) resultando más conductor (un orden de magnitud) el compuesto de Al. Este resultado se atribuye al efecto "homogeneizador" de la estructura cuando en la sustitución alio- o isovalente se introducen átomos de radios iónicos similares ($r_{\text{Al}} \approx r_{\text{Ti}}$).

2^a) Se ha preparado la serie $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) mediante un método sintético optimizado para ampliar el rango composicional y evitar la formación de fosfatos de aluminio. La caracterización estructural de los materiales obtenidos, realizada mediante difracción de rayos-X y espectroscopía MAS-RMN, pone de manifiesto que todas poseen estructura tipo NASICON grupo espacial $R\bar{3}c$ y que el límite composicional de la serie es $x_{\text{máx.}} = 0.9$. Se ha obtenido una fase de baja temperatura de la composición con $x = 0.9$ con estructura monoclinica que sufre una transición a la romboédrica por encima de 1008 K. El estudio combinado de difracción de neutrones y de espectroscopia de impedancias ha permitido establecer una correlación entre la estructura y las propiedades conductoras de los materiales con $x = 0.4$ y 0.8 , así como de la serie $\text{Na}_{1+x}\text{In}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $x = 0.8$ y 1.6 , mediante el método de suma de valencias de enlace. Así, se ha comprobado que $\text{TiAl}_{0.4}$ y $\text{ZrIn}_{0.8}$ muestran menores energías de activación y mayores conductividades iónicas que $\text{TiAl}_{0.8}$ y $\text{ZrIn}_{1.6}$, respectivamente, debido a que poseen "cuellos de botella" de tamaño más adecuado a los cationes Na^+ . Asimismo y por el mismo motivo, la serie de circonio es más conductora que la de titanio.

3^a) Se ha llevado a cabo un amplio estudio sintético para preparar materiales de la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con altos contenidos en aluminio pero todos los intentos conducen a muestras polifásicas. Por ello, se ha optimizado un método indirecto mediante una reacción de cambio iónico con nitrato de litio sobre las muestras sódicas de la serie $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con mayor contenido en aluminio ($x = 0.6, 0.8, 0.9$). El análisis químico de los materiales resultantes muestra que el intercambio no es completo y el estudio estructural establece que los cationes litio se sitúan preferencialmente en los sitios M2 de la estructura y los de sodio permanecen en los sitios M1. La presencia simultánea de los dos cationes alcalinos en la estructura resulta en una menor conductividad iónica con respecto a la serie de sodio en todos los casos.

4^a) Se han estudiado múltiples condiciones sintéticas con la intención de obtener la composición $\text{Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ mediante el método cerámico, resultando todas ellas infructuosas. Debido a ello se ha optado por el procedimiento de cambio iónico con nitrato de litio sobre el material sódico ($\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$) previamente obtenido en forma vítrea. Éste se ha preparado por enfriamiento brusco del fundido desde 1173 K y muestra una temperatura de transición vítrea de 689 K. Tras una calcinación de cuatro horas a 853 K cristaliza en una fase ortorrómbica relacionada con la tipo $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, la primera de este tipo con cationes sodio en sus canales. El cambio iónico de sodio por litio consigue intercambiar el 88 % de los cationes. La caracterización eléctrica de estos materiales ha mostrado que el más conductor es el vidrio de sodio. El compuesto cristalino de sodio no posee sitios vacíos a través de los cuales puedan moverse los iones y el tamaño de los canales es demasiado pequeño para el Na^+ . El vidrio de litio también posee cationes sodio residuales que permanecen tras el cambio iónico por lo que el efecto de álcali mixto reduce la conductividad iónica con respecto al vidrio de sodio.

5^a) Se ha llevado a cabo la optimización de la síntesis de la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$) para composiciones ricas en germanio ($y = 0.8$ y 1.0). El estudio estructural realizado mediante difracción de rayos-X y espectroscopia de resonancia magnética nuclear establece que el aluminio introducido en la posición octaédrica es menor del esperado en todas las composiciones pero crece dentro de la serie. La caracterización eléctrica muestra que se han conseguido excelentes valores de conductividad iónica superiores a $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. La correlación de la estructura con las propiedades conductoras realizada mediante el método de suma de valencias revela que en estos materiales son posibles dos trayectorias para los cationes Li^+ a través tanto de los "cuellos de botella" M1M2 como de los M2M2. La existencia de dos caminos de conducción plausibles (con estados de valencia siempre

inferiores a la unidad) favorece la movilidad ya que todas las trayectorias factibles están habilitadas para la migración iónica. De aquí que estos materiales estén entre los cuatro mejores electrolitos sólidos de litio de la literatura.

6^a) Se han preparado los materiales de la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.2$) mediante un método sintético optimizado para minimizar las cantidades de fases secundarias presentes en las muestras. El estudio estructural realizado mediante difracción de rayos-X, espectroscopía MAS-RMN y EDX-TEM ha mostrado que todas las composiciones de la serie poseen estructura tipo NASICON con grupo espacial $R\bar{3}c$ y que, sorprendentemente, el aluminio no sólo sustituye al germanio en la posición octaédrica sino que también reemplaza al fósforo en la tetraédrica, con el consiguiente aumento del contenido en litio para conservar la electroneutralidad. La fórmula general resultante es $\text{Li}_{1+x+2y}(\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x})(\text{Al}_y\text{P}_{3-y})\text{O}_{12}$ con $0 \leq x \leq 0.31$ e $0 \leq y \leq 0.25$, por lo que se ha conseguido aumentar el número de portadores de carga. Estudios preliminares de su comportamiento eléctrico muestran elevadas conductividades iónicas, del orden de $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, aunque es necesaria una caracterización estructural más precisa (difracción de neutrones) para poder establecer correlaciones con las propiedades conductoras.

11. BIBLIOGRAFÍA.

A

- Abragam, A.; *"The Principles of Nuclear Magnetism"*, Clarendon, Oxford University Press, **1962**.
- Abrahams, I.; Hadzifejzovic, E.; *Solid State Ionics*, 134, 249, **2000**.
- Adams, S.; *Solid State Ionics*, 136-137, 1351, **2000**.
- Adams, S.; Swenson, J.; *Solid State Ionics*, 154-155, 151, **2002**.
- Ado, K.; Saito, Y.; Asai, T.; Kageyama, H.; Nakamura, O.; *Solid State Ionics*, 53-56, 723, **1992**.
- Agrawal, D. K.; Roy, R.; *J. Mat. Sci. Lett.*, 5, 139, **1986**.
- Alami, M.; Brochu, R.; Parent, C.; Le Flem, G.; *C. R. Acad. Sci. Paris*, 306, 1349, **1988**.
- Alami, M.; Brochu, R.; Soubeyroux, J. L.; Gravereau, P.; Le Flem, G.; Hagenmuller, P.; *J. Solid State Chem.*, 90, 185, **1991**.
- Alamo, J.; Roy, R.; *J. Am. Ceramic. Soc.*, 67, C78, **1984**.
- Alamo, J.; Roy, R.; *J. Mat. Sci.*, 21, 444, **1986**.
- Alamo, J.; Rodrigo, J. L.; *Solid State Ionics*, 32/33, 70, **1989**.
- Alamo, J.; Rodrigo, J. L.; *Mater. Res. Bull.*, 27, 1091, **1992**.
- Alamo, J.; Rodrigo, J. L.; *Solid State Ionics*, 63/65, 678, **1993**.
- Alonso, J. A.; Sanz, J.; Santamaría, J.; León, C.; Várez, A.; Fernández-Díaz, M. T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 619, **2000**.
- Angell, C.A.; Liu, C.; Sanchez, E.; *Nature*, 362, 137, **1993**.
- Angenault, J.; Couturier, J. C.; Souron, J. P.; Siliqui, D.; Quarton, M.; *J. Mat. Sci. Lett.*, 11, 1705, **1992**.
- Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G.; *J. Electrochem. Soc.*, 136, 590, **1989**.
- Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G.; *Chem. Lett.*, 1825, **1990a**.

- Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G.; *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1023, **1990b**.
- Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G.; *Solid State Ionics*, 40/41, 38, **1990c**.
- Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, 2200, **1992**.
- Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G.; *J. Electrochem. Soc.*, 140, No. 7, 1827, **1993a**.
- Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G.; *Solid State Ionics*, 62, 309, **1993b**.
- Aono, H.; Imanaka, N.; Adachi, G. Y.; *Acc. Chem. Res.*, 27, 265, **1994**.
- Arbi, K.; Mandal, S.; Rojo, J. M.; Sanz, J.; *Chem. Mater.*, 14, 1091, **2002**.
- Arbi, K.; Thèse de Doctorat, **2003**.
- Armstrong, R. D.; Dickinson, T.; Willis, P. M.; *J. Electroanal. Chem.*, 53, 389, **1974**.

B

- Barj, M.; Perthuis, H.; Colomban, P.; *Solid State Ionics*, 9/10, 845, **1983a**.
- Barj, M.; Perthuis, H.; Colomban, P.; *Solid State Ionics*, 11, 157, **1983b**.
- Beevers, C. A.; Ross, M. A.; *Z. Kristallogr.*, 97, 59, **1937**.
- Belous, A. G.; Novitskaya, G. N.; Polyanetskaya, S. V.; Gornikov, Y. I.; *Neorg. Mater.*, 23, 470, **1987**.
- Beltran-Porter, D.; Olazcuaga, R.; Fournes, L.; Menil, F.; Le Flem, G.; *Rev. Phys. Appl.*, 15, 1115, **1980**.
- Bernasconi, J.; Beyeler, H. U.; *Phys. Rev. Lett.*, 42, 819, **1979**.
- Best, A. S.; Newman, P. J.; MacFarlane, D. R.; Nairn, K. M.; Wong, S.; Forsyth, M.; *Solid State Ionics*, 126, 191, **1999**.
- Best, A. S.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R.; *Solid State Ionics*, 136-137, 339, **2000**.

- Boilot, J. B.; Salanie, J. P.; Desplanches, G.; Poiter, D. L.; *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1469, **1979**.
- Boilot, J. P.; Collin, G.; Colomban, Ph.; *J. Solid State Chem.*, **73**, 160, **1988**.
- Boireau, A.; Soubeyroux, LL.; Olazcuaga, R.; Delmas, C.; Le Flem, G.; *Solid State Ionics*, **63-65**, 484, **1993**.
- Bohnke, O.; Bohnke, C.; Ould Sid'Ahmed, J.; Crosnier-Lopez, M. P.; Duroy, H.; Le Berre, F.; Fourquet, J. L.; *Chem. Mater.*, **13**, 1593, **2001**.
- Boultif, A.; Louër, D.; *J. Appl. Cryst.*, **24**, 987, **1991**.
- Bradley, J. N.; Green, P. D.; *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2069, **1966**.
- Brow, R. K.; *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 913, **1993a**.
- Brow, R. K.; Kirkpatrick, R. J.; Turner, G. L.; *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 919, **1993b**.
- Bruker WINFIT program, Bruker Rep., **140**, 43, **1994**.
- Brunet, F.; Bagdassarov, N.; Miletich, R.; *Solid State Ionics*, **159**, 35, **2003**.
- Bunde, A.; Maass, P.; *Physica A*, **200**, 80, **1993**.
- Bykov, A. B.; Chirkin, A. P.; Demyanets, L. N.; Doronin, S. N.; Genkina, E. A.; Ivanov-Shits, A. K.; Kondratyuk, I. P.; Maksimov, B. A.; Melnikov, O. K.; Muradyan, L. N.; Simonov, V. I.; Timofeeva, V. A.; *Solid State Ionics*, **38**, 31, **1990**.

C

- Caravel, G.; Poignet, N.; Siebert, E.; Fabry, P.; *Sensors and Actuators B-Chemical*, **76**, 506, **2001**.
- Carrasco, M. P.; Guillem, M. C.; Alamo, J.; *Mat. Res. Bull.*, **28**, 547, **1993a**.
- Carrasco, M. P.; Guillem, M. C.; Alamo, J.; *Solid State Ionics*, **63-65**, 688, **1993b**.
- Carrasco, M. P.; Guillem, M. C.; Alamo, J.; *Mat. Res. Bull.*, **29**, 871, **1994**.
- Casciola, M.; Costantino, U.; Merlini, L.; Krogh Andersen, I. G.; Krogh Andersen, E.; *Solid State Ionics*, **26**, 229, **1988**.

- Casciola, M.; Costantino, U.; Krogh Andersen, I. G.; Krogh Andersen, E.; *Solid State Ionics*, 37, 281, **1990**.
- Catti, M.; Stramare, S.; Ibberson, R.; *Solid State Ionics*, 123, 173, **1999**.
- Catti, M.; Comotti, A.; Di Blas, S.; *Chem. Mater.*, 15, 1628, **2003**.
- Clayden, N. J.; Pugh, L.; *J. Mater. Sci. Lett.*, 17, 1563, **1998**.
- Colomban, P.; Boilot, J. P.; *Solid State Ionics*, 18/19, 974, **1986**.
- Cretin, M.; Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble, **1996**.
- Cretin, M.; Fabry, P.; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 2931, **1999**.
- Croce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B.; *Nature*, 394, 456, **1998**.

D

- d'Yvoire, F.; Pintard-Screpel, M.; Bretey, E.; de la Rochère, M.; *Solid State Ionics*, 9/10, 851, **1983**.
- Desplanches, G.; Rigal, M.; Wicker, A.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59, 546, **1980**.
- Dollase, W. A.; *J. Appl. Cryst.*, 19, 267, **1987**.
- Donnay, G.; Allman, R.; *Am. Mineral.*, 55, 1003, **1970**.
- DRX, Vila, E.; Ruiz-Amil, A.; Martín de Vidales, J. L., **1989**.
- Dyre, J. C.; Schroeder, T. B.; *Rev. Mod. Phys.*, 72, 873, **2000**.

E

- Egan, J. M.; Wenslow, R. M.; Mueller, K. T.; *J. Non-Cryst. Solids*, 261, 115, **2000**.

F

- Farrington, G. C.; Dunn, B.; *Solid State Ionics*, 7, 267, **1982**.
- Finger, L. W.; Cox, D. E.; Jephcoat, A. P.; *J. Appl. Cryst.*, 27, 892, **1994**.

Fischer P.; Frey, G.; Koch, M.; Konnecke, M.; Pomjakushin, V.; Schefer, J.; Thut, R.; Schlumpf, N.; Burge, R.; Greuter, U.; Bondt, S.; Berruyer, E.; *Physica B*, 146, 276, **2000**.

Fu, J.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 1901, **1997a**.

Fu, J.; *Solid State Ionics*, 96, 195, **1997b**.

Fu, J.; *J. Mat. Sci.*, 33, 1549, **1998**.

Fu, J.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 1004, **2000**.

Funke, K.; *Prog. Solid State Chem.*, 22, 111, **1993**.

G

Gadjourova, Z.; Andreev, Y. G.; Tunstall, D. P.; Bruce, P. G.; *Nature*, 412, 520, **2001**.

Geller, S.; "Solid Electrolytes" en "Topics in Applied Physics", Springer-Verlag, **1977**.

Gopalakrishnan, J.; Shukla, A. K.; Thangadurai, V.; *Curr. Sci.*, 76, 1473, **1999**.

Goodenough, J. B.; Hong, H. Y-P.; Kafalas, J. A.; *Mat. Res. Bull.*, 11, 203, **1976**.

Govindaraj, G.; Mariappan, C. R.; *Solid State Ionics*, 147, 49, **2002**.

H

Haber, F.; Tolloczko, A.; *Z. Anorg. Chem.*, 42, 407, **1904**.

Hagman, L. O.; Kierkegaard, P.; *Acta Chem. Scand.*, 22, 1822, **1968**.

Hamdoune, S.; Gondrand, M.; Tran Qui, D.; *Mater. Res. Bull.*, 21, 237, **1986a**.

Hamdoune, S.; Tran Qui, D.; Schouler, E. J. L.; *Solid State Ionics*, 18/19, 587, **1986b**.

Haubenreisser, U.; Bürger, H.; Sternberg, U.; Scheler, G.; Vogel, W.; *Glastechn. Ber.*, 59, 174, **1986**.

Hewat, A. W.; *Acta Cryst.*, A35, 248, **1979**.

Hodge, I. M.; Ingram, M. D.; West, A. R.; *J. Electroanal. Chem.*, 58, 429, **1975**.

Hodge, I. M.; Ingram, M. D.; West, A. R.; *J. Electroanal. Chem.*, 74, 125, **1976**.

Hong, H. Y-P.; *Mat. Res. Bull.*, 11, 173, **1976**.

I

Ibarra, J.; Várez, A.; León, C.; Santamaría, J.; Torres-Martínez, L. M.; Sanz, J.; *Solid State Ionics*, 134, 219, **2000**.

Iglesias, J. E.; Pecharromán, C.; *Solid State Ionics*, 112, 309, **1998**.

Imanaka, N.; Ueda, T.; Adachi, G. Y.; *J. Solid State Electrochem.*, 7, 239, **2003**.

Inaguma, Y.; Liqun, C.; Itoh, M.; Nakamura, T.; Uchida T.; Ikuta, H.; Wakihara, M.; *Solid State Commun.*, 86, 689, **1993**.

Itoh, M.; Inaguma, Y.; Jung, W. H.; Chen, L.; Nakamura, T.; *Solid State Ionics*, 70/71, 203, **1994**.

J

Johnson, D. Zview program Version 2.1b, Scribner Associates, Inc., North Carolina, USA, **1990-1998**.

Jonscher, A. K., *"Dielectric relaxation in solids"*, Chelsea Dielectric Press, **1983**.

K

Kawai, H.; Kuwano, J.; *J. Electrochem. Soc.*, 141, 78, **1994**.

Kholer, H.; Schulz, H.; *Solid State Ionics*, 9/10, 795, **1983**.

Kholer, H.; Schulz, H.; *Mater. Res. Bull.*, 20, 1461, **1985**.

Kholer, H.; Schulz, H.; *Mater. Res. Bull.*, 21, 23, **1986**.

Kida, T.; Shimanoe, K.; Miura, N.; Yamazoe, N.; *Sensors and Actuators B-Chemical*, 75, 179, **2001**.

Komarneni, S.; Lenain, G. E.; Roy, R.; *J. Mat. Sci. Lett.*, 5, 1, **1986**.

Kuwano, J.; Sato, N.; Kato, M.; Takano, K.; *Solid State Ionics*, 70/71, 332, **1994**.

L

Lang, D. P.; Alam, T. M.; Bencoe, D. N.; *Chem. Mater.*, 130, 420, **2001**.

Larson, A. C.; Von Dreele, R. B.; *Los Alamos National Lab. Rep.*, No. LA-UR-86-748, Los Álamos, GSAS program, **1994**.

Lejeune, M.; Colomban, P.; Boilot, J. P.; *J. Non-Cryst. Solids*, 51, 273, **1982**.

Lenain, G. E.; McKinstry, H. A.; Alamo, J.; Agrawal, D. K.; *J. Mater. Sci.*, 22, 17, **1987**.

Leo, C. J.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, V. R.; *J. Mater. Chem.*, 12, 1848, **2002**.

Leo, C. J.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, V. R.; *Solid State Ionics*, 159, 357, **2003**.

Li, S-C.; Lin, Z-X.; *Solid State Ionics*, 9/10, 835, **1983**.

Li, S-C.; Cai, J-Y.; Lin, Z-X.; *Solid State Ionics*, 28-30, 1265, **1988**.

Lin, Z-X.; Yu, H-J.; Li, S-C.; Tian, S-B.; *Solid State Ionics*, 18/19, 549, **1986**.

Lin, Z-X.; Yu, H-J.; Li, S-C.; Tian, S-B.; *Solid State Ionics*, 31, 91, **1988**.

Losilla, E. R.; Aranda, M. A. G.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; *Chem. Mater.*, 9, 1676, **1997**.

Losilla, E. R.; Aranda, M. A. G.; Bruque, S.; Paris, M. A.; Sanz, J.; West, A. R.; *Chem. Mater.*, 10, 665, **1998a**.

Losilla, E. R.; Bruque, S.; Aranda, M. A. G.; Moreno-Real, L.; Morin, E.; Quarton, M.; *Solid State Ionics*, 112, 53, **1998b**.

Losilla, E. R.; Aranda, M. A. G.; Bruque, S.; Paris, M. A.; Sanz, J.; Campo, J.; West, A. R.; *Chem. Mater.*, 12, 2134, **2000**.

M

Macedo, P. B.; Moyhahan, C. T.; Bose, R.; *Phys. Chem. Glass*, 13, 171, **1972**.

Machida, N.; Fujii, K.; Minami, T.; *Chem. Lett.*, 367, **1991**.

Bibliografía

- Martínez-Juárez, A.; Rojo, J. M.; Iglesias, J. E.; Sanz, J.; *Chem. Mater.*, **6**, 1790, **1994**.
- Martínez-Juárez, A.; Rojo, J. M.; Iglesias, J. E.; Sanz, J.; *Chem. Mater.*, **7**, 1857, **1995**.
- Martínez-Juárez, A.; Pecharromán, C.; Iglesias, J. E.; Rojo, J. M.; *J. Phys. Chem. B*, **102**, 372, **1998**.
- Martucci, A.; Sartori, S.; Guglielmi, M.; Di Vona, M. L.; Licoccia, S.; Traversa, E.; *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 1995, **2002**.
- Mazza, D.; *J. Solid State Chem.*, **156**, 154, **2001**.
- McCallum, J. R.; Vincent, C. A.; “Polymer Electrolytes Reviews”, Elsevier, **1987**.
- Morales, M.; West, A. R.; *Solid State Ionics*, **91**, 33, **1996**.
- Morin, E.; Angenault, J.; Couturier, J. C.; Quarton, M.; He, H.; Klinowski, J.; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **t. 34**, 947, **1997**.

N

- Nairn, K. M.; Forsyth, M.; Greville, M.; MacFarlane, D. R.; Smith, M. E.; *Solid State Ionics*, **86-88**, 1397, **1996**.
- Nishi, Y.; *J. Power Sources*, **100**, 101, **2001**.

O

- Ono, N.; Shimanoe, K.; Miura, N.; Yamazoe, N.; *Sensors and Actuators B-Chemical*, **77**, 78, **2001**.
- Owens, B. B.; Argue, A. G.; *Science*, **157**, 308, **1967**.

P

- Padma kumar, P.; Yashonath, S.; *J. Phys. Chem.*, **105**, 6785, **2001**.

- París, M. A.; Martínez-Juárez, A.; Iglesias, J. E.; Rojo, J. M.; Sanz, J.; *Chem. Mater.*, **9**, No. 6, **1997a**.
- París, M. A.; Sanz, J.; *Physical Review B*, **55**, No. 21, **1997b**.
- París, M. A.; Sanz, J.; León, C.; Santamaría, J.; Ibarra, J.; Várez, A.; *Chem. Mater.*, **12**, 1694, **2000a**.
- París, M. A.; Sanz, J.; *Physical Review B*, **62**, No. 2, **2000b**.
- Perthuis, H.; Colombari, P.; *Mat. Res. Bull.*, **19**, 621, **1984**.
- Petit, D.; Colombari, P.; Collin, G.; Boilot, J. P.; *Mat. Res. Bull.*, **21**, 365, **1986a**.
- Petit, D.; Sapoval, B.; *Solid State Ionics*, **21**, 293, **1986b**.
- Prandl, W.; *Z. Kristallogr.*, **81**, 81, **1966**.

R

- Rabenau, A.; *Solid State Ionics*, **6**, 277, **1982**.
- Rietveld, H. M.; *Acta Cryst.*, **22**, 151, **1967**.
- Rietveld, H. M.; *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65, **1969**.

S

- Sabine, T. M.; von Dreele, R. B.; Jorgensen, J. E.; *Acta Cryst.*, **A44**, 374, **1988**.
- Sanz, J.; Rojo, J. M.; Jiménez, R.; Iglesias, J. E.; Alamo, J.; *Solid State Ionics*, **62**, 287, **1993**.
- Sanz, J.; Comunicación personal, **2002**.
- Schlapbach, L.; Züttel, A.; *Nature*, **414**, 353, **2001**.
- Scrosati, B.; Panero, S.; Reale, P.; Satolli, D.; Aihara, Y.; *J. Power Sources*, **105**, 161, **2002**.
- SETSOFT program, Acquisition and Data Processing Modules, Version 1.53B, SETARAM, France, © **1994-1999**.
- Shannon, R. D.; *Acta Cryst.*, **A32**, 751, **1976**.

- Shimanouchi-Futagami, R.; Nishizawa, H.; *Kin. Daigaku Rik. Kenk. Hokoku*, **16**, 13, **1995**.
- Sizova, R. G.; Voronkov, A. A.; Shumatskaya, N. G.; Ilyukhin, V. V.; Belov, N. V.; *Sov. Phys. Dokl.*, **17**, 618, **1973**.
- Slater, P. R.; Greaves, C.; *J. Mater. Chem.*, **4**, 1463, **1994**.
- Slichter, C. P.; *"Principles of Magnetic Resonance"*, 3ª edición, Ed. P. Filde, Springer-Verlag, Berlin, **1991**.
- Smith, G. S.; Snyder, R. L.; *J. Appl. Crystallogr.*, **12**, 60, **1979**.
- Smydth, D. M.; *J. Electrochem. Soc.*, **105**, C152, **1958**.
- Sobha, K. C.; Rao, K. J.; *Solid State Chem.*, **121**, 197, **1996**.
- Steele, B. C. H.; Heinzl, A.; *Nature*, **414**, 345, **2001**.
- Subramanian, M. A.; Subramanian, R.; Clearfield, A.; *Solid State Ionics*, **18/19**, 532, **1986**.
- Sudreau, F.; Petit, D.; Boilot, J. P.; *J. Solid State Chem.*, **83**, 78, **1989**.

T

- Takada, K.; Tansho, M.; Yanase, I.; Inada, T.; Kajiyama, A.; Kouguchi, M.; Kondo, S.; Wanatabe, M.; *Solid State Ionics*, **139**, 241, **2001**.
- Takahashi, T.; Ikeda, S.; Yamamoto, O.; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 477, **1972**.
- Takahashi, T.; Kuwabara, K.; Yamamoto, O.; *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1607, **1973**.
- Tamura, S.; Imanaka, N.; Kamikawa, M.; Adachi, G.; *Sensors and Actuators B-Chemical*, **73**, 205, **2001**.
- Tarascon, J. M.; Armand, M.; *Nature*, **414**, 359, **2001**.
- Taylor, B. E.; English, A. D.; Berzins, T.; *Mat. Res. Bull.*, **12**, 171, **1977**.
- Thompson, P.; Cox, D. E.; Hasting, J. B.; *J. Appl. Cryst.*, **20**, 79, **1987**.
- Tomozawa, M.; *J. Non-Cryst. Solids*, **152**, 59, **1993**.
- Tran-Qui, D.; Caponi, J. J.; Joubert, J. C.; Shannon, R. D.; *J. Solid State Chem.*, **39**, 219, **1981a**.

Tran-Quí, D.; Caponi, J. J.; Gondrand, M.; Saib, M.; Joubert, J. C.; Shannon, R. D.; *Solid State Ionics*, 3/4, 219, **1981b**.

Tran-Quí, D.; Hamdoune, S.; Soubeyroux, J. L.; Prince, E.; *J. Solid State Chem.*, 72, 309, **1988**.

Tsuji, A.; Takahashi, H.; Oi, T.; *J. Mater. Chem.*, 13, 542, **2003**.

Tubandt, C.; Lorenz, E.; *Z. Phys. Chem.*, 87, 513, **1914**.

V

Vaidhyanathan, B.; Rao, K. J.; *J. Solid State Chem.*, 132, 349, **1997**.

Várez, A.; Ibarra, J.; Rivera, A.; León, C.; Santamaría, J.; Laguna, M. A.; Sanjuán M. L.; Sanz, J.; *Chem. Mater.*, 15, 225, **2003**.

Vincent, C. A.; "Polymer Electrolytes", *Chem. Br.*, 391, **1989**.

Visser, J. W.; *J. Appl. Cryst.*, 2, 89, **1969**.

von Alpen, U.; Bell, M. F.; Wichelhaus, W.; *Mat. Res. Bull.*, 14, 1317, **1979**.

W

Wang, S.; Hwu, S. J.; *J. Solid State Chem.*, 90, 337, **1991**.

Wang, S.; Hwu, S. J.; *Chem. Mater.*, 4, 589, **1992**.

Warburg, E.; *Wiedemann Ann. Phys.*, 21, 622, **1884**.

Weininger, J. L.; *J. Electrochem. Soc.*, 104, C165, **1957**.

Werner, P. E.; Eriksson, L.; Westdahl, M.; *J. Appl. Cryst.*, 18, 367, **1985**.

West, A. R.; "Basic Solid State Chemistry", Second Edition, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, England, **1999**.

Whittingham, M. S.; Huggins, R. A.; *J. Chem. Phys.*, 54, 414, **1971**.

Wiles, D. B.; Young, R. A.; *J. Appl. Cryst.*, 14, 149, **1981**.

WINDETA Owner's Manual, Novocontrol GmbH, Hundsangen, Germany, **1995**.

Wolff, P. M.; *J. Appl. Crystallogr.*, 1, 108, **1968**.

Wong, S.; Newman, P. J.; Best, A. S.; Nairn, K. M.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; *J. Mater. Chem.*, 8(10), 2199, **1998**.

Woodcock, D. A.; Lightfoot, P.; Ritter, C.; *Chem. Commun.*, 107, **1998**.

Woodcock, D. A.; Lightfoot, P.; *J. Mater. Chem.*, 9, 2907, **1999**.

Y

Yamamoto, K.; Toshihiro, K.; Yoshihiro, A.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 822, **1997a**.

Yamamoto, H.; Tabuchi, M.; Takeuchi, T.; Kageyama, H.; Nakamura, O.; *J. Power Sources*, 68, 397, **1997b**.

Yao, Y. Y-F.; Kummer, J. T.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2453, **1967**.

Yoshida, K.; Toda, K.; Uematsu, K.; Sato, M.; *Key Eng. Mater.*, 157-158, 289, **1999**.

Young, R. A.; Wiles, D. B.; *J. Appl. Cryst.*, 15, 430, **1982**.

Young, R. A. (Ed.); *"The Rietveld Method"*, IUCr Monographs on Crystallography-5, Oxford University Press, **1993**.

Z

Zemann, A.; Zemann, J.; *Acta Cryst.*, 10, 409, **1957**.

Zhang, S.; Quan, B.; Zhao, Z.; Zhao, B.; He, Y.; Chen, W.; *Mater. Lett.*, 58, 226, **2003**.

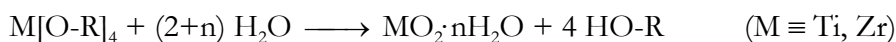
Zhao, W.; Chen, L.; Xue, R.; Min, J.; Cui, W.; *Solid State Ionics*, 70/71, 144, **1994**.

Anexo I. Preparación de los óxidos activados.

Preparación de los óxidos activados.

$\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$).

Los óxidos de titanio y circonio se han preparado mediante hidrólisis lenta de disoluciones alcohólicas de sus correspondientes propóxidos comerciales: $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (97 %, ABCR) y $\text{Zr}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$ al 70 % (p/p) de Aldrich disuelto en 1-propanol. Ambas hidrólisis se llevaron a cabo siguiendo el mismo protocolo. En primer lugar, se diluyeron 50 mL del reactivo en 50 mL de disolvente¹. A la disolución obtenida se le añadieron gota a gota, muy lentamente² y con agitación constante, 80 mL de una disolución 3:1 de isopropanol/propanol en agua en una proporción molar doble de la necesaria teóricamente en H_2O :



Una vez añadida toda la disolución, la suspensión se mantuvo en agitación durante toda una noche para asegurar una buena homogeneización y completar el proceso de hidrólisis. La suspensión blanca obtenida se lavó numerosas veces con agua, primero por decantación³ y después por centrifugación hasta la completa eliminación de los residuos orgánicos. A continuación, el sólido blanco se lavó dos veces con acetona y se secó en una estufa a 333 K durante una noche y, finalmente, a 573 K durante 24 horas⁴. Para calcular los grados de hidratación se realizaron sendas pérdidas de peso en aire estático utilizando tres réplicas de ≈ 0.5 g de cada muestra que se calcinaron en crisoles de Pt a 1273 K

¹ Isopropanol o 1-propanol, según se trate de Ti o Zr, respectivamente.

² Esta operación se realiza aproximadamente en dos horas. Es importante realizar la hidrólisis muy lentamente para que el tamaño de partícula obtenido sea muy pequeño.

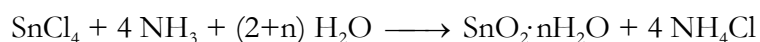
³ Se utilizó un volumen aproximado de 800 mL de agua en cada operación. A medida que se realizan los lavados el proceso de decantación es más lento y el olor a disolvente va desapareciendo.

⁴ Transcurrido este tiempo el difractograma de rayos-X muestra que se trata de un sólido amorfo y el espectro IR descarta la presencia de restos orgánicos.

durante 12 horas⁵. Los grados de hidratación se obtuvieron promediando las tres diferencias de peso en cada óxido y resultaron ser del orden de un 3 %.

SnO₂·nH₂O.

El óxido de estaño activado, SnO₂·nH₂O, se preparó por precipitación de una disolución de SnCl₄ anhidro comercial (Aldrich) en H₂O⁶ adicionando NH₃(ac.) (Prolabo, 28 % p/p) hasta reacción básica (pH ≈ 8) según la reacción general:



La mezcla líquida blanca resultante, que tenía el sólido SnO₂·nH₂O en suspensión y el NH₄Cl disuelto, se lavó numerosas veces con agua, primero por decantación y después por centrifugación, hasta pH ≈ 7. A continuación, el sólido se lavó dos veces con acetona, se secó en una estufa a 333 K durante una noche y, finalmente, a 473 K durante 24 horas⁷. El grado de hidratación se calculó de forma similar a la descrita para los óxidos de titanio y circonio y resultó ser del orden de un 7 %.

MO₂ (M = Ge, Hf).

Por último, como fuentes germanio y hafnio se emplearon GeO₂ (Aldrich, 99.998 %) y HfO₂ (Aldrich, 98.0 %) de pequeño tamaño de partícula (< 1 μm).

⁵ El enfriamiento se llevó a cabo en el interior del horno hasta una temperatura aproximada de 973 K. A continuación se introdujo en un desecador con P₂O₅ y KOH para evitar la absorción de H₂O y CO₂, respectivamente

⁶ Todo el proceso se llevó a cabo en el interior de la campana extractora de gases debido a que la hidrólisis del SnCl₄ anhidro desprende vapores de HCl corrosivos y tóxicos.

⁷ Transcurrido este tiempo el difractograma de rayos-X muestra que se trata de un sólido amorfo.

Anexo II. Refinamiento combinado de difracción de rayos-X y de neutrones de $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$.

Refinamiento combinado de difracción de rayos-X y de neutrones de $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$.

Este refinamiento combinado se ha llevado a cabo usando datos de difracción de una muestra de composición nominal $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ obtenida en una síntesis anterior a la óptima, descrita en el apartado 5.1 del Capítulo 5. Sin embargo, a pesar de que el diferente proceso sintético conlleva la aparición de pequeñas cantidades de fosfatos de aluminio, las coordenadas atómicas de la fase romboédrica son muy cercanas a las mostradas para la misma estequiometría en la Tabla 5.2, siendo determinadas con mayor precisión en el refinamiento combinado que se describe a continuación.

Como modelo de partida se utilizó el refinamiento final obtenido con los datos de difracción de rayos-X (realizado de forma similar al descrito en la sección 5.2.1), al que se le incluyó el segundo conjunto de datos (neutrones). En el proceso de refinamiento, primero se ajustaron los parámetros globales de los difractogramas de neutrones: factor de escala, fondo del difractograma (función de interpolación lineal de treinta y seis términos), desplazamiento del cero del goniómetro y los parámetros que describen la forma de los picos (función pseudo-Voigt (Thomson y col., 1987) corregida de asimetría). A continuación y utilizando simultáneamente los dos conjuntos de datos, se refinaron la celdilla unidad y los parámetros atómicos posicionales hasta convergencia y, tras ellos, se ajustaron los factores de ocupación del titanio y el aluminio, de forma constreñida a la total ocupación del sitio. Una vez convergida la ocupación $\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ se refinó la proporción de Na(2). Ésta se hizo libremente, convergiendo a un valor muy próximo al estequiométrico necesario, tomando como referencia la cantidad de aluminio obtenida anteriormente. Las pruebas realizadas en el factor de ocupación del Na(1) evidencian una total ocupación del sitio. Para finalizar el proceso de refinamiento se ajustaron los factores de agitación térmica de forma conjunta para

Ti y Al y libremente en el resto de los átomos. En la Figura II.1 se muestran los difractogramas de neutrones experimental y calculado y la curva diferencia para la composición $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$.

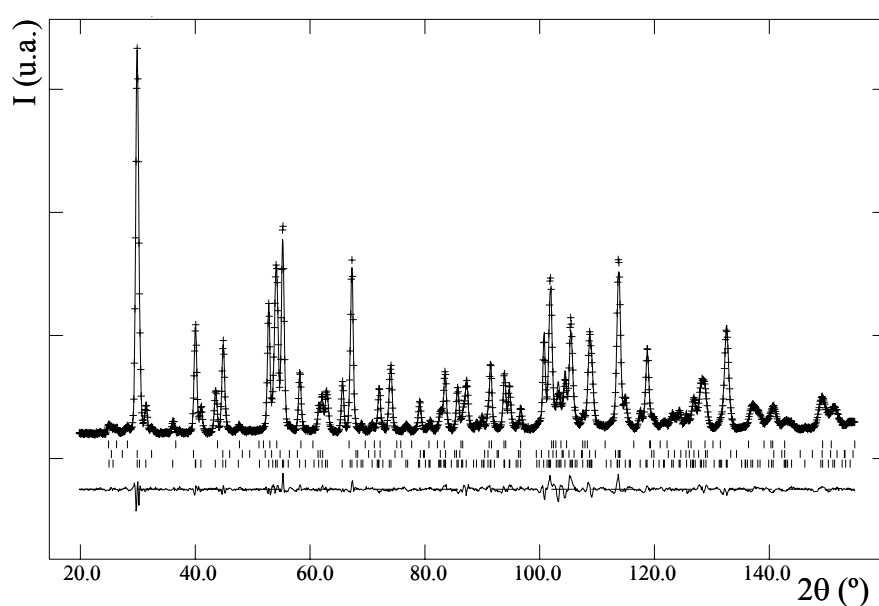


Figura II.1. Difractogramas de neutrones experimental (+++) y calculado (—) y curva diferencia obtenidos en el refinamiento de Rietveld de $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$. Las marcas verticales son las líneas de Bragg de cada fase, de arriba a abajo, las fases secundarias son AlPO_4 (PDF 48-0652) y AlPO_4 (PDF 10-0423).

En la Tabla II.1 se muestran los parámetros de celda, los factores de acuerdo de cada conjunto de datos y el porcentaje en peso de fases secundarias obtenidos mediante el refinamiento combinado de los datos de difracción de rayos-X y de neutrones. También se incluyen los parámetros atómicos, distancias y ángulos de enlace.

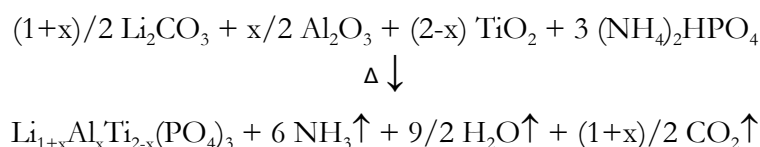
Tabla II.1. Parámetros cristaloquímicos, factores de acuerdo (%) y porcentaje en peso (% p/p) de fases secundarias obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld combinado de rayos-X y neutrones de $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$. También se indican los parámetros atómicos y las distancias y ángulos de enlace.

a/Å	c/Å	V/Å ³	R _{wp} ^{RX} /R _{wp} ^N	R _p ^{RX} /R _p ^N	R _F ^{RX} /R _F ^N
8.4822(1)	21.6553(5)	1349.32(6)	8.14/3.89	6.26/3.07	2.10/1.69
átomo	x	y	z	FRAC	U _{iso} ×100
Na(1) (6b)	0	0	0	1.00	5.1(1)
Na(2) (18e)	0.632(1)	0	0.25	0.214(4)	1.9(4)
Al/Ti (12c)	0	0	0.14574(8)	0.324(4)/ 0.676(4)	0.61(6)
P (18e)	0.2872(1)	0	0.25	1.00	0.38(4)
O(1) (36f)	0.1720(2)	-0.0273(2)	0.1924(1)	1.00	0.88(4)
O(2) (36f)	0.1912(2)	0.1644(2)	0.0896(1)	1.00	0.41(3)
M-O(1) × 3		1.882(2)	M-O(2) × 3		1.947(2)
P-O(1) × 2		1.528(2)	P-O(2) × 2		1.528(2)
Na(1)-O(2) × 6		2.465(1)			
Na(2)-O(1) × 2		2.793(8)	Na(2)-O(2) × 2		2.398(9)
Na(2)-O(1) × 2		2.609(2)	Na(2)-O(2) × 2		2.289(2)
Na(1)···Na(2) × 6		3.242(4)			
Na(2)···Na(2) × 4		4.666(8)	Na(2)···Na(2) × 4		4.504(3)
P-O(1)-M		153.6(1)	P-O(2)-M		146.4(1)
O(1)-M-O(1) × 3		93.8(1)	O(1)-M-O(2) × 3		90.2(1)
O(2)-M-O(2) × 3		85.1(1)	O(1)-M-O(2) × 3		173.8(1)
			O(1)-M-O(2) × 3		90.4(1)
O(1)-P-O(1)		111.4(1)	O(1)-P-O(2) × 2		106.9(1)
O(2)-P-O(2)		109.6(1)	O(1)-P-O(2) × 2		111.0(1)
AlPO ₄ (PDF 48-0652) 2.30(8) %.					
AlPO ₄ (PDF 10-0423) 0.82(4) %.					

**Anexo III. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$
($x = 0.6, 0.8$ y 1.0).**

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. ($x = 0.6, 0.8$ y 1.0).

Cantidades estequiométricas de Li_2CO_3 (Aldrich, 99.997 %), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, 99.997 %), $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Probus, 99.0 %) se mezclaron y molturaron en un mortero de ágata y se calcinaron progresivamente en crisoles de Pt para dar la ecuación general:



La mezcla inicial se molturó en un mortero de ágata durante 10 minutos para realizar una primera homogeneización de los reactivos. A continuación se sometió a un programa de calcinación por etapas, optimizado para asegurar una total descomposición de los materiales de partida, así como para una fácil extracción del material descompuesto del crisol, evitando en lo posible la pérdida de muestra por adherencia al mismo. Así, la mezcla se calentó a $0.25 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (velocidad lenta requerida para evitar desprendimiento rápido de gases que pudieran proyectar muestra fuera del crisol) hasta 475 K, permaneciendo a esa temperatura durante 4 horas. Una vez eliminada la mayor parte de los gases, se calentó a $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta 573 K, con un tiempo de permanencia de 8 horas. Tras este proceso, el material calcinado es estable (no absorbe agua ni CO_2), permitiendo una segunda molienda más intensa de 30 minutos en un molino planetario. Seguidamente se compactaron en forma de pastilla² con el fin de aumentar la superficie de contacto entre los reactivos y facilitar el proceso de difusión de los mismos y, finalmente, se calcinaron a 1223 K durante 30 minutos,

¹ Obtenido según el protocolo descrito en el Anexo I.

² Mediante prensado uniaxial a 200 MPa durante un minuto en un pastillero de 20 mm de diámetro)

enfriándose bruscamente por extracción del horno³. En la Figura III.1 se muestra el difractograma de rayos-X del producto final. En él, además de la fase romboédrica (R), se pueden observar varios polimorfos de AlPO_4 (PDF 48-0652, 41-0566 y 31-0029)⁴ y Al_2O_3 (PDF 75-0782), junto a otros picos sin identificar.

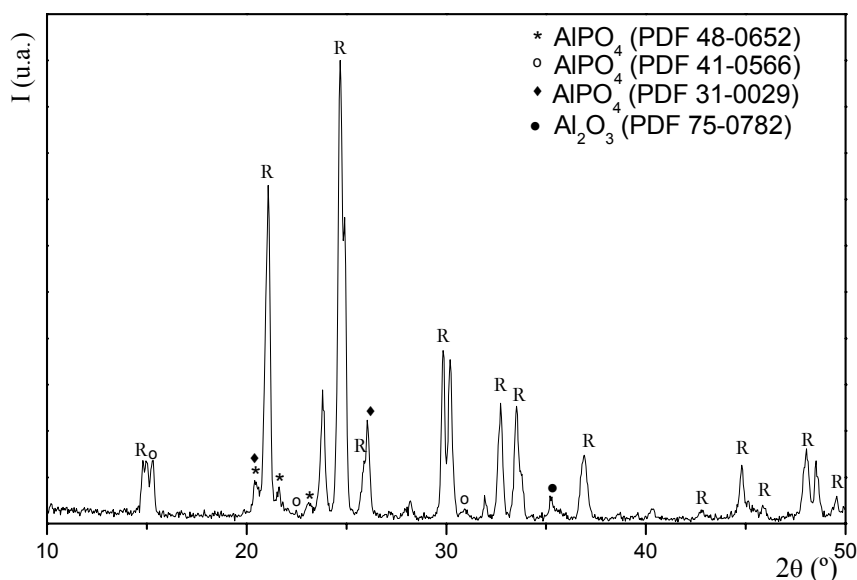


Figura III.1. Difractograma de rayos-X del producto obtenido por síntesis cerámica a partir de cantidades estequiométricas de Li_2CO_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ para obtener $\text{Li}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ sometido a 1223 K durante 30 minutos.

Estas condiciones se fijaron después de haber ensayado calcinaciones a diferentes temperaturas finales y tiempos de permanencia:

- i. Temperaturas menores (998 K) no permitían una reacción completa de los reactivos.
- ii. Temperaturas superiores, 1273 K, y tiempos variables (1 - 5 horas) se obtienen las mismas mezclas de fases que a 1223 K.

³ Un enfriamiento lento permite al conjunto evolucionar hacia las fases termodinámicamente más estables, que en estos sistemas son de forma inequívoca fosfatos de aluminio.

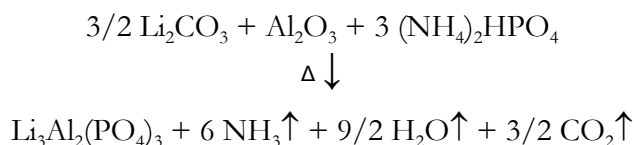
⁴ Tanto con estructura berlinita como tridimita (Aono y col., 1989; Wong y col., 1998).

Anexo IV. v- $\text{Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

v-Li₃Al₂(PO₄)₃.

Síntesis cerámica:

Cantidades estequiométricas de Li₂CO₃ (Aldrich, 99.997 %), γ-Al₂O₃ (Alfa Aesar, 99.997 %) y (NH₄)₂HPO₄ (Probus, 99.0 %) se mezclaron y calcinaron progresivamente en crisoles de Pt según la ecuación general:



La etapa de descomposición inicial de los reactivos, hasta una temperatura de 573 K, y la de homogeneización fueron similares a las descritas para el vidrio de sodio. En cambio, se utilizaron diferentes temperaturas y tiempos finales:

i. Calentamientos a baja temperatura (853 - 873 K) durante cortos periodos de tiempo (1 - 12 horas) dieron como resultado una mezcla de fases con presencia mayoritaria de diferentes tipos de AlPO₄ (PDF 48-0652, 76-0230, 76-0233, 46-0338, 10-0423 y 11-0500), Li₃PO₄ (PDF 15-0760), Li₄P₂O₇ (PDF 77-1045), Al₂O₃ (PDF 71-1684) quedando algunos picos sin identificar.

ii. Un calentamiento a 1273 K durante 1 hora produjo una mezcla de fases distinta, con tres tipos de AlPO₄ (PDF 48-0652, 76-0230 y 76-0234) y Li₃PO₄ (PDF 15-0760), que no evolucionan con el tiempo ni la temperatura para formar el compuesto deseado.

iii. Es importante destacar que incluso un enfriamiento ultrarrápido en nitrógeno líquido de esta mezcla fundida (2AlPO₄ + Li₃PO₄ = Li₃Al₂(PO₄)₃) a 1723 K condujo a la cristalización de los mismos fosfatos de litio y aluminio.

iv. Por último, el uso de otras sales como fuentes de Li, por ejemplo, LiCl (Merck, 99.0 %), no cambia los productos obtenidos.

En la Figura IV.1 se muestran los difractogramas de rayos-X de las muestras obtenidas en los diferentes tratamientos.

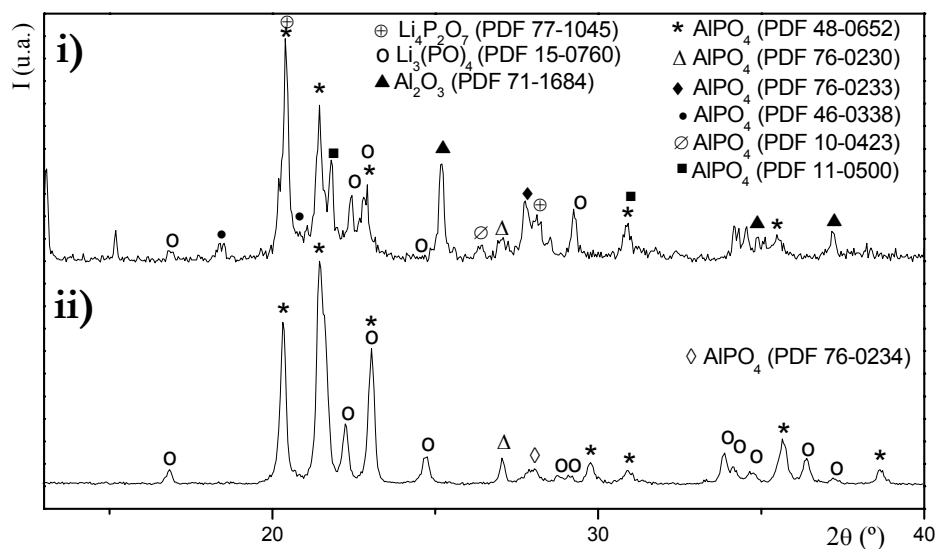
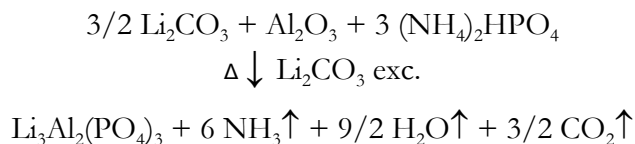


Figura IV.1. Difractogramas de rayos-X de los productos obtenidos por síntesis cerámica directa a partir de cantidades estequiométricas de Li_2CO_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sometidos a diferentes temperaturas y tiempos:

- i. Calcinación a 853 K durante 2 horas.
- ii. Calcinación a 1273 K durante 1 hora.

Síntesis en medio fundido:

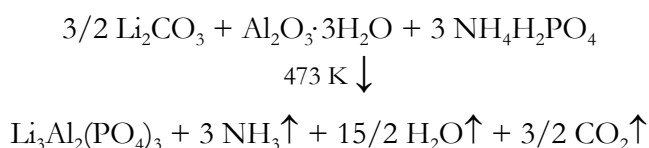
Se realizaron varios ensayos con exceso de la sal de litio de partida, Li_2CO_3 , para que actuara a modo de fundente ($T_F = 996 \text{ K}$) y poder calentar a menor temperatura. Así, cantidades estequiométricas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, 99.997 %) y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Probus, 99.0 %) se mezclaron y molturaron en un mortero de ágata con un exceso de Li_2CO_3 (Aldrich, 99.997 %), y se calcinaron progresivamente en crisoles de Pt según la ecuación general:



Se realizaron ensayos con distintos porcentajes en peso de exceso de carbonato de litio (15, 60, 200 y 400 %). En todos ellos las etapas de descomposición inicial de los reactivos, hasta una temperatura de 573 K, y de homogeneización fueron similares a las de la síntesis estequiométrica. Sin embargo, las calcinaciones finales se realizaron a 1073 K durante 2 horas (para asegurar un medio fundido). En todos los casos se volvió a producir la misma mezcla de AlPO_4 y Li_3PO_4 , si bien con el aumento correspondiente en la cantidad de este último.

Síntesis hidrotermal:

Cantidades estequiométricas de Li_2CO_3 (Aldrich, 99.997 %), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ABCR, 99 % Al_2O_3)¹, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Aldrich, 99.99 %) y H_2O (hasta completar un volumen total de 75 mL) se hicieron reaccionar en un autoclave BERGHOF con presión autógena² y agitación constante de $\approx 700 \text{ min}^{-1}$, a una temperatura de 473 K durante 2 días para dar la ecuación general:



El sólido obtenido se filtró y lavó numerosas veces con H_2O destilada y dos más con acetona, tras lo cual se secó a 333 K. En la Figura IV.2 se muestra el difractograma de rayos-X del producto final. La fase mayoritaria obtenida es la montebrasita (M), $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$, (PDF 80-1099), que se encuentra acompañada por pequeñas cantidades de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF 77-1045), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (PDF 70-2038) y $\text{Al}_2(\text{NH}_4)(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 40-0404).

¹ Para calcular el grado de hidratación se realizó una pérdida de peso estática usando $\approx 0.5 \text{ g.}$ de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que se calcinaron en un crisol de Pt a 1273 K durante 12 horas. El proceso se realizó por triplicado y se obtuvo la media de las tres diferencias de peso (grado de hidratación = 34.56 %).

² El volumen del contenedor de Teflón® es 100 mL.

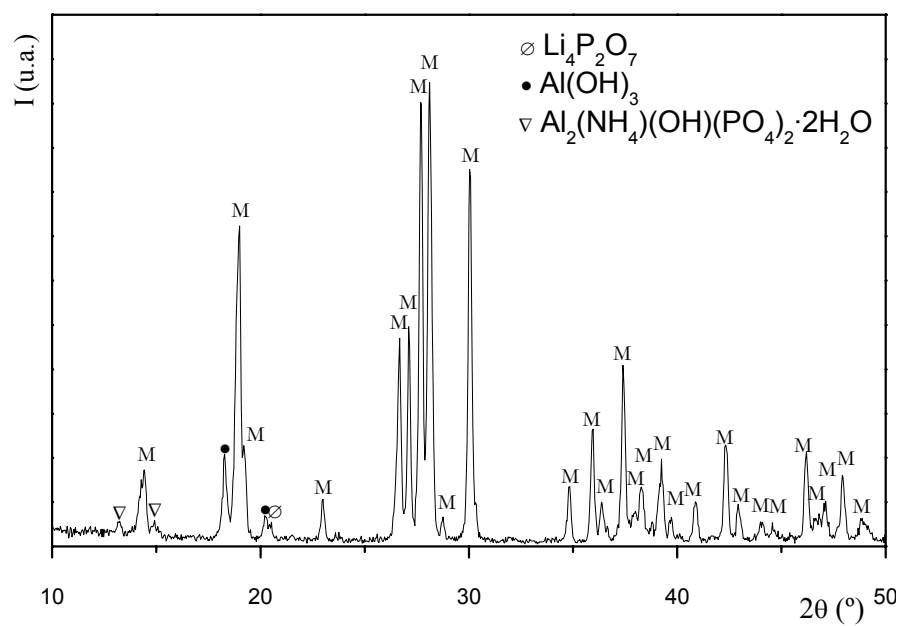


Figura IV.2. Difractograma de rayos-X del producto obtenido por síntesis hidrotermal durante 48 horas a 473 K, a partir de cantidades estequiométricas de Li_2CO_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Se han marcado (M) los picos de la montebrasita y de las fases secundarias.

Publicaciones.

Crystal chemistry and ion conductivity of the $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.9$) NASICON series

F. E. Mouahid,^a M. Bettach,^a M. Zahir,^a P. Maldonado-Manso,^b S. Bruque,^{*b} E. R. Losilla^b and M. A. G. Aranda^b

^a*L.P.C.M. Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali, El Jadida 24000, Morocco*

^b*Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain. E-mail: bruque@uma.es*

Received 16th June 2000, Accepted 11th September 2000

First published as an Advance Article on the web 30th October 2000

The $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.9$) solid solution has been prepared as a polycrystalline powder. These compounds crystallise in the NASICON type structure, $R\bar{3}c$ space group, and the crystal structures have been characterised by the Rietveld method with laboratory powder diffraction data. The Ti/Al atoms are randomly distributed over the octahedral site of the NASICON framework. The negatively charged framework is neutralised by the Na^+ cations which are distributed over the M1 site, fully occupied, and M2 site, partly occupied. The cell parameter evolution along the series agrees with the substitution of larger Ti^{4+} by smaller Al^{3+} cations. The thermal expansion coefficients were determined from a thermodiffraction study of $\text{Na}_{1.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$. The ion conductivity of the samples rises as the charge carrier number (x) increases. The activation energies deduced from the Arrhenius plots are close to 0.50 eV. The overall conductivities are near to $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at 200°C .

Introduction

The original “Na super ionic conductors” NASICON materials were solid solutions derived from $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ by partial replacement of P by Si with extra Na to balance the charges. The resulting general formula is $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$).^{1,2} Since then, a large number of related materials has been synthesised, mainly phosphates. Related phosphate series are those obtained by partial substitution of tetravalent M^{IV} cations by trivalent M^{III} ones to yield $\text{Na}_{1+x}\text{M}^{\text{IV}}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$. The compositional limit, x_{max} , depends on the nature and ionic radii of the octahedral cations.^{3–8} These compounds have been extensively studied because of the high conductivity shown by some compositions. They are versatile materials and can tolerate a wide range of compositional variation.

The NASICON structure has a negatively charged 3D-framework, of general formula $\text{M}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$, within which the Na^+ cations reside in fully or partially occupied sites. The framework is built of XO_4 tetrahedra linked by corners to MO_6 octahedra. Each XO_4 tetrahedron shares each corner with one MO_6 octahedron and conversely, each MO_6 octahedron shares each corner with a different XO_4 group. The interstitial voids generated within the network are of two types known as M1 and M2 sites (1 : 3 multiplicity). The large charge-compensating Na^+ cations are located in these positions. An initial approach to correlate electrical parameters (ionic conductivities and activation energies) with generic average structural parameters (unit cell constants) was followed by scrutiny of specific structural factors such as the size of the bottleneck that connects the M1 and M2 sites.⁹ However, to establish possible correlations of this type, full crystal structure information is required. This may be obtained either by single crystal diffraction or by Rietveld analysis of powder diffraction data.^{10,11}

On the other hand, there are few reports of NASICON materials containing Al cations. These works mainly deal with

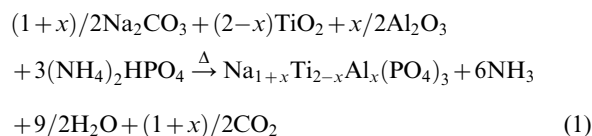
lithium based ionic conductors. The small octahedral ionic radius of Al^{3+} is likely in the tolerability limit of the NASICON framework. Furthermore, in the ceramic synthesis of these compounds, ALPO type side-compounds can be easily formed. Phases such as berlinite, with tetrahedral AlO_4 groups, are very stable and once formed do not react to yield the desired material. So, well characterised series are lacking but some have been published, e.g. $\text{A}_{1+x}\text{M}^{\text{IV}}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ where $x_{\text{max}} = 0.4$, and $\text{A} = \text{Li}^{12,13}$ or Na .¹⁴ One of the reasons for the low Al content in the reported NASICONs, so far, is the conditions of the ceramic syntheses with very high temperatures that result in a mixture of phases.

The aim of this work is to establish the synthetic conditions to enhance the Al content of NASICON materials. We have chosen the $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ series because of the low cost of the elements, the non harmful nature of the chemicals and the relative similarity of the ionic radii. We have characterised the resulting compounds by different techniques.

Experimental

Synthesis

The materials have been prepared by solid state reaction. Stoichiometric quantities of Na_2CO_3 , activated TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ were heated to give the following overall reaction:



Activated TiO_2 was prepared by slow hydrolysis of commercial $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ with a 1 : 4 water-to-propanol solution. The resulting white suspension was centrifuged, washed thoroughly with water, and heated at 300°C for 24 h.

Part of this sample was heated at 1000 °C to determine the small weight loss due to hydration residual water. This was taken into account when preparing the stoichiometric reagent mixture.

The synthesis of these materials has been optimised by studying the choice of reagents and heating temperatures, rates and times. The final synthetic procedure is as follows: 1) the reagents were weighted and ground in an agate mortar for 3 h using acetone to help their homogenisation; 2) the mixtures were heated at 0.5 °C min⁻¹ up to 400 °C and held at that temperature for 8 h; 3) after 10 min of grinding, a second thermal treatment was carried out at 550 °C for 12 h which resulted in the complete loss of H₂O, NH₃, and CO₂; 4) finally, the mixtures were ground for another 3 h, pelletised and heated at 725 °C for 48 h. The studied compositions were Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 0.9).

X-Ray diffraction and thermodiffraction

X-Ray powder diffraction patterns were collected on a Siemens D5000 automated diffractometer with (θ/θ) Bragg–Bretano geometry using graphite monochromated CuK _{α 1,2} radiation. The XRD patterns were recorded between 12° and 50° 2θ for indexing purpose and to follow the chemical reactions. Patterns were collected between 14 and 125° (2θ) with 0.03° step size for 14 s (counting time) in order to refine the crystal structures by the Rietveld method.¹⁵ Thermodiffraction data were recorded with the same diffractometer but in a second goniometer permanently equipped with a HTK10 heating chamber. The patterns were scanned over the angular range 10–38° (2θ), with a step size of 0.04° and counting 1 s per step. A delay time of 10 minutes, before any data acquisition, was selected to ensure sample thermal stabilisation.

Thermal analysis

Thermogravimetric and differential thermal analyses (TG-DTA) were performed for all compositions on a Rigaku Thermoflex TG8110 apparatus. The temperature was varied from RT up to 900 °C at a heating rate of 10 K min⁻¹ with calcined Al₂O₃ as reference.

Ionic conductivity

Cylindrical pellets (~10 mm of diameter and ~1.5 mm thickness) of the samples were obtained by applying a uniaxial pressure of 100 MPa. The pellets were heated at 725 °C for 24 h. The porosity of the pellets, determined from the masses and geometry, ranges between 25 and 10%. Electrodes were made by sputtering of gold on opposite pellet faces. Conductivities were determined, by a.c. impedance measurements from 20 Hz to 1 MHz using a Hewlett-Packard 4284 impedance analyser, at 15 °C intervals on a heating from 233 to 473 K.

Results and discussion

The synthesis study showed that the compositional limit in the Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃ series is $x_{\max}=0.9$. All attempts to introduce more aluminium resulted in phase separation. The final temperature of the syntheses could not be raised above 900 °C as the materials start to decompose. Very long heating (more than 60 h) at 750 °C also results in partial decomposition.

Lower final temperatures were also tested in order to extend the compositional range to $x>0.9$. These attempts were also unsuccessful. However, by heating the $x=0.9$ composition at 550 °C for 24 h, a single phase with a powder pattern similar to those of $R\bar{3}c$ NASICON materials but with many low intensity diffraction peaks was obtained. All peaks were autoindexed in a monoclinic cell using the TREOR90 program. The resulting

parameters were $a=16.135(4)$ Å, $b=8.712(1)$ Å, $c=14.347(3)$ Å and $\beta=106.60(1)^\circ$ with figures of merit $M_{14}=22$ and $F_{14}=23$. Its powder pattern is clearly related to that of the high temperature rhombohedral NASICON compounds but with some type of distortion. However, the low temperature synthesis leads to a compound with low crystallinity, without sharp peaks, that precludes the structure determination from powder diffraction data. A thermodiffraction study of this materials indicated that it changes to the rhombohedral NASICON structure above 800 °C.

The X-ray diffraction study shows that the samples obtained at 725 °C were polycrystalline phases. The powder patterns could be fully explained by the typical $R\bar{3}c$ NASICON type structure. In some syntheses, a minor side phase, NaAlP₂O₇, was detected. The crystal structures of the six phases, Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$), were refined by the Rietveld method¹⁵ using the GSAS suit of programs.¹⁶ The structure of NaTi₂(PO₄)₃ was used as a starting model.¹⁰ The nominal Ti/Al composition was randomly distributed in the octahedral site. The extra Na content, to compensate the Ti substitution by Al, was placed in the M2 site. Firstly, the common overall parameters, histogram scale factor, background coefficients, unit-cell parameters, zero-shift, error and pseudo-Voigt coefficients were refined. Then, the positional parameters were optimised. After convergence, the Ti/Al fractions were allowed to vary but constrained to full occupancy. The deviations of the occupation factors from the nominal composition were very small and so, they were fixed to the nominal values. Hence, the occupation factors of Na(2) site were also fixed to the nominal values. Refinements of the Na(1) site occupancy indicated no vacancies for any compositions. Isotropic temperature factors for each site were refined.

The unit cell parameters and the R -agreement Rietveld factors are given in Table 1 for the full series. The weight fractions of the side-phase, NaAlP₂O₇, are also given in Table 1 and they do not depend on the composition. The structural parameters are given in Table 2. Selected inter-atomic distances and bond angles are given in Tables 3 and 4, respectively. The powder pattern of Na_{1.9}Ti_{1.1}Al_{0.9}(PO₄)₃ is shown in Fig. 1 as an example.

It can be seen in Table 1 that the volume decreases steadily along the series. The ionic radius of Al³⁺ (0.535 Å) is smaller than that of Ti⁴⁺ (0.605 Å) which explains the volume contraction with Al.¹⁷ However, this cell variation is not isotropic as the a -axis parameters remain almost constant with x and the c -axis parameters markedly decrease along the series. On the basis of the structural data obtained by the Rietveld refinements, the anisotropic contraction can be rationalised as follows. The decrease in c -axis with x is due to a diminution of the average M–O bond distances, Table 3. The intra-lantern P–O(1)–M angles change little from 153.8° for Al₀ to 152.2° for Al_{0.9} and the inter-lantern P–O(2)–M angles do not change appreciably, Table 4 and Fig. 2. Consequently, the M...M intra-lantern and M...M inter-lantern distances [both along the c -axis] decrease along the series. This is different behaviour than that observed in the Na_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO₄)₃ series¹¹ where the contraction of the c -axis took place with a decrease of the M...M intra-lantern distances and an increase of the M...M inter-lantern distances, Fig. 2. This behaviour is explained because In³⁺ is larger than Zr⁴⁺ and here, Al³⁺ is smaller than Ti⁴⁺.

The filling of the M2 sites produces also a modification of their oxygen environment. For Al₀, the M2 sites are vacant and the void is very anisotropic with four long distances to O(1) (2 × 2.92 Å and 2 × 2.62 Å) and four shorter distances to O(2) (2 × 2.24 Å and 2 × 2.31 Å). As this site is progressively filled, the environment becomes more regular, Table 3, Na(2)–O(1) bond distances become shorter and Na(2)–O(2) distances larger. For Al_{0.9}, the distances are 2 × 2.80 Å and 2 × 2.58 Å for O(1) and 2 × 2.38 Å and 2 × 2.29 Å for O(2). The main

Table 1 Crystallographic parameters for Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃ and side-phase content, NaAlP₂O₇, from Rietveld studies

<i>x</i>	<i>a</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>V</i> /Å ³	<i>R</i> _{wp} (%)	<i>R</i> _p (%)	χ ²	<i>R</i> _F (%)	% w/w NaAlP ₂ O ₇
0.0	8.4627(4)	21.935(1)	1360.5(2)	14.72	10.75	1.94	3.3	—
0.2	8.4824(2)	21.7762(8)	1356.9(1)	14.40	10.38	2.25	3.1	2.58(2)
0.4	8.4825(1)	21.7315(6)	1354.2(1)	12.56	8.90	1.78	2.6	5.68(2)
0.6	8.4825(1)	21.6691(6)	1350.3(1)	12.48	9.06	1.84	2.8	4.80(2)
0.8	8.4820(2)	21.6187(7)	1347.0(1)	13.10	9.37	2.05	3.3	2.03(2)
0.9	8.4846(1)	21.5994(6)	1346.6(1)	12.98	9.13	2.07	3.4	—

Table 2 Refined structural parameters for Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃ series

		Al ₀	Al _{0.2}	Al _{0.4}	Al _{0.6}	Al _{0.8}	Al _{0.9}
Na(2) (18e) ^a	<i>x</i>	—	0.590(7)	0.616(3)	0.627(2)	0.626(2)	0.631(1)
Na(1) (6b) ^a	<i>U</i> _{iso} × 100	3.5(3)	2.4(2)	3.1(2)	4.4(2)	4.7(2)	5.4(2)
Ti–Al (12c) ^b	<i>z</i>	0.1453(1)	0.1450(1)	0.1452(1)	0.1453(1)	0.1458(1)	0.1456(1)
(0 0 <i>z</i>)	<i>U</i> _{iso} × 100	−0.02(8)	−0.04(6)	0.00(5)	0.27(5)	0.02(8)	0.23(5)
P (18e)	<i>x</i>	0.2891(4)	0.2877(3)	0.2876(2)	0.2878(2)	0.2876(3)	0.2877(2)
(<i>x</i> 0 1/4)	<i>U</i> _{iso} × 100	1.0(1)	0.23(7)	0.43(6)	0.61(6)	0.6(1)	0.68(6)
O(1) (36f)	<i>x</i>	0.1724(7)	0.1752(5)	0.1739(4)	0.1724(4)	0.1723(5)	0.1717(4)
(<i>x y z</i>)	<i>y</i>	−0.0298(8)	−0.0256(6)	−0.0277(5)	−0.0283(5)	−0.0298(6)	−0.0293(5)
	<i>z</i>	0.1932(3)	0.1929(2)	0.1923(2)	0.1918(1)	0.1913(2)	0.1915(1)
	<i>U</i> _{iso} × 100	0.1(2)	0.9(1)	1.0(1)	1.0(1)	0.9(2)	1.0(1)
O(2) (36f)	<i>x</i>	0.1922(6)	0.1899(4)	0.1907(4)	0.1908(3)	0.1906(5)	0.1901(4)
(<i>x y z</i>)	<i>y</i>	0.1637(6)	0.1621(5)	0.1639(4)	0.1642(4)	0.1645(5)	0.1640(4)
	<i>z</i>	0.0890(3)	0.0881(2)	0.0878(2)	0.0885(2)	0.0885(2)	0.0889(2)
	<i>U</i> _{iso} × 100	0.2(2)	0.1(1)	0.2(1)	0.4(1)	0.2(1)	0.2(1)

^a*U*_{iso} of both sodium sites were refined constrained to have the same value. ^bTi/Al occupation factors fixed to the nominal composition.

structural change produced along the series is the movement of O(1) towards the M2. This results in an slight opening of the O(1)–M–O(1) angles and a small closing of the P–O(1)–M angles, Table 4 and Fig. 2. The more important degree of freedom, which adjusts along with the incorporation of Na on the M2 site, is the flexibility of the MO₆ octahedra which distort by opening the O(1) face thus allowing these oxygens to

move towards Na(2). This O(1) movement counteracts the M–O bond decrease which results in a very small variation of the *a*-axis along the series. For Na_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO₄)₃ series¹¹ the same mechanism took place, but as In³⁺ is larger than Zr⁴⁺ the O(1) movement was not counteracted and a large *a*-axis increase was measured.

The thermal study by TG-DTA shows no weight loss

Table 3 Selected inter-atomic distances for Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃ series

	Al ₀	Al _{0.2}	Al _{0.4}	Al _{0.6}	Al _{0.8}	Al _{0.9}	Δ (%) ^a
M–O(1) × 3	1.914(5)	1.914(4)	1.905(3)	1.887(3)	1.881(4)	1.879(3)	−1.8
M–O(2) × 3	1.960(5)	1.951(4)	1.963(3)	1.955(3)	1.959(4)	1.948(3)	−0.6
P–O(1) × 2	1.530(5)	1.516(4)	1.526(4)	1.539(3)	1.543(4)	1.543(3)	+0.8
P–O(2) × 2	1.511(4)	1.537(4)	1.527(3)	1.526(3)	1.526(4)	1.531(3)	+1.3
Na(1)–O(2) × 6	2.474(5)	2.440(4)	2.438(3)	2.446(3)	2.443(4)	2.446(3)	−1.1
Na(2)–O(1) × 2	2.92 ^b	3.09(5)	2.90(2)	2.83(1)	2.83(1)	2.80(1)	−4.1
Na(2)–O(1) × 2	2.62 ^b	2.580(5)	2.584(5)	2.588(4)	2.568(5)	2.582(4)	−1.4
Na(2)–O(2) × 2	2.24 ^b	2.11(5)	2.28(2)	2.36(1)	2.34(1)	2.38(1)	+6.2
Na(2)–O(2) × 2	2.31 ^b	2.363(18)	2.314(6)	2.296(4)	2.302(5)	2.293(3)	−0.7
Na(1)...Na(2) × 6	3.190(1)	3.142(15)	3.200(8)	3.229(6)	3.222(6)	3.237(5)	+1.5
Na(2)...Na(2) × 4	4.528(1)	4.442(31)	4.571(16)	4.636(13)	4.627(13)	4.660(9)	+2.9
Na(2)...Na(2) × 4	4.494(1)	4.444(10)	4.481(6)	4.495(4)	4.485(4)	4.494(3)	+0.0
M...M ^c	4.591(6)	4.573(4)	4.555(4)	4.535(4)	4.506(6)	4.509(4)	−1.8
M...M ^d	6.377(6)	6.315(4)	6.311(4)	6.299(4)	6.303(6)	6.291(4)	−1.3

^aRelative increase = 100 × (*Y*_{*x*} − *Y*₀)/*Y*₀. ^bCalc. distances for an imaginary atom at (0.61 0 1/4) position. ^cIntra-lantern distance [along *c*-axis]. ^dInter-lantern distance [along *c*-axis].

Table 4 Selected bond angles for Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃ series

	Al ₀	Al _{0.2}	Al _{0.4}	Al _{0.6}	Al _{0.8}	Al _{0.9}	Δ (%)
P–O(1)–M	153.8(4)	154.1(3)	153.0(2)	152.8(2)	151.6(3)	152.2(2)	−1.0
P–O(2)–M	145.5(4)	144.3(3)	144.2(2)	145.1(2)	145.0(3)	145.5(2)	+0.0
O(1)–M–O(1) × 3	92.8(3)	93.1(2)	93.8(1)	94.2(1)	95.1(2)	94.7(1)	+2.0
O(1)–M–O(2) × 3	91.2(2)	90.7(1)	90.8(1)	90.5(1)	90.4(1)	90.4(1)	−0.9
O(1)–M–O(2) × 3	174.2(3)	173.5(2)	173.1(2)	173.2(2)	172.4(3)	172.8(2)	−0.8
O(1)–M–O(2) × 3	91.3(2)	91.9(2)	91.0(1)	90.4(1)	89.7(2)	89.8(1)	−1.6
O(2)–M–O(2) × 3	84.4(3)	84.0(2)	84.0(2)	84.5(1)	84.3(2)	84.6(2)	+0.2
O(1)–P–O(1)	111.4(5)	112.2(4)	112.6(3)	112.2(3)	113.0(4)	112.3(3)	+0.8
O(1)–P–O(2) × 2	105.5(3)	105.8(2)	105.3(2)	105.7(2)	105.3(2)	105.8(2)	+0.3
O(1)–P–O(2) × 2	111.6(2)	111.4(2)	112.1(2)	111.2(2)	111.9(2)	111.8(2)	+0.2
O(2)–P–O(2)	111.5(5)	110.4(4)	109.6(3)	109.7(3)	109.4(4)	109.5(3)	−1.8

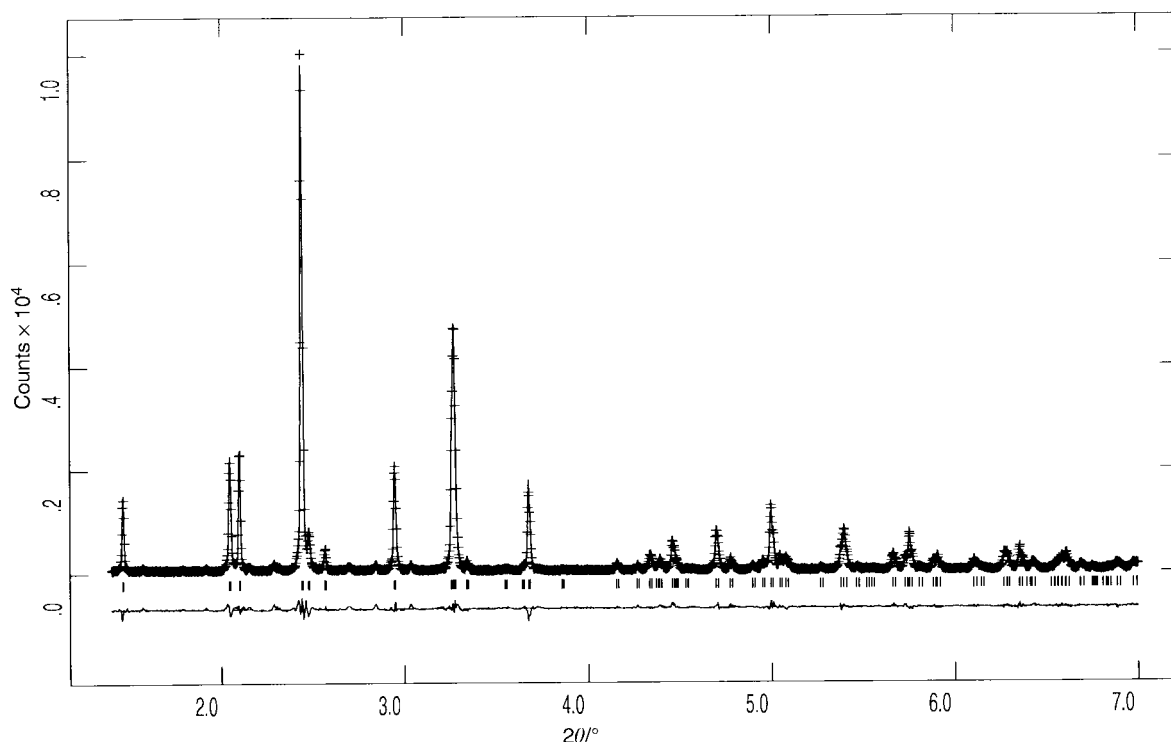


Fig. 1 Observed, calculated and difference laboratory X-ray diffraction patterns for $\text{Na}_{1.9}\text{Ti}_{1.1}\text{Al}_{0.9}(\text{PO}_4)_3$.

between room temperature and 900°C for all compositions. Endotherms were not observed for $x < 0.8$ compositions in the DTA curves. However, a small endothermic effect was observed for $x = 0.8$ and 0.9 compositions near to 725°C . A thermodiffractometric study for $\text{Na}_{1.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$ was undertaken to characterise this effect. The powder patterns showed no phase transition and only the peaks displacement due to the thermal expansion was observed. The cell parameters were obtained by Rietveld refinement of the variable- T patterns. A slight linear contraction of the a -axis parameter and a small linear expansion of the c -axis coefficient is observed, Fig. 3. The thermal expansion coefficients deduced from these data were $\alpha_a = -2.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = +23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $\alpha_v = +16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. This anisotropic thermal behaviour is typical of the anisotropic NASICON framework and it is due to the thermal behaviour of rigid PO_4 tetrahedra and more flexible MO_6 octahedra. Hence, the observed endotherms are probably not due to a phase transition. If a transition takes place, the associated structural changes have to be very small since no changes are detected in the powder

patterns. More likely, these endotherms may be due to the reaction of amorphous unreacted compounds.

Some results from the impedance study of $\text{Na}_{1.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$ are shown in Fig. 4, 5 and 6. These data are typical for all compositions and they allow one to characterise the electrical properties of these samples. The complex impedance plane plot, Fig. 4, shows that these pellets are ionic conductors. At high temperatures, for example 473 K , the spike due to the blocking electrode effect is clearly shown at the lowest frequencies, see inset of Fig. 4. At lower temperatures, *i.e.* 350 K , this plot points out a set of high frequency overlapped semicircles. This set of semicircles indicates that

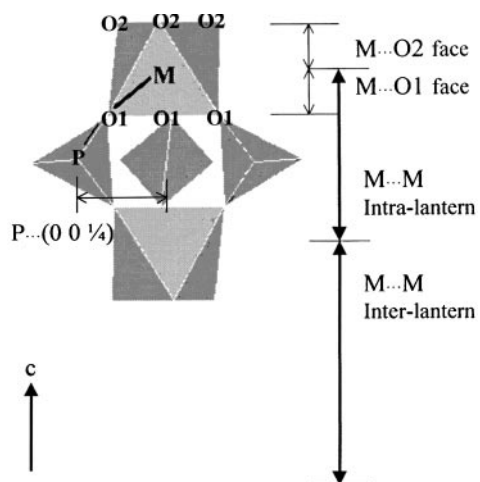


Fig. 2 (010) view of the simplest NASICON structural motif (lantern unit) showing the atom labelling and selected distances.

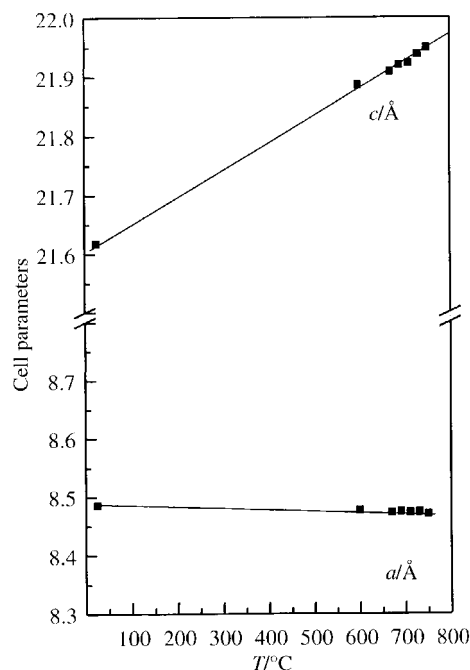


Fig. 3 Variation of lattice parameters with temperature for $\text{Na}_{1.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$.

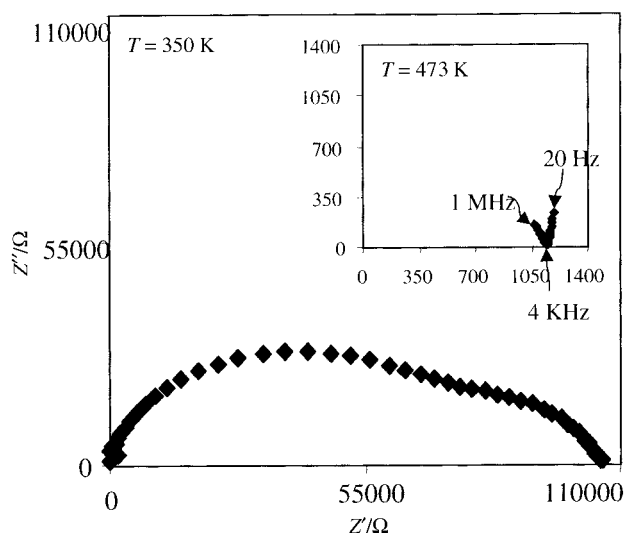


Fig. 4 Complex impedance plane plot at 350 K (473 K in the inset) for $\text{Na}_{1.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$.

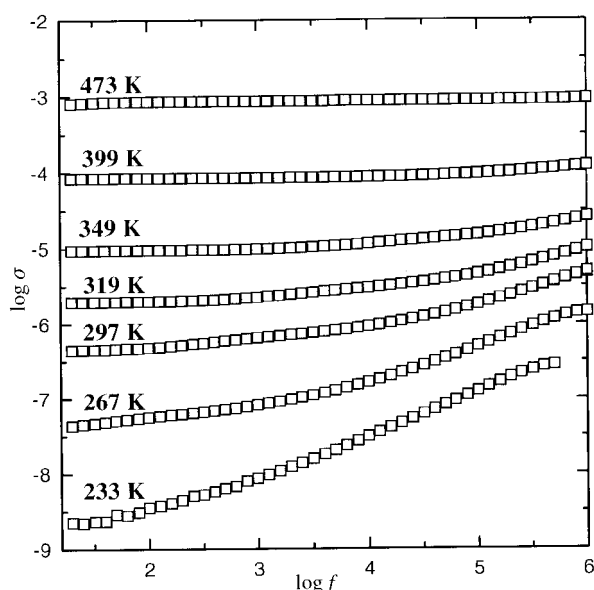


Fig. 5 Real part of the conductance vs. log of frequency at several selected temperatures for $\text{Na}_{1.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$.

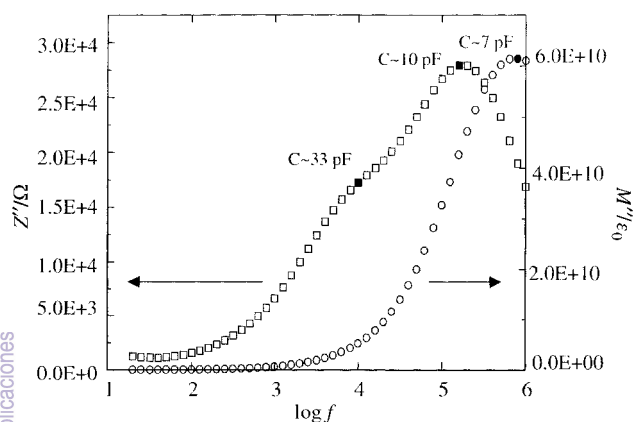


Fig. 6 Spectroscopic plots for $\text{Na}_{1.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$ at 350 K: Impedance imaginary part, Z'' , and complex electric modulus, M'' , versus $\log f$.

Table 5 Ionic conductivities and activation energies for $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$

x	Pellet porosity (%)	$\sigma_{100^\circ\text{C}}/\text{S cm}^{-1}$	$\sigma_{25^\circ\text{C}}/\text{S cm}^{-1}$	E_{a}/eV
0.4	25	3.5×10^{-6}	5.6×10^{-8}	0.54
0.6	22	5.9×10^{-6}	1.1×10^{-7}	0.56
0.8	12	7.0×10^{-6}	1.2×10^{-7}	0.55
0.9	10	7.2×10^{-6}	1.3×10^{-7}	0.51

several effects are involved in the electrical response of the pellets, including bulk and grain-boundary contributions.

Fig. 5 shows conductivity data in the frequency range 20 Hz–1 MHz at several temperatures for $\text{Na}_{1.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$ which is representative of the behaviour of the series. The absence of a clear plateau at intermediate frequencies rules out the possibility of extracting the bulk conductivities values. This is due to the similar nature of the conductivity of the grain boundary and in the bulk of the grains. This thermal behaviour is typical of poor sintered ionic conductors.

A deeper insight into the electrical microstructure of the pellets can be obtained from the spectroscopic plots of the impedance imaginary part, Z'' , and the complex electric modulus, M'' . These plots are shown in Fig. 6 for $\text{Na}_{1.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$ at 350 K. The Z'' plot shows a broad peak with a pronounced shoulder at lower frequencies and the M'' plot a broad single peak. The capacitances of selected points in this graph are also shown. The maxima of both curves are separated by about one decade in frequency. Hence, these maxima are associated with the bulk/intrinsic response of the sample. The shoulder in the overall Z'' plot, with an associated capacitance of ~ 33 pF, is very likely due to a grain-boundary impedance. Because its capacitance is quite high it is not readily seen in the M'' spectrum, but it makes an important contribution to the overall pellet impedance. This complex response is mainly due to the poor sintering of the pellets. This is a consequence of the thermal stability of the material as it can not be heated above 800°C without partial decomposition. The porosity of the pellets decreases as the Al content increases, see Table 5.

The non-conventional Arrhenius plots, where the logarithm of the frequency maxima of the M'' signal is represented versus $1000/T$, are shown in Fig. 7. The activation energies, as deduced from the slopes of Arrhenius representations, are also given in Table 5. The activation energies do not change appreciably along the series. Overall conductivity data directly extracted from the complex impedance plane plot are given in

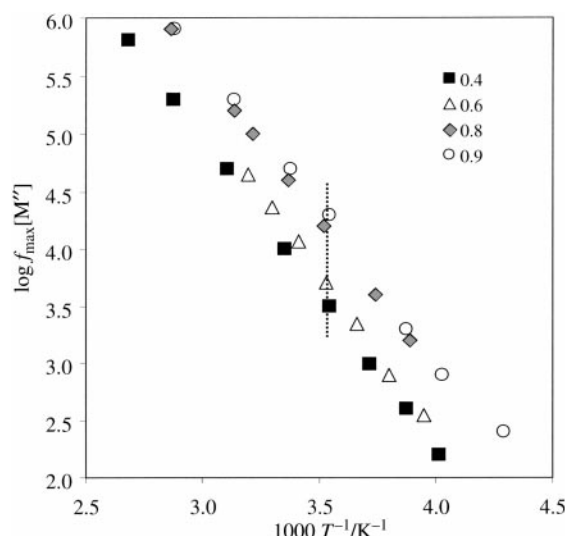


Fig. 7 Variation of $\log f_{\text{max}}[M'']$ versus $1000/T$ for $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$).

Table 5. The overall conductivities increase with x but it is hard to discuss this variation as the porosities and grain-boundary contributions are different along the series. However, the Arrhenius lines from the M'' data fall on a set of spaced parallel lines, Fig. 7, showing a clear trend of increasing *bulk conductivity* with x .

Conclusions

The $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ solid solution has been prepared and the compositional limit was determined. The diffractometric study showed that these compounds crystallise in the $R\bar{3}c$ NASICON type structure and the structural changes along the series have been elucidated. These compounds have the highest Al content in a NASICON series reported so far. They display low anisotropic thermal expansion that was measured by powder thermodiffraction. The ionic conductivities of Na^+ are low as is expected in a NASICON framework built up by small octahedral metals. The resulting bottleneck sizes are small for Na^+ hopping but it may be suitable for the Li^+ cations. We are preparing Li derivatives by ion-exchange to test this hypothesis.

Acknowledgements

We are grateful for financial support from Programa Andaluz de Cooperación Internacional al Desarrollo from Junta de Andalucía. This work was also partly supported by the MAT97-326-C4-4 research grant of CICYT. Impedance measurements were taken at ICMC, CSIC, by Dr. Galvan and Universidad Complutense de Madrid by Dr. Santamaria which are acknowledged.

References

- 1 H. Y-P. Hong, *Mater. Res. Bull.*, 1976, **11**, 173.
- 2 J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong and J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, 1976, **11**, 203.
- 3 Y. Saito, K. Ado, T. Asai and O. Nakamura, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1992, **11**, 888.
- 4 C. Delmas, A. Nadiri and J. L. Soubeyroux, *Solid State Ionics*, 1988, **28-30**, 419.
- 5 J. M. Winand, A. Rulmont and P. Tarte, *J. Solid State Chem.*, 1991, **93**, 341.
- 6 S. Hamedoune, M. Gondrand and D. Tran Qui, *Mater. Res. Bull.*, 1986, **21**, 237.
- 7 H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *Chem. Lett.*, 1990, 1825.
- 8 M. Sugantha, U. V. Varadaraju and G. V. Subba Rao, *J. Solid State Chem.*, 1994, **111**, 33.
- 9 H. Kholer and H. Schulz, *Mater. Res. Bull.*, 1986, **21**, 23; H. Kholer and H. Schulz, *Mater. Res. Bull.*, 1985, **20**, 1461; H. Kholer and H. Schulz, *Solid State Ionics*, 1983, **9-10**, 795.
- 10 E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, S. Bruque, M. A. Paris, J. Sanz and A. R. West, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 665.
- 11 E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, S. Bruque, M. A. Paris, J. Sanz, J. Campo and A. R. West, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 2134.
- 12 H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, **136**, 590; H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *Chem. Lett.*, 1990, 1825; H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 1023; H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 2200; H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *Solid State Ionics*, 1993, **62**, 309.
- 13 S-C Li, J-Y Cai and Z-X Lin, *Solid State Ionics*, 1988, **28-30**, 1265.
- 14 J. M. Winand, A. Rulmond and P. Tarte, *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**, 4008.
- 15 H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 65.
- 16 A. C. Larson and R. B. von Dreele, GSAS program, Los Alamos National Lab. Rep. No. LA-UR-86-748, 1994.
- 17 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1976, **32**, 751.

Na–Li exchange of $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) NASICON series: a Rietveld and impedance study†

F. E. Mouahid,^a M. Zahir,^a P. Maldonado-Manso,^b S. Bruque,^{*b} E. R. Losilla,^b
M. A. G. Aranda,^b A. Rivera,^c C. Leon^c and J. Santamaria^c

^aL.P.C.M. Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali,
El Jadida, 24000, Morocco

^bDepartamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga,
29071 Málaga, Spain. E-mail: bruque@uma.es

^cDepartamento de Física Aplicada III, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid,
Spain

Received 1st March 2001, Accepted 24th August 2001

First published as an Advance Article on the web 17th October 2001

Ion exchange reactions have been tested in sodium-containing NASICON materials in order to prepare $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ compounds with high lithium content, $x \geq 0.6$. However, the studied lithium exchange reactions are not complete and the final solids have an appreciable sodium content. Structural characterisation by the Rietveld method reveals that sodium partially remains at the M1 site and the M2 site is fully exchanged by Li^+ cations. The electrical properties have been characterised by an impedance study. The Li-exchanged NASICONs have lower dc conductivities and higher activation energies than the pure sodium analogues. This is likely due to the mixed alkali effect and because some percolation pathways are disabled.

Introduction

The discovery of NASICON (Na SuperIonic CONductor) materials^{1,2} was an important finding in the solid electrolytes field as they provide a three-dimensional network that encloses channels where superionic conductivity may occur. The original NASICONs were solid solutions derived from $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ by partial replacement of P by Si with Na excess to balance the negatively charged framework to yield the general formula $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$). Since then, a large number of related materials has been synthesised, mainly phosphates. Related series are obtained by partial substitution of tetravalent M^{IV} cations by trivalent M^{III} ones to yield $\text{Na}_{1+x}\text{M}_{2-x}^{\text{IV}}\text{M}_x^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$.

In the 3D skeleton, described by the formula $[\text{M}_{2-x}^{\text{IV}}\text{M}_x^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3]^{(1+x)-}$, PO_4 tetrahedra are linked by the corners to MO_6 octahedra. The infinite ribbons resulting from this linkage are connected together, perpendicular to the *c* direction, by PO_4 tetrahedra to form the framework. The Na^+ ions occupy two positions in the conduction channels: the M1 site (one per formula) is coordinated by a trigonal antiprism of oxygens, and the M2 site (three per formula) has a distorted 8-fold coordination. M1 and M2 sites are located inside and between the ribbons, respectively. An initial approach to correlate electrical parameters (ionic conductivities and activation energies) with generic average structural parameters (unit cell constants) was followed by scrutiny of specific structural factors such as the size of the bottleneck that connects the M1 and M2 sites.^{3–5} However, to establish possible correlations of this type, full crystal structure information is required. This may be obtained either by single crystal diffraction or by Rietveld analysis of powder diffraction data.

On the other hand, Li cells have a very important market due to their unmatched properties of high potential ($E^\circ = 3.024$ V), their very lightweight nature and, hence, very high energy-density storage properties. There is an intense

research effort in the area of three-dimensional Li-based solid electrolytes for all solid lithium batteries. NASICON type materials with Li cations in the channels are candidates as electrolytes in these cells if the conductivity properties at room temperature are enhanced. $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}$) are known with the $\text{M} = \text{Ti}$ system probably the most studied.⁶ The small size of the Ti^{4+} cations makes the size of the sites in the channels more appropriate for lithium cations.

The ionic conductivity of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ at RT) may be increased, by at least two orders of magnitude, upon partial substitution of Ti^{4+} by trivalent cations such as Al, Ga, In, Ti, Sc, Y, La, Cr or Fe.^{7–17} The increase of ionic conductivity is due to a higher charge carrier number but is also due to a lower porosity of the pellets. The conductivities for $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ materials can be as high as $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at RT.¹⁶ The ionic radius of Al^{3+} is likely to lie within the tolerability limit of the NASICON framework. The maximum amount of Ti^{4+} that can be replaced for Al^{3+} , with the concomitant insertion of Li^+ to balance the charges, is 0.4 per formula unit.^{10,17}

In this paper, we report the synthesis, crystal structures and ionic conductivities of lithium derivatives of the $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ family by partial substitution of Ti^{4+} by Al^{3+} . The starting materials¹⁸ were $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ and the Na^+ by Li^+ ion exchange reaction was carried out with molten LiNO_3 in an attempt to increase the maximum amount of lithium in the NASICON structures [up to $\text{Na}_{1.9}\text{Ti}_{1.1}\text{Al}_{0.9}(\text{PO}_4)_3$]. However, we show that the ion exchange reaction is not complete and that the presence of Na^+ cations in the structure strongly decreases the ionic conductivity.

Experimental

Synthesis

$\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ samples were prepared by reaction of $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (Na_{1+x}) with a large excess of molten LiNO_3 . The synthesis of the Na_{1+x} series has been reported.¹⁸ Mixtures of Na_{1+x} ($x = 0.6, 0.8$ and 0.9) + $n \text{ LiNO}_3$ with $n \sim 40$ were heated for 2 h at 300°C , then cooled, washed with water

†Electronic supplementary information (ESI) available: Selected bond angles for the $(\text{Li}, \text{Na})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ series. See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b1/b102918p/>

thoroughly and dried. Two successive treatments were carried out in order to shift the equilibrium toward the maximum exchange. The exchanged materials still contain some sodium and they are denoted as LiNa_{1+x} .

Chemical analysis

Samples (~50 mg) were dissolved in a mixed aqueous solution of 40% w/w HF acid–60% w/w HNO_3 acid (5:2) at 50 °C and the lithium contents were determined by emission atomic spectroscopy in air/acetylene flame. K was added (K/Li ratio: 1000/1) to avoid lithium ionisation.

X-Ray diffraction. X-Ray powder diffraction patterns were collected on a Siemens D5000 automated diffractometer with (θ/θ) Bragg–Brentano geometry using graphite monochromated $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ radiation. The XRD patterns were recorded in the range 2θ 12–50° for indexing purposes and to follow the chemical reactions. Patterns were collected in the range 2θ 14–125° with 0.03° step size for 14 s (counting time) in order to refine the crystal structures by the Rietveld method.¹⁹

Thermal analysis

Thermogravimetric and differential thermal analyses (TG–DTA) were performed for all compositions on a Rigaku Thermoflex TG8110 apparatus. The temperature was varied from RT up to 900 °C at a heating rate of 10 K min^{−1} with calcined Al_2O_3 as reference.

Ionic conductivity

Complex admittance was measured using a Hewlett Packard 4284A LCR meter, in the frequency range 20 Hz–1 MHz, at various temperatures. The data acquisition was computer controlled, using the IEEE 488 standard. The samples were cylindrical pellets 10 mm in diameter and 1.5 mm thick, on whose faces silver colloidal paint was deposited. The pressure was 100 MPa and the sintering conditions of the pellets were 725 °C for 12 h. Higher temperatures led to the thermal decomposition of the samples giving mainly AlPO_4 . Measurements were conducted under an N_2 flow to ensure an inert atmosphere. The pellet densities were determined from their masses and volumes. The relative densities of the pellets (compaction degree) were calculated taking into account the crystallographic densities.

Results and discussion

Ion exchange study

The NASICON materials exhibit cation exchange properties. This allows new phases to be obtained by high temperature ion exchange²⁰ with molten LiNO_3 or AgNO_3 or alternatively by refluxing with a dissolved lithium salt.²¹ The ion exchange reaction described in the experimental section was planned to extend the maximum lithium content in this NASICON series. $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x < 1.0$) can be easily prepared by direct solid state synthesis.¹⁸ However, $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x > 0.5$) can not be directly prepared.^{10,17} Thus, ion exchange is attempted to prepare solids with composition $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.5 < x < 0.9$). Our synthetic study has revealed that the second ion exchange reaction did not improve the exchange ratio. Hence, no further cycles were attempted. The lithium

contents were determined from atomic emission spectroscopy and the alkali metal contents are given in Table 1. It should be noted that the lithium content due to an impurity phase, Li_3PO_4 , quantified by the Rietveld method (see below), has been taken into account and the lithium contents given in Table 1 are those in the NASICON phases. The sodium contents, given in Table 1, are calculated to balance the charges. Unfortunately, the exchange ratios are of the order of 50% and sodium is still present to an appreciable degree in the NASICON samples as confirmed by the structural study by the Rietveld method. Thermal studies did not show any mass loss between room temperature and 800 °C. DTA data did not show any structural transition on heating but melting was observed above ca. 800 °C.

Ion exchange by refluxing was also tested following the procedure giving in ref. 21. Na_{1+x} pristine samples were refluxed with LiCl in *n*-hexanol (Na:Li molar ratio 1:20) for four days. However, the Na/Li exchanged ratios were lower than those obtained from molten LiNO_3 . Hence, these samples were not characterised further.

Structural study

Initial XRD data indicated that the three LiNa_{1+x} samples were crystalline with structures belonging to the $R\bar{3}c$ NASICON-type. A small amount of lithium orthophosphate, Li_3PO_4 , was also detected in the samples. The crystal structures were refined from XRD data by the Rietveld method with the GSAS suite of programs²² using the $R\bar{3}c$ structures of Na_{1+x} pristine samples as starting models.

The nominal Ti/Al compositions were randomly distributed in the octahedral site. Full occupancy of the Li(1) site at (000) (6b Wyckoff notation) and excess lithium located in the Li(2) site at (0.6 0 $\frac{1}{4}$) (18e) was initially postulated. The common overall parameters, histogram scale factor, background coefficients, unit-cell parameters, zero-shift error and pseudo-Voigt coefficients were refined. Once the patterns were refined to low *R*-values, the remaining sodium atoms were located in the structure. To do so, two constrained refinements to force the electroneutrality with Na at the M1 and M2 sites, respectively, were carried out. Na at the M2 site converged to zero but the presence of sodium at the M1 site reduced the *R*-factors notably. Hence, the occupation factors of Li(2) site were also fixed to the nominal values and the fractions of Na and Li at M1 were refined constrained to full occupancy. Isotropic temperature factors for each site were refined but those of the M1 and M2 sites were fixed to reasonable values, $U_{\text{iso}} = 0.025 \text{ \AA}^2$. The unit cell parameters and the *R*-agreement Rietveld factors are given in Table 1. The weight fractions of the side-phase, Li_3PO_4 , are also given in Table 1. The refined positional and thermal atomic parameters are given in Table 2. Refined bond distances are given in Table 3 and the bond angles are given as ESI.† The Rietveld plot for the sample $(\text{LiNa})_{1.6}\text{Ti}_{1.4}\text{Al}_{0.6}(\text{PO}_4)_3$ is shown in Fig. 1 as an example of the fit in this series.

The unit cell variations along the LiNa_{1+x} series are given in Fig. 2. The cell variations of the pristine materials, Na_{1+x} series,¹⁸ and pure low lithium content $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ series²³ are also shown in Fig. 2. The values of the cell parameters and their variation for LiNa_{1+x} confirm the Rietveld results. Lithium enters in the M2 sites which decreases the length of the *a*-axis. However, the *c*-axis is much more sensitive

Table 1 Analytical and structural data for $(\text{Li,Na})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ samples

	Overall compositions	<i>a</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>V</i> /Å ³	<i>R</i> _{wp} (%)	<i>R</i> _F (%)	Li_3PO_4 (%w/w)
0.6	$\text{Li}_{0.77}\text{Na}_{0.83}$	8.4435(3)	21.636(1)	1335.8(1)	12.14	2.02	1.5(1)
0.8	$\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.92}$	8.4203(4)	21.592(1)	1325.8(1)	12.25	1.95	5.5(3)
0.9	$\text{Li}_{1.25}\text{Na}_{0.65}$	8.4001(8)	21.550(2)	1316.9(3)	16.84	4.40	1.9(2)

Table 2 Refined structural parameters for the $(\text{Li,Na})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ series. The refined phase compositions are $\text{Li}_{0.72(2)}\text{Na}_{0.88}$, $\text{Li}_{1.09(2)}\text{Na}_{0.71}$ and $\text{Li}_{1.45(2)}\text{Na}_{0.45}$, for $x=0.6$, 0.8 and 0.9, respectively

		$\text{Al}_{0.6}$	$\text{Al}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.9}$
Li(2) (18e) (x 0 $\frac{1}{4}$)	x	0.53(1)	0.55(1)	0.58(1)
	Fraction Li	0.20(—)	0.267(—)	0.30(—)
M(1) (6b) (0 0 0)	$U_{\text{iso}} \times 100$	2.5(—)	2.5(—)	2.5(—)
	Fraction Li	0.12(2)	0.29(2)	0.55(2)
Ti–Al (12c)	z	0.1453(1)	0.1451(1)	0.1454(2)
(0 0 z)	$U_{\text{iso}} \times 100$	0.0(1)	0.2(1)	0.8(2)
P (18e)	x	0.2861(3)	0.2860(4)	0.2838(7)
(x 0 $\frac{1}{4}$)	$U_{\text{iso}} \times 100$	1.0(1)	1.3(1)	1.9(2)
O(1) (36f)	x	0.1720(6)	0.1713(6)	0.1675(11)
(x y z)	y	−0.0287(6)	−0.0311(7)	−0.0312(12)
	z	0.1918(2)	0.1924(3)	0.1922(5)
	$U_{\text{iso}} \times 100$	1.5(2)	2.1(2)	3.7(4)
O(2) (36f)	x	0.1917(5)	0.1909(6)	0.1908(10)
(x y z)	y	0.1630(5)	0.1610(6)	0.1609(9)
	z	0.0878(2)	0.0887(3)	0.0891(5)
	$U_{\text{iso}} \times 100$	0.3(1)	0.9(2)	1.9(3)

Table 3 Selected interatomic distances for $(\text{Li,Na})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ series

	$\text{Al}_{0.6}$	$\text{Al}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.9}$
A–O(1) $\times 3$	1.879(4)	1.890(5)	1.854(8)
A–O(2) $\times 3$	1.957(4)	1.931(5)	1.924(9)
P–O(1) $\times 2$	1.530(4)	1.514(5)	1.523(9)
P–O(2) $\times 2$	1.526(4)	1.534(4)	1.542(7)
M(1)–O(2) $\times 6$	2.429(5)	2.431(6)	2.432(10)
Li(2)–O(1) $\times 2$	3.46(8)	3.32(6)	3.12(8)
Li(2)–O(1) $\times 2$	2.56(1)	2.55(1)	2.54(1)
Li(2)–O(2) $\times 2$	1.74(6)	1.84(5)	2.02(8)
Li(2)–O(2) $\times 2$	2.54(4)	2.46(3)	2.36(3)
M(1)···Li(2) $\times 6$	3.04(1)	3.05(1)	3.09(2)
Li(2)···Li(2) $\times 4$	4.25(2)	4.27(2)	4.35(5)
Li(2)···Li(2) $\times 4$	4.362(6)	4.363(7)	4.382(15)

to the M1 site composition, and the presence of sodium in this site causes the variation of the length of the c -axis upon ion exchange to be negligible. Fully exchanged samples with high Li content are expected to have lower values of the c -axis, of the order of 21.0 Å instead of 21.6 Å, see Fig. 2. The presence of Na in the M1 site is very important as it results in the ‘mixed alkali’ effect which is discussed below. Probably, Li prefers the M2 site because a location slightly out of the M2 cavity centre allows a coordination environment with short Li–O bond distances.^{24,25} The situation in the M1 cavity is poorer as a displacement of Li from the M1 centre leads to only three short Li–O distances with the remaining bonds too long.

Impedance study

The experimental results indicate clear blocking phenomena at grain boundaries and electrode characteristics of ionic conductors. Fig. 3 shows complex impedance plots for a representative sample at two temperatures. At high temperatures, well developed spikes, characteristic of blocking electrodes, can be observed at low frequencies. Fig. 3 also shows the associated capacitance of the lowest frequency at 469 K for the $\text{LiNa}_{1.8}$ sample (0.1 μF). At lower temperatures, a depressed/deformed semicircle is observed. The deformation may be related to the presence of a second semicircle at lower frequencies due to the partial blocking (constriction effect) of the grain boundaries. To further examine this point Fig. 4 shows the real part of the complex capacitance (C') as a function of frequency for the same sample. A pronounced increase can be observed at low frequency which is associated with charge pile up at the blocking silver electrodes. The high temperature capacitance shows a small degree of saturation towards values in the 100 nF range. At higher frequencies a clear relaxation is observed from values of 10 pF to a high frequency value in the pF range. This relaxation, most likely, results from the constriction effect at grain boundaries, and can be modelled in terms of the series association of two parallel circuits: one corresponding to the grain boundary region and the other to

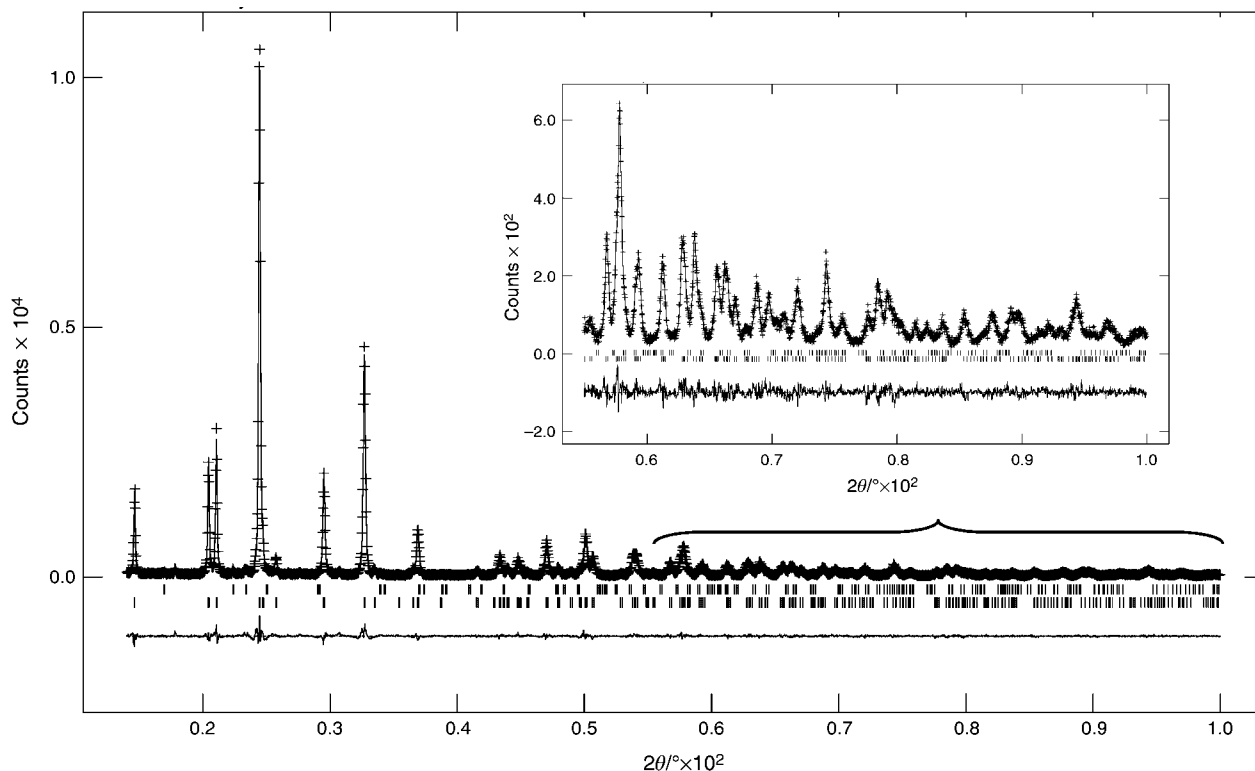


Fig. 1 Observed, calculated and difference laboratory X-ray diffraction patterns for $(\text{Li,Na})_{1.6}\text{Ti}_{1.4}\text{Al}_{0.6}(\text{PO}_4)_3$.

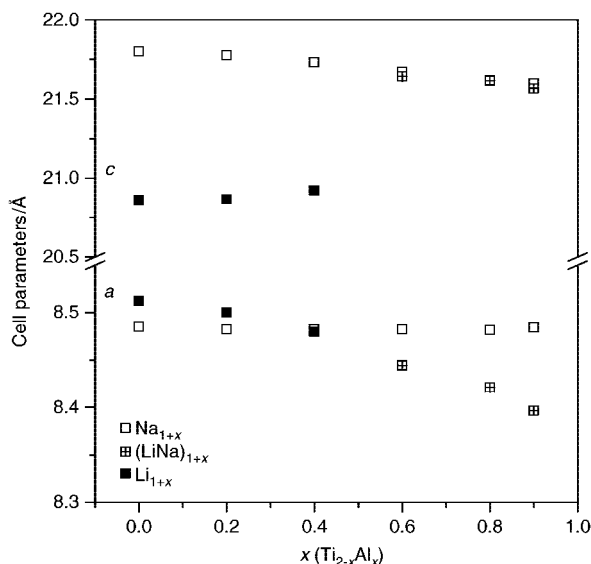


Fig. 2 Variation of lattice parameters for the LiNa_{1+x} series. Values for the Na_{1+x} and Li_{1+x} series are also given, see text.

the bulk response. The clear grain boundary contribution probably arises from the relatively low pellet density (see Table 4), however its capacitance contribution only exceeds the bulk value by one order of magnitude, and its resistance is also within the same order of magnitude as the bulk contribution. This indicates a relatively good connectivity between grains, which probably results from small amounts of Li_3PO_4 impurity phase acting as an intergrain binder.

Fig. 5 shows modulus data at different temperatures for the same composition on a double-logarithmic scale. Well defined maxima can be observed showing clear power law behaviour at both sides of the peak. Since the electric modulus scales with the inverse of the capacitance, the high capacitance contributions due to blocking or constriction effects are obscured in this representation, and the modulus peak can be used to describe the bulk contribution to the electrical conductivity relaxation.

A deeper insight into the electrical microstructure of the pellets can be obtained from the spectroscopic plots of the imaginary impedance contribution, Z'' , and the complex electric modulus, M'' . A selected plot for $\text{LiNa}_{1.8}$ at 334 K is shown as the inset in Fig. 5. The maxima of both curves are

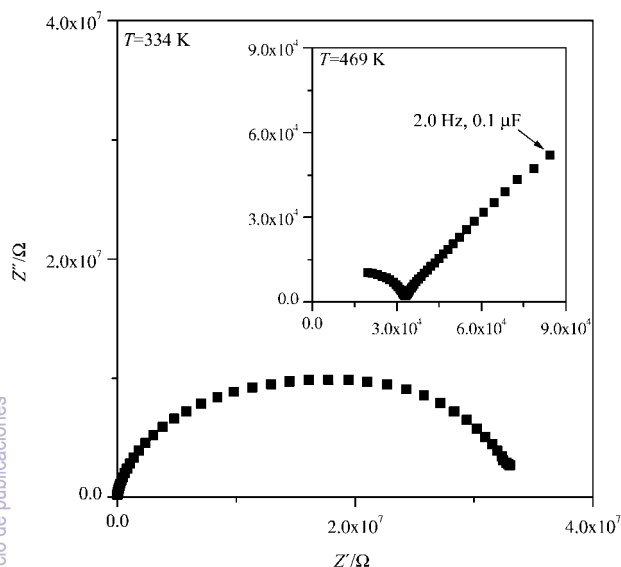


Fig. 3 Complex impedance plane plot for $\text{LiNa}_{1.8}$ at 334 K (inset: 469 K).

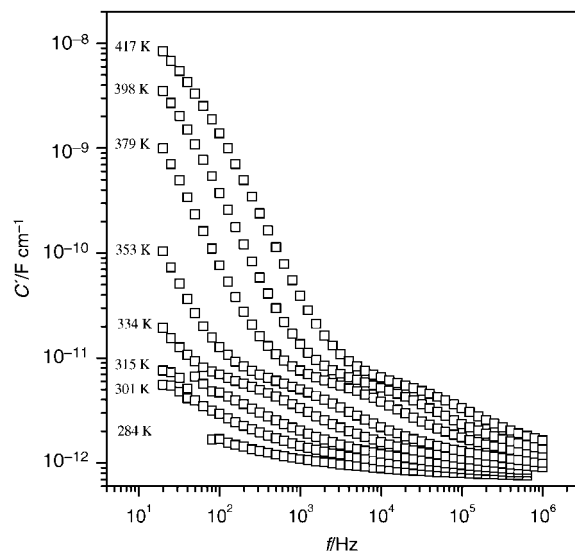


Fig. 4 Real part of the complex capacitance vs. frequency at several selected temperatures for $\text{LiNa}_{1.8}$.

only separated by about one decade in frequency. This small separation again points to a relatively good grain connectivity.

Fig. 6 shows conductivity data in the frequency range 20 Hz–1 MHz at several temperatures for the same composition. The frequency dependence of the real part of the conductivity shows a low-frequency plateau and a crossover to a power-law dependence at high frequencies. This well-known behaviour, characteristic of ion hopping, can be described according to a complex conductivity $\sigma^*(\omega)$ of the form $\sigma^*(\omega) = \sigma_{\text{dc}}[1 + (i\omega/\omega_p)^n]$ where σ_{dc} is the dc conductivity, ω_p is a crossover frequency, and the exponent n is related to the degree of correlation among moving ions. Values around 0.6 were typically obtained being quite similar for the three samples. Although no clear grain boundary contribution is observed in these plots, it is important to remark that conductivity values obtained from the low frequency conductivity plateaus can be influenced by the grain boundary contribution, and thus the bulk conductivity obtained from admittance curve fitting can be only taken as approximate.

Fig. 7 shows bulk conductivity plots, obtained from the above fitting, against the inverse of temperature for the LiNa_{1+x} series. Related data for the pristine series Na_{1+x} are given for comparison. Bulk conductivities at 400 K and the activation energies were obtained from the Arrhenius representations and are listed in Table 4. A straightforward method to check if these activation energies are truly associated to the bulk contribution is to use the frequency of the modulus peaks, f_{max} . As shown above, the modulus is not influenced by the grain boundary contribution, and since the peak frequency scales as the bulk conductivity over the bulk permittivity (σ/ϵ), provided the bulk capacitance is temperature independent, f_{max} is equally activated as the conductivity. The inset of Fig. 7 shows the Arrhenius representation of the $\log f_{\text{max}}$ for the three samples. Activation energies obtained from both Arrhenius plots (σ_{bulk} and $\log f_{\text{max}}$) agree within ± 0.02 eV. This supports that the conductivity values obtained from the conductivity fits are good estimates of the bulk contribution. Conductivities and activation energies do not change appreciably along this series. It is worthwhile to note that this method is usually quite

Table 4 Electrical data for $(\text{Li,Na})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ samples

x	$\sigma_{400\text{ K}}/\text{S cm}^{-1}$	E_a/eV	Compaction degree (%)
0.6	9.4×10^{-7}	0.59(2)	72(3)
0.8	1.5×10^{-6}	0.66(1)	70(3)
0.9	7.9×10^{-7}	0.62(1)	65(3)

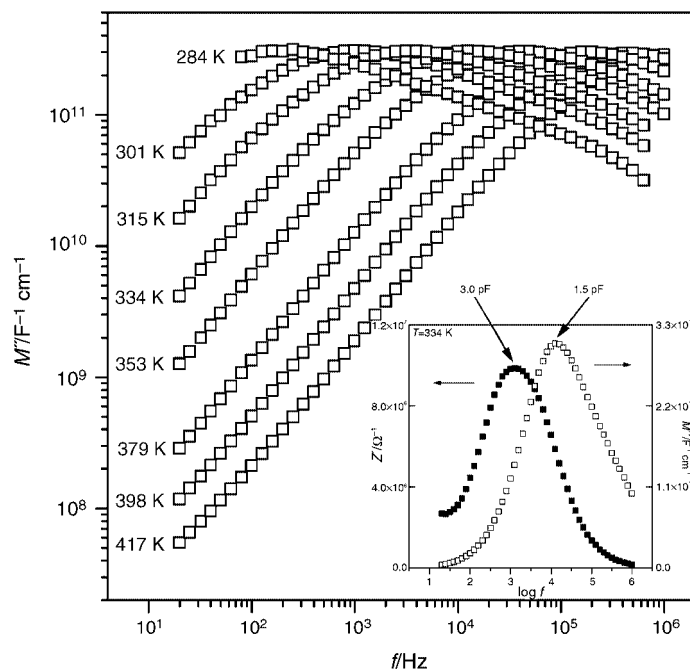


Fig. 5 Imaginary part of the modulus vs. frequency at several selected temperatures for $\text{LiNa}_{1.8}$. The inset shows the spectroscopic plots of Z'' and M'' vs. $\log f$ at 334 K.

reliable as it avoids the possible errors associated to the fittings and it is very fast and easy. However, it does not provide bulk conductivities for samples showing strong departures from ideal Debye responses.

General discussion

The $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ series with NASICON structure is one of the most appropriate systems to accommodate Li cations because of the small size of the AlO_6 octahedra. This has been highlighted by many authors, however, the direct synthesis of this series with $x \geq 0.4$ leads invariably to AlPO_4 as a side-phase with berlinite or trydimite structures.^{8,11,17} On the other hand, we have shown that the direct synthesis of $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ is possible up to $x \leq 0.9$.¹⁸ This NASICON series has a suitable negative charged framework, with the aluminium already incorporated in the network, to accommodate lithium in the M1 and M2 sites. The objective of this study was to extend the lithium content that can be

prepared by direct synthesis. Furthermore, our idea was to carry out the ion exchange reactions at much lower temperatures than those of the direct synthesis, in order to prevent the formation of AlPO_4 .

However, the ion exchange reactions are not complete. The sodium at the M1 site is not fully exchanged since the Li/Na ratio in this site was quite low. If the only Li^+ diffusion pathway is M1–M2, then, it is difficult to rationalize the very high lithium ratio at the M2 site and the quite low Li ratio at the M1 site. However, it has been recently suggested²⁶ that the conduction pathway in NASICONs may be $\cdots\text{M1-M2-M1}\cdots$ or $\cdots\text{M2-M2}\cdots$ depending upon the composition of the series and their corresponding crystal structures. If Li can move across the M2 sites, then these sites may be fully exchanged whereas sodium, which is quite well coordinated in the M1 site, is not so exchanged.

Several factors can contribute to the lower conductivities and slightly higher activation energies of the studied LiNa_{1+x} series when compared to the pure-sodium pristine materials, Na_{1+x} . It is of note that $\text{Na}_{1.9}$ has a bulk conductivity two orders of magnitude higher than $\text{LiNa}_{1.9}$, see Fig. 6, despite having the same vacancy content.

Since the occupancy of sodium at the M1 sites is high this makes the conductivity due to the lithium cations highly difficult across M1–M2 bottlenecks; Na^+ may block lithium diffusion along the M1–M2 pathway. This may be related to the mixed alkali effect studied mainly in glasses. It has been repeatedly reported that a pronounced reduction in conductivity is observed in oxide glasses with two or more different types of alkali components when compared to the analogous single-alkali glasses.^{27,28} It is noteworthy that in the present samples, the M1 oxygen environment is appropriate for Na^+ cations but is too large for Li^+ cations, see Table 3.

Lithium at the M2 site should be situated off-centre in the M2 cavity close to the bottleneck to optimise the oxygen bond distances. They are also likely displaced to minimise the $\text{Na}^+(1)\text{--Li}^+(2)$ interactions. The low scattering factor of Li^+ cations rules out their precise location. The observed cation configuration is more shielded with lower repulsion between monovalent charge carriers which makes the ion hopping energetically unfavoured.

Lithium ions may diffuse across the M2–M2 bottlenecks but

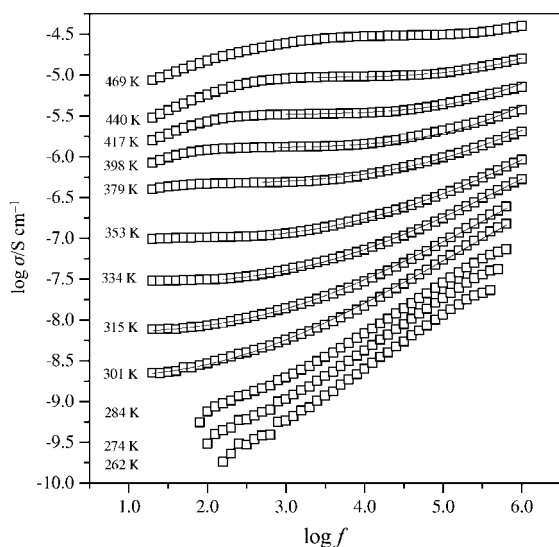


Fig. 6 Real part of the overall conductivity vs. frequency at several selected temperatures for $\text{LiNa}_{1.8}$.

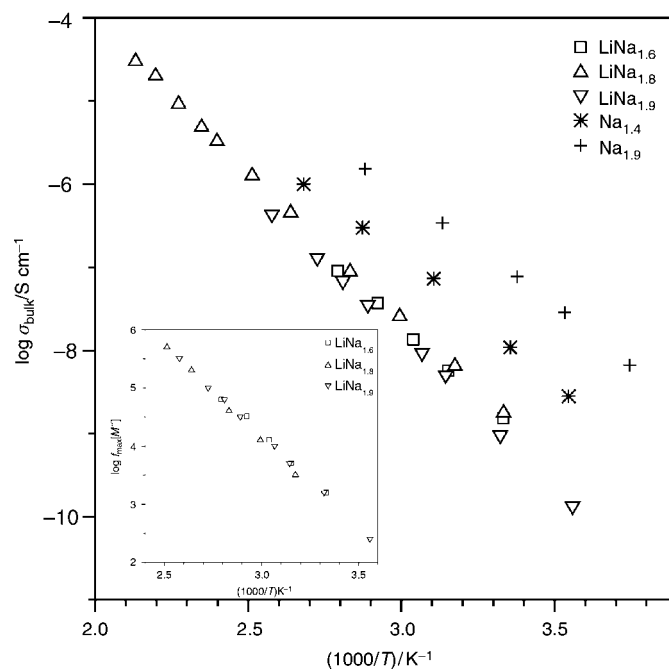


Fig. 7 Variation of $\log \sigma_{\text{bulk}}$ vs. $1000/T$ for LiNa_{1+x} series. Two selected samples of Na_{1+x} series are also given for comparison. The inset shows the Arrhenius variation of $\log f_{\text{max}}$ from the complex modulus.

the values of conductivity and activation energy can not be directly compared to those of the pristine materials where M1–M2 hopping is favoured.

On the other hand, if Na^+ is the main charge carrier, then, lithium will partially block their mobility. A Li and Na NMR study is in progress to elucidate the nature of the charge carrier in these solids.

Conclusion

$\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ has been lithium exchanged using molten LiNO_3 to prepare $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ materials with high lithium content. Unfortunately, the ion exchange reactions are not complete and the final solids have variable sodium contents at the M1 site. The crystal structures of these solids have been characterised by Rietveld studies and the electrical properties have been characterised by an impedance study. The LiNa_{1+x} NASICONs have lower dc conductivities and higher activation energies than the pure sodium analogues. This may result from ion pathway blocking as a result of different mobilities of the two conducting species and might be an indication of a mixed alkali effect in inorganic materials, which, to the best of our knowledge, has never been observed. Further work will be devoted in the future to clarify this issue.

Acknowledgements

We are grateful for the financial support from Programa Andaluz de Cooperación Internacional al Desarrollo from Junta de Andalucía. This work was also partly supported by the MAT2000-1585-C3-3 research grant of CICYT.

References

- H. Y-P. Hong, *Mater. Res. Bull.*, 1976, **11**, 173.
- J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong and J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, 1976, **11**, 203.
- H. Kholer and H. Schulz, *Mater. Res. Bull.*, 1986, **21**, 23; H. Kholer and H. Schulz, *Mater. Res. Bull.*, 1985, **20**, 1461; H. Kholer and H. Schulz, *Solid State Ionics*, 1983, **9–10**, 795.
- E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, S. Bruque, M. A. Paris, J. Sanz and A. R. West, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 665.
- E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, S. Bruque, M. A. Paris, J. Sanz, J. Campo and A. R. West, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 2134.
- M. A. Paris and J. Sanz, *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 14270, and references therein.
- M. A. Subramanian, R. Subramanian and A. Clearfield, *Solid State Ionics*, 1986, **18–19**, 562.
- S. C. Li, J.-Y. Cai and Z.-X. Lin, *Solid State Ionics*, 1988, **28–30**, 1265.
- H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, **136**, 590.
- H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 1023.
- H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *Chem. Lett.*, 1990, 1825.
- H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *Solid State Ionics*, 1990, **40–41**, 38.
- H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 2200.
- K. Ado, Y. Saito, T. Asai, H. Kageyama and O. Nakamura, *Solid State Ionics*, 1992, **53–56**, 723.
- H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *Solid State Ionics*, 1993, **62**, 309.
- J. Fu, *Solid State Ionics*, 1997, **96**, 195.
- S. Wong, P. J. Newman, A. S. Best, K. M. Nairn, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 2199.
- F. E. Mouahid, M. Bettach, M. Zahir, P. Maldonado-Manso, S. Bruque, E. R. Losilla and M. A. G. Aranda, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 2748.
- H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 65.
- F. d'Yvoire, M. Pintard-Screpel, E. Bretey and M. Rochere, *Solid State Ionics*, 1983, **9–10**, 851.
- K. Yoshida, K. Toda, K. Uematsu and M. Sato, *Key Eng. Mater.*, 1999, **157–158**, 289.
- A. C. Larson and R. B. von Dreele, GSAS program, Los Alamos National Lab. Rep. No. LA-UR-86-748, 1994.
- A. Boireau, L. L. Soubeyroux, R. Olazcuaga, C. Delmas and G. L. Flem, *Solid State Ionics*, 1993, **63–65**, 484.
- P. R. Slater and C. Greaves, *J. Mater. Chem.*, 1994, **4**, 1463.
- M. Cretin and P. Fabry, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**, 2931.
- D. Mazza, *J. Solid State Chem.*, 2001, **156**, 154.
- A. Bunde and P. Maass, *Physica A*, 1993, **200**, 80.
- M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **152**, 59.

Glasses and crystalline $A_3Al_2(PO_4)_3$ ($A = Na, Li$): an impedance and ^{31}P , ^{27}Al , ^{23}Na and ^7Li MAS-NMR study

Laureano Moreno-Real,^{a,c} Pilar Maldonado-Manso,^a Laura Leon-Reina,^a Enrique R. Losilla,^b Fatima E. Mouahid,^b Mohammed Zahir^b and Jesus Sanz^c

^aDepartamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain. E-mail: laureano@uma.es; Fax: +34-952132000; Tel. +34-952131874

^bL. P. C. M. Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali, El Jadida, 24000, Morocco

^cInstituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

Received 14th July 2002, Accepted 10th September 2002

First published as an Advance Article on the web 17th October 2002

A new vitreous phase with $Na_3Al_2(PO_4)_3$ composition has been prepared. Its crystallisation has been optimised by annealing at low temperature, giving crystalline c - $Na_3Al_2(PO_4)_3$ with $Sc_2(WO_4)_3$ -type structure. The direct synthesis of vitreous $Li_3Al_2(PO_4)_3$ has been attempted but it was unsuccessful. Ion exchange reaction has been carried out in $Na_3Al_2(PO_4)_3$ glass to obtain the lithiated vitreous solid, v - $Li_3Al_2(PO_4)_3$. On heating, v - $Li_3Al_2(PO_4)_3$ decomposes to yield crystalline $AlPO_4$ and Li_3PO_4 phases. The three solids, with NASICON-like stoichiometries, have been thermal and electrically characterised. DTA and thermogravimetric studies of the two glass solids have allowed the characterisation of their thermal behaviours including crystallisation. The grain boundary contributions to the total impedance are almost absent in the two vitreous phases. The electrical conductivity values are $\sim 10^{-6} S cm^{-1}$ at 150 °C. The ^{31}P , ^{23}Na , ^{27}Al and ^7Li MAS-NMR spectra for these materials provide some insight into the disordered constitution of the vitreous phases and the low mobility of the alkaline cations.

1 Introduction

Fast ion conductors based on Na^+ and Li^+ carriers have attracted a great deal of interest for their applications in high energy density batteries, electrochemical sensors and other devices.^{1,2} NASICON-type materials are amongst the most promising oxides studied in recent years with Na^+ and Li^+ mobile species. The original NASICONs were solid solutions derived from $NaZr_2P_3O_{12}$ by partial replacement of P by Si with Na excess to balance the negatively charged framework to yield the general formula $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$).^{3,4} Since then, a large number of related materials has been synthesised and extensively studied because they can tolerate a wide range of compositional variation and show high ionic conductivity. The maximum value of conductivity has been obtained for the $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ NASICON-series for $x = 0.3$ ($0.7 \times 10^{-5} S cm^{-1}$ at room temperature).⁵

Although the conductivities of these materials are amongst the highest values reported so far, the applicability as solid electrolytes is limited by the possibility of Ti^{IV}/Ti^{III} reduction in contact with the anodes and by the large grain boundary contribution. The first drawback disappears when the composition is free of Ti. The second one can be avoided through the vitrification of NASICON compositions. Glass electrolytes show other advantages over their crystalline counterparts such as physical isotropy, wider compositional flexibility (allowing control and optimisation of electrolyte properties through composition) and better workability. Glasses having higher ionic conductivities than crystalline materials of the same compositions are fairly common. For example, the conductivity of glassy $Li_{3.6}P_{0.4}Si_{0.6}O_4$ at 298 K is ten times higher than that of the polycrystalline form.⁶

^{31}P MAS-NMR spectra of glassy and crystalline NASICON are different indicating that they can display important differences in local structures.⁷ In glassy $A_3Al_2(PO_4)_3$ ($A =$

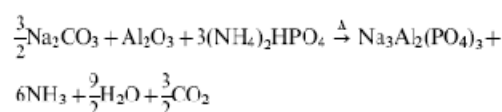
Na, Li) materials, the structure must derive from that of Al_2O_3 - P_2O_5 glasses. In these materials, tetrahedral condensation depends on the O/P ratio for each case. When O/P < 3.5, octahedral Al share oxygens with metaphosphate groups and for O/P > 3.5, tetrahedral Al share oxygens with orthophosphate groups.⁸⁻¹⁰ In crystalline materials, only orthophosphate groups have been detected.

In this paper, we report the synthesis and ionic conductivities of glassy $A_3Al_2(PO_4)_3$ ($A = Na, Li$) compounds. $Li_3Al_2(PO_4)_3$ is the end member ($x = 2$) of the $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ solid solution and, consequently, the number of charge carriers is the highest in the series. All attempts to obtain crystalline or vitreous $Li_3Al_2(PO_4)_3$ were unsuccessful and yielded, invariably, a mixture of phases. Recently, Mouahid *et al.* have shown that the best method to obtain them it is by an ionic exchange reaction of the sodium analogues.¹¹ We must point out that these aluminium-rich phases have not been previously reported, to the best of our knowledge, neither as crystalline nor as vitreous forms.

2 Experimental

2.1 Synthesis

The sodium vitreous material, v - $Na_3Al_2(PO_4)_3$, has been prepared by a solid state reaction. Stoichiometric quantities of Na_2CO_3 , γ - Al_2O_3 and $(NH_4)_2HPO_4$ were heated to give the following overall reaction:



The synthetic procedure was as follows: (1) the reagents were ground in an agate mortar for 20 min; (2) the mixture was

heated in platinum crucibles at $0.25\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ up to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ and held at that temperature for 4 h, (3) then, the mixture was heated up to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ and held at that temperature for 7 h in order to ensure total decomposition of reagents; (4) after cooling, the sample was ground for 30 min in agate bowls in a Pulverisette Fritsch mill at 200 rpm with reverse rotation every 10 min; (5) finally, the sample was melted at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h and quenched in distilled water, being named $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

The vitreous sample was crystallised by annealing it at $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h. This material is labelled $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

The lithiated glass, $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, was obtained by ion exchange reaction of $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ with molten LiNO_3 , Li/Na ratio 40/1, at $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h. Then, the mixture was cooled and washed six times with 50 ml of absolute ethanol and five times with absolute methanol to remove the excess of alkaline salts. Finally, this sample was dried at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ overnight.

2.2 Chemical analysis

$v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\sim 50\text{ mg}$) was dissolved in a mixed aqueous solution of 48% w/w HF acid and 65% w/w HNO_3 acid (4 : 6) at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the lithium content was determined by emission atomic spectroscopy in air/acetylene flame. K was added (K/Li ratio: 1000/1) to avoid lithium ionisation.

2.3 X-ray diffraction and thermodiffraction

X-ray powder diffraction (XRPD) patterns were collected on a Siemens D5000 automated diffractometer with $(\theta/2\theta)$ Bragg-Brentano geometry using graphite monochromated $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ radiation. XRPD patterns were recorded between 10° and 50° 2θ . Thermodiffraction data were recorded on the same diffractometer but with a second goniometer permanently equipped with an HTK10 heating chamber. The patterns were scanned over the angular range, $10\text{--}38^{\circ}$ (2θ), with a step size of 0.04° and counting 1 s per step. A delay time of 10 min, before any data acquisition, was selected to ensure sample thermal stabilisation.

2.4 Thermal analysis

Differential thermal analyses (DTA) were performed for all compositions on a Setaram Labsys apparatus. The temperature was varied from RT up to $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ with calcined Al_2O_3 as reference.

2.5 Infrared spectroscopy

Infrared spectra were recorded on a FT PerkinElmer 1760 X spectrophotometer using a dry KBr pellet containing 2% sample. Spectra were registered between 700 and 1600 cm^{-1} and the instrumental resolution was 4 cm^{-1} .

2.6 MAS-NMR spectroscopy

^7Li , ^{23}Na , ^{27}Al and ^{31}P MAS-NMR spectra for the starting $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ and the Li-exchanged glasses were recorded at room temperature in a MSL 400 (Bruker) spectrometer. The frequencies used were 155.5, 105.8, 104.2 and 161.9 MHz , respectively. Samples were spun in the range 10–12 kHz and spectra were taken after a $\pi/2$ pulse irradiation. The preacquisition delay used in all analysed signals was between 10 and 20 μs , which did not affect experimental profiles. The number of scans was in the range of 10–30, and the time between scans was ranged between 2 and 90 s, according to the spin-lattice relaxation of the analysed nuclei. Chemical shifts of NMR signals are given relative to the aqueous solutions LiCl (1 M), NaCl (1 M), AlCl_3 (1 M) and H_3PO_4 (85% w/w). Analysis of NMR spectra was carried out with the Winfit (Bruker) software package.

2.7 Ionic conductivity

The electrical characterisation of the sample was carried out using a Hewlett-Packard 4284 impedance analyser in the 20 Hz to 1 MHz range, at 25 K intervals on heating from 273 to 573 K. Stabilisation time before each data acquisition was 20 min where the maximum temperature variation was $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperature was controlled by a Novocontrol Quatro Cryo-system. The measurement processes were controlled electronically by the Windeta package of programs.¹²

Cylindrical pellets of $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ were obtained by melting $\sim 0.3\text{ g}$ of sample in graphite mould (10 mm diameter and 2 cm depth). Two thin platinum layers were placed one at the bottom of the mould and one above the sample, in order to avoid graphite contamination and to get flat pellet faces. The pellets were colourless and transparent.

Cylindrical pellets of $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ were obtained by annealing $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ pellets at $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h.

Pellets of $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ could not be sintered by heating because at temperatures higher than $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ the glass compound transforms to crystalline AlPO_4 and Li_3PO_4 . An acceptable mechanical hardness was obtained using poly(vinylidene fluoride) (PVDF) as binder. The powdered sample was ground with 10 wt.% of PVDF in an agate mortar using acetone to help homogenisation. Then, the cylindrical pellets of the mixture were obtained by applying an uniaxial pressure of 400 MPa for 2 min in a 10 mm die.

Electrodes were made by depositing colloidal silver paint in all the cases. Solvent painting was removed by heating the pellets at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h.

3 Results and discussion

All attempts to obtain $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ by direct synthesis using $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Li_2CO_3 or other simple lithium salts, yielded invariably a mixture of crystalline Li_3PO_4 and AlPO_4 phases. However, $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ could be easily prepared.

3.1 Synthesis and thermal behaviour of $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$

The X-ray powder thermodiffraction (XRPTD) pattern of ground $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ powder is shown at the bottom of Fig. 1. The compound is amorphous with two broad bands at 23 and $30^{\circ}2\theta$, which are due to the short-range structural correlations in the glass. Infrared data rule out the presence of carbonates because there is no band at $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. The spectrum exhibits wide bands between 900 and 1200 cm^{-1} , which correspond to the stretching vibrations of the PO_4 tetrahedra.

The DTA curve for $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ is shown at the bottom

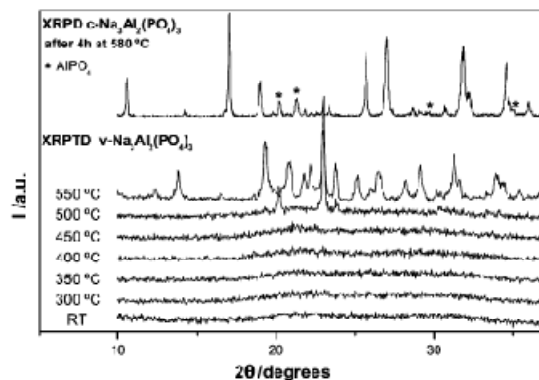


Fig. 1 XRPD plot for $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ (top) and XRPTD patterns for $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

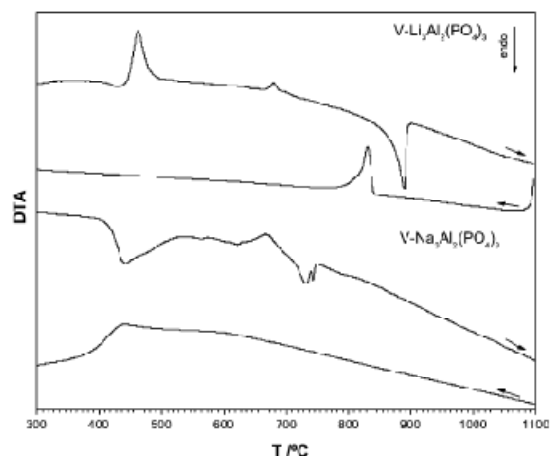


Fig. 2 DTA plots for $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ and $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ (→ for heating, ← for cooling).

of Fig. 2. The glass-transition temperature, T_g , is 416 °C and it is found amongst other overlapped effects in the temperature range 400–500 °C. The crystallisation of the glass begins at 500 °C, see Fig. 1, yielding a glass-ceramic multicomponent system that melts in the range 720–745 °C. On cooling, the melt does not crystallise but the reversible glass transition can be detected as a broad band between 400 and 450 °C.

The crystallisation process of $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ was monitored by XRPD. On heating above 600 °C, the formation of secondary phases, mainly AlPO_4 , takes place. At temperatures lower than 550 °C, a considerable amount of amorphous solid remains untransformed. The best results are obtained by heating the sample at 530 °C for 4 h although the sample contains a small amount of AlPO_4 . The XRPD pattern for $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ can be seen at the top of Fig. 1. Peaks width could not be narrowed by keeping the sample at 550 °C for longer times. This pattern is very different from the 550 °C one in the XRPD of the $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. This is due to the fact that they both have been obtained by different methods. The former is prepared from cylindrical pellet of the vitreous sample by applying an uniaxial pressure of 150 MPa and heating in a furnace at 580 °C for 4 h. The latter is obtained from a small amount of $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ upheld by a platinum sheet, which is placed in the centre of the goniometer equipped with a heating chamber, and following the protocol mentioned in section 2.3. Thus, there is a great difference between both processes. The ceramic method improves the contact between the particles and the heating is kept for a long time in a static way. The heating chamber works in a dynamic way in order to collect X-ray diffraction patterns in a thermal study and does not allow an effective reaction. The powder pattern for $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ was autoindexed with the TREOR90¹³ program in an orthorhombic unit cell with the following parameters: $a = 9.332(6)$ Å, $b = 8.321(5)$ Å, $c = 13.273(13)$ Å, $V = 1030.6$ Å³, $Z = 4$, with figures of merit $M_{10} = 18^{14}$ and $F_{10} = 19$ (0.027, 32).¹⁵ This cell is closely related to that of the $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -type structure (see for examples $\text{Li}_1 + x\text{Fe}_x\text{Hf}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ¹⁶ and $\gamma\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ¹⁷). However, the systematic absences determined for $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ are incompatible with the typical $P6_{3m}$ space group of the scandium wolframate orthorhombic structure. Hence, a lower symmetry is likely but the broad peaks of the pattern preclude the full structure determination.

3.2 Synthesis and thermal behaviour of $\text{Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$

As $\text{Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ could not be synthesised directly, the ion exchange reaction, described in the Experimental section, was

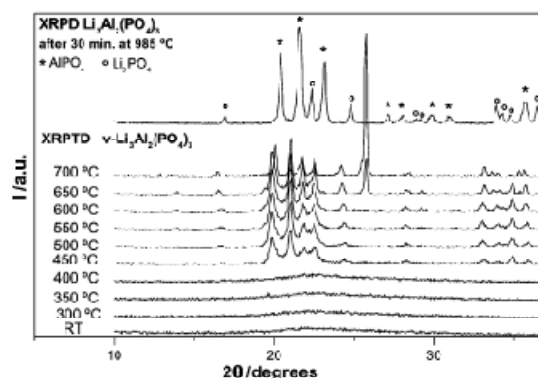


Fig. 3 XRPD plot for $\text{Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ after 30 min at 985 °C (top) and XRPD plot for $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

carried out. Chemical analysis showed that the ion exchange is not complete (88%), and the resulting powder has the $\text{Li}_{2.64}\text{Na}_{0.36}\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ stoichiometry. The powder pattern of this solid is displayed at the bottom of Fig. 3. This sample is amorphous and it is labelled $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. The attempts to complete ion exchange by successive treatments did not improve the exchange ratio and yielded the formation of crystalline AlPO_4 .

The DTA curve for $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, see top of Fig. 2, shows the T_g at 403 °C, which is very close to the sodium glass one and similar to the T_g of many oxide glasses.¹⁸ There is a strong exothermic effect at 480 °C due to the crystallisation of the vitreous solid in AlPO_4 (PDF 20-0044) and Li_3PO_4 (PDF 15-0760). This is corroborated by the thermogravimetric study given in Fig. 3. A second weak exotherm is observed at 670 °C, which is also due to the crystallisation of a second polymorph of AlPO_4 (PDF 31-0929). The melting of this mixture takes place at 880 °C. Quenching of melted $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ in liquid nitrogen gives a mixture of crystalline AlPO_4 and Li_3PO_4 . Obviously, there is no significant effect in the DTA cooling curve that could be attributed to the T_g . The powder pattern of this mixture is given at the top of Fig. 3.

3.3 MAS-NMR study

Fig. 4 shows the ^{31}P and ^{27}Al MAS-NMR spectra for the two vitreous samples. The ^{27}Al spectrum for $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ exhibits a very wide signal between –50 and 70 ppm, with maxima at 40, 10 and –13 ppm. The band at ~40 ppm corresponds to an AlO_4 tetrahedral environment. The shift of this band, 4 ppm, between the $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ and $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ samples, results from modifications produced in the tetrahedral environment by the Na/Li exchange. This structural modification yields a higher shielding effect in $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. The band at ~–13 ppm, detected in both glasses, corresponds to an AlO_6 octahedral environment. The other band at 10 ppm has been ascribed to aluminium in an intermediate AlO_5 coordination. From qualitative inspection of the three peaks, it can be inferred that the tetrahedral AlO_4 species are the most abundant in glassy materials, whereas octahedral species are preponderant in crystalline NASICON compounds. This indicates that the glass network totally differs from that of crystalline compounds. These results agree with those reported in the literature^{8–16} for sodium aluminophosphate glasses with O/P ratios higher than 3.5, where the tetrahedral coordination of aluminium was the most abundant. In these glasses, the Al cation shares oxygens with tetrahedral P from mono- or diphosphate groups.

The ^{31}P MAS-NMR spectra for both glasses show two broad components ranging between –25 and 10 ppm and the

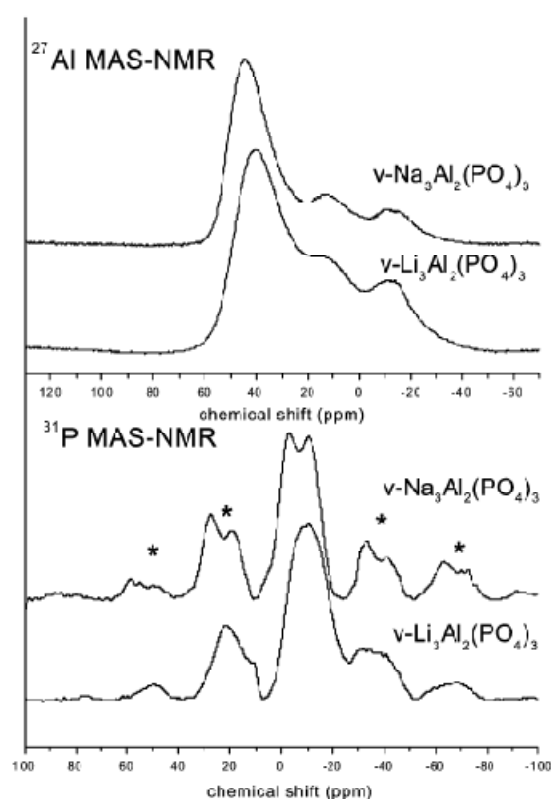


Fig. 4 ^{31}P and ^{27}Al MAS-NMR spectra for $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ and $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ (spinning satellite bands marked as *).

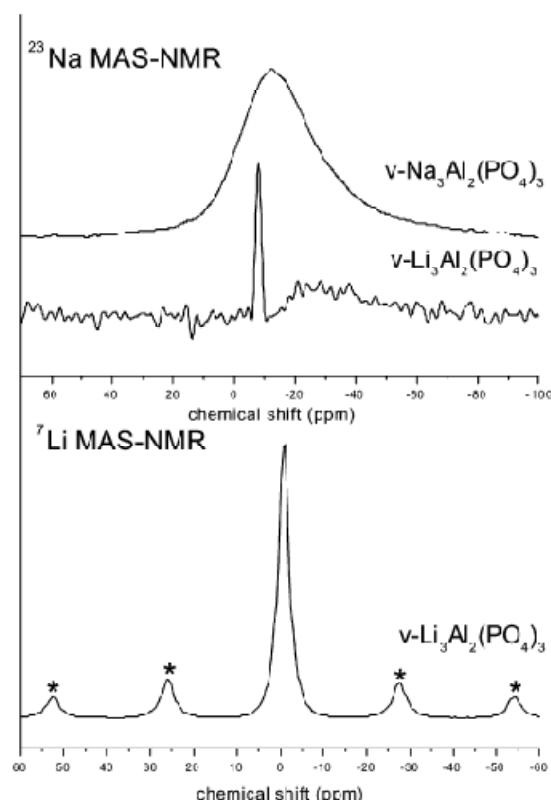


Fig. 5 ^{23}Na MAS-NMR spectra for $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ and $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ and ^7Li MAS-NMR spectrum for $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ (spinning satellite bands marked as *).

corresponding spinning satellite bands (marked with asterisks). According to previous works, both signals correspond to different degrees of condensation for the PO_4 tetrahedra (mono- and diphosphates). The existence of different cation environments, associated with the presence of sodium and three Al coordinations, precludes a clear assignment of the two observed components. Taking into account that the shielding effect of AlO_4 groups on the PO_4 tetrahedra is higher than that of AlO_6 or AlO_6 units, we can exclude the presence of the AlPO_4 phase ($-27/30$ ppm). Based on this considerations, P components detected in the $-5/-10$ ppm range have been ascribed to $\text{Q}^0(2\text{Al})$ or $\text{Q}^1(1\text{Al})$ and $\text{Q}^1(2\text{Al})$ environments.

The ^{23}Na MAS-NMR spectra for both $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ and $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ are given in Fig. 5. The spectrum for $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ exhibits a large asymmetric band, more than 40 ppm wide, centred at around -12 ppm. The large width of this signal suggests that the sodium is involved in different environments and its mobility is low. The ^{23}Na MAS-NMR spectrum for the lithiated sample exhibits a narrow band at 10 ppm, probably due to small amounts of residual crystalline NaNO_3 , remaining from ionic exchange reaction, and a broad peak at -25 ppm, associated with Na ions in the exchanged glass. The chemical shift of this component differs from that detected in the starting compound, probably due to non-exchanged Na ions that remain at more stable positions in the glass network.

The ^7Li MAS-NMR spectrum for $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, see Fig. 5, displays an important central transition at -1 ppm with the corresponding spinning satellite bands (marked). The width of this band also suggests a low mobility for lithium ions in the exchanged compound.

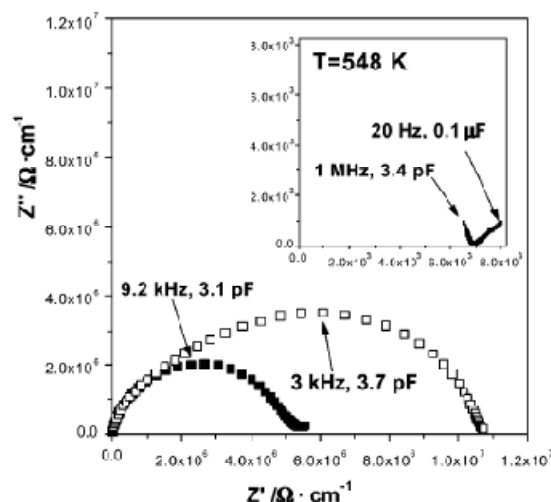


Fig. 6 Complex impedance plane plot for $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ (■) at 373 K (548 K in the inset) and for $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ (□) at 498 K.

3.4 Impedance study

Fig 6 shows Nyquist plots for $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ and $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ at different temperatures. For the vitreous sample at 373 K, an almost non-deformed semicircle is observed with an associated capacitance at the maximum of 3.1 pF. The spike due to the blocking electrode effect is clearly

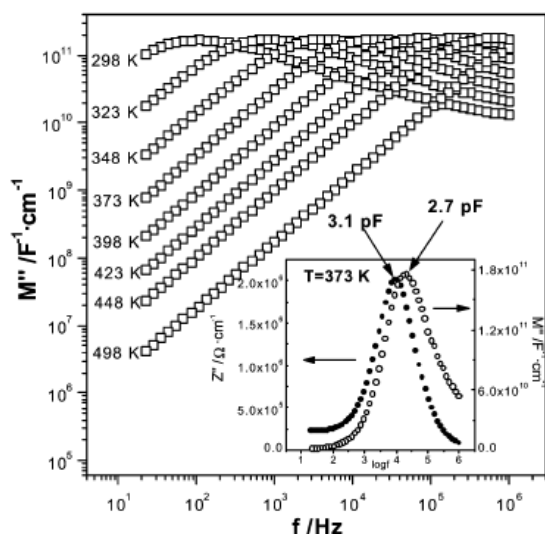


Fig. 7 Imaginary part of the modulus vs. frequency at several selected temperatures for $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. The inset shows the spectroscopic plots of Z'' and M'' vs. $\log f$ at 373 K.

seen at 548 K in the low frequency range, see inset, and the associated capacitance is 0.1 μF (20 Hz). Fig. 7 shows modulus data at different temperatures for the same sample on a double-logarithmic scale. Well-defined maxima can be observed showing clear power law behaviour on both sides of the peak. A deeper insight into the electrical microstructure of the pellets can be obtained from the spectroscopic plots of the impedance imaginary part, Z'' , and the complex electric modulus, M'' , vs. $\log f$, see inset in Fig. 7. The maxima of both curves are very close (0.4 decades in frequency), which indicates that impedance peak is associated with the same RC element responsible of the modulus peak. The associated capacitances (2.7 pF for M'' and 3.1 pF for Z'') are characteristic of the bulk response. Hence, the semicircle of the Nyquist plot in Fig. 6 corresponds to the bulk contribution and the intersection at low frequency with the Z' axis is the bulk impedance, free from grain boundary contributions. This electrical microstructure is in agreement with the vitreous and macroscopically-homogeneous nature of this sample.

The Nyquist plot for $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ at 498 K, drawn as open squares in Fig. 6, shows a depressed/deformed semicircle. The deformation is due to the presence of several contributions to the electrical response of the pellets. The imaginary part of the modulus vs. the frequency plot exhibits well-defined maxima with an apparently linear behaviour on both sides of the peak, see Fig. 8. However, spectroscopic plots of Z'' and M'' vs. $\log f$ at 423 K show a large separation between the two maxima (almost two decades in frequency), see inset of Fig. 8. The M'' maximum associated capacitance (1.6 pF) is bulk characteristic. The Z'' maximum associated capacitance (4.2 pF) is a bit higher and it could be due to the constriction effects contribution to the total impedance. To further examine this point we have plotted the real part of the complex capacitance as a function of frequency for this sample, see Fig. 9. At low frequency a blocking electrode effect can be observed. At higher frequencies, the curves show a clear relaxation from ~ 6 pF to lower values in the pF range as frequency increases. This relaxation is attributed to a thick grain boundary or constriction resistance at the region of grain-grain contacts and arises because the pellet was not fully densified (compaction was $\sim 86\%$). This can not be observed in modulus plot because the modulus scales with the inverse of the capacitance.

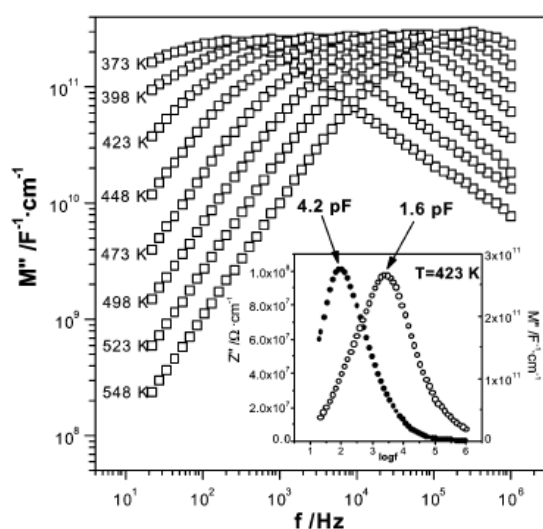


Fig. 8 Imaginary part of the modulus vs. frequency at several selected temperatures for $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. The inset shows the spectroscopic plots of Z'' and M'' vs. $\log f$ at 423 K.

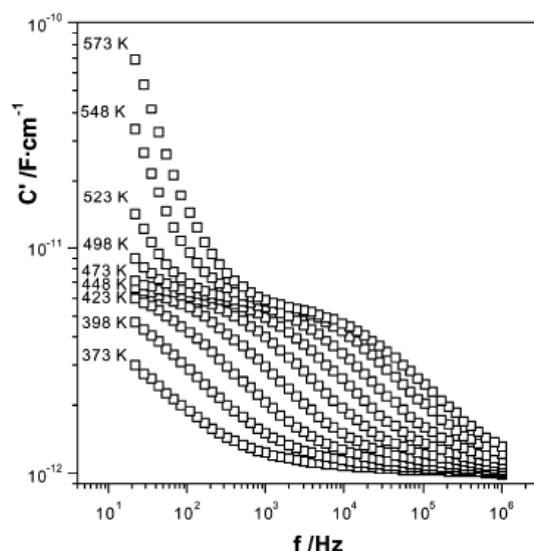


Fig. 9 Real part of the complex capacitance vs. frequency at several selected temperatures for $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

Due to the non-ideal behaviour of these pellets, a deeper study of conductivity data is required in order to estimate the activation energies and dc conductivities. To do so, we have plotted the logarithm of conductivity as function of logarithm of frequency for several temperatures and the resulting curves have been fitted to the expression $\sigma = \sigma_0 [1 + (j\omega/\omega_p)^n]$, where σ_0 is the dc conductivity, ω_p is a crossover frequency and n is related to the degree of correlation among moving ions, see Fig. 10. Bulk conductivities, in traditional Arrhenius format, and activation energies are given in Fig. 11.

It is not possible to carry out an accurate impedance study for $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ due to the poor sintering and to the presence of a binder (PVDF) in the pellet. A straightforward method to estimate activation energies and dc conductivities is to use the frequency where the maxima of the modulus peaks is located,

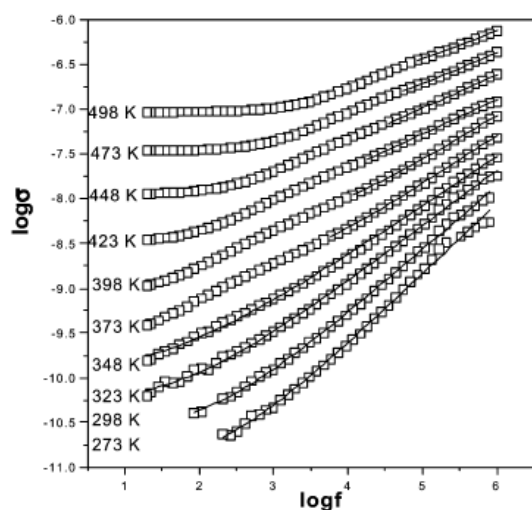


Fig. 10 Real part of the overall conductivity vs. log of frequency at several selected temperatures for $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

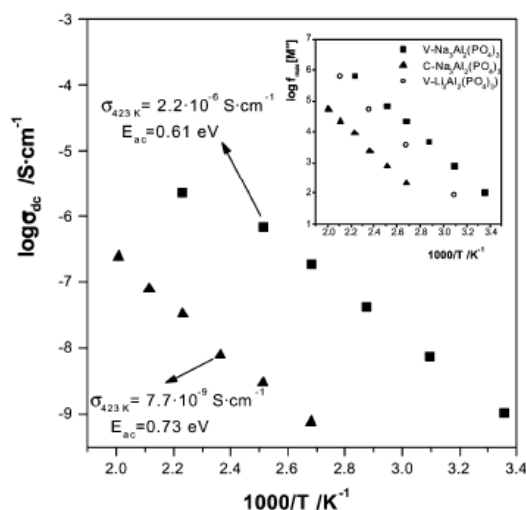


Fig. 11 Arrhenius plot for $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ (■) and $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ (▲). The inset shows the Arrhenius variation of $\log f_{\max}$ from complex modulus vs. $1000/T$ for $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ and $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$.

$f_{\max}$. As shown above, the modulus is not influenced by the grain boundary contribution and, furthermore, this method avoids the associated errors of conductivity fitting. If it is assumed that the capacitances of the different regions are temperature-independent, then the $f_{\max}$ data reflect the behaviour of the corresponding resistances (since the relation $2\pi fRC = 1$ holds, ideally, at the peak maxima). Moreover, since R and C for a given component depend inversely on the geometry of the region concerned, the $f_{\max}$ data represent an intrinsic property, independent of geometry or volume fraction. To separate the various contributions to the overall sample impedances, Arrhenius plots of the frequency of M'' peaks for the three samples are given, inset Fig. 11. The resulting activation energies are 0.66, 0.72 and 0.77 eV for $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ and

$v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, respectively. These values are quite similar to those obtained from typical Arrhenius plots, see also Fig. 11.

The Na^+ conductivity is $\sigma_{423\text{K}} = 2.2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ for the vitreous phase, see Fig. 11. This value is in the ionic crystals region ($< 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) and agrees with the low mobility detected for Li and Na ions by NMR spectroscopy. This sample shows a wide range of transition-crystallisation processes. This fact suggests that structural and compositional heterogeneity exists. The large widths of the MAS-NMR spectra signals indicate that there are several environments for each element (P, Al, Na), yielding electric field discontinuities that block the conduction process. In this picture, sodium cations could be trapped in these different glassy microdomains.

On the other hand, $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ exhibits lower conductivity ($\sigma_{423\text{K}} = 7.7 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$, see Fig. 11). That could be due to: (1) in a $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -type structure the number of available sites, three per formula, is the same as the number of alkaline ions present and, consequently, all the sites are occupied and cation mobility through the voids is not possible; and (2) the bottlenecks in the $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ framework are too narrow for sodium ions. In fact, all the phosphates with a $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ structure described in the literature are lithium derivatives. $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ shows a conductivity value lower than $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ and a similar value for activation energy, as shown above. This result was foreseeable because the simultaneous presence of sodium and lithium cations decreases the mobility of the charge carriers.

4 Conclusions

Sodium and lithium aluminium-rich glasses with NASICON-like stoichiometries have been prepared, $v\text{-A}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$). The X-ray powder diffraction pattern for $c\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, obtained by annealing the vitreous sodium compound, suggests a related $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -type structure. The MAS-NMR spectra of the analysed glasses show that the local structure differs considerably from that of the crystallised materials. All the samples have conductivity values in the ionic crystal region ($< 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). $v\text{-Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ has no significant grain boundary contributions to the resistance. Sodium cations remain within $v\text{-Li}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, which could be one of the main reasons for the low mobilities of both alkaline cations, suggesting the presence of a mixed cation effect.

Acknowledgements

We thank Prof. S. Bruque and Dr. M. A. G. Aranda for their comments and fruitful discussions. We are grateful for financial support from Programa Andaluz de Cooperación Internacional al Desarrollo from Junta de Andalucía. This work was also partly supported by the MAT2000-1585-C3-3 research grant of CICYT.

References

1. A. D. Robertson, A. R. West and A. G. Ritchie, *Solid State Ionics*, 1997, **104**, 1.
2. N. Setter and R. Waser, *Acta Mater.*, 2000, **48**, 151.
3. H. Y.-P. Hong, *Mater. Res. Bull.*, 1976, **11**, 173.
4. J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong and J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, 1976, **11**, 203.
5. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 1023.
6. K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi and T. Kudo, *Solid State Ionics*, 1983, **9/10**, 1445.
7. K. C. Sobha and K. J. Rao, *J. Solid State Chem.*, 1996, **121**, 197.
8. R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick and G. L. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**, 919.
9. J. M. Egan, R. M. Wenslow and K. T. Mueller, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **261**, 115.
10. D. P. Lang, T. M. Alam and D. N. Bencoe, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 420.

- 11 F. E. Mouahid, M. Zahir, P. Maldonado-Manso, S. Bruque, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, A. Rivera, C. Leon and J. Santamaria, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 3258.
- 12 *WinDETA Owner's Manual*, Novocontrol GmbH, Hundsangen, Germany, 1995.
- 13 P. E. Werner, M. Westdahl and L. Eriksson, *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, **20**, 79.
- 14 P. M. Welff, *J. Appl. Crystallogr.*, 1963, **1**, 108.
- 15 G. S. Smith and R. L. Snyder, *J. Appl. Crystallogr.*, 1979, **12**, 60.
- 16 E. R. Losilla, S. Bruque, M. A. G. Aranda, L. Moreno-Real, E. Morin and M. Quarton, *Solid State Ionics*, 1998, **112**, 53.
- 17 A. B. Bykov, A. P. Chirkov, L. N. Demyanets, S. N. Doronin, E. A. Genkina, A. K. Ivanov-Shits, I. P. Kondratyuk, B. A. Maksimov, O. K. Melnikov, L. N. Muradyan, V. I. Simonov and V. A. Timofeeva, *Solid State Ionics*, 1990, **38**, 31.
- 18 R. K. Brow, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**, 913.

High Lithium Ionic Conductivity in the $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ NASICON Series

Pilar Maldonado-Manso,[†] Enrique R. Losilla,[†] María Martínez-Lara,[†] Miguel A. G. Aranda,[†] Sebastián Bruque,^{*,†} Fatima E. Mouahid,[‡] and Mohammed Zahir[‡]

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, 29071-Málaga, Spain, and L.P.C.M. Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali, El Jadida 24000, Morocco

Received November 15, 2002. Revised Manuscript Received February 24, 2003

Two $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$) solid solutions have been prepared as polycrystalline powders. These compounds crystallize in the NASICON-type structure, $R\bar{3}c$ space group, and the crystal structures have been characterized by the Rietveld method with laboratory X-ray powder diffraction data. The cell parameters evolution along the two series agrees with the substitution of larger Ti^{4+} by smaller Ge^{4+} and Al^{3+} cations. The electrical properties have been characterized by an impedance study. Bulk conductivity values at room temperature are close to $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ with low activation energies ($\approx 0.35 \text{ eV}$). The trajectories of the Li^+ cations have been simulated from the bond valence sum calculation. Structural keys, which justify the high ionic conductivity and the low activation energy, are discussed.

Introduction

All-solid-state lithium batteries have a very important market due to their unmatched properties of high potential ($E_{\text{red}}^\circ = -3.024 \text{ V}$), very light weight, and hence, very high energy–density storage properties. Thus, there is an intense research effort in three-dimensional Li-based solid electrolytes for all solid lithium batteries. Li analogues of NASICON-type materials are promising candidates as electrolytes in these cells if the conductivity at room temperature is enhanced. There are many reports dealing with NASICON-type Li^+ ion conductor materials.^{1–3} The original NASICONs are solid solutions derived from $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ by partial replacement of P by Si, with Na excess to balance the negatively charged framework, to yield the general formula $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$).^{4,5} The NASICON structure has a negatively charged 3D framework, of general formula $\text{M}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$, within which the Na^+ cations reside in fully or partially occupied sites. The framework is built of XO_4 tetrahedra linked by corners to MO_6 octahedra. Each XO_4 tetrahedron shares each corner with one MO_6 octahedron and, conversely, each MO_6 octahedron shares each corner with a different XO_4 group. The interstitial voids generated within the network are of two types known as M1 and M2 sites

(1:3 multiplicity). The M1 site is coordinated by a trigonal antiprism of oxygens and the M2 site has a distorted 8-fold coordination. The large charge-compensating Na^+ cations are located in these two positions.

In general, the properties of the NASICON-type Li^+ ion conductor compounds strongly depend on the chemical stoichiometry and the thermal treatment. $\text{LiM}_2^{IV}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{IV} = \text{Ti, Zr, Hf, Ge, Sn}$) systems have been widely studied.^{1–3,6–11} For $\text{M} = \text{Zr, Hf, Sn}$ compositions, a triclinic phase has been reported at low temperature^{12–14} and for $\text{M} = \text{Ti, Ge}$, the compounds are rhombohedral at all reported temperatures.^{15,16} The $\text{M} = \text{Ti}$ system is probably the most studied system because the smaller size of the Ti^{4+} cations makes the size of the sites in the channels more appropriate for lithium cations. The ionic conductivity of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\sim 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at RT) may be increased, at least 2 orders of magnitude, by partial substitution of Ti^{4+} by trivalent cations such as Al, Ga, In, Ti, Sc, Y, La, Cr, Fe.^{17–27} The

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: bruque@uma.es.

[†] Universidad de Málaga.

[‡] Université Chouaib Doukkali.

- (1) Aono, H.; Imanaka, N.; Adachi, G. Y. *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 265.
- (2) Adachi, G. Y.; Imanaka, N.; Aono, H. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 127.
- (3) Gopalakrishnan, J.; K. Shukla, A.; Thangadurai, V. *Curr. Sci.* **1999**, *76*, 1473.
- (4) Hong, H. Y.-P. *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 173.
- (5) Goodenough, J. B.; Hong, H. Y.-P.; Kafalas, J. A. *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 203.

- (6) Winand, J. M.; Rulmont, A.; Tarte, P. *J. Solid State Chem.* **1991**, *93*, 341.
- (7) Martínez-Juárez, A.; Rojo, J. M.; Iglesias, J. E.; Sanz, J. *Chem. Mater.* **1995**, *7* (10), 1857.
- (8) Sudreau, F.; Petit, D.; Boilot, J. P. *J. Solid State Chem.* **1989**, *83*, 78.
- (9) Paris, M. A.; Martínez-Juárez, A.; Iglesias, J. E.; Rojo, J. M.; Sanz, J. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1430.
- (10) Martínez-Juárez, A.; Pecharrmán, C.; Iglesias, J. E.; Rojo, J. M. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 372.
- (11) Kuwano, J.; Sato, N.; Kato, M.; Takano, K. *Solid State Ionics* **1994**, *70–71*, 332.
- (12) Morin, E.; Angenault, J.; Couturier, J. C.; Quarton, M.; He, H.; Klinowski, J. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 947.
- (13) Catti, M.; Stramare, S.; Ibberson, R. *Solid State Ionics* **1999**, *123*, 173.
- (14) Losilla, E. R.; Aranda, M. A. G.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1678.
- (15) Alami, M.; Brochu, R.; Soubeyroux, J. L.; Graverau, P.; Le Flem, G.; Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.* **1991**, *90*, 185.
- (16) Tran Qui, D.; Hamdoune, S.; Soubeyroux, J. L.; Prince, E. *J. Solid State Chem.* **1988**, *72*, 309.

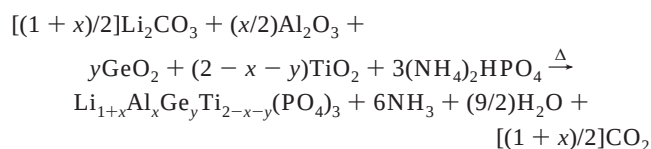
increasing of overall ionic conductivities is due to a higher charge carrier number and to a lower porosity of the pellets. The conductivities for $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ materials can be as high as $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at RT.²⁶ The ionic radius of Al^{3+} is likely in the tolerability limit of the NASICON framework. The maximum amount of Ti^{4+} that can be replaced for Al^{3+} , with the concomitant insertion of Li^+ to balance the charges, is 0.4 per unit formula.^{20,27} Mouahid et al.²⁸ tried to obtain a higher aluminum content ($x = 0.6$) by an ionic exchange reaction of the sodium analogues, but the exchange was not complete and an appreciable amount of sodium remains in the final compounds. Recently, Arbi et al.²⁹ carried out a new attempt to obtain $x = 0.7$, but their ²⁷Al MAS NMR study showed that the aluminum compositions of the NASICON samples were lower than nominal ones.

The ionic conductivity of $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\sim 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 300 °C) may also be increased by partial substitution of Ge^{4+} by trivalent cations.²³ The conductivity of $\text{Li}_{1.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ composition is $2.4 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at RT and the maximum amount of Ge^{4+} that can be replaced for Al^{3+} , with the concomitant insertion of Li^+ to balance the charges, is 0.6 per unit formula.³⁰

The aim of this work is to synthesize new NASICON-type Li^+ ion conductor materials with higher aluminum content, which increases the charge carrier number, and to relate the structural features to their ionic conductivities. We report the synthesis and characterization of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $0.8 \leq y \leq 1.0$) materials. We have chosen these cations because of the relative similarity of the ionic radii, which may yield the most appropriate tunnel size for Li^+ cation mobility in the 3D NASICON structure. Moreover, we reduced Ti content and, consequently, the possibility of electronic conductivity, which is inherent to a $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ reduction.

Experimental Section

Stoichiometric amounts of Li_2CO_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, GeO_2 , activated TiO_2 , and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ were heated to give the following overall reaction:



(17) Subramanian, M. A.; Subramanian, R.; Clearfield, A. *Solid State Ionics* **1986**, 18–19, 562.

(18) Li, S.-C.; Cai, J.-Y.; Lin, Z.-X. *Solid State Ionics* **1988**, 28–30, 1265.

(19) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 590.

(20) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 1023.

(21) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. *Chem. Lett.* **1990**, 1825.

(22) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. *Solid State Ionics* **1990**, 40–41, 38.

(23) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 2200.

(24) Ado, K.; Saito, Y.; Asai, T.; Kageyama, H.; Nakamura, O. *Solid State Ionics* **1992**, 53–56, 723.

(25) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. *Solid State Ionics* **1993**, 62, 309.

(26) Fu, J. *Solid State Ionics* **1997**, 96, 195.

(27) Wong, S.; Newman, P. J.; Best, A. S.; Nairn, K. M.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2199.

Activated TiO_2 was prepared by slow hydrolysis of commercial $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ with 1:4 water-to-propanol solution. The resulting white suspension was centrifuged, washed thoroughly with water, and heated at 300 °C for 24 h. Part of this sample was heated at 1000 °C to determine the small weight loss due to the residual water. This was taken into account when preparing the stoichiometric reagent mixture.

The synthesis of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ samples has been optimized by studying the choice of reagents and heating temperatures, rates, and times. The final synthetic procedure was as follows: (1) The reagents were ground in an agate mortar for 20 min. (2) The mixtures were heated in platinum crucibles at $0.1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ up to 200 °C and held at that temperature for 4 h. (3) Then, the mixtures were heated to 350 °C and held at that temperature for 8 h to ensure total decomposition of reagents. (4) After cooling, the sample was ground for 30 min in agate bowls in a Pulverizette Fritsch mill at 200 rpm with reverse rotation every 10 min. (5) The mixtures were pelletized and a second thermal treatment was carried out at 950 °C for 45 min. (6) Finally, the samples were ground for another 15 min in the mortar, pelletized, and heated again at 950 °C for 12 h. Eight $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ samples were prepared for $0.2 \leq x \leq 0.8$ and $y = 0.8, 1.0$, and they were divided into two series, which are labeled hereafter $\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}$ and $\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}$, respectively.

XRPD Patterns. XRPD patterns were collected on a Siemens D5000 automated diffractometer with $(\theta/2\theta)$ Bragg–Brentano geometry using graphite monochromated $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ radiation. XRPD patterns were recorded between 10° and 50° (2θ) to follow the chemical reactions. Patterns were collected between 14° and 125° (2θ) with 0.03° step size for 14 s (counting time) to refine the crystal structures by the Rietveld method.³¹

Impedance Data. Impedance data were collected on cylindrical pellets (~ 5 mm in diameter and ~ 1.2 mm in depth) obtained by applying uniaxial pressure of 150 MPa for 1 min in a 5 mm die. The pellets were heated at 1050 °C for 1 h and quenched to room temperature. Electrodes were made by sputtering of gold on opposite pellet faces. The impedance data were collected using a Hewlett-Packard 4284 impedance analyzer over the frequency range from 20 Hz to 1 MHz. The samples were studied in two temperature ranges: (i) from 153 to 223 K (at 10 K intervals) and (ii) from 273 to 523 K (at 50 K intervals) in a Novocontrol Quatro Cryosystem. All measurements were done with the pellets under a dried nitrogen atmosphere. Stabilization time before each data acquisition was 40 min where the maximum temperature variation was $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Measurement processes were controlled electronically by the Windeta package of programs.³²

Results

Rietveld Study. Initial XRPD data indicated that all members of these series are crystalline phases, with the rhombohedral $R\bar{3}c$ NASICON-type structure. A minor side phase was detected in all samples, AlPO_4 (PDF 71-1043). For $x \geq 0.4$, another polymorph phase appears, AlPO_4 (PDF 48-0652), and the intensities of its reflections increase as Al content increases. However, there is no structural data in the literature for this phase, so it was not possible to quantify it by X-ray diffraction using the Rietveld method. These results are similar for both series, $\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}$ and $\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}$.

(28) Mouahid, F. E.; Zahir, M.; Maldonado-Manso, P.; Bruque, S.; Losilla, E. R.; Aranda, M. A. G.; Rivera, A.; Leon, C.; Santamaría, J. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 3258.

(29) Arbi, K.; Mandal, S.; Rojo, J. M.; Sanz, J. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1091.

(30) Cretin, M.; Fabry, P. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, 19, 2931.

(31) Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.

(32) Novocontrol GmbH. *WinDETA owner's manual*; Hundsangen, Germany, 1995.

Table 1. Some Crystallographic Parameters for $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$; $y = 0.8, 1.0$) from Rietveld Studies

	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_F (%)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	% w/w AlPO_4
$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$	6.88	4.83	1.37	8.4032(2)	20.6769(6)	1264.47(5)	0.7(1)
$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.8}$	8.65	5.56	1.51	8.3894(2)	20.6449(6)	1258.35(5)	1.0(1)
$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{0.8}$	18.38	10.69	2.34	8.3830(3)	20.637(1)	1256.0(1)	1.0(1)
$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{0.8}$	24.07	14.26	3.05	8.3629(5)	20.625(2)	1249.2(2)	2.6(1)
$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{1.0}$	6.49	4.69	1.26	8.3804(1)	20.6460(5)	1255.72(5)	0.5(1)
$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}$	9.52	6.22	1.45	8.3629(2)	20.6087(6)	1248.22(6)	1.1(1)
$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.0}$	17.08	9.97	2.22	8.3505(3)	20.592(1)	1243.5(1)	2.9(1)
$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.0}$	23.55	14.29	3.36	8.3225(5)	20.587(2)	1234.9(2)	3.4(1)

Table 2. Refined Structural Parameters for $\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}$ and $\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}$ (Italics)

		$\text{Al}_{0.2}$	$\text{Al}_{0.4}$	$\text{Al}_{0.6}$	$\text{Al}_{0.8}$
Li1 (6b)		—	—	—	—
(0 0 0)					
Li2 (18e)	x	0.55(2)	0.60(1)	0.62(2)	0.64(2)
(x 0 1/4)		0.58(2)	0.61(1)	0.63(2)	0.61(2)
Al—Ge—Ti (12c) ^a	z	0.1411(1)	0.1412(1)	0.1414(1)	0.1412(2)
(0 0 z)		0.1411(1)	0.1412(1)	0.1413(1)	0.1413(2)
P (18e)	x	0.2897(2)	0.2887(2)	0.2890(5)	0.2895(8)
(x 0 1/4)		0.2895(2)	0.2882(2)	0.2889(5)	0.2882(8)
O1 (36f)	x	0.1840(4)	0.1800(4)	0.179(1)	0.178(1)
(x y z)		0.1828(4)	0.1797(5)	0.1778(9)	0.173(1)
	y	−0.0114(4)	−0.0163(4)	−0.017(1)	−0.019(2)
		−0.0144(4)	−0.0164(5)	−0.017(1)	−0.020(2)
	z	0.1889(1)	0.1888(1)	0.1884(3)	0.1889(4)
		0.1888(1)	0.1886(1)	0.1885(3)	0.1888(5)
O2 (36f)	x	0.1862(3)	0.1861(3)	0.1836(8)	0.180(1)
(x y z)		0.1859(3)	0.1860(4)	0.1817(7)	0.176(1)
	y	0.1591(3)	0.1602(3)	0.1582(8)	0.156(1)
		0.1596(3)	0.1596(4)	0.1574(7)	0.153(1)
	z	0.0809(1)	0.0819(2)	0.0818(4)	0.0825(5)
		0.0810(1)	0.0819(2)	0.0815(3)	0.0182(1)
$U_{\text{iso}}^b \times 100$		0.56(2)	0.71(2)	0.85(6)	0.99(9)
		0.59(2)	0.71(3)	0.78(5)	1.06(8)

^a Al/Ge/Ti occupation factors were fixed to the nominal compositions. ^b An overall U_{iso} was refined for all atoms for each NASICON composition.

The crystal structure of the eight phases, $\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}$ and $\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), were refined by the Rietveld method³¹ using the GSAS suit of programs.³³ The structure of $\text{Na}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$ was used as the starting model.³⁴ The Al/Ge/Ti fractions were fixed to the nominal stoichiometry because it is not possible to refine three occupation factors in the same site with a unique diffraction data set. Hence, the occupation factors of the Li2 site were also fixed to the nominal values. First, the common overall parameters, histogram scale factor, background coefficients, unit-cell parameters, zero-shift, error, and pseudo-Voigt coefficients were refined. Then, the positional parameters were optimized. An overall isotropic thermal parameter was refined for all atoms for each NASICON composition. The Al/Ge/Ti compositions were assumed to be randomly distributed in the octahedral site. The weight fraction of AlPO_4 (PDF 71-1043) was also refined and it was not higher than 3.3% w/w for any composition.

Final Rietveld figures of merit were good (Table 1) with R_F ranging between 1.26 and 3.36%. Final refined unit cell parameters are given in Table 1 and atomic parameters in Table 2. To correlate the structure and electrical properties, it is important to determine the bottlenecks shapes and sizes. Selected M1M2 and M2M2 bottlenecks to oxygen distances are given in Table 3. Bond distances and angles are given in the Supporting Information as Tables 1 and 2, respectively. As an example of the Rietveld refinement quality, the fit to the X-ray pattern for $\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}$ is shown in Figure 1. The main peaks of the unfitted impurity, AlPO_4 (PDF 48-0652), are marked with an asterisk.

Impedance Study. The porosity of the pellets, determined from the masses and geometry, ranges between 11 and 23%. Representative impedance data for one composition, $\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}$, at two temperatures are shown as impedance complex plane plots in Figure 2; similar plots were obtained for all compositions.

At high temperatures, a well-developed spike can be observed with an associated capacitance of $\sim 0.34 \mu\text{F}$ (20 Hz). Since it is inclined to the Z' axis at ≈ 70 – 80° , it indicates a blocking electrode response; therefore, the conducting species must be ionic, that is, Li^+ ions. The total pellet conductivity, σ_T , is obtained from the intercept of the spike and/or the arc (low-frequency end) on the Z' axis. At lower temperatures, that is, 223 K, a very broad arc is observed and, at least, two well-resolved components can be distinguished. These components are due to the presence of several contributions to the electrical response of the pellets.

Figure 3 shows the imaginary part of the modulus at different temperatures for the same sample on a double-logarithmic scale. At low temperatures, M'' spectra have well-defined maxima showing clear power law behavior at both sides of the peaks. The M'' maximum associated capacitance (≈ 4 pF) is bulk characteristic. However, at higher temperatures, M'' peaks show clear shoulders on the low-frequency side with associated capacitance of ≈ 260 pF. At this point, it is interesting to analyze Z''/M'' vs $\log f$ plots for the same impedance data (see inset Figure 3). A large separation between two maxima can be seen (more than 3 orders of magnitude in frequency).

Table 3. Bottlenecks to Oxygens Sublattice Shortest Distances (Å)

	M1M2 bottleneck				M2M2 bottleneck			
	M1M2—O2	M1M2—O2'	M1M2—O2''	$\langle \text{M1M2—O} \rangle$	M2M2—O1	M2M2—O2	M2M2—O2'	$\langle \text{M2M2—O} \rangle$
$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$	1.888	1.962	2.050	1.97	2.273	1.816	1.855	1.98
$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.8}$	1.867	2.032	2.060	1.99	2.412	1.856	1.859	2.04
$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{0.8}$	1.861	2.022	2.048	1.98	2.334	1.836	1.853	2.01
$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{0.8}$	1.871	2.007	2.072	1.98	2.300	1.846	1.868	2.00
$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{1.0}$	1.889	1.964	2.045	1.96	2.320	1.823	1.851	2.00
$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}$	1.865	2.026	2.058	1.98	2.404	1.859	1.848	2.04
$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.0}$	1.858	1.983	2.029	1.96	2.259	1.819	1.842	1.97
$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.0}$	1.816	1.966	2.056	1.95	2.191	1.813	1.850	1.95

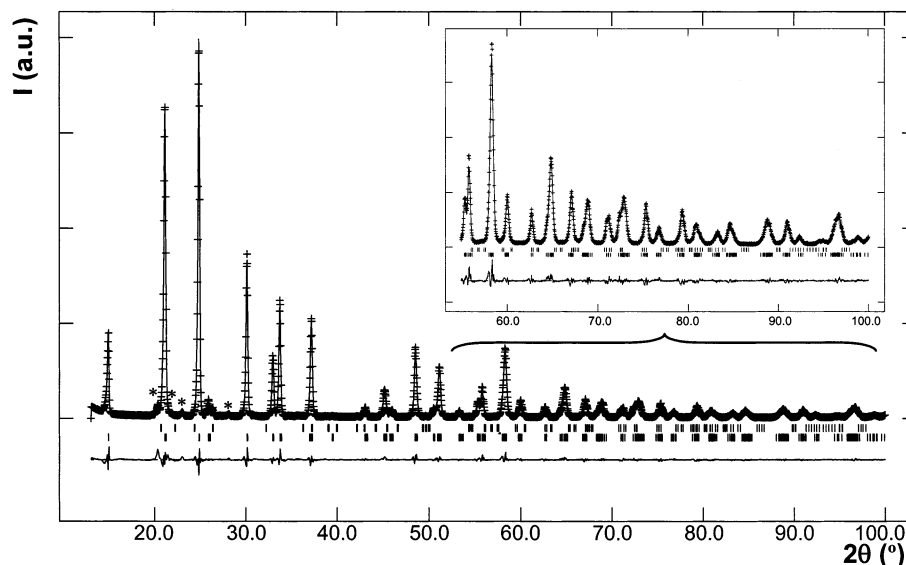


Figure 1. Observed, calculated, and difference laboratory X-ray diffraction pattern for $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{0.6}(\text{PO}_4)_3$. The main peaks of the unfitted impurity, AlPO_4 (PDF 48-0652), are marked with an asterisk.

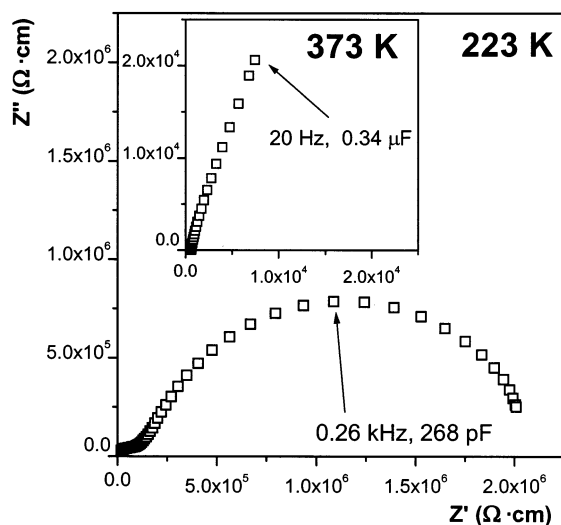


Figure 2. Complex impedance plane plot for $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{0.6}(\text{PO}_4)_3$ at 223 K (373 K in the inset).

Moreover, the shoulder on the low-frequency side of M'' is approximately coincident with the maximum in the Z'' spectrum. This is attributed to a thin grain boundary region of grain–grain contacts and arises in materials that are well-sintered, with narrow intergranular regions. Nevertheless, the overall resistance of these narrow grain boundaries is more than 10 times greater than the resistance of the grains (see also Figure 2). This component dominates the Z'' spectrum and, therefore, forms the major part of the total resistance of the samples. Another component in the overall response is evident as a high-frequency shoulder in the Z'' spectrum, with an associated capacitance of ≈ 5 pF and

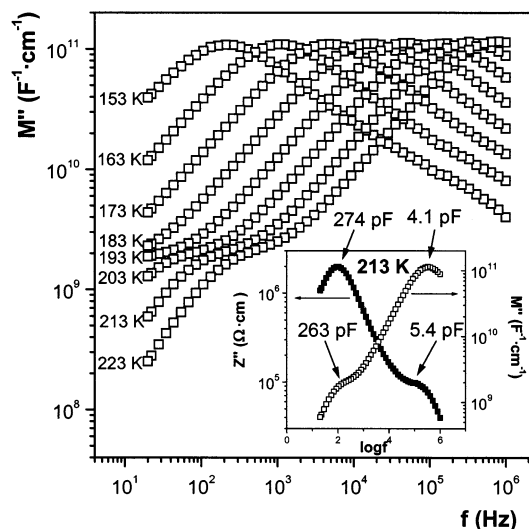


Figure 3. Imaginary part of the modulus vs frequency at several selected temperatures for $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{0.6}(\text{PO}_4)_3$. The inset shows the spectroscopic plots of Z'' and M'' vs $\log f$ at 213 K.

almost coincident with M'' maxima. This shoulder certainly represents the bulk response of the sample; because its resistance is quite small, it is not readily apparent in the Z'' spectrum (Z'' peak height is equal to $R/2$ for that particular element). Bulk and grain boundary conductivities were obtained from the intercepts on the Z' axis in Nyquist plots for well-separated arcs. For overlapped arcs, the intercept was calculated using the program Zview.³⁵ The conductivity data are plotted as $\log(\sigma_{\text{bulk}}T)$ vs $1000/T$ in Figure 4. Intrinsic activation energies (E_a) and pre-exponential factors (σ_0) were obtained from the slopes and intercepts of the $\log(\sigma_{\text{bulk}}T)$ vs $1000/T$ plots and are plotted as a function of composition in Figure 3. Bulk conductivity values at 298 K obtained from these representations are listed in Table 4. Overall conductivities are also shown and have been extracted from the corresponding Arrhenius plots (not shown).

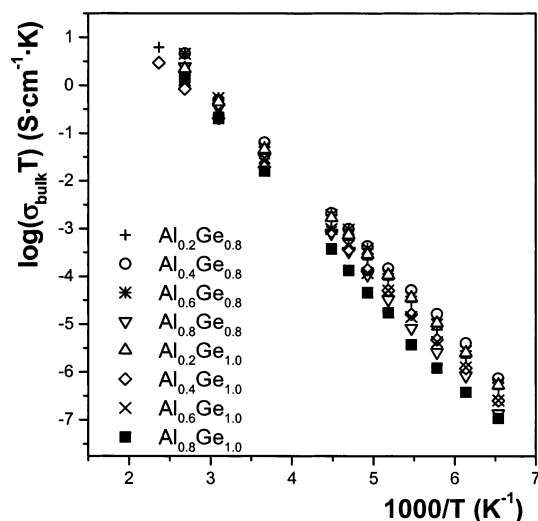
(33) Larson, A. C.; von Dreele, R. B. *GSAS program*; Los Alamos National Laboratory Report No. LA-UR-86-748; Los Alamos National Laboratory: Los Alamos, NM, 1994.

(34) Mouahid, F. E.; Bettach, M.; Zahir, M.; Maldonado-Manso, P.; Bruque, S.; Losilla, E. R.; Aranda, M. A. G. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2748.

(35) Johnson, D. *Zview program Version 2.1b*; Scribner Associates, Inc.: Southern Pines, North Carolina, 1990–1998.

Table 4. Activation Energy (E_a), Preexponential Factor (σ_0), and Conductivity Values (σ) at 298 K

	bulk			overall		
	E_a (eV)	σ_0 ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}$)	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)	σ_0 ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}$)	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$	0.33(1)	$0.5(1) \times 10^5$	$3(1) \times 10^{-4}$	0.43(1)	$1.6(1) \times 10^5$	$3(1) \times 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.8}$	0.34(1)	$1.3(3) \times 10^5$	$7(2) \times 10^{-4}$	0.40(1)	$1.3(2) \times 10^5$	$6(1) \times 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{0.8}$	0.35(1)	$1.8(4) \times 10^5$	$7(1) \times 10^{-4}$	0.41(1)	$3.6(5) \times 10^5$	$11(2) \times 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{0.8}$	0.37(1)	$2.4(6) \times 10^5$	$4(1) \times 10^{-4}$	0.42(1)	$2.9(5) \times 10^5$	$7(1) \times 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{1.0}$	0.34(1)	$0.3(1) \times 10^5$	$2(1) \times 10^{-4}$	0.41(1)	$0.7(1) \times 10^5$	$3(1) \times 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}$	0.34(1)	$0.9(1) \times 10^5$	$5(1) \times 10^{-4}$	0.41(1)	$2.3(2) \times 10^5$	$8(1) \times 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.0}$	0.35(1)	$0.8(2) \times 10^5$	$3(1) \times 10^{-4}$	0.40(1)	$0.9(3) \times 10^5$	$5(2) \times 10^{-5}$
$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.0}$	0.37(1)	$1.3(5) \times 10^5$	$2(1) \times 10^{-4}$	0.44(1)	$2.6(4) \times 10^5$	$3(1) \times 10^{-5}$

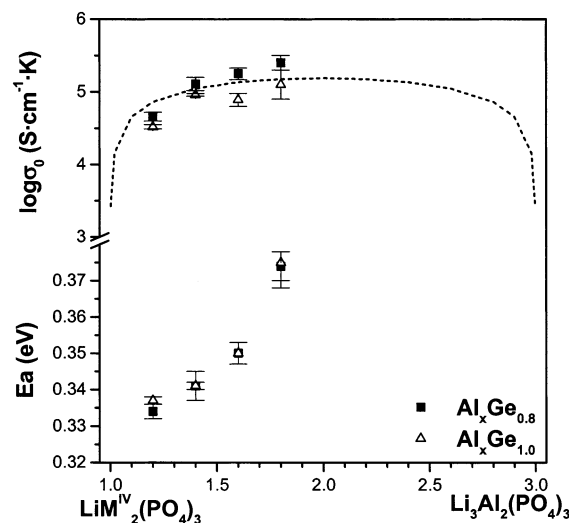
**Figure 4.** Variation of $\log(\sigma_{\text{bulk}} T)$ versus $1000/T$ for both, $\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}$ and $\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}$, series.

Discussion

The unit cell a and c parameters decrease steadily along each series, consistently with the variation in the ionic radii.³⁶ The ionic radii of Al^{3+} and Ge^{4+} are very close (0.535 and 0.530 Å, respectively) and smaller than that of Ti^{4+} (0.605 Å). The volume contraction with Al for each series is due to the aliovalent replacement of larger Ti^{4+} for smaller Al^{3+} within the NASICON framework; see Table 1. Consistently, the analogous samples with higher germanium contents have smaller unit cell volumes due to the isovalent replacement of Ti^{4+} by smaller Ge^{4+} ; see Table 1. The Rietveld study shows that the average metal–oxygen bond distances decrease with the aluminum content (see Table 1 in the Supporting Information), as expected for the progressive incorporation of this element to the NASICON framework. The evolution of the cell parameters and the average metal–oxygen bond distances along the two series confirms the formation of the solid solutions with compositions quite similar to the nominal ones. To accurately determine the Li positions, a neutron powder diffraction study is required.

The electrical microstructure of the samples is complex; a thin constriction region between adjacent grains dominates overall conductivities. Nevertheless, the temperature and composition dependence of the bulk response can be obtained readily from the impedance plane plots.

The Arrhenius plots for the bulk conductivities in both series fall on a set of approximately parallel lines, show-

**Figure 5.** Variation of the conductivity pre-exponential factor and activation energy with composition.

ing a maximum in conductivity at RT for $x = 0.4$ in both series. The conductivity values for all compositions are quite close and the maximum difference is lower than 1 order of magnitude ($\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.8}$ and $\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.0}$). Moreover, these values are comparable to the titanium-based NASICON-type Li^+ ion conductor system $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ¹ ($\sigma_{30\text{ }^\circ\text{C}} = 7 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), the perovskite phase ($\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.36}\text{TiO}_3$) TiO_3 ³ system ($\sigma_{30\text{ }^\circ\text{C}} \approx 15 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), and the NASICON system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ² ($\sigma_{30\text{ }^\circ\text{C}} \approx 10 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). The data in Figure 5 fall on smooth curves and do not show any discontinuity. This is consistent with the previous observation that the samples form a solid solution. The activation energy increases from ≈ 0.33 to ≈ 0.37 eV in both series as Al content increases. At the same time, the pre-exponential factor reaches close to a maximum value of $\approx 2.4 \times 10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}$. As a first approximation, the variation in E_a occurs at the same time as a decrease in the size of the hexagonal unit cell. This trend is the same as that found in stoichiometric $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ compounds.¹⁰ On the other hand, the variation in $\log \sigma_0$ is attributed to a variation in the concentration of mobile Li^+ ions. In the solid solutions, the pre-exponential factor has a value of $\approx 10^5$, which indicates that a large proportion of the Li^+ ions are mobile since for these compositions the number of vacant and filled M2 sites are well-balanced. An expression for conductivity that is often used is provided by random-walk theory. In this the conductivity σ is given by

$$\sigma = Nc(1 - c)e^2 a^2 \gamma \omega_0 k^{-1} T^{-1} e^{(-\Delta G/kT)}$$

where e , a , γ , ω_0 , k , T , and G are the electronic charge,

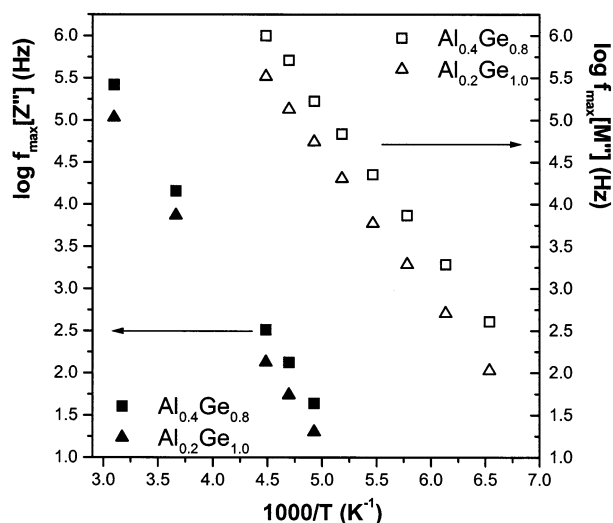


Figure 6. Arrhenius plots of the frequency of Z'' (solid) and M'' (open) at maxima for $\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.8}$ (squares) and $\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{1.0}$ (triangles).

the jump distance for the ions, a constant depending on the number of possible jumps available to a particular ion, the vibrational frequency of the mobile ions, Boltzman's constant, absolute temperature, and free energy of activation for migration. The key term of present interest is the product $Nc(1 - c)$. N is the number of equivalent sites. If c is either 0 or 1, the product $Nc(1 - c)$ is zero; if $c = 0.5$, the product has a maximum value. The effect of this product on the pre-exponential factor σ_0 is shown in Figure 5, by writing the solid solution formula as $\text{Li}_{1+c}\text{Al}_c(\text{Ti,Ge})_{2-c}(\text{PO}_4)_3$. The dashed curved is given by $c(1 - c)\sigma'_0$ in which σ'_0 has a constant value but is adjusted so that the calculated curve coincides approximately, at the maximum, with the experimental data points for the two series. The experimental data points show little scatter and they do very approximately take the form indicated by the curve.

There is not a clear correlation between the AlPO_4 contents determined from the Rietveld study and the grain boundary contribution to the resistivities determined from the impedance study. Some insights into the similarities and differences between the bulk and thin grain boundary regions are obtained from a comparison of the frequency at the maximum of M'' and Z'' , f_{max} , versus $1000/T$ (Arrhenius plots). Two samples, representatives of the behavior of the series, are shown in Figure 6. $\log f_{\text{max}}[M'']$ data occur at 3 or more orders of magnitude higher than corresponding $\log f_{\text{max}}[Z'']$ data but are essentially parallel for the temperatures over which both M'' and Z'' data were obtained. The parallel behavior of the M'' , Z'' plots shows that the conduction mechanism and the nature of the material is essentially the same in the bulk and thin boundary regions of the samples. It is well-established that even in single crystals, the Z'' peaks always occur at lower frequencies than corresponding M'' peaks. In extreme cases, such as Na β -alumina crystals, the peak separation may be 2 orders of magnitude; more commonly, peak separations are often about 0.5–1 order of magnitude. The origin of the peak separations lies in the conduction mechanisms and the fact that the electrical response cannot be represented by simple, ideal, frequency-independent RC elements, but additional, fre-

quency-dependent admittances or constant phase elements are necessary to model the experimental data adequately.

The main objective of this work is to correlate the structural characteristics, deduced from Rietveld study, with the ionic conductivity, obtained from the impedance analysis. Most authors agree that structural features are the key for explaining the conduction mechanism, but also the number of ionic carriers and their distribution over the different sites are factors likely affecting conductivity.³⁷ Long-range conduction of the ions in the NASICON structure involves hopping between M1 and M2 sites. These sites are joined by bottlenecks, generally termed the M1M2 bottleneck. Symmetry-related infinite channels running in different directions are interconnected at the M1 site. However, it has recently been suggested that the conduction pathway in NASICONs may also be $\cdots\text{M2}-\text{M2}\cdots$ depending upon the composition of the series and their corresponding crystal structures.³⁸ If Li can move directly through M2 sites, then the high Li mobility in these two new series would be justified.

We have used bond valence calculations to predict the conduction geometry on the basis of the oxygen sublattice. Bond valence sum $\Phi(x,y,z)$ is calculated for any arbitrary point (x,y,z) of the interstice of the oxygen sublattice of the structure. By moving the arbitrary point (x,y,z) over a grid covering the whole unit cell volume, one can find the probable trajectory for the Li^+ ions. This can be done by following the points with lowest $\Phi(x,y,z)$ starting from a specified position (e.g., Li1) and following a certain initial direction (e.g., toward Li2). Then, this direction is not fixed during the path, and the ion is left free to direct itself following the lowest $\Phi(x,y,z)$ way inside a solid angle with an iterative process. We have carried out all calculations using the JUMPITER program, courtesy of Prof. Mazza. The valence sum for Li^+ ion can be plotted versus the distance traveled along, thus, obtaining a plot of $\Phi(d)$ versus $d(\text{\AA})$. Saddle points of the $\Phi(d)$ function correspond to potential barriers (bottlenecks) encountered by the ion along its trajectory. Figure 7 shows $\Phi(d)$ curves for $\cdots\text{Li1}-\text{Li2}\cdots$ and $\cdots\text{Li2}-\text{Li2}\cdots$ conduction paths for $\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}$. These data are typical for all compositions. The shape of $\Phi(d)$ curves indicates that Li ions move without reaching at any point valence sums are higher than 1.0. This can explain the exceptionally high conduction for this series, and related materials,¹ as there are no narrow bottlenecks that would yield $\Phi(d)$ values higher than 1.1.

There are two conduction pathways in these NASICON materials. The first one involves the $\cdots\text{Li1}-\text{Li2}\cdots$ jump, where one M1 site is surrounded of six M2 sites and one M2 cation is surrounded by two M1 cations connected by the M1M2 bottleneck; see Figure 7. The second one involves the $\cdots\text{Li2}-\text{Li2}\cdots$ jump, connected by the M2M2 bottleneck; see Figure 7. The M2 sites are surrounded by two sets of four M2 sites. However, only a set of four M2 sites is accessible to the jump from a given M2 due to the geometry of the path. The other set of four M2 sites has an oxygen atom in a position

(37) Boilot, J. P.; Collin, G.; Colombari, Ph. *J. Solid State Chem.* **1988**, 73, 160.

(38) Mazza, D. *J. Solid State Chem.* **2001**, 156, 154.

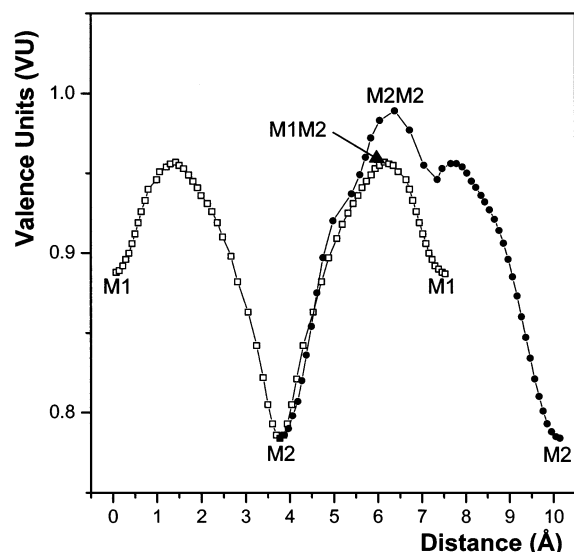


Figure 7. $\Phi(d)$ curves for Li1–Li2 and Li2–Li2 paths in $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}\text{Ti}_{0.6}(\text{PO}_4)_3$. M1 and M2 sites and the M1M2 and M2M2 bottlenecks are also highlighted.

that rules out this lithium jump. The exact (x,y,z) positions for both bottlenecks can be derived from the $\Phi(d)$ study; see Figure 7. On the basis of the bond valence study, both conduction pathways are operating simultaneously.

Finally, the higher conductivity values for the two $\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_y$ compositions are due to slightly larger average bottlenecks to oxygen, M1M2–O and M2M2–O, dis-

tances (Table 3). This means that these two compositions have more suitable openings of the bottlenecks.

Conclusions

Two rhombohedral NASICON-type Li^+ ion conductor solid solutions have been prepared and their structures have been determined by the Rietveld method. The impedance study has allowed us to separate the bulk and thin grain boundary contributions. These solids are very good Li ionic conductors with bulk conductivities ranging between 2 and $7 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at room temperature. Their conductivities have been correlated with structural parameters and the bottleneck positions have been determined from a bond valence sum study of the probable lithium trajectories.

Acknowledgment. We thank Prof. Mazza for providing the JUMPITER program and for answering all our questions. We are grateful for financial support from Programa Andaluz de Cooperación Internacional al Desarrollo from Junta de Andalucía. This work was also partly supported by the MAT2000-1585-C3-3 research grant of CICYT.

Supporting Information Available: Tables of selected bond angles and interatomic distances for $\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}$ and $\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}$ (PDF). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

CM021717J

Supporting information:

Table I. Selected inter-atomic distances for $\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}$ and $\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}$ series.

	$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{1.0}$	$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}$	$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.0}$	$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.0}$
M-O1 $\times$ 3	1.877(2)	1.864(3)	1.855(6)	1.858(9)	1.875(2)	1.8543(3)	1.840(6)	1.813(8)
M-O2 $\times$ 3	1.922(2)	1.908(3)	1.898(6)	1.865(9)	1.916(2)	1.902(3)	1.886(5)	1.849(8)
P-O1 $\times$ 2	1.520(2)	1.523(3)	1.532(6)	1.527(9)	1.518(2)	1.523(3)	1.533(6)	1.543(9)
P-O2 $\times$ 2	1.539(2)	1.537(3)	1.554(6)	1.570(8)	1.535(2)	1.537(3)	1.560(5)	1.600(7)
Li1-O2 $\times$ 6	2.222(3)	2.237(3)	2.222(7)	2.216(11)	2.221(3)	2.230(4)	2.203(7)	2.174(9)
Li2-O1 $\times$ 2	3.42(14)	3.09(8)	2.94(13)	2.76(13)	3.23(14)	3.01(9)	2.85(11)	2.93(13)
Li2-O1 $\times$ 2	2.42(19)	2.397(6)	2.41(2)	2.45(4)	2.391(5)	2.395(10)	2.42(2)	2.42(2)
Li2-O2 $\times$ 2	1.85(12)	2.11(8)	2.25(14)	2.41(15)	1.98(13)	2.18(9)	2.32(12)	2.19(13)
Li2-O2 $\times$ 2	2.44(7)	2.32(3)	2.28(3)	2.25(2)	2.37(6)	2.29(3)	2.26(2)	2.28(3)
Li1...Li2 $\times$ 6	3.01(3)	3.08(3)	3.13(5)	3.19(7)	3.04(4)	3.09(3)	3.15(5)	3.10(5)
Li2...Li2 $\times$ 4	4.27(5)	4.42(6)	4.53(11)	4.66(14)	4.33(8)	4.46(7)	4.58(10)	4.47(10)
Li2...Li2 $\times$ 4	4.24(2)	4.28(2)	4.32(4)	4.36(5)	4.25(3)	4.29(2)	4.33(4)	4.29(4)
M...M ^a	4.503(2)	4.494(2)	4.480(5)	4.487(8)	4.496(2)	4.484(2)	4.474(5)	4.475(7)
M...M ^b	5.836(2)	5.828(2)	5.838(5)	5.825(8)	5.826(2)	5.820(2)	5.822(5)	5.818(7)

^a Intra-lantern distance [along *c*-axis]. ^b Inter-lantern distance [along *c*-axis].

Supporting information:

Table II. Selected bond angles for $\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}$ and $\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}$ series.

	$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{1.0}$	$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}$	$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.0}$	$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.0}$
P-O1-M	154.8(2)	154.4(2)	153.8(5)	154.3(8)	154.1(2)	154.1(2)	154.5(5)	155.5(7)
P-O2-M	137.6(2)	139.0(2)	138.3(5)	138.9(7)	137.8(2)	138.9(2)	137.7(4)	137.0(6)
O1-M-O1 × 3	94.9(1)	94.7(2)	95.2(3)	94.6(5)	95.0(1)	94.8(2)	94.7(3)	93.7(5)
O1-M-O2 × 3	88.4(1)	89.0(2)	89.4(4)	90.1(5)	88.8(1)	88.9(2)	90.0(3)	91.8(5)
O1-M-O2 × 3	170.5(1)	171.6(2)	170.8(3)	171.3(5)	170.8(1)	171.4(2)	170.8(3)	170.9(5)
O1-M-O2 × 3	93.7(1)	92.5(2)	92.4(4)	92.3(5)	93.0(1)	92.6(2)	92.7(3)	93.3(5)
O2-M-O2 × 3	82.5(1)	83.3(2)	82.5(4)	82.4(5)	82.6(1)	93.2(2)	81.9(3)	80.6(5)
O1-P-O1	112.9(2)	112.8(3)	112.9(6)	112.2(9)	113.4(2)	113.2(3)	112.2(6)	110.6(9)
O1-P-O2 × 2	103.9(1)	103.8(1)	103.5(3)	103.8(4)	103.3(1)	103.7(1)	103.6(3)	103.8(4)
O1-P-O2 × 2	112.7(2)	113.4(2)	113.7(4)	113.8(6)	113.3(2)	113.3(2)	114.2(4)	115.3(5)
O2-P-O2	111.1(2)	109.9(3)	109.8(7)	109.5(10)	110.5(2)	109.9(3)	109.3(6)	108.5(9)

Supporting information:

Table I. Selected inter-atomic distances for $\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}$ and $\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}$ series.

	$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{1.0}$	$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}$	$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.0}$	$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.0}$
M-O1 $\times$ 3	1.877(2)	1.864(3)	1.855(6)	1.858(9)	1.875(2)	1.8543(3)	1.840(6)	1.813(8)
M-O2 $\times$ 3	1.922(2)	1.908(3)	1.898(6)	1.865(9)	1.916(2)	1.902(3)	1.886(5)	1.849(8)
P-O1 $\times$ 2	1.520(2)	1.523(3)	1.532(6)	1.527(9)	1.518(2)	1.523(3)	1.533(6)	1.543(9)
P-O2 $\times$ 2	1.539(2)	1.537(3)	1.554(6)	1.570(8)	1.535(2)	1.537(3)	1.560(5)	1.600(7)
Li1-O2 $\times$ 6	2.222(3)	2.237(3)	2.222(7)	2.216(11)	2.221(3)	2.230(4)	2.203(7)	2.174(9)
Li2-O1 $\times$ 2	3.42(14)	3.09(8)	2.94(13)	2.76(13)	3.23(14)	3.01(9)	2.85(11)	2.93(13)
Li2-O1 $\times$ 2	2.42(19)	2.397(6)	2.41(2)	2.45(4)	2.391(5)	2.395(10)	2.42(2)	2.42(2)
Li2-O2 $\times$ 2	1.85(12)	2.11(8)	2.25(14)	2.41(15)	1.98(13)	2.18(9)	2.32(12)	2.19(13)
Li2-O2 $\times$ 2	2.44(7)	2.32(3)	2.28(3)	2.25(2)	2.37(6)	2.29(3)	2.26(2)	2.28(3)
Li1...Li2 $\times$ 6	3.01(3)	3.08(3)	3.13(5)	3.19(7)	3.04(4)	3.09(3)	3.15(5)	3.10(5)
Li2...Li2 $\times$ 4	4.27(5)	4.42(6)	4.53(11)	4.66(14)	4.33(8)	4.46(7)	4.58(10)	4.47(10)
Li2...Li2 $\times$ 4	4.24(2)	4.28(2)	4.32(4)	4.36(5)	4.25(3)	4.29(2)	4.33(4)	4.29(4)
M...M ^a	4.503(2)	4.494(2)	4.480(5)	4.487(8)	4.496(2)	4.484(2)	4.474(5)	4.475(7)
M...M ^b	5.836(2)	5.828(2)	5.838(5)	5.825(8)	5.826(2)	5.820(2)	5.822(5)	5.818(7)

^a Intra-lantern distance [along *c*-axis]. ^b Inter-lantern distance [along *c*-axis].

Supporting information:

Table II. Selected bond angles for $\text{Al}_x\text{Ge}_{0.8}$ and $\text{Al}_x\text{Ge}_{1.0}$ series.

	$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{0.8}$	$\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{1.0}$	$\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.0}$	$\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.0}$	$\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.0}$
P-O1-M	154.8(2)	154.4(2)	153.8(5)	154.3(8)	154.1(2)	154.1(2)	154.5(5)	155.5(7)
P-O2-M	137.6(2)	139.0(2)	138.3(5)	138.9(7)	137.8(2)	138.9(2)	137.7(4)	137.0(6)
O1-M-O1 × 3	94.9(1)	94.7(2)	95.2(3)	94.6(5)	95.0(1)	94.8(2)	94.7(3)	93.7(5)
O1-M-O2 × 3	88.4(1)	89.0(2)	89.4(4)	90.1(5)	88.8(1)	88.9(2)	90.0(3)	91.8(5)
O1-M-O2 × 3	170.5(1)	171.6(2)	170.8(3)	171.3(5)	170.8(1)	171.4(2)	170.8(3)	170.9(5)
O1-M-O2 × 3	93.7(1)	92.5(2)	92.4(4)	92.3(5)	93.0(1)	92.6(2)	92.7(3)	93.3(5)
O2-M-O2 × 3	82.5(1)	83.3(2)	82.5(4)	82.4(5)	82.6(1)	93.2(2)	81.9(3)	80.6(5)
O1-P-O1	112.9(2)	112.8(3)	112.9(6)	112.2(9)	113.4(2)	113.2(3)	112.2(6)	110.6(9)
O1-P-O2 × 2	103.9(1)	103.8(1)	103.5(3)	103.8(4)	103.3(1)	103.7(1)	103.6(3)	103.8(4)
O1-P-O2 × 2	112.7(2)	113.4(2)	113.7(4)	113.8(6)	113.3(2)	113.3(2)	114.2(4)	115.3(5)
O2-P-O2	111.1(2)	109.9(3)	109.8(7)	109.5(10)	110.5(2)	109.9(3)	109.3(6)	108.5(9)