

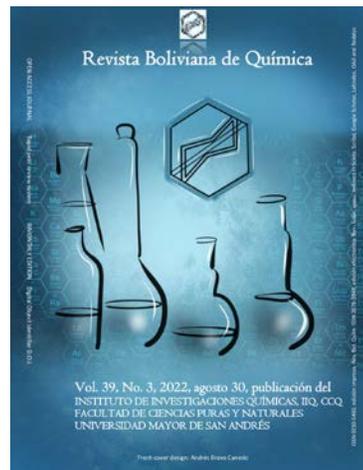


SÍNTESIS DE COMPUESTOS LiTi₂(PO₄)₃ TIPO NASICON CON SILICIO Y BORO PARA SU EVALUACIÓN COMO ELECTROLITO SÓLIDO

Received 04 08 2022
Accepted 08 18 2022
Published 08 30 2022

Vol. 39, No.3, pp. 56-69, Jul./Aug. 2022
Revista Boliviana de Química

39(3), 56-69, Jul./Aug. 2022
Bolivian Journal of Chemistry
DOI: 10.34098/2078-3949.39.3.1



Full original article

Peer-reviewed

Naviana Leiva^{1,*}, Mario Blanco², Eduardo Palenque³, Saúl Cabrera¹ (†)

1. Laboratorio de Ciencia de Materiales, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Department of Chemical Sciences, School of Pure and Natural Sciences FCPN, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, P.O. Box 303, Calle Andrés Bello s/n-Edificio IIQ, Ciudad Universitaria Cota Cota, Phone +59122795878, La Paz, Bolivia, <http://cienciasquimicas.umsa.bo/>
2. Laboratorio de Caracterización Estructural de Minerales, Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente IIGMA, Department of Geology, Universidad Mayor de San Andrés UMSA Campus Universitario, Calle Andrés Bello s/n, Cota-Cota, Phone +59122793392, La Paz, Bolivia
3. Laboratorio de Materia Condensada, Instituto de Investigaciones Físicas IIF, Department of Physics, Universidad Mayor de San Andrés, UMSA, Campus Universitario, Calle Andrés Bello s/n, Cota-Cota, La Paz, Bolivia, erpalenque@umsa.bo

Keywords: *Solid electrolyte, quenching, NaSICON, Rietveld Refinement.*

Palabras clave: *Electrolito sólido, quenching, NaSICON, Refinamiento Rietveld.*

ABSTRACT

Compounds with a NaSICON (Sodium Superionic Conductor) type structure LiTi₂(PO₄)₃ with silicon and boron in their structure have been synthesized by solid-state reactions. The composition stoichiometry is Li₄Ti₂P₃SiB₃O with a glass-ceramic type structure. It was possible to maintain and optimize the majority formation of the ion-conducting crystalline phase by regulation of TiO₂ and H₃PO₄ at synthesis temperatures below 1000°C. This was achieved by rigorous temperature control during slow cooling to obtain the phase of interest, considering boron as flux and network former, at temperatures of 600°C, 700°C and 800°C. These phases have been structurally and



microstructurally characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Structural analysis using the Rietveld method and Fourier maps show that the final compound crystallizes with a NaSICON-type Rombohedral structure. Additionally, the computational calculation of the thermodynamic properties has been carried out to obtain the $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and LiTiOPO_4 phases by DFT for the prediction of the synthesis temperature, obtaining a theoretical value of 695 °C that were compared with the experimental results of 700°C.

*Correspondent autor: nindeleivqmc@gmail.com

RESUMEN

Se ha sintetizado por reacciones en estado sólido compuestos de estructura tipo NaSICON (Sodium Superionic Conductor) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ con Si y B en su estructura. La estequiometría de composición es $\text{Li}_4\text{Ti}_2\text{P}_3\text{SiB}_3\text{O}$ con estructura tipo vitro-cerámico. Se logró mantener y optimizar la formación mayoritaria de la fase cristalina conductora de iones por regulación de TiO_2 y H_3PO_4 a temperaturas de síntesis menores a 1000°C. Esto, fue logrado mediante un riguroso control de la temperatura durante el enfriamiento lento para la obtención de la fase de interés, considerando el B como fundente y formador de red, a temperaturas de 600°C, 700°C y 800°C. Estas fases han sido caracterizadas estructural y micro-estructuralmente por difracción de rayos X de polvo (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis estructural mediante el método de Rietveld y mapas de Fourier, muestran que el compuesto final cristaliza con estructura Rombohedral tipo NaSICON. Adicionalmente, se ha realizado el cálculo computacional de las propiedades termodinámicas para la obtención de las fases $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y LiTiOPO_4 por DFT para la predicción de la temperatura de síntesis obteniéndose un valor teórico de 695 °C que fueron comparados con los resultados experimentales de 700 °C.

INTRODUCCIÓN

Una de las familias de conductores iónicos tipo Li-NaSICON más estudiadas de fórmula general $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ presenta propiedades que dependen fuertemente de su estequiometría y del tratamiento térmico utilizado para su síntesis. Varios estudios han sido centrados en la adición de metales trivalentes en la posición de M, con el consiguiente aumento en contenido de litio para mantener su electro-neutralidad. Dentro de los electrolitos vítreos se encuentran los superconductores iónicos que son materiales basados en sulfuros o halogenuros altamente higroscópicos con muy baja durabilidad y estabilidad química. Por otro lado, se tienen los superconductores en base a una red de fosfatos. La adición de elementos formadores o dopantes en una red de fosfato produce cambios en las propiedades químicas y eléctricas, así como cambios estructurales. Los compuestos tipo NASICON (Na Super Ionic Conductors), están formados por octaedros $[\text{MO}_6]$ que se unen con tetraedros $[\text{PO}_4]$ al compartir todos sus vértices. Este esqueleto tridimensional deja en su interior una serie de posiciones intersticiales conectadas entre sí por donde se produce la movilidad iónica [1-8]. Como consecuencia de la estequiometría para esta familia de conductores iónicos, se tiene la presencia de una fase impura tipo LiOTiPO_4 que se forma durante el proceso de síntesis. Esta fase impura desfavorece estructuralmente la conductividad iónica propia del material. Algunos autores sugieren la deficiencia de fósforo en la estructura [9]. Tradicionalmente, la síntesis de fases de este tipo de materiales se ha realizado en estado sólido, requiriéndose el empleo de altas temperaturas (~1500 °C) y largos tiempos de tratamiento térmico.

La importancia de este compuesto radica en su aplicación como electrolito sólido en baterías de ion litio en estado sólido "All Solid State of Batteries". En este trabajo se realizaron varias síntesis de compuestos conductores de iones con estructura tipo NaSICON que contienen en su estequiometría litio, silicio y boro, manteniendo una estequiometría en peso/peso de las series LTPSB-423 /LTP-8 previamente optimizadas en el trabajo de Leiva et.al [12] con el propósito de mantener la relación estequiométrica optimizada sin perder la formación de la fases conductora de iones dentro la matriz vitrocerámica de LISIBO-75. Las síntesis propuestas se realizaron bajo diferentes condiciones de síntesis i) la relación estequiométrica de los reactivos, ii) síntesis con control durante el enfriamiento, iii) síntesis en función de la temperatura menor de 1000°C considerando las variables anteriores optimizadas. Para su aplicación como electrolito sólido en baterías de ion litio en estado sólido "All Solid State of Batteries".

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Se ha realizado un estudio para la optimización de las condiciones de síntesis del compuesto de fórmula estequiométrica $\text{Li}_4\text{Ti}_2\text{P}_3\text{SiB}_3\text{O}_{20}$ (LTPSB-423) a partir de dos fases $\text{Li}_x\text{Si}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ con $x = 0.75$ (LISIBO-75) y el $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP-8). La formación de la matriz vitro-cerámica conformada por ambas fases utilizadas en el presente estudio fue optimizada en cuanto a las proporciones de los reactivos iniciales de los cuales solo se mostrarán los patrones de difracción de las series 1 y 2 del trabajo realizado de manera preliminar por Leiva et al.[12] Los resultados mostrados en los siguientes patrones de difracción son de la serie 1 y serie 2 en las figuras 1 y 2 respectivamente y se muestran a continuación. Para la optimización de las otras variables en función la estequiometría control durante el enfriamiento después de la síntesis y la síntesis en función de la temperatura a menos de 1000°C se detallan en las figuras 3, 4, 5 y 6. La síntesis de LTPSB-423 (Serie 3), fue estudiada en función de: *i.* la relación estequiométrica de los reactivos; *ii.* el control de enfriamiento luego de la síntesis; y *iii.* la síntesis en función de la temperatura. La caracterización por DRX de todos los materiales obtenidos después de cada proceso de síntesis se detalla a continuación.

Caracterización por Difracción de rayos X

1) Síntesis de LISBO-7 con estequiometría $\text{Li}_x\text{Si}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ (Serie 1) con $x = 0.25, 0.75$ y 1

La síntesis y la caracterización de la Serie 1 se la realizó en el trabajo previo de Leiva et al. [12]. La reacción en estado sólido se realizó con diferentes proporciones de las sales precursoras a 1000°C . Se determinó que la relación de $x=0.75$ es la más óptima para la formación de la fase vítrea de interés. La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras LISBO-1 (con $x=1$), LISBO-7 (con $x=0.75$) y LISBO-25 (con $x=0.25$) también mostrado en el trabajo previo de Leiva et al. [12].

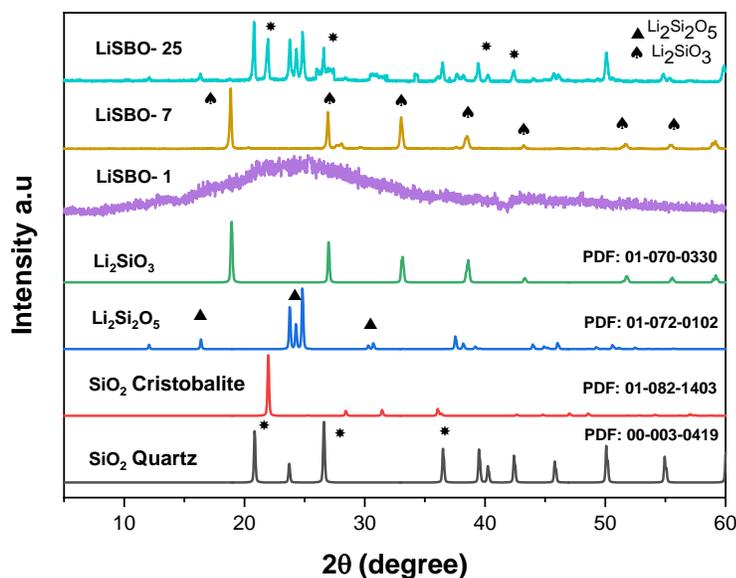


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de la serie 1 LISIBO con estequiometría $X = 0-1$.

2) Síntesis de la fase conductora de iones LTP-8, (Serie 2) a diferentes temperaturas

La Figura 2 muestra los patrones de difracción de las muestras calcinadas a 400°C , 600°C y 800°C denominadas LTP-4, LTP-6 y LTP-8 respectivamente. Se observa una dependencia de la formación de la fase conductora $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ en función de la temperatura de calcinación. A partir de 400°C existe la formación de la fase impura. Sin embargo, a 600°C se observa la aparición de máximos correspondientes a la fase de interés cuantificados mediante refinamiento Rietveld con 74% de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ fase conductora de iones y 26% de LiOTiPO_4 más conocida como una fase impura producto de la síntesis, a 800°C la fase mayoritaria es $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ con un 100% de pureza y buena cristalinidad, como se puede observar en la Figura 2. Los patrones de difracción de rayos X de



polvo obtenidos a temperatura ambiente se han indexado en una celda unidad romboédrica R3c, [PDF: 00-035-0754].

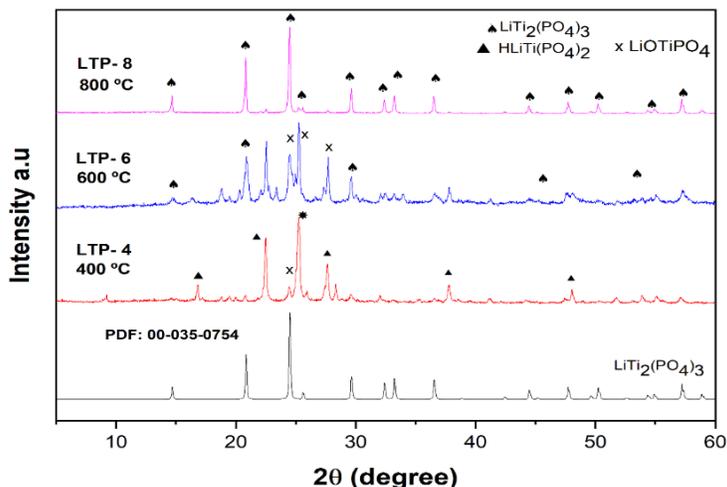


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de la Serie 2 de la fase conductora de iones tipo NaSICON sintetizadas en función de la temperatura.

3) Síntesis del compuesto con estequiometría $\text{Li}_4\text{Ti}_2\text{P}_3\text{SiB}_3\text{O}_{20}$ (Serie 3)

3.1. Síntesis de $\text{Li}_4\text{Ti}_2\text{P}_3\text{SiB}_3\text{O}_{20}$ con estequiometría 1:2 de $\text{Li}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{O}_2$: $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Los resultados de difracción de rayos X del producto de síntesis en estado sólido para la relación LISIBO-75/LTP-8 con una relación óptima en peso:peso 1g:2g es óptima como se presenta en la Figura 3. Esto debido a que a esta relación se forma la fase cristalina distribuida en la vitrocerámica con porcentaje mayoritario en relación a la fase impura de fórmula molecular LiOTiPO_4 . Se ha visto que esta fase puede ir disminuyendo en el proceso de síntesis hasta obtenerse mayor porcentaje del conductor iónico en el material vitrocerámico. Esta relación produce mayor porcentaje de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ en un 60%, y 40% de fase impura de acuerdo al trabajo de monografía de Leiva et al [12]. En el presente trabajo solo se mostrarán los patrones de difracción de la serie realizada y se tomará en cuenta la relación 60/40 para su posterior optimización en proporción mayoritaria del compuesto conductor de iones litio,.

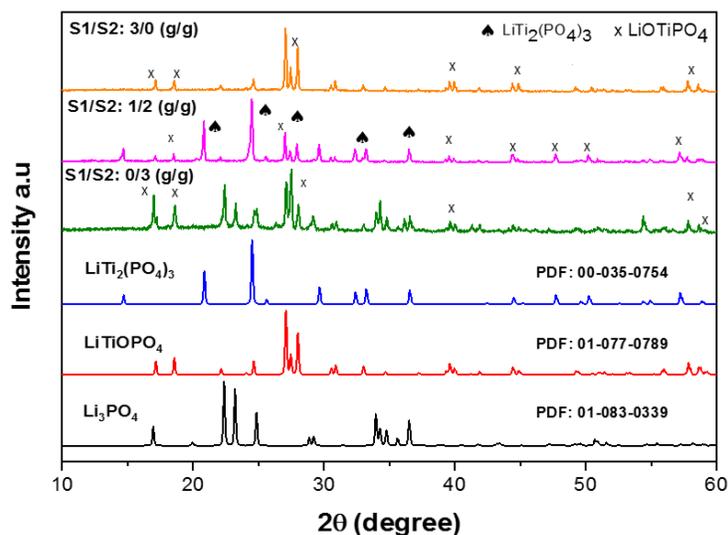


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de polvo de la Serie 3 con relación estequiométrica S1/S2 (g/g) de LTPSB-423 / LISIBO-75 que tiene un 60% de fase cristalina y 40% de fase impura tipo LiOTiPO_4



3.2 Síntesis de LTPSB-423 con estequiometría 1:2 y regulación de Ti y P.

La reacción (1) muestra la ecuación química para lograr la transformación de la fase impura LiTiOPO_4 a $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ mediante la regulación en la adición de Ti y P.

La composición estequiométrica de partida LTPSB – 423 se ha optimizado para la formación mayoritaria de la fase cristalina conductora de iones por adición en exceso de titanio y fósforo (Figura 4).

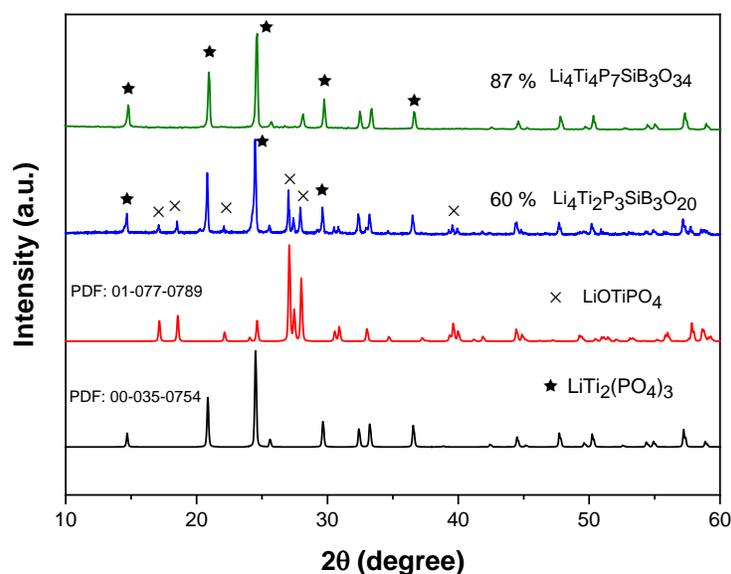
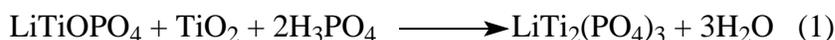


Figura 4. Patrones de difracción de regulación de la fase impura por regulación de titanio y fósforo.

3.3. Síntesis de LTPSB-423 con estequiometría 1:2, regulación de Ti, P y quenching

En la Figura 5 se observa los patrones de difracción de los productos obtenidos por la síntesis en estado sólido a 1000°C durante 1 hora. Estos productos fueron sometidos a diferentes temperaturas de quenching (enfriamiento brusco) a las temperaturas de 1000°C , 800°C , 600°C y 400°C respectivamente. Los patrones muestran que a mayor temperatura de quenching el porcentaje de la fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ disminuye. A la temperatura de quenching de 400°C se obtiene un 97 % de la fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ después de la calcinación. El control del enfriamiento lento mejora el reordenamiento de los átomos en los cristales de NaSICON formados. La aplicación del quenching evita la formación de otras fases promoviendo la formación de la fase cristalina de interés a la temperatura especificada.

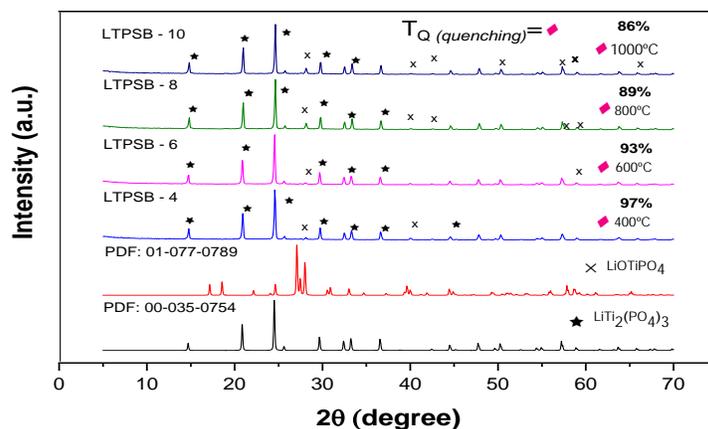




Figura 5. Patrones de difracción de rayos X para muestras con exceso de titanio y fósforo en la composición LTPSB-423 sintetizado a 1000°C con diferentes temperaturas de quenching desde 1000°C, 800°C, 600°C y 400°C.

3.4 Síntesis de LTPSB-447 con estequiometría 1:2, regulación de Ti, P y quenching a temperaturas menores de 1000°C

En la Figura 6, se muestra la serie de compuestos NaSICON sintetizados a diferentes temperaturas por debajo de 1000°C. Los resultados muestran una temperatura óptima de síntesis de 700 °C con un 98% de LTP-8. Esta disminución de la temperatura es el resultado de la influencia de la inserción de boro como fundente.

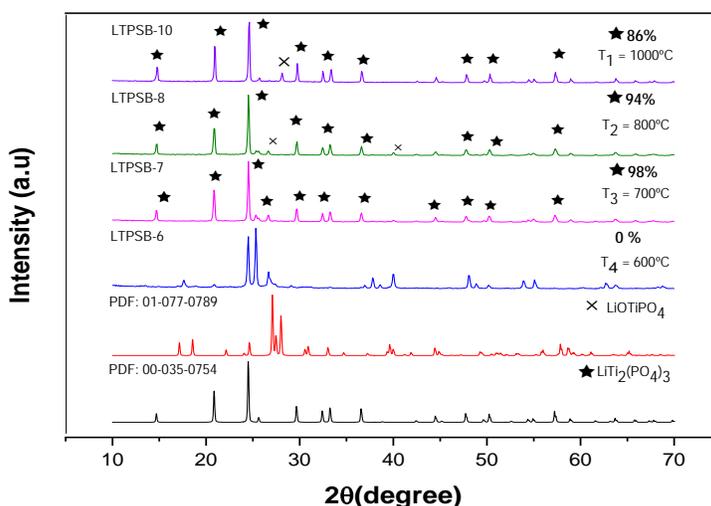


Figura 6. Patrones de difracción de rayos X de la Serie 4, con exceso de titanio y fósforo en la composición LTPSB-447, obtenidos a diferentes temperaturas de síntesis de 600°C, 700°C, 800°C y 1000°C.

Hasta el momento, fue optimizado el porcentaje de la fase de interés $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (fase tipo NaSICON con Li, Si, B). Esta optimización se logró realizando un tratamiento térmico a 1000°C, con un proceso de enfriamiento hasta alcanzar una temperatura de quenching de 400°C, para obtener el producto con un 98% de pureza en la fase deseada. Por otro lado, se realizó la síntesis en estado sólido de este compuesto a temperaturas menores de 1000°C hasta 600°C, añadiendo Boro por su carácter fundente formador de red vítreo cerámico. Los resultados mostraron que se logró obtener el producto con pureza de 98% en la fase de interés a una temperatura mínima óptima de 700°C. Estos datos se resumen en la Tabla 1. Esto permite reducir en 300°C la temperatura de síntesis, gracias al rol fundente del boro incorporado.

Tabla 1. Resumen de las fases obtenidas durante el proceso de optimización de las muestras vitrocerámicas con mayor porcentaje de fase NaSICON

N°	Muestra $\text{Li}_4\text{Ti}_2\text{P}_3\text{SiB}_3\text{O}_{20}$	% $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	% LiTiOPO_4
1	Con estequiometría 1:2 de LISIBO-75/LTP-8	60	40
2	Con estequiometría 1:2 y regulación de Ti y P.	87	13
3	Con estequiometría 1:2, regulación de Ti, P y quenching	94	6
4	Con estequiometría 1:2, regulación de Ti, P y quenching < 1000°C	98	2

En el intento de dilucidar las posiciones que ocupan los iones Si^{4+} , B^{3+} dentro de la estructura del producto, se planteó la hipótesis de que podrían estar sustituyendo diferentes posiciones en la estructura $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Para comprobarla, se analizaron los parámetros de la celda unidad al sustituir fundamentalmente las posiciones de P en PO_4^{3-} por silicio y boro. Estos análisis se realizaron en base al refinamiento estructural por el método Rietveld, como se puede apreciar en la Tabla 2. Estos mismos datos obtenidos del análisis estructural fueron utilizados para proponer la estructura del material final mostrado en la Figura 7.



En la Tabla 1 puede apreciarse cómo los parámetros de red muestran una leve disminución en el eje *a* en referencia al valor teórico. También se observa un leve incremento en el eje *c* de la estructura $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ experimental obtenida a 800°C. Tras realizar la convergencia, se refinaron los factores de ocupación fundamentalmente para titanio y fósforo, y se verificaron posibles sustituciones por silicio y/o boro.

Tabla 2. Refinamiento Rietveld de los parámetros *a*, *b* y *c* de la celda unidad para las muestras optimizadas con mayor porcentaje de fase Nasicon.

	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	LTP-8	LTPSB-447	LTPSB -4	LTPSB-8	LTPSB-7
	CIF Teórico	Experimental	Exceso de Ti y P	Quenchig a 400° C	Síntesis $\leq 1000^\circ\text{C}$	
a [Å]	8.5300	8.5063	8.5052	8.5044	8.5008	8.5023
b [Å]	8.5300	8.5065	8.5052	8.5044	8.5008	8.5023
c [Å]	20.8800	20.854	20.878	20.875	20.896	20.883
α [°]	90	90	90	90	90	90
β [°]	90	90	90	90	90	90
γ [°]	120	120	120	120	120	120
V celda [Å] ³	1315.71	1306.80	1308.26	1307.8	1037.8	1307.54
Posición para P						
x		0.29160	0.2904	0.2956	0.2916	0.2947
y		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
z		0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500
B_{iso}		1.0	1.0	0.50	0.5000	0.50
Ocup		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Posición para Ti						
x		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
y		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
z		0.1457	0.1410	0.1408	0.1456	0.1402
B_{iso}		0.50	0.5	0.50	0.5	0.5
Ocup		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
R_p		17.24	26.24	12.85	14.36	15.79
R_{wp}		22.07	34.57	16.89	18.28	20.93
R_{expected}		11.486	27.40	7.977	8.30	8.37
GOF		3.69	1.59	4.48	5.13	5.88

Las ocupaciones resultantes están muy próximas a los valores nominales, y los valores de la desviación estándar están por debajo del 10%. Se han calculado valores de GOF (Goodnes of Fit) por debajo del 10% en buen acuerdo con el diferente valor de los radios iónicos $r(\text{Ti}^{4+}) = 0.680\text{Å}$, $r(\text{Si}^{4+}) = 0.410\text{Å}$, $r(\text{B}^{3+}) = 0.20\text{Å}$, $r(\text{P}^{5+}) = 0.340\text{Å}$.

Las pruebas realizadas en los factores ocupacionales del titanio Ti y fósforo P, confirman la formación de la fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Por otro lado, los parámetros $a=8.808\text{Å}$, $b = 8.808\text{Å}$, $c=4.460\text{Å}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma= 90^\circ$ $V=1477.6 \text{Å}^3$ que están en mayor proporción en la matriz conformada por Li-Si-B-P-O, le dan la característica de estructura abierta. En ésta, se aumenta la movilidad iónica a través de los intersticios por la presencia de silicio y boro.

4) Caracterización morfológica:

La Figura 8 muestra las micrografías electrónicas de barrido SEM de las muestras en polvo de la fase LTP-8 con una distribución de partículas heterogénea en la formación de la fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ con tamaño promedio de $0.385 \mu\text{m} \pm 0.11$. Esta distribución de tamaños es concordante con el tamaño de partículas obtenidas por reacciones en estado sólido. La figura 8a) es la micrografía de los cristales del polvo sintetizado a 800°C del compuesto NaSICON.

La Figura 8b) muestra la micrografía de LTPSB-423 del compuesto NaSICON con relación estequiométrica de LISIBO-75. En la Figura 8c) se puede observar un hábito cristalino definido de LTPSB-447. A diferencia de C) LTPSB- 10, por un exceso de titanio y fósforo, se tiene mayoritariamente cristales de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Por esta razón se obtienen tamaños promedios de partícula de $1.15 \pm 0.11 \mu\text{m}$. Finalmente, en la Figura 8d) se presenta el LTPSB-7/LISIBO-75, donde se puede observar que para un tamaño de $0.8 \pm 0.11 \mu\text{m}$, la morfología de las partículas aumenta.

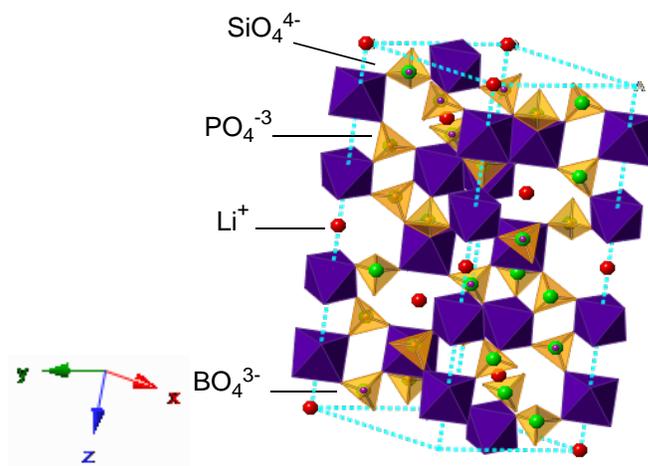
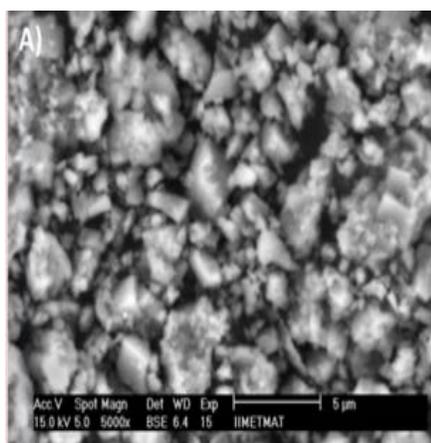
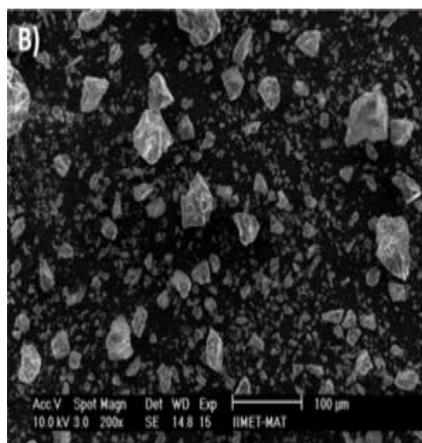


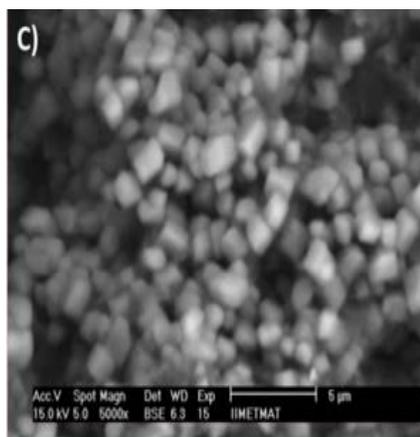
Figura 7. Estructura cristalina de la fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tipo NaSICON.



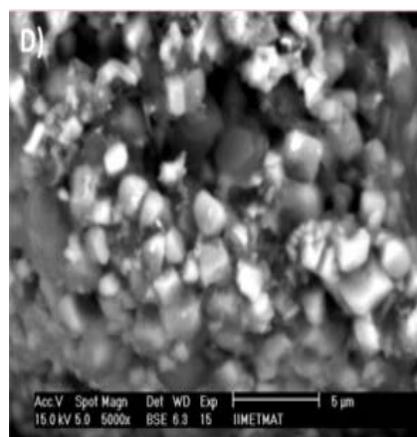
LTP-8 NaSICON
puro sintetizado



LTPSB-423/LISIBO-7
LISIBO-75



LTPSB-447/ LISIBO-7



LTPSB-8/LISIBO-7



Figura 8. Micrografía SEM de los compuestos optimizados en relación S1/S2 compuesto de estructura tipo NaSICON con silicio y boro, con tamaño promedio de partícula promedio $0.385 \mu\text{m} \pm 0.11$

La Figura 9 muestra, una estructura propuesta del compuesto vitrocerámico LTPSB- 447 de manera cualitativa, que presenta una estructura tipo $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Basándonos en los parámetros de celda obtenidos en el refinamiento Rietveld, se sugiere la presencia mayoritaria de la fase conductora ($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$) distribuida posiblemente en una matriz vitrocerámica de composición Li-B-Si-O. Esta última se encuentra como micro dominios dentro de la estructura, además, no se considera en esta estructura propuesta la fase cristalina LiOTiPO_4 conocida como la fase de impureza, debido a que ésta fue eliminada mediante la optimización del proceso y los parámetros de síntesis.

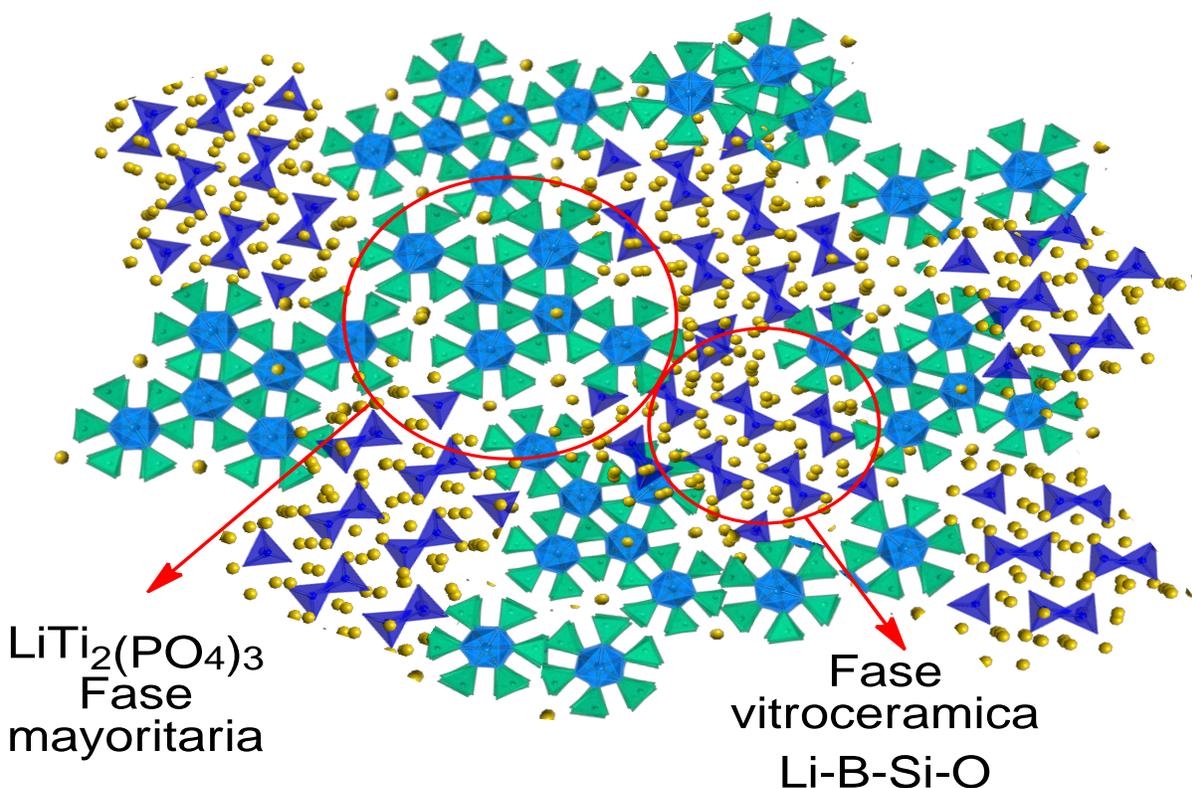


Figura 9. Estructura cualitativa tipo NaSICON como micro dominios con interfaces de Li-B-Si-O vitrocerámico.

En la estructura (Fig. 9) se propone una interface entre la fase cristalina conductora $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y la matriz vitrocerámica de composición LISIBO-75. El control durante el enfriamiento lento favorece el crecimiento de micro dominios por reordenamiento cristalino de la fase conductora. La fase de interés está energéticamente favorecida, particularmente a la temperatura optimizada de quenching de 400°C .

La hipótesis es que esta fase vitrocerámica promueve la movilidad de iones litio a través de la estructura cristalina y de la estructura vitrocerámica por un mecanismo de conducción intersticial.

Los resultados de XRD muestran la presencia de la fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ en los composites por lo que la estructura propuesta puede contrastarse con los resultados obtenidos por XRD.

Para el estudio del efecto de la incorporación de B y Si se ha realizado el cálculo de las densidades electrónicas de las siguientes muestras: LTP-8 óptima sintetizada a 800°C ; muestra de composición inicial con inserción de silicio y boro LTPSB-423 muestra con regulación de titanio y fósforo en la nueva composición LTPSB-447 y la muestra sintetizada a temperaturas menores de 1000°C (es decir, a 700°C). Esto fue realizado con el propósito de observar la densidad electrónica de los átomos introducidos en la muestra, como se observa en la Figura 9. La densidad electrónica para la fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ experimental (LTP-8) presenta una mayor densidad por la presencia de titanio rodeado de átomos de oxígeno y litio adyacentes. En la muestra de composición de partida con silicio y boro se observa una disminución de la densidad electrónica en la región donde se encuentra el boro como parte de la matriz.



Mapas de Fourier

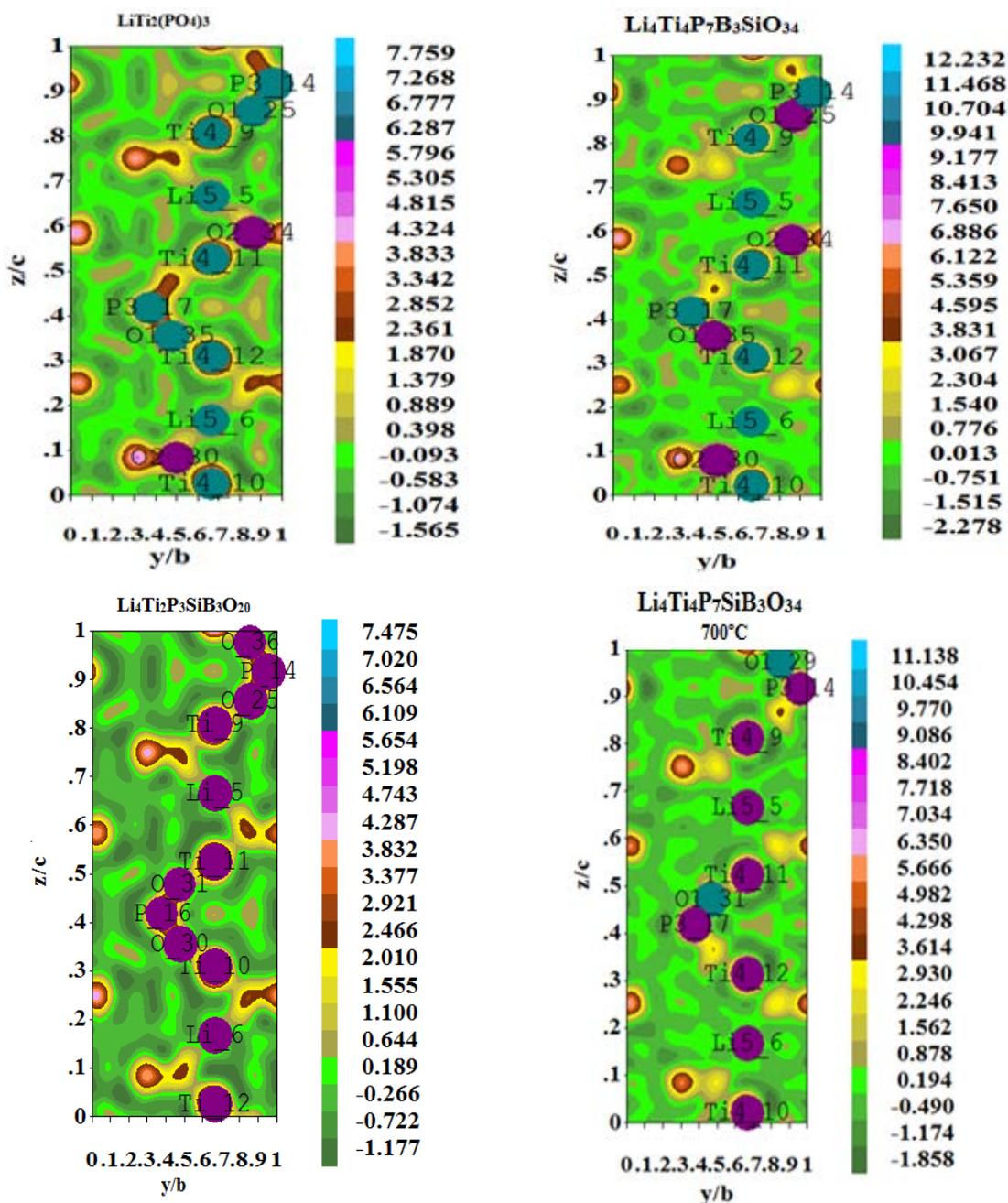


Figura 10. Mapas de Fourier de los DRX en muestras optimizadas de estructura tipo NaSICON disperso en la matriz vitrocerámica.

En la Figura 10 se ilustra las imágenes de las diferentes muestras que fueron optimizadas del compuesto vitrocerámico donde se analiza posiciones de silicio y boro sustituyendo posiciones de fósforo como hipótesis de sustituciones en la estructura.

5) Cálculo DFT para las fases $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y LiTiOPO_4



Empleando el módulo DMol3 se realizó el análisis de las fases $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y LiTiOPO_4 , con el objetivo de calcular los valores termodinámicos ΔH° , ΔS° y ΔG° . Para ello, se empleó DFT implementado en DMol3, GGA (Generalized Gradient Approximation). Las funciones para cada propiedad termodinámica se muestran a continuación en la Figura 11.

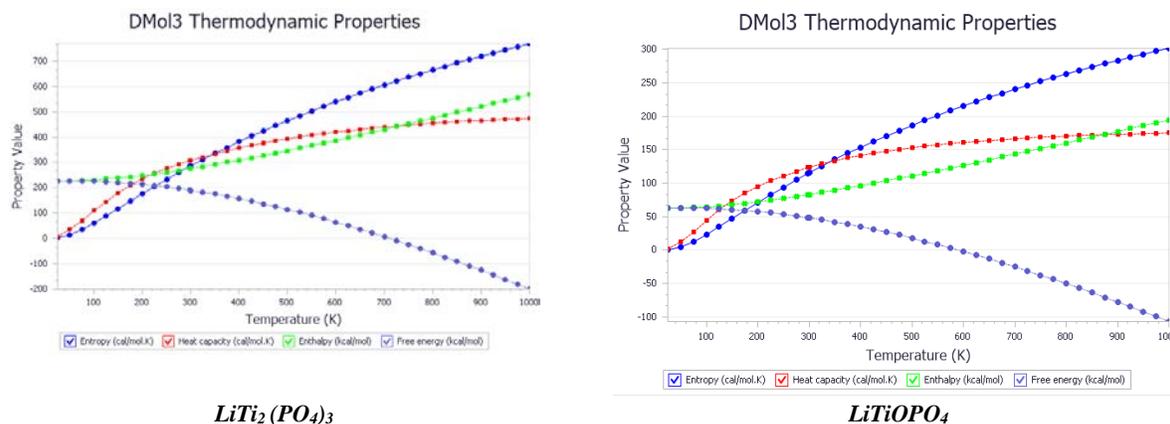


Figura 11. Cálculo DFT para las muestras $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y LiTiOPO_4 .

Para ambas fases LiTiOPO_4 y $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ que están presentes durante el proceso de síntesis, estos cálculos aproximados revelan que la temperatura de formación para la fase LiTiOPO_4 es de 457°C , y para la fase cristalina $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ es de 695°C . Esto es concordante con los resultados obtenidos en los patrones de difracción de rayos X para las fases identificadas y cuantificadas.

EXPERIMENTAL

Reactivos

Los reactivos empleados en la síntesis de las diferentes fases fueron: Ácido fosfórico (H_3PO_4 , Sigma Aldrich, 85%), dióxido de titanio (TiO_2 , Sigma Aldrich, 99%), dióxido de silicio (SiO_2 , Sigma Aldrich, 99%), ácido bórico (H_3BO_3 , Sigma Aldrich, 99%), carbonato de litio (Li_2CO_3 , Sigma Aldrich, 99%), y ácido fosfórico de densidad 1.88g/ml (Sigma Aldrich, 85%).

Síntesis de las fases

1) Síntesis de LISIBO-7 (Serie 1) con $x = 0.75$

La fase $\text{Li}_x\text{Si}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ fue sintetizada bajo el método descrito en [12]. En dicho estudio, se realizó la síntesis del compuesto deseado en estado sólido, utilizando diferentes proporciones de sales precursoras. En base a los patrones de difracción de rayos X se determinó la proporción óptima para obtener el compuesto con características vitrocerámicas para una estequiometría con $x = 0.75$. Por tanto, en el presente estudio se utilizó esa proporción para su síntesis de acuerdo al siguiente procedimiento. Se realizó la reacción de Li_2CO_3 (s), SiO_2 (s) y H_3BO_3 (s) en estado sólido. Se pesaron cantidades de las sales precursoras en relación estequiométrica. Las sales precursoras fueron homogeneizadas en un mortero de ágata con una relación de $x=0.75$. Después, la muestra fue introducida en un crisol dentro de un horno programable precalentado marca INDEF. Finalmente, la muestra fue sometida a una temperatura constante de síntesis de 1000°C durante 1 hora a una velocidad de 2°C/h .

2) Síntesis de LTP-8 (Serie 2) a diferentes temperaturas.

Para la síntesis del compuesto $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ en relación estequiométrica se prepararon 3 muestras pesadas en relación estequiométrica Li:Ti 1:2 a partir de los reactivos precursoras Li_2CO_3 (s), SiO_2 (s) y H_3BO_3 (s), respectivamente. Cada muestra fue sometida a una temperatura de 400, 600 u 800°C , respectivamente. Previamente, las muestras fueron



homogeneizadas en un mortero de ágata durante media hora, y posteriormente fueron calcinadas durante 4 h en un horno. Transcurridas las 4 horas se dejó enfriar el horno en condiciones ambientales hasta alcanzar la temperatura ambiente (T_{amb}) [15].

3) Síntesis de LTPSB-423 (serie 3)

Para la síntesis y optimización del compuesto se realizaron reacciones en estado sólido considerando diferentes relaciones estequiométricas de masa, 1:2 (óptima) de $Li_xSi_{1-x}B_xO_2$ con $x=0.75$: $LiTi_2(PO_4)_3$, de acuerdo a [12]. Además, se realizó la reacción en estado sólido empleando la relación estequiometría 1:2 con regulación de Titanio, y fósforo; también, empleando la relación estequiometría 1:2, con regulación de Ti, P, y empleando un enfriamiento brusco (quenching) a 1000°C, 800°C, 600°C y 400°C; y finalmente, empleando la relación 1:2, con regulación de Ti y P, con temperatura de quenching óptima de 400°C, y realizando la síntesis a temperaturas menores de 1000°C, es decir a 800°C, 700°C y 600°C.

3.1. Síntesis de LTPSB-423 con estequiometría 1g:2g de LISIBO-75/LTP-8

Siguiendo el estudio previo [12] se mezclaron diferentes proporciones de LISIBO-75/LTP-8 con el fin de sintetizar el compuesto $LiTi_2(PO_4)_3$ con estequiometría $Li_4Ti_2P_3SiB_3O_{20}$. Las relaciones variaron desde 3:0 hasta 0:3 (g). A partir de los resultados de ese estudio se determinó que la proporción óptima para la mezcla de ambos compuestos es de 1:2, respectivamente. En base a esto, se eligió la relación de mezcla para la reacción en estado sólido de $Li_{0.75}Si_{0.25}B_{0.75}O_2$: $LiTi_2(PO_4)_3$ para el presente estudio. Para ello, se pesaron cantidades de $Li_2CO_{3(s)}$, $TiO_{2(s)}$, $H_3PO_{4(L)}$, $SiO_{2(s)}$, $H_3BO_{3(s)}$, mezcladas homogéneamente y traspasados a un crisol para su calcinación a 1000°C durante 1 h con enfriamiento lento en condiciones ambientales hasta alcanzar temperatura ambiente.

3.2 Síntesis de LTPSB-423 con estequiometría 1:2 y regulación de Ti, P.

Se realizó la síntesis partiendo de la estequiometría en relación 2Li:3Ti y 4P con la hipótesis de que una adición de $TiO_{2(s)}$ y H_3PO_4 (l) (Sigma Aldrich), de acuerdo a la reacción química (1) y siguiendo el tratamiento térmico de calcinación hasta 1000°C durante 1 hora, pueda favorecer la formación de la fase de interés.

3.3. Síntesis de LTPSB-423 con estequiometría 1g:2g, regulación de Ti, P y quenching

Con el fin de sintetizar el compuesto LTPSB-423 se pesaron cantidades de las sales precursora ya antes mencionadas mezcladas homogéneamente y traspasados al crisol para su calcinación a 1000°C durante 1 h. Transcurrido ese tiempo, se realizó el quenching de la reacción. Este quenching consistió en controlar la velocidad de enfriamiento del horno. Se disminuyó la temperatura del horno a una velocidad de 2°C/min con el fin optimizar la síntesis de la fase conductora de interés en la matriz vitrocerámica. Las temperaturas finales del horno (temperatura de quenching) fueron de 1000°C, 800°C, 600°C y 400°C después de la calcinación, como se muestra en la Figura 12.

3.4 Síntesis de LTPSB-423 con estequiometría 1:2, regulación de Ti, P y quenching a temperaturas menores de 1000°C

Con base en la estequiometría de $Li_4Ti_4P_7SiB_3O_{34}$ con regulación de Ti y P y bajo la hipótesis de la adición de boro como fundente se realizó la síntesis a temperaturas menores de 1000°C. Las temperaturas de síntesis en estado sólido fueron de 600°C, 700°C, y 800°C durante 1 hora. Para cada calcinación, la temperatura de quenching fue de 400°C.

4) Caracterización estructural y morfológica

Para la caracterización estructural y microestructural todas las fases obtenidas fueron caracterizadas por difracción de rayos X de polvo (XRD) a temperatura ambiente, obtenidos entre 5θ y 60θ , en un equipo PANalytical Philips pro-diffractometer. Los datos estructurales se analizaron posteriormente por el método Rietveld, utilizando el programa Xpert Plus. La caracterización morfológica se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) en el equipo Philips / FEI (XL30).



5) Cálculo DFT para las fases $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y LiTiOPO_4

Bajo la hipótesis de poder realizar la síntesis a temperaturas menores de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y realizar un control en la formación de las fases $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y LiTiOPO_4 (Impureza), se ha realizado el cálculo de las propiedades termodinámicas ΔH° , ΔS° y ΔG° para cada fase, empleando el módulo DMol3 mediante DFT y GGA (Generalized Gradient Approximation).

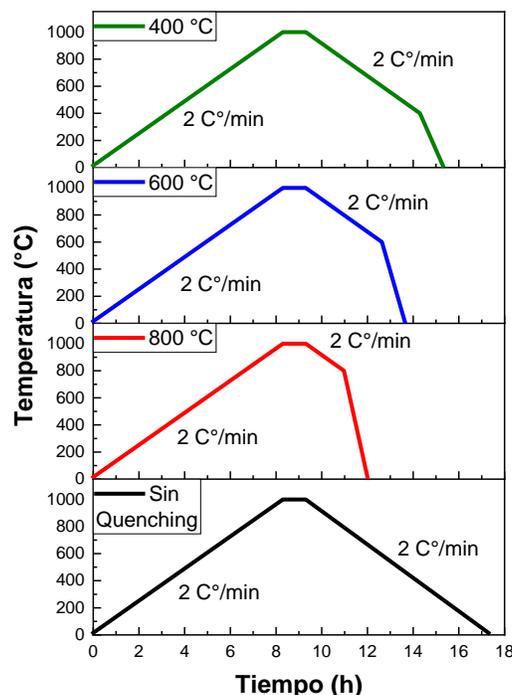


Figura 12. Gráfica de las rampas de temperatura de síntesis ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) y temperaturas de quenching.

CONCLUSIÓN

Se ha logrado sintetizar y caracterizar estructural y morfológicamente los productos de estructura tipo NaSICON, por reacciones en estado sólido. Se determinó que la temperatura de formación de la fase conductora en función de la temperatura de síntesis es $800\text{ }^\circ\text{C}$, con buena estabilidad química a temperatura ambiente después del quenching.

Así también, la inserción de silicio y boro como parte de la estequiometría $\text{Li}_4\text{Ti}_2\text{P}_3\text{SiB}_3\text{O}_{20}$ promociona la fase mayoritaria de LiTiOPO_4 conocida como impureza. También, disminuye la conductividad iónica propia del material por su estructura en 2D. Se ha optimizado la reacción en estado sólido hacia la formación de la fase conductora de iones mediante la regulación estequiométrica por la adición de titanio y fósforo. Se llegó a una estequiometría $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{P}_7\text{B}_3\text{SiO}_{34}$ con un 86 % de fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ distribuida en una matriz vitrocerámica de composición Li-P-Si-B-O. En esta composición óptima, la fase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ es favorecida en el crecimiento de micro dominios cristalinos bajo un control en el enfriamiento y quenching.

En todos los casos se verifica sus características estructurales de estructura de 3D (proporción de la fase presente, parámetros de celda, posiciones atómicas). Se puede afirmar que la presencia de Si y B no modifica sustancialmente los micro dominios de la fase de interés, identificándose que éstos principalmente se distribuyen entre los micro dominios cristalinos, promocionando un comportamiento vitrocerámico.

Se ha logrado obtener el compuesto a temperaturas menores de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ con la formación mayoritaria de la fase conductora de iones litio, por efecto de la inserción de boro como fundente y silicio como parte de la matriz vitrocerámica que promueve un material sólido cristalino.

RECONOCIMIENTOS

El presente trabajo ha sido desarrollado y tutorado por el Doctor Saul Orlando Cabrera Medina (†) en el marco de los proyectos: “Materiales para baterías de litio de potencia” y “Energía y Desarrollo Sostenible”, financiados por



el programa de cooperación UMSA - ASDI /TB – BCR y el Instituto de Investigaciones Químicas IIQ. Se agradece a los equipos de investigación del Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente IIGMA, Carrera de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, IMETMAT y al Instituto de Investigaciones Físicas IIF de la Universidad Mayor de San Andrés que han colaborado en la caracterización estructural, morfológica y propiedades eléctricas de los materiales en estudio. Este resultado se fue elaborando gracias al apoyo de la cooperación de ASDI, IDH-UMSA.

REFERENCIAS

1. Inda, Y., Katoh, T., Baba, M. **2007**, Development of all-solid lithium-ion battery using Li-ion conducting glass-ceramics, *Journal of Power Sources*, 174(2), 741-744. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.234>
2. Thokchom, J.S., Gupta, N., Kumar, B. **2008**, Superionic Conductivity in a Lithium Aluminum Germanium Phosphate Glass-Ceramic, *J. Electrochem Soc.*, 155(12), A915 – A920. DOI: [10.1149/1.2988731](https://doi.org/10.1149/1.2988731)
3. T. Zhang, N. Imanishi, S. Hasegawa, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda, O. Yamamoto, **2009** *J. Electrochem. Soc.* 155(12) () A965–A969.
4. Maldonado, M.P. **2004**, Preparación cristaloquímica y comportamiento eléctrico de electrolitos sólidos de estequiometría NaSICON (PhD Tesis), Universidad de Málaga, Málaga, España, recuperado de <http://hdl.handle.net/10630/4631>
5. Ramaraghavulu, R., Buddhudu, S., Bhaskar Kumar, G. **2011**, Analysis of structural and thermal properties of LiTi₂O₃, *Ceramics International*, 37(4), 1245-1249, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.12.007>
6. Thangadurai, V., Weppner, W. **2006**, Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research, *Ionics*, 12, 81-92, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-006-0013-7>
7. Wung Kum, L., Gogia, A., Vallo, N., Kumar, J. **2021**, Cathode Surface Engineering with ceramic solid electrolytes for lithium-Ion Batteries Performance Enhancement, ECS Meeting Abstracts, MA2021-02, 1810. DOI: <https://doi.org/10.1149/MA2021-0251810mtgabs>
8. Shang, X.F., Zangh, J.H., Cheng, S., Wang, Y.W. **2019**, The preparation of Nasicon type solid electrolyte lithium ion Li_{1-x}Al_xGe_{0.2}Ti_{1.8-x}(PO₄)₃ by conventional solid state method, *Material Science and Engineering*, 504, 012045. DOI: [10.1088/1757-899X/504/1/012045](https://doi.org/10.1088/1757-899X/504/1/012045)
9. Hartmann, P., Leichtweiss, T., Busche, M.R., Schneider, M., Reich, M., Sann, J., Adelhelm, P., Janek, J. **2013**, Degradation of NASICON-Type material in contact with lithium metal: Formation of Mixed Conducting Interphases (MCI) on Solid Electrolytes, *J. Phys. Chem. C*, 117(41), 21064–21074. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp4051275>
10. Xu, X., Wen, Z., Yang, X., Zhang, J., Gu, Z. **2006**, High Lithium ion conductivity glass-ceramics in Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-P₂O₅ from nanoscaled glassy Powders by mechanical milling, *Solid State Ionics*, 177, 2611–2615. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.04.010>
11. Mouahid, F.E., Zahir, M., Maldonado-Manso, P., Bruque, S., Losilla, E.R., Aranda, M.A.G., Rivera, A., León, C., Santamaría, J. **2001**, Na-Li exchange of Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃ (0.6≤x≤0.9) NASICON series: a Rietveld and Impedance study, *J. Mater. Chem.*, 11, 3258-3263.
12. Leiva, N. **2012**, Síntesis de un composite Li_xSi_{1-x}B_xO₂/LiTi₂P₃O₁₂ para su evaluación preliminar como electrolito sólido en una celda de ión litio, (B.Sc. Monografía), Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, recuperado de <http://repositorio.umsa.bo/xmlui/handle/123456789/18085>