

# INFLUENCIA DEL ENFRIAMIENTO EN LAS PROPIEDADES DE TITANATOS DE LANTANO Y LITIO

A. VÁREZ\*\*, J. IBARRA\*, A. RIVERA\*\*\*\*, C. LEÓN\*\*\*, J. SANTAMARÍA\*\*\*,  
M.A. LAGUNA\*\*\*\*, M. L. SANJUÁN\*\*\*\*, J. SANZ\*\*\*\*, L. M. TORRES G.\*



El interés sobre las perovskitas de la serie  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  se ha incrementado considerablemente desde el descubrimiento de su elevada conductividad iónica ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ), reportada por Belous<sup>1</sup> y luego por Inaguma y cols.<sup>2</sup> Este hecho

convierte dichos materiales en potenciales candidatos para utilizarse como electrolitos en baterías de estado sólido, membranas selectivas de iones y otros dispositivos electroquímicos.<sup>3,4</sup> Anteriormente se han analizado las propiedades estructurales para mejorar la conductividad de estas perovskitas en estudios como la coordinación del litio,<sup>5,6</sup> la movilidad de portadores de carga,<sup>7-9</sup> distorsiones estructurales<sup>10,11</sup> y distribución de sitios vacantes.<sup>12-14</sup>

En las perovskitas mencionadas, los iones  $\text{La}^{+3}$  se sustituyen por iones  $\text{Li}^+$ , y el número de sitios vacantes está dado por  $1/3-2x$ . Desde el descubrimiento de sus excelentes propiedades eléctricas, varios grupos han investigado el rol de los sitios vacantes sobre la conductividad iónica de estos materiales. En los miembros con bajo contenido de litio, las vacancias se ordenan en planos alternos a lo largo del eje *c*, como en el miembro final de la serie,<sup>15</sup> favoreciendo una conductividad bidimensional.<sup>16,17</sup>

En muestras con elevados contenidos de litio, el ordenamiento de las vacancias disminuye, y la conductividad muestra un carácter tridimensional.<sup>18</sup> Para reducir el ordenamiento catiónico, Harada y cols.,<sup>19,20</sup> estudiaron la influencia de los tratamientos de enfriamiento. Se demostró que el enfriamiento rápido desde alta temperatura estabiliza la fase cúbica –reportada por Robertson y cols.,<sup>21</sup> en la cual los sitios vacantes están desordenados completamente. Sin embargo, este tratamiento produjo efectos opuestos sobre la conductividad de muestras con alto y bajo contenido de litio: la conductividad *dc* aumentó en el primer caso y disminuyó en el segundo.

Para evaluar mejor la influencia de la distribución de vacancias sobre la conductividad de la familia  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ , hemos analizado el efecto del tratamiento de enfriamiento en perovskitas con diferente contenido de litio, así como la expansión y posible desorden catiónico producido por el calentamiento de las muestras. También se han hecho experimentos de Raman, con el fin de tener idea de la estructura local de las muestras. Finalmente, se ha estudiado la movilidad del litio a corto y largo alcance por medio de las técnicas de RMN e impedancia.

□ El presente artículo está basado en la investigación «Influencia del enfriamiento en estructura y conductividad de una familia de titanatos de lantano y litio», galardonado con el Premio de Investigación UANL 2003 en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario de la UANL, en septiembre de 2004.

\* Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.

\*\* Universidad Carlos III de Madrid.

\*\*\* Universidad Complutense de Madrid.

\*\*\*\* Universidad de Zaragoza, CSIC

\*\*\*\*\* Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Zaragoza.

## Experimental

Se sintetizaron muestras con diferentes valores de  $x$  ( $0.03 < x < 0.167$ ) dentro de la familia  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  por medio de reacción en estado sólido, mezclando cantidades estequiométricas de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  desecados en crisoles de alúmina, y siguiendo el procedimiento dado en trabajos previos.<sup>18</sup> Los polvos sintetizados fueron molidos finamente con un mortero de ágata y acetona como medio de homogeneización. Se comprimieron luego en pastillas de 13 mm de diámetro y grosores de 1 a 2 mm a presiones de 200 MPa. Después de esto, las pastillas se calentaron a 1573 K durante seis horas. A partir de esta temperatura, las muestras fueron enfriadas rápidamente con nitrógeno líquido (denotadas con ER) y lentamente hasta temperatura ambiente (denotadas con EL).

Los experimentos de difracción de rayos X (DRX) se llevaron a cabo en un difractor automático Philips X'Pert-MPD con geometría Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  y radiación  $\text{CuK}\alpha$ , trabajando a 40 kV y 50 mA. Los datos se colectaron dentro de un rango  $2\theta$  desde 10 a 90°, bajo un modo de paso secuencial (tamaño de paso 0.02°), 10s de tiempo de conteo, ranuras de divergencia de 1°, ranuras antidispersivas de 1° y ranuras de recepción de 0.1 mm. El refinamiento de los patrones de DRX, por el método de Rietveld, de muestras a temperatura ambiente (DRXTA), se realizó a través del programa Fullprof.<sup>22</sup> La DRX de alta temperatura (DRXAT) se utilizó para examinar *in situ* las posibles modificaciones estructurales producidas entre la temperatura ambiente y 1573 K. Para estas mediciones se utilizó una cámara de alta temperatura (HTK10, Anton PARR), y las muestras fueron dispersadas como suspensiones sobre la superficie del calentador de platino. La temperatura de la muestra se midió con un termopar de Pt-PtRh 10% soldado en la parte posterior del calentador. Los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de vacío, en rango  $2\theta$  de 10 a 80° con un tamaño de paso de 0.02° y tiempos de conteo de 4s, con tiempos de difracción totales de más de cuatro horas para cada patrón de DRX. Los parámetros de celda se determinaron por medio de la utilidad de ajuste de patrón proporcionada por el programa Fullprof.<sup>22</sup>

Se colectaron los espectros de RMN del  $^7\text{Li}$  en un espectrómetro Bruker MSL 400, trabajando a 155 MHz. Los espectros estáticos fueron tomados después de irradiar la muestra con un pulso de  $\pi/2$  (3

ms). El tiempo de reciclaje usado entre acumulaciones fue de 10s con 100 barridos por corrida. Se utilizó un filtro de detección de señal de 100 kHz. Los desplazamientos químicos de las señales de RMN se refirieron con respecto al de  $\text{LiCl}$  1M en solución acuosa. El ajuste de los patrones experimentales se llevó a cabo a través del programa WINFIT de Bruker. Mediante el método no lineal de mínimos cuadrados se ajustaron la intensidad, posición y anchura de línea de las componentes detectadas; las constantes cuadropolares  $C_Q$  y  $\eta$  se determinaron por un procedimiento de prueba y error.

Se registraron los espectros de Raman de las muestras EL y ER con diferentes contenidos de litio y a temperatura ambiente en un espectrómetro Dilor XY con detector de matriz de diodos. Se enfocó la luz de un láser de Ar+ a 514.5 nm sobre la muestra a través de lentes objetivo de microscopio 50X. La potencia en la muestra fue de  $< 10$  mW, y la resolución espectral de  $3 \text{ cm}^{-1}$ .

Las mediciones de conductividad eléctrica se llevaron a cabo por espectroscopia de impedancia con medidores LCR de precisión HP4284A y HP4285A, dentro de un rango de frecuencias de 20 Hz hasta 30 MHz. El intervalo de temperatura de medición fue de 150-500 K. Todas las mediciones realizadas se hicieron con pastillas cilíndricas de 5 mm de diámetro y 0.7 mm de espesor, con electrodos de oro evaporados y bajo un flujo de  $\text{N}_2$  para asegurar atmósfera inerte. Los valores de conductividad  $dc$  se obtuvieron a partir de un ajuste de la parte real de la conductividad de acuerdo con la respuesta universal  $\sigma' = \sigma_{dc}(1 + (\omega/\omega_p)^n)$ , tal como se describe en otros trabajos.

## Resultados

### Difracción de rayos-X.

#### Tratamientos de enfriamientos rápidos

En la figura 1 se muestran los patrones de DRX de los tratamientos de enfriamientos rápidos de la familia  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ , con  $x=0.04$ , 0.083 y 0.167. Para altos contenidos de litio se observa un cambio de simetría tetragonal ( $a_p \times a_p \times 2a_p$ ; grupo espacial P4/mmm) a cúbica cuando la muestra se enfría rápidamente con nitrógeno líquido desde 1573 K (figura 1). De acuerdo con los datos reportados por Harada y cols.,<sup>20</sup> los picos de superestructura asociados con el doblamiento del eje  $c$  (flechas en la figura 1a) desaparecen después del tratamiento. Los

patrones de difracción de las muestras con enfriamiento rápido son indizadas con una celda cúbica ( $a_p \sim 3.872 \text{ \AA}$ , grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ).

Para composiciones intermedias ( $x=0.083$ ) el comportamiento es similar al descrito para altos contenidos de litio. Sin embargo, en las muestras tetragonales enfriadas lentamente ( $a_p \times a_p \times 2a_p$ , grupo espacial  $P4/mmm$ ), la relación  $c/2a$  es claramente mayor, según se deduce de la separación entre los picos (004), (002)/(200) a  $2\theta \sim 47^\circ$  (inserto de la figura 1b). En las muestras de enfriamiento rápido desde 1573 K, esta separación desaparece y la celda unitaria se vuelve cúbica ( $a_p \sim 3.877 \text{ \AA}$ ).

En el caso de las muestras de enfriamiento lento con poco contenido de litio ( $x=0.04$ ), los patrones de difracción fueron ajustados con una celda ortorrómbica doblada en el eje  $c$  ( $a_p \times a_p \times 2a_p$ , grupo espacial  $Pmm$ ). La distorsión ortorrómbica se observa claramente en la región  $2\theta \sim 47^\circ$ , donde se separan los picos (004), (002), y (200) (insertos de la figura 1c). Las muestras ortorrómbicas demuestran una relación  $c/2a^* > 1$ , siendo  $a^*$  el promedio de los parámetros  $a$  y  $b$ . Cuando las muestras son enfriadas rápidamente, desde 1573K en nitrógeno líquido, decrece el número de picos. Los picos característicos de la distorsión ortorrómbica se unen en un solo pico, indicando la formación de la fase cúbica ( $a_p \sim 3.879 \text{ \AA}$ ). Sin embargo, en este caso los picos de superestructura no desaparecen completamente de los patrones de difracción, aun en muestras con enfriamientos rápidos desde 1673 K. En muestras con tiempos de calentamiento largos a 1673 K, se detectan picos pequeños a  $2\theta \sim 27.4^\circ$  y  $36^\circ$ , mismos que aumentan con la extensión de los tratamientos térmicos. Estos picos corresponden a las reflexiones más intensas del compuesto  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . La presencia de esta fase se debe probablemente al recocido prolongado a altas temperaturas, produciendo pérdidas de  $\text{Li}_2\text{O}$  y desplazando la composición hacia la región bifásica del diagrama de fases.<sup>21</sup>

### DRX de alta temperatura

Para confirmar las modificaciones estructurales producidas a altas temperaturas, las muestras con enfriamiento lento se analizaron en función de la temperatura para contenidos de litio altos, intermedios y bajos. En la figura 2 se muestra la evolución de la temperatura de algunos de los patrones de difracción de la muestra ortorrómbica,  $x=0.04$ , mostran-

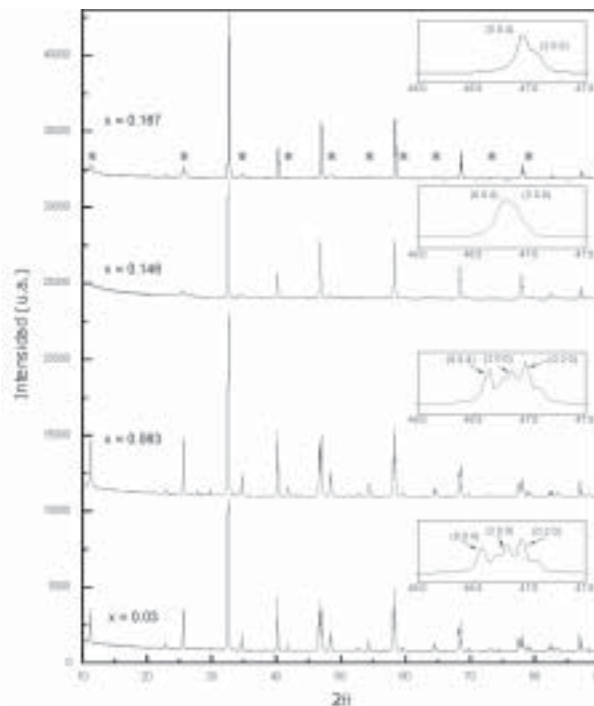


Fig. 1. Patrón de DRX de las perovskitas  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  para cuatro diferentes composiciones:  $x = 0.03$ ,  $x = 0.146$  y  $x = 0.167$ . Se marcan con asterisco los picos de superestructura correspondientes a la celda doblada para el caso  $x = 0.167$ . En los insertos se muestra el desdoblamiento de la reflexión (2 0 0).

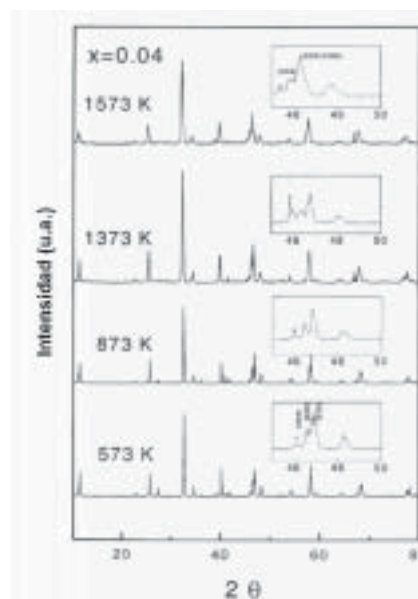


Fig. 2. Patrones de DRX para muestras con bajo contenido de litio, aumentando la temperatura. Se ilustra la convergencia de los picos (020) y (200).

do la evolución de los picos (004), (002) y (200) (insertos en la figura).

Por debajo de 773 K los picos (020) y (200) permanecen separados, aunque se unen a una temperatura de 773 K como consecuencia de la transformación de la estructura ortorrómbica a tetragonal.<sup>16</sup> Se aprecia una distorsión entre 773 y 1573 K; sin embargo, los picos de superestructura no desaparecen completamente, indicando que el doblado en el eje c permanece aun a 1573 K. En el caso de la perovskita tetragonal ( $x=0.083$ ), el calentamiento de la muestra por encima de 1373 K produce una atenuación de la intensidad de los picos de superestructura; en particular el pico localizado a  $2\theta \sim 11^\circ$  desaparece a 1473 K.

Los patrones de DRX de las muestras ricas en litio  $x=0.167$  son similares a los de las tetragonales; sin embargo, no se detecta una separación de los picos (004) y (020)/(200) (figura 3). Por encima de 1073 K, la intensidad de los picos de superestructura disminuye, aunque no desaparecen completamente, excepto en el caso del pico  $2\theta \sim 11^\circ$ . En muestras de enfriamiento rápido, el calentamiento de la perovskita sólo produce el desplazamiento de los picos asociados con la expansión de la celda unitaria.

### Espectroscopía de RMN de $^7\text{Li}$

Los espectros de RMN de  $^7\text{Li}$  ( $I=3/2$ ) de las tres muestras analizadas están formados por tres componentes que se asocian con la transición central ( $-1/2 \ 1/2$ ) y las

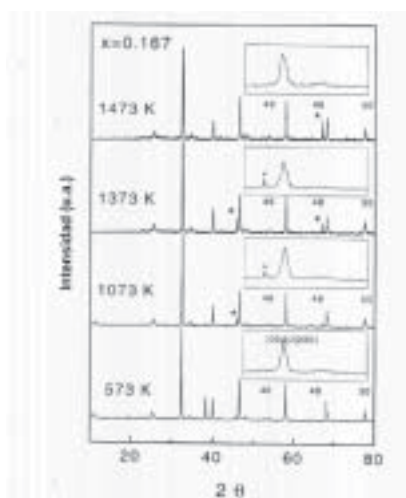


Fig. 3. Patrones de DRX con variación de la temperatura para altos contenidos de litio. Se muestra la convergencia de los picos (004) y (002).

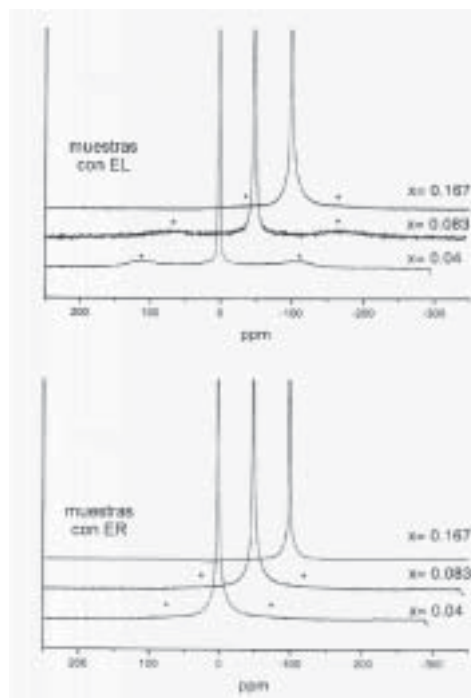


Fig. 4. Espectro RMN de  $^7\text{Li}$  a temperatura ambiente para muestras enfriadas lenta (EL) y rápidamente (ER).

dos transiciones satélite ( $-3/2 \ -1/2$ ;  $1/2$ ,  $3/2$ ). En todos los casos, la intensidad de la línea central fue considerablemente mayor que la esperada para un solo sitio distorsionando, indicando que los espectros están formados por dos componentes con diferente movilidad.

En estas muestras, las especies móviles son responsables de la intensa y estrecha línea central, mientras que las especies fijas causan la detección de las transiciones satélites (figura 4). Las constantes cuadrupolares ( $C_Q$ ) de las dos especies son  $C_{Q1} \leq 10$  kHz y  $C_{Q2} = 100$  kHz.

La intensidad de las transiciones satélite disminuye con el aumento de litio y con los tratamientos de enfriamiento rápido. En muestras con enfriamiento rápido se detecta un ensanchamiento de la línea base de RMN que ha sido atribuido a interacciones cuadrupolares residuales. En la muestra cúbica con enfriamiento rápido  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ , la intensidad de la línea satélite es muy baja y la anchura de la transición central es muy pequeña, indicando que la mayor parte del Li muestra una alta movilidad.

### Conductividad del ión litio

La figura 5 muestra las conductividades DC a tem-

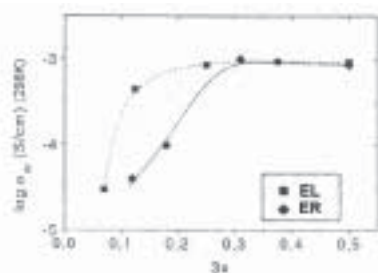


Fig. 5. Conductividad DC de muestras enfriadas lenta (EL) y rápidamente (ER).

peratura ambiente contra el contenido de litio de muestras con enfriamiento rápido y lento. La  $\sigma_{dc}$  aumenta con el contenido de litio, y alcanza, en ambos tipos de muestras, un valor constante a  $x=0.1$ . Para las muestras ricas en litio el tratamiento de enfriamiento rápido no modifica apreciablemente los valores de conductividad DC, pero para las muestras pobres en litio se encontró que la conductividad disminuye con este tratamiento en casi un orden de magnitud. Los valores más bajos de  $\sigma_{dc}$ , medida en las muestras pobres en litio no pueden atribuirse a diferencias en las energías de activación por difusión de litio, y se han relacionado con variaciones en el factor preexponencial. En particular, la variación observada se ha atribuido previamente a la evolución de la concentración de portadores de carga.<sup>18</sup>

Las conductividades DC muestran un comportamiento no Arrhenius con el inverso de la temperatura. En todos los casos se encuentra que las energías de activación aparentes disminuyen desde  $0.40 \pm 0.02$  hasta  $0.28 \pm 0.02$  eV con el aumento de la temperatura.<sup>8,18</sup>

### Espectroscopia Raman

La figura 6 muestra el espectro Raman a temperatura ambiente de compuestos con  $x=0.04$ ,  $0.083$  y

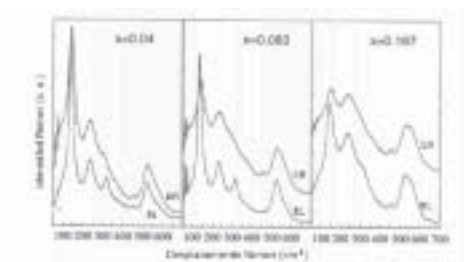


Fig. 6. Espectro Raman de muestras enfriadas lenta (EL) y rápidamente (ER).

$0.167$  enfriadas lenta y rápidamente desde alta temperatura. Los efectos más visibles de los tratamientos de enfriamientos en estos espectros son el ensanchamiento general de todas las señales observadas y el cambio en intensidad de algunas de ellas, ya sea disminuyendo (como el pico cercano a  $320\text{cm}^{-1}$ ) o aumentando (como el pico cercano a  $450\text{cm}^{-1}$ ).

A pesar de estas diferencias, los espectros de muestras enfriadas rápidamente son muy similares a los de las enfriadas lentamente, de acuerdo con una interpretación anterior.<sup>23</sup> Estos espectros pueden explicarse asumiendo una estructura tetragonal en una escala de al menos varias celdas unitarias. Los cambios detectados a lo largo de la serie se han atribuido principalmente al desorden catiónico, el cual aumenta al acrecentar el contenido de litio o con los tratamientos de enfriamiento rápido.

## Discusión

### Estructura tipo perovskita

Los parámetros de la celda unitaria de las perovskitas  $\text{Li}_{2/3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ , enfriadas lentamente, se dan en la figura 7. Según está establecido, el ordenamiento de lantano y vacancias en planos alternos de la perovskita produce el doblamiento del eje  $c$ . Al aumentar el contenido de litio, se dan dos procesos: las vacancias se van desordenando y disminuye la relación  $c/2a$ .

En las muestras ordenadas, pobres en litio ( $x < 0.08$ ), se detecta una distorsión ortorrómbica

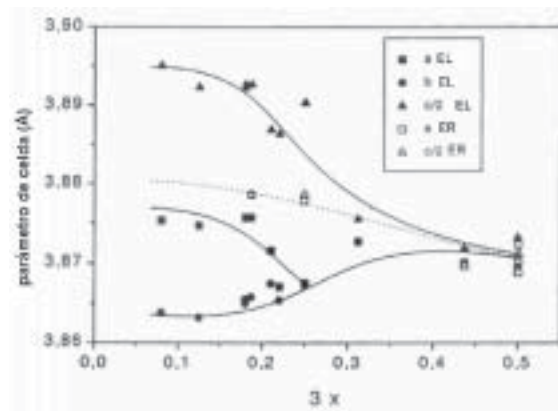


Fig. 7. Evolución de los parámetros de celda con el contenido de litio para muestras enfriadas lenta (símbolos rellenos) y rápidamente (símbolos huecos). Los patrones de DRX de muestras con ER se indicaron con una celda unitaria cúbica.

(grupo espacial Pmmm) escasamente reportada en trabajos previos, y la relación  $c/2a$  es mayor a 1.<sup>16</sup> Para muestras ricas en litio ( $x > 0.1$ ), los patrones de DRX se interpretan asumiendo una simetría tetragonal (grupo espacial P4/mmm), con un parámetro  $c/2a$  cercano a 1.<sup>18</sup> En las últimas muestras, los picos de superestructura están ensanchados, e indican un desorden considerable.

El aumento de  $c/a$  en las muestras pobres en litio se asocia con un desplazamiento de los iones titanio a lo largo del eje  $c$ , producido para compensar la distribución asimétrica de las cargas alrededor de los octaedros.<sup>1,18</sup> El desplazamiento del titanio produce una secuencia de distancia de enlaces Ti-O (largo-corto-corto-largo) a lo largo del eje  $c$  que impiden la aparición de una polarización eléctrica macroscópica. Con el aumento en contenido de litio, el ordenamiento de las vacancias se elimina progresivamente y los octaedros se vuelven regulares. Como consecuencia de este hecho la relación  $c/2a$  tiende a 1.<sup>11,12,18</sup>

En las muestras con enfriamiento rápido, los patrones de DRX muestran una simetría pseudocúbica, sugiriendo que se produce un desorden importante de los cationes en los sitios A.<sup>19,20</sup> Del análisis de la figura 7 se deduce que a una composición dada, el volumen de la celda unitaria no cambia mucho con el enfriamiento rápido, pero sí disminuye con el contenido de litio de la muestra. Esta observación está en acuerdo con los diferentes radios de los cationes La y Li.

Para mejorar el desorden catiónico, los iones La deben pasar a través de ventanas cuadradas definidas por cuatro octaedros que comparten esquinas. Desde un punto de vista estructural, y considerando un modelo de esfera rígida con el radio de Shannon,<sup>24</sup> es improbable que ocurra la difusión de iones La aun a altas temperaturas, debido a que las ventanas cuadradas con una diagonal O-O  $\sim 3.9 \text{ \AA}$  son considerablemente más pequeñas que el tamaño iónico del La,  $2(\text{La-O}) = 5.46 \text{ \AA}$ . Sin embargo, no se puede despreciar una ligera difusión de La a altas temperaturas, asistida por la movilidad del oxígeno. De acuerdo con estos hechos, Harada y cols.,<sup>20</sup> sugieren que la difusión de La empieza a  $600^\circ\text{C}$ , pero requiere de altas temperaturas (1423 K) o un recocido por tiempos largos (por más de una semana) para modificar la distribución inicial. Se han encontrado observaciones similares en este trabajo: los patrones de DRX de las muestras de enfriamiento rápido muestran una simetría cúbica; sin embar-

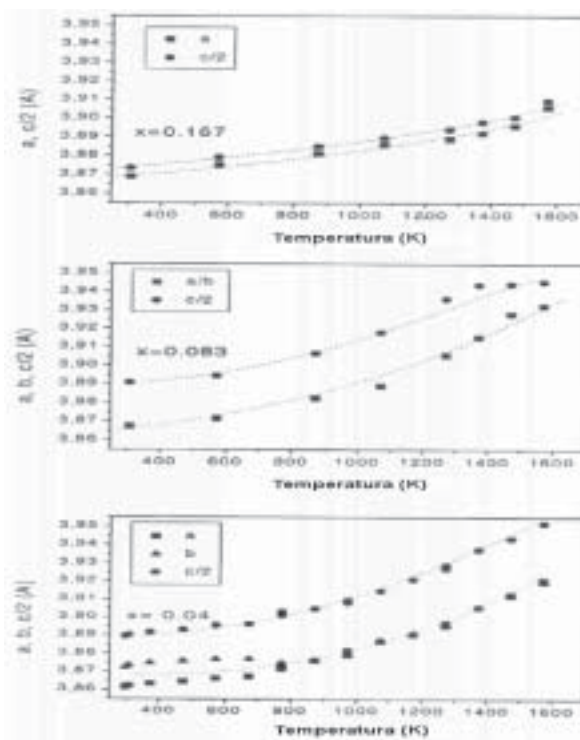


Fig. 8. Parámetros de red contra temperatura para muestras enfriadas lentamente, con tres contenidos de litio.

go, en el caso de las muestras pobres en Li con enfriamientos lentos, los pequeños picos de superestructura permanecen aún después de largos tiempos de recocido a altas temperaturas.

### Expansión térmica de la perovskita

La evolución de los parámetros de la celda unitaria con la temperatura está dada en la figura 8. Para muestras con contenidos bajos de Li ( $x=0.04$ ), se observa una transición ortorrómbica-tetragonal a temperaturas cercanas a 773 K.<sup>16</sup> Sin embargo, no se detectaron más transformaciones en el rango de temperaturas 873-1573 K. Los parámetros de red aumentan suavemente con la temperatura hasta 873 K, mientras que a altas temperaturas, la expansión cobra más importancia. En los intervalos de temperatura analizados, las diferencias entre los parámetros  $a$  y  $c$  permanecen constantes.

En el caso de muestras con  $x=0.083$ , se identificaron dos regímenes entre la temperatura ambiente y 1400 K. La expansión térmica de la celda unitaria es pequeña hasta 873 K; sin embargo, de 873 a 1400 K la expansión de la celda unitaria aumenta considerablemente en la misma manera que para

la muestra con  $x=0.04$ . A altas temperaturas, un nuevo régimen de enfriamiento podría estar presente, en el cual la relación  $c/a$  disminuye, sugiriendo que las vacancias se desordenan progresivamente.

Para la muestra rica en Li,  $x=0.167$ , la expansión térmica es visiblemente isotrópica y los dos parámetros tetragonales siguen tendencias similares. En esta muestra, la expansión total medida a 1573 K es menor que para el resto de las composiciones.

Para analizar la expansión térmica de las muestras, los parámetros de red medidos se ajustaron de acuerdo a las siguientes relaciones:<sup>25</sup>

$$a(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$$

$$c(T) = c_0 + c_1 T + c_2 T^2$$

Donde  $a(T)$  y  $c(T)$  son los parámetros de red medidos a la temperatura  $T$ . Los resultados del análisis se muestran en la tabla I. El coeficiente de expansión lineal térmica ( $\alpha$ ) se calcula de acuerdo a la expresión<sup>25</sup>

$$\alpha(T) = \frac{1}{a_{298}} \frac{da_T}{dT}$$

Donde  $\alpha(T)$  y  $a_{298}$  son los parámetros de red a la temperatura  $T$  y a 298 K, respectivamente. La figura 9 es una gráfica de los resultados calculados contra la temperatura. En todos los casos, la expansión térmica se incrementa casi linealmente con la temperatura. En las muestras ricas en Li,  $x=0.167$ , las expansiones de la celda unitaria son pequeñas e isotrópicas. Sin embargo, en muestras pobres en Li,  $x=0.04$ , las expansiones térmicas son más importantes y se preserva la simetría axial.

Finalmente, en composiciones intermedias, las expansiones térmicas son diferentes a lo largo de los dos ejes: el coeficiente de expansión del eje  $c$  es más pequeño que el del eje  $a$  para baja temperatura; sin embargo, se produce lo contrario a altas temperaturas. Este hecho permite que los parámetros  $a$  y  $c$  se aproximen a un valor común.

Tabla I. Datos de regresión para las muestras  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ , considerando tres términos en las expresiones descriptivas de la expansión de parámetros de red

$x$	$a_0$	$a_1 \cdot 10^6$	$a_2 \cdot 10^8$	$R$	Sd	$c_0$	$c_1 \cdot 10^5$	$c_2 \cdot 10^8$	$R$	Sd
0.03	3.874(2)	-29(4)	4 (20)	0.995	0.001	7.78(1)	-2(60)	6(32)	0.997	0.002
0.083	3.873(5)	-27(12)	4 (61)	0.993	0.003	7.76(2)	4(5)	3.3(2.4)	0.968	0.010
0.167	3.868(5)	36(13)	1 (66)	0.962	0.003	7.75(1)	42(2)	2.5(95)	0.981	0.004

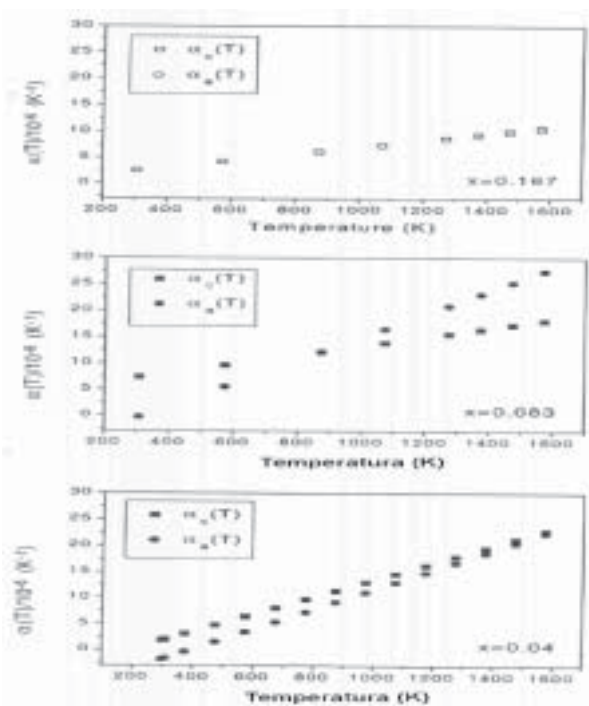


Fig. 9. Gráfica de los coeficientes de expansión térmica contra temperatura para tres composiciones analizadas.

### Desorden catiónico

Para analizar la distribución de vacancias en las perovskitas, efectuamos un análisis de Rietveld de los patrones de DRXAT, asumiendo la existencia de dos sitios para los iones La en las fases tetragonal y ortorrómbica.<sup>11,16-18</sup> En las muestras pobres en Li, la ocupación de los dos sitios fue muy diferente dentro del rango de temperatura analizado (298-1573 K). En el caso de las composiciones intermedias, la ocupación de estos sitios se vuelve muy similar al aumentar la temperatura. Finalmente, en muestras ricas en Li, la ocupación de ambos sitios es muy parecida en todas las temperaturas analizadas. Sin embargo, los factores residuales obtenidos en el análisis de Rietveld no son buenos, debido a la coexistencia de picos anchos y estrechos en los patrones de DRX. Este análisis sugiere que los modelos estructurales considerados no son adecuados para describir las características estructurales de las perovskitas estudiadas, por lo que se requieren modelos más elaborados que tomen en cuenta el desorden estructural.

Cuando se produce el desorden catiónico, los picos de superestructura desaparecen. De acuerdo con estas observaciones, en muestras ricas en Li la

relación  $c/2a$  es muy cercana a 1 y no hay mucho cambio durante el calentamiento de la muestra (figura 10). Sin embargo, en las muestras pobres en Li este parámetro es mayor que 1 y aumenta ligeramente con la temperatura. En las composiciones intermedias, este parámetro aumenta con la temperatura hasta 1273 K, pero disminuye por encima de esta temperatura, e indica la unión progresiva de los parámetros  $a$  y  $c$  asociada con el inicio del desorden de las vacancias.

Se puede deducir, a partir del análisis estructural efectuado en este trabajo, que el desorden catiónico se favorece por el aumento en contenidos de Li o por calentamiento de las muestras a altas temperaturas. En el caso de altos contenidos de Li se produce un poco de desorden a 1273 K; sin embargo, para bajos contenidos de Li se requieren temperaturas mayores a 1573 K. Para todas las perovskitas analizadas, los picos de superestructura no pueden eliminarse completamente por calentamiento de la muestra, lo que indica que el desorden catiónico es muy difícil de alcanzar. Los tratamientos prolongados a 1673 K producen la descomposición de las muestras iniciales ortorrómbicas pobres en Li. De acuerdo a este hecho, se detectan pequeños picos de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  que aumentan con la temperatura, sugiriendo que algo de  $\text{Li}_2\text{O}$  se pierde durante el calentamiento de la muestra. Se reportan hallazgos similares en el miembro ideal  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ <sup>26</sup> y en  $\text{La}_{0.683}\text{Ti}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$ <sup>27</sup> donde una pequeña cantidad de Ti se sustituye por Al.

El enfriamiento rápido desde altas temperaturas produce una disminución considerable de los picos de superestructura, sugiriendo que el desorden catiónico producido es importante (figura 1). Estos resultados difieren de los obtenidos por calentamiento de las muestras a 1573 K en la cámara de alta temperatura, donde el desorden catiónico obtenido fue mucho menor. Para entender estos resultados contradictorios debe notarse que el estudio de HREM de estas perovskitas mostró una textura de microdominios en la que los ejes  $c$  de los dominios tetragonales estaban orientados a lo largo de los tres ejes de la perovskita.<sup>11,28</sup> A lo largo de la serie, el tamaño de los dominios disminuye desde cientos a decenas de Å<sup>11</sup> al aumentar el contenido de Li; de este hecho, es probable que bajo un tamaño crítico de dominios, la técnica de DRX hace un promedio de la simetría para regiones micromacladas, favoreciendo la detección de la simetría cúbica en muestras enfriadas rápidamente. Se hallaron resultados

similares en otros materiales (por ejemplo, transformación leucita de cúbica a tetragonal),<sup>29</sup> donde la formación de los dominios micromaclados se produce para reducir las tensiones locales asociadas con transformaciones estructurales en estos casos. Se requiere una técnica más local para analizar la simetría de estos compuestos. A este respecto, los experimentos de Raman muestran cierto desorden catiónico en todas las muestras analizadas que se mantienen a lo largo de la serie, aun en las muestras enfriadas rápidamente. Sobre la base de todas estas consideraciones, el ensanchamiento del espectro y los cambios observados en intensidad pueden atribuirse a un desorden catiónico o bien a la formación de dominios gemelos o maclados. El análisis estructural sólo tiene importancia clara en muestras pobres en Li con enfriamiento lento, donde el tamaño de dominios es importante, o en muestras ricas en Li con enfriamiento rápido donde el desorden es máximo. En las composiciones intermedias pueden obtenerse diferentes grados de orden catiónico, dependiendo del tratamiento térmico utilizado. De los resultados obtenidos, podemos concluir que la mayor parte del desorden catiónico puede producir cambios microestructurales, inducidos mediante los tratamientos de enfriamiento. Es difícil llevar a cabo un análisis de la contribución relativa de estos dos efectos.

### Movilidad de litio en las perovskitas

Como reportamos recientemente, los experimentos de difracción de neutrones mostraron que para las muestras ricas en Li con enfriamientos rápidos, los iones Li están localizados en el centro de ventanas cuadradas que conectan a los sitios A contiguos de la perovskita.<sup>6</sup> De acuerdo a consideraciones geométricas, el tamaño de las ventanas cuadradas (dist. diagonal 3.9 Å) en estas perovskitas es cerca-

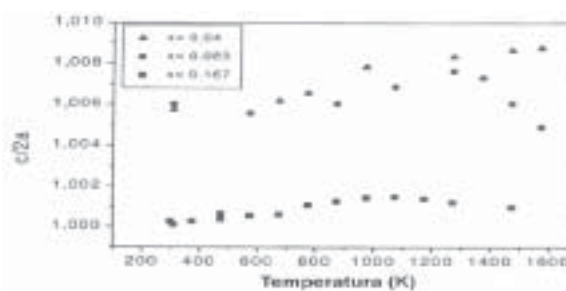


Fig. 10. Evolución de la relación  $c/2a$  con la temperatura para tres diferentes composiciones.



no a  $2(\text{Li-O}) \sim 4.0 \text{ \AA}$ , por lo que la pequeña expansión de la celda unitaria podría mejorar sustancialmente la movilidad del Li.

El estudio de la movilidad local por la técnica de RMN mostró la existencia de dos componentes en el espectro, mismos que se atribuyeron a iones Li con diferentes movilidades. En las perovskitas dobladas en el eje  $c$ , la componente estrecha e intensa centrada en la frecuencia de resonancia se asigna a especies Li más móviles localizadas en los planos con una cantidad importante de vacancias, y la componente con transiciones satélites se asocia con los iones Li menos móviles localizados en planos ricos en La (figura 4). De este hecho, la movilidad de Li muestra un régimen bidimensional<sup>16,17</sup> en las muestras ordenadas, pero que se va convirtiendo progresivamente en una movilidad tridimensional en las muestras desordenadas. Los procesos de intercambio entre los dos planos reducen considerablemente la cantidad de iones fijos. En las muestras ricas en Li con enfriamientos rápidos el desorden de vacancias es máximo y solamente se detecta un tipo de sitio.

A lo largo de la serie no cambia apreciablemente el entorno del litio ni las energías de activación. A partir de este hecho, el aumento de  $\sigma_{dc}$  con el contenido de Li se atribuye a los cambios en las concentraciones de portadores de carga. Sin embargo, sobre la base de una distribución aleatoria de vacancias e iones litio en los sitios A de la perovskita, debería observarse un máximo en  $x=0.08$ . Aún más, los altos valores de conductividad medidos en las muestras ricas en litio sólo pueden explicarse sobre la base de los resultados obtenidos en los experimentos de difracción de neutrones de muestras ricas en litio con enfriamiento rápido.<sup>6</sup> La ocupación del centro de las caras de la celda unitaria por los iones litio provoca un aumento en la cantidad de sitios A vacantes que participan en la conducción. A partir de este hecho, el número de vacancias es considerablemente mayor al que se deduce de las composiciones nominales, aumentando de 0.33 a 0.5 al acrecentar el contenido de litio. Esto explica el aumento de la conductividad detectado a lo largo de la serie.

Por otro lado, la conductividad DC de las muestras enfriadas rápidamente exhibe resultados contradictorios: la conductividad de muestras ricas en litio con enfriamiento rápido es ligeramente mayor a la de las muestras con enfriamiento lento, pero en las muestras pobres en litio la conductividad disminuye con este tratamiento casi por un factor de 10.

Estos resultados son difíciles de entender sobre la base de los datos de RMN, en donde los tratamientos de enfriamiento rápido mejoran siempre la movilidad del Li. Sin embargo, en las muestras con enfriamiento rápido se reduce el tamaño de los microdominios y aumenta el número de dominios micromaclados, impidiendo el movimiento a largo alcance de Li. Este hecho explica la disminución observada en la conductividad de largo alcance. En el caso de las muestras ricas en Li, el desorden catiónico es importante, y el tratamiento de enfriamiento no afecta el tamaño de los microdominios de manera apreciable; consecuentemente, la conductividad de las muestras no cambia significativamente con el tratamiento térmico.

## Conclusiones

La influencia de los tratamientos térmicos en la estructura y movilidad de Li de la serie  $\text{Li}_{2/3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  se analizó por DRX, espectroscopia Raman, RMN y de impedancias. En las perovskitas pobres en Li enfriadas lentamente,  $x < 0.08$ , las vacancias catiónicas se disponen en planos alternos a lo largo del eje  $c$ , favoreciendo una conductividad bidimensional sobre los planos  $ab$ . En las muestras ricas en Li,  $x < 0.08$ , el desorden catiónico aumenta y la movilidad del Li se vuelve tridimensional. En los últimos casos, la relación  $c/2a$  se aproxima a 1. La expansión de la celda unitaria es apreciable en las muestras ordenadas con bajo contenido de Li, pero disminuye cuando el contenido de Li aumenta.

Los experimentos de DRX muestran que la simetría cambia de ortorrómbica a tetragonal o cúbica por el enfriamiento rápido o por aumento en el contenido de Li. A menudo se relaciona el cambio de simetría con el aumento de desorden catiónico. Sin embargo, tomando en cuenta el impedimento de los cationes de La para pasar a través de los "cuellos de botella" cuadrados que contienen a los sitios A contiguos de la perovskita, puede favorecerse la detección de la simetría cúbica por la reducción del tamaño de los dominios de micromaclado, ocasionados durante los tratamientos de enfriamiento rápido. Los microdominios tetragonales se disponen a lo largo de las tres direcciones equivalentes de la perovskita (desorden microestructural). La energía de activación para el movimiento de Li es similar en todas las muestras, indicando que el entorno de Li no cambia en toda la serie. La localización de Li en el centro de las ventanas cuadradas hace que el

número de sitios A vacantes que participan en la conducción iónica aumente con la sustitución de La por Li. Este hecho explica los altos valores de conductividad medidos en perovskitas ricas en Li. De los resultados analizados, los desórdenes microestructural y estructural pueden tener efectos opuestos sobre la conductividad de las perovskitas.

## Resumen

Se ha estudiado el efecto de los tratamientos a alta temperatura sobre la estructura y la movilidad del litio para la solución sólida  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  ( $0.03 < x < 0.167$ ) con difracción de rayos X a alta temperatura (DRXAT), espectroscopia Raman, RMN y de impedancias. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) a temperatura ambiente de muestras enfriadas lentamente muestran una estructura tipo perovskita doblada en el eje c con simetrías tetragonales u ortorrómbicas, mientras que las muestras con un enfriamiento rápido muestran una estructura tipo perovskita cúbica simple. Sin embargo, el espectro Raman de las muestras analizadas se interpreta, en todos los casos, con una simetría tetragonal en la que el desorden catiónico se incrementa con el contenido de litio y el tratamiento de enfriamiento. La existencia de microdominios de maclado, orientados a lo largo de las tres direcciones de la perovskita, favorece la detección de la fase cúbica en los patrones de DRX. A partir de la espectroscopia de RMN del  $^7\text{Li}$ , se ha detectado un movimiento bidimensional del litio en las muestras ordenadas, el cual se convierte progresivamente en un movimiento tridimensional conforme se incrementa el desorden catiónico. Asimismo, la presencia de microdominios hace disminuir la conductividad dc de muestras con contenidos bajos de litio.

## Abstract

The effect of high temperature treatments on the structure and lithium mobility of the  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  ( $0.03 < x < 0.167$ ) series has been studied by HTXRD, Raman, NMR and impedance spectroscopies. Room temperature XRD patterns of slowly cooled samples display a c-doubled perovskite with orthorhombic or tetragonal symmetries, whereas those of quenched samples display a simple cubic perovskite. However, Raman spectra of analyzed samples are interpreted, in all cases, with a tetragonal symmetry in which cation disorder increases with lithium content and

quenching treatments. The existence of small microtwinned domains, arranged along the three directions of the perovskite, favors detection of the cubic phase in XRD patterns. From  $^7\text{Li}$  NMR spectroscopy a two-dimensional Li motion was detected in ordered samples, which becomes progressively three-dimensional as cation disordering increases. The presence of microdomains decreases the dc-conductivity of quenched Li-poor samples.

## Referencias

1. Belous, A. G.; Novitskaya, G. N.; Polyanetskaya, S. V.; Gornikov, Y. I. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1987, 23, 470.
2. Inaguma, Y.; Chen, L.; Itoh, M.; Nakamura, T.; Uchida, T.; Ikuta, H.; Wakihara, M. *Solid State Commun.* 1993, 86, 689.
3. Colbow, K. M.; Dahn, J. R.; Haering, R. R. J. *Power Sources* 1989, 26, 397.
4. Takahashi, T., Ed. *High Conductivity Solid Ionic Conductor*; World Scientific: Singapore, 1989.
5. Skakle, J. M. S.; Mother, G. C.; Morales, M.; Smith, R. I.; West, A. R. J. *Mater. Chem.* 1995, 5, 1807.
6. Alonso, J. A.; Sanz, J.; Santamaría, J.; León, C.; Várez, A.; Fernández-Díaz, M. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39 (3), 619.
7. Emery, J.; Buzare, J. Y.; Bohnke, O.; Fourquet, J. L. *Solid State Ionics* 1997, 99, 41.
8. León, C.; Lucía, M. L.; Santamaría, J.; París, M. A.; Sanz, J.; Várez, A. *Phys. Rev. B* 1996, 54, 184.
9. León, C.; Rivera, A.; Várez, A.; Sanz, J.; Santamaría, J.; Ngai, K. L. *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 1279.
10. Sanz, J.; Alonso, J. A.; Várez, A.; Fernández-Díaz, M. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 1406.
11. Fourquet, J. L.; Duroy, H.; Crosnier-Lopez, M. P. *J. Solid State Chem.* 1996, 127, 283.
12. Kawai, H.; Kuwano, J. *J. Electrochem. Soc.* 1994, 141, L78.
13. Inaguma, Y.; Chen, L.; Itoh, M.; Nakamura, T. *Solid State Ionics* 1994, 70, 196.
14. Inaguma, Y.; Itoh, M. *Solid State Ionics* 1996, 86-88, 257.
15. MacEachern, M. J.; Dabkowska, H.; Garrett, J. D.; Amow, G.; Gong, W.; Liu, G.; Greedan, J. E. *Chem. Mater.* 1994, 6, 2092.

16. Paris, M. A.; Sanz, J.; Leon, C.; Santamaría, J.; Ibarra, J.; Várez, A. *Chem. Mater.* 2000, 12, 1694.
17. Ruiz, A. I.; López, M. L.; Veiga, M. L.; Pico, C. *Solid State Ionics* 1998, 112, 291.
18. Ibarra, J.; Várez, A.; León, C.; Santamaría, J.; Torres-Martínez, L. M.; Sanz, J. *Solid State Ionics* 2000, 134, 219.
19. Harada, Y.; Ishigaki, T.; Kawai, H.; Kuwano, J. *Solid State Ionics* 1998, 108, 407.
20. Harada, Y.; Hiracoso, Y.; Kawai, H.; Kuwano, J. *Solid State Ionics* 1999, 121, 245.
21. Robertson, A. D.; García-Martín, S.; Coats, A.; West, A. R. *J. Mater. Chem* 1995, 5, 1405.
22. Rodríguez-Carvajal, J. *Phys. B* 1992, 192, 55. (Fullprof Program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns, Grenoble, ILL, 1990).
23. Sanjuán, M. L.; Laguna, M. A. *Phys. Rev. B* 2001, 64, 174305.
24. Shannon, R.D. *Acta Crystallogr. A* 1976, 32, 751.
25. Yashima, M.; Ali, R.; Yoshioka, H. *Solid State Ionics* 2000, 128, 105.
26. Abe, M.; Uchino, K. *Mater. Res. Bull.* 1974, 9, 147.
27. Minato, K.; Takano, M.; Fukluda, K.; Sato, S.; Ohashi, H. *J. Alloys Compd.* 1997, 225, 18.
28. Várez, A.; García-Alvarado, F.; Morán, E.; Alario-Franco, M. A. *J. Solid State Chem.* 1995, 118, 78.
29. Palmer, D. C.; Putnis, A.; Salje, E. *Phys. Chem. Miner.* 1988, 16, 298.