

Relación de la estructura con las propiedades eléctricas en solución sólida $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (0.03 x 0.167)[□]

Jorge Ibarra Rodríguez,* Leticia M. Torres Martínez,* Alejandro Várez,** Carlos León,*** Jacobo Santamaría,*** Jesús Sanz****



Se ha demostrado que algunos conductores sólidos iónicos pueden alcanzar valores de conductividad del orden de los electrolitos líquidos, en los que el grado de desorden de los portadores de carga es muy grande. Es por ello que actualmente tienen importantes aplicaciones, cubriendo necesidades en las que

los electrolitos líquidos no pueden ser utilizados. Podemos poner como ejemplo los sensores de oxígeno, la electrólisis de agua de bajo costo, baterías de alta densidad de energía, pantallas ópticas, ventanas "inteligentes", celdas de combustible de alta eficiencia, etc.; en algunas de estas aplicaciones se explotan ya comercialmente estos materiales.*

Un tipo de estructura muy interesante desde este punto de vista es el de la perovskita. La perovskita original tiene una fórmula CaTiO_3 y en ella los iones se acomodan de manera que el titanio toma una coordinación seis en el centro de un octaedro formado por los oxígenos, mientras que el calcio queda con coordinación doce, enmarcados por una estructura cúbica. Esto se muestra en la figura 1. A través del tiempo se ha visto que muchos compuestos pueden formar este tipo de estructura, mediante la sustitución de los iones titanio y calcio. De este modo, se le ha asignado una fórmula general ABO_3 , en las que A representa los sitios con coordinación doce, originalmente ocupadas por el calcio, y B las posi-

ciones del titanio con coordinación de seis y que pueden ser sustituidas con cualquier otro catión.

Recientemente se ha preparado una amplia variedad de electrolitos sólidos con una alta conductividad iónica, los cuales tienen una potencial aplicación principalmente dentro de las baterías de estado sólido y otros dispositivos electroquímicos.¹ En términos específicos, desde el trabajo reportado por Inaguma y colaboradores en 1993 acerca de las propiedades eléctricas de las perovskitas de lantano y litio², se han hecho numerosos trabajos relacionados con la cristalografía y la conductividad iónica de estas perovskitas. En particular, la combinación de iones de tierras raras (RE) y litio en las perovskitas (ABO_3) produjo materiales con fórmula general $\text{RE}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ³⁻⁵. En este sistema, la conductividad máxima encontrada es para la serie de lantano, hallándose en ella una conductividad de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. La sustitución parcial de La por cationes de mayor tamaño como Sr, Ba y Na en los sitios A de la perovskita produjo distintos efectos.⁶ En el caso de Sr, la conductividad iónica aumentó ligeramente para bajos niveles de sustitución, mientras que para el Ba no se pudieron obtener fases puras y para el Na, la conductividad disminuyó rápidamente con la dilución.⁷ Las sustituciones del Ti (localizado en los sitios B de la perovskita) por otros iones tetravalentes como Zr, Sn, Mn o Ge⁸ mostraron que la conductividad iónica disminuye con la disminución del radio iónico. El reemplazo de Ti por cationes pentavalentes como Nb⁹,¹⁰ o Ta¹¹ hizo disminuir nuevamente la conductivi-

□ El presente artículo está basado en la investigación «Influencia de la composición sobre las propiedades estructurales y eléctricas de la familia de conductores iónicos $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ (0.03 x 0.167)» galardonado con el Premio de Investigación UANL 2000 en la categoría de Ingeniería y Tecnología otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario de la UANL, en septiembre de 2001.

* CIDEMAC, Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

** Departamento de Materiales, Universidad Carlos III, Madrid.

*** Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid.

**** Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

dad.

Todos los compuestos mencionados tienen la estructura tipo perovskita. Sin embargo, no se han determinado las distorsiones estructurales producidas en cada caso. Para el caso de la familia de compuestos $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ se detectó una distorsión tetragonal con la relación c/a que depende del contenido de litio de la perovskita.^{4,12} Para las muestras ricas en La, los iones de La y los sitios A vacantes se alternan a lo largo del eje c en planos contiguos, aunque las vacancias se desordenan progresivamente al aumentar el contenido de litio. La conductividad eléctrica de estas muestras aumenta con el contenido de litio y para algunas de las composiciones analizadas depende de las temperaturas de enfriamiento^{5,13}, dando indicios de que las modificaciones estructurales de estos materiales podrían afectar la conductividad.

En este trabajo se ha estudiado la influencia de la composición sobre la estructura en la serie $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las perovskitas con diferente contenido de litio se analizaron por el método de Rietveld y se correlacionaron estas características estructurales con las obtenidas por espectroscopía de RMN del ^7Li . Finalmente, se interpretaron los datos de conductividad eléctrica sobre la base de la información estructural deducida.

Este trabajo representa el esfuerzo de tres años en investigación sobre materiales de punta actualmente, como lo son los electrolitos sólidos, para poder partir de ellos hacia aplicaciones importantes como, por ejemplo, las celdas de combustible, en las cuales se da la generación de energía eléctrica limpia, sin residuos gaseosos peligrosos, como ocurre en el caso clásico de generación de electricidad por medio de la combustión. Además del interés tecnológico que representan, tienen también un importante aspecto científico inherente: la elucidación de sus propiedades de transporte, las cuales hemos asociado con las propiedades estructurales en el presente trabajo.

Del mismo modo, hemos estudiado con amplitud la solución sólida de interés, no solamente observando las mencionadas propiedades de transporte, sino también analizando los procesos de relajación asociados con la conductividad y la resonancia magnética nuclear, para escalar con posterioridad a sistemas de mayor magnitud. Ello nos ha llevado a una caracterización completa del material desde el punto de vista de la microestructura, así como de

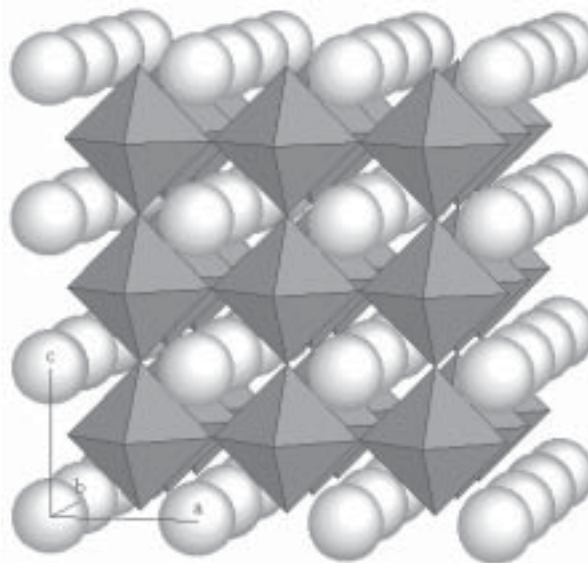


Fig. 1. Estructura de la perovskita original en la que puede verse la formación de la red tridimensional de octaedros y los sitios A y B ocupados por calcio (gris) y titanio (al centro de los octaedros), respectivamente.

composición, para llegar a tener una idea global de los efectos cooperativos que se dan dentro de este tipo de materiales, especialmente los que presentan un cierto desorden en su estructura.

Metodología

El método seguido en este trabajo para la obtención de la solución sólida fue el conocido como cerámico o de reacción en estado sólido, en el que los óxidos son mezclados y calentados durante un cierto tiempo hasta reaccionar, dando el producto deseado.

Para la obtención de la solución sólida, en esta técnica se mezclan los óxidos de los metales en proporción estequiométrica, homogeneizándolos perfectamente. Se usaron los óxidos de titanio (TiO_2 Aldrich 99%), de lantano (La_2O_3 Aldrich 99.99%) y debido a la dificultad para usar óxido de litio, carbonato de litio (Li_2CO_3 Merck). En el caso del lantano, se trató antes a una temperatura de 700°C durante cuatro horas, con el fin de deshidratar y descarboxilar, ya que es un compuesto altamente higroscópico y que atrapa dióxido de carbono del aire con cierta facilidad.

La mezcla se molió hasta la incorporación completa usando acetona como medio. Posteriormente

se introdujo en un horno a una temperatura de 800°C durante cuatro horas para obtener el óxido de litio *in situ*, para luego volverla a moler con el fin de obtener siempre una mezcla perfectamente homogénea. Después de esto, la mezcla se llevó a una prensa para aplicarle una presión de 150 MPa y se introdujo de nuevo al horno a una temperatura de 1150°C durante 12 horas, para que iniciara la reacción entre los óxidos. Con esta mezcla, nuevamente molida, se hicieron pastillas en una prensa con una presión de 150 MPa nuevamente como mínimo para disminuir en lo posible la volatilización del óxido de litio, principalmente, así como de permitir un contacto más íntimo entre los reactivos y facilitar la difusión de materia. Las pastillas se sujetaron entonces a temperaturas de reacción de 1350°C, durante seis horas para obtener el producto final, las cuales se enfriaron lentamente en el horno. Para todos los casos la velocidad de calentamiento fue de 1°C/min.

Se tomaron los patrones de difracción de rayos-X en polvos (DRX) con una radiación $\text{CuK}\alpha$ en un difractómetro Philips X'Pert, con geometría Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$), equipado con un monocromador curvo de grafito. Los datos se tomaron con una rejilla de divergencia de 0.05°, una rejilla receptora de 0.01° y un conjunto de rejillas de polarización con una divergencia axial de 1°. El rango 2θ analizado fue de 10 - 90°, con un intervalo de paso de 0.02° y un tiempo de conteo de 10 s por paso. En la primera etapa los patrones de DRX se indexaron con el programa DICVOL¹⁴, después de esto los patrones se analizaron por el método de Rietveld, utilizando el programa GSAS.¹⁵

Los espectros de RMN del ^7Li se colectaron en un espectrómetro Bruker MSL 400, trabajando a 155 MHz. Los espectros estáticos se tomaron después de irradiar la muestra con un pulso de $\pi/2$ (3 μs). El tiempo de reciclo utilizado entre cada acumulación fue de 10 s y el número de barridos fue 100. Se utilizó un filtro de 100 kHz para la detección de la señal. Los desplazamientos químicos de las señales de RMN se refirieron con respecto al de la solución acuosa de LiCl 1 M. El ajuste de los patrones experimentales se llevó a cabo utilizando el programa WINFIT de Bruker. Con este programa, los parámetros de intensidad, posición y anchura de las componentes se determinaron mediante un método no lineal iterativo de mínimos cuadrados. Sin embargo, las constantes cuadrupolares C_Q y η se determinaron por un procedimiento de prueba y error dentro del

mismo programa.

Las medidas de conductividad eléctrica se llevaron a cabo por medio de espectroscopía de impedancia (EI), utilizando unos medidores LCR de precisión controlados automáticamente, modelos HP4284A y HP4285A. Los rangos de frecuencia y temperatura usados para las mediciones fueron de 20 Hz - 30 MHz y de 150 - 500 K, respectivamente. Las mediciones se realizaron con pastillas cilíndricas de 5 mm de diámetro y 0.7 mm de grosor con electrodos de oro evaporado, bajo una atmósfera inerte de N_2 seco. Los valores de conductividad DC se obtuvieron a partir del "plateau" observado en las gráficas de conductividad vs. frecuencia, cuidando obtenerlos a frecuencias en las que no estaban presentes efectos de bloqueo.

Resultados

Experimentos de difracción de rayos-X

En la figura 2 se muestran los patrones de difracción de rayos-X (DRX) obtenidos a temperatura ambiente para las perovskitas $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, con $x=0.03$, $x=0.063$, $x=0.146$ y $x=0.167$. De acuerdo al contenido de litio de estas perovskitas pueden obtenerse dos diferentes patrones de difracción, variando desde un tipo ortorrómbico a uno tetragonal. Para las muestras con alto contenido de litio ($x=0.146$ y 0.167), los patrones de DRX pueden indexarse con una celda perovskita diagonal ($\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$) obtenida en un estudio microestructural anterior¹⁶. Sin embargo, la estructura cristalina promedio deducida a partir de los experimentos de DRX podría interpretarse con una celda de menor tamaño. El mejor ajuste de los patrones de DRX se consiguió utilizando una celda tetragonal primitiva $P4/mmm$, derivada de la cúbica, con $a \approx a_p \approx 3.87$ Å y $c \approx 2a_p$ ^{2,4,12}. Para estas muestras los picos asociados con la celda doblada, los cuales se marcan con un asterisco en la figura 2, son anchos, mientras que los asociados a la subcelda cúbica son más estrechos.

En el caso de las muestras con menor contenido de litio, $x < 0.0625$, los patrones de DRX son ligeramente diferentes. Se ha detectado el desdoblamiento de diferentes picos, particularmente para las líneas $\{200\}$, las cuales se separan en tres componentes (ver los insertos de la figura 2), indicando claramente la presencia de una distorsión ortorrómbica en la red de la perovskita, un resultado no observado hasta ahora en los trabajos estructurales previos.

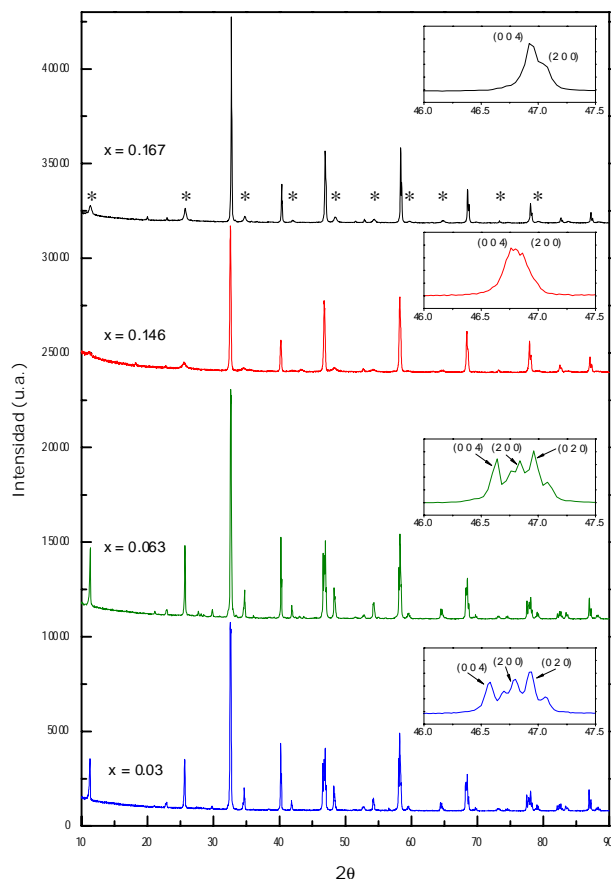


Fig. 2. Patrón de DRX de las perovskitas $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ para cuatro diferentes composiciones: $x=0.03$, $x=0.063$, $x=0.146$ y $x=0.167$. Se marcan con asterisco los picos de superestructura correspondientes a la celda doblada para el caso $x=0.167$. En los insertos se muestra el desdoblamiento de la reflexión $(2\ 0\ 0)$

Todos los picos de los patrones de DRX para estas muestras se indexaron con el grupo espacial $Pmmm$ y los parámetros de la celda unitaria obtenidos fueron de $a \approx a_p \approx 3.864 \text{ \AA}$, $b \approx a_p \approx 3.875 \text{ \AA}$ y $c \approx 2a_p \approx 7.786 \text{ \AA}$. Nótese que en el caso de las perovskitas ortorrómbicas los picos de la superestructura están más definidos y son más intensos que los detectados en las fases tetragonales. En el caso de las muestras tetragonales con $x=0.167$, un enfriamiento rápido desde 1350°C produjo patrones de DRX sin picos de superestructura (figura 3), patrones que pueden indexarse utilizando una celda cúbica ($a \approx 3.87 \text{ \AA}$).

Experimentos de RMN de ^7Li

En la figura 4 se muestran los espectros de RMN del ^7Li para las perovskitas $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, registrados a temperatura ambiente. Los espectros están constituidos prin-

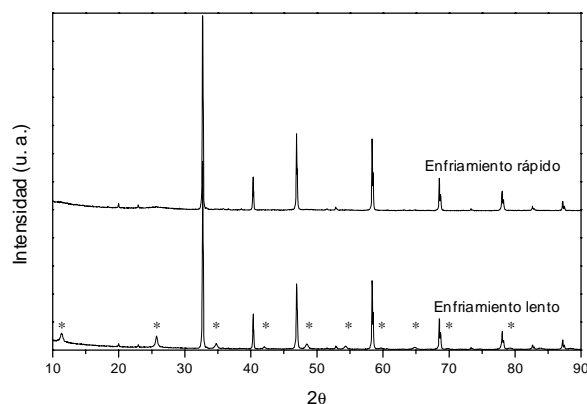


Fig. 3. Patrones de DRX de la perovskita $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ con enfriamiento rápido y con un enfriamiento lento desde 1350°C . También se marcan las reflexiones debidas al crecimiento de la superestructura.

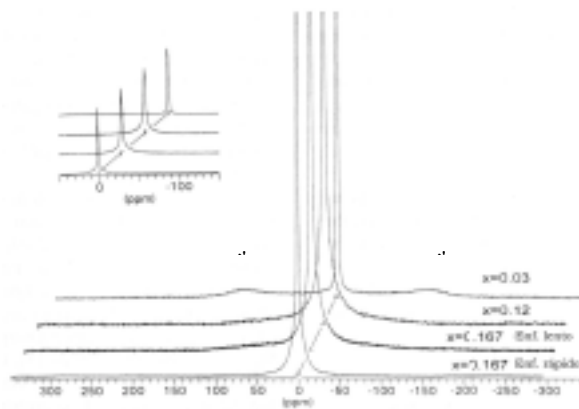


Fig. 4. Espectros RMN del ^7Li para las perovskitas $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ a temperatura ambiente. Las transiciones cuadrupolares, marcadas con asteriscos, son visibles solamente en las muestras ortorrómbicas. Para las tetragonales estas transiciones son las responsables del ensanchamiento de la línea central detectado a la frecuencia de resonancia, como puede observarse.

cipalmente por una línea central debida a la transición $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y por dos componentes $(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2})$ más anchas y pequeñas, las cuales se disponen simétricamente alrededor de la central.

Un análisis más profundo del espectro de RMN de las muestras ortorrómbicas ($x < 0.06$) muestra la existencia de dos componentes de RMN para el litio con diferente constante cuadrupolar ($C_Q \approx 80$ y 0 Hz), cuyas intensidades relativas concuerdan con las deducidas a partir del análisis estructural. En las muestras tetragonales ($x > 0.1$), las constantes cuadrupo-

lares disminuyen considerablemente ($C_O \approx 40$ y 0 Hz) y la resolución de las dos componentes menores es mucho más baja debido al proceso de intercambio de iones litio. Finalmente, en las muestras tetragonales enfriadas desde 1350°C, los patrones cuadrupolares fueron prácticamente indetectables ($C_O \approx 0$ Hz).

La componente central del espectro de RMN con ángulo mágico (MAS) del ^7Li tiene una forma gaussiana para las muestras ortorrómbicas, y una forma lorentziana para las tetragonales, dando indicios de que la movilidad de los iones litio se incrementa de las primeras a las segundas. Finalmente, en las muestras tetragonales enfriadas desde 1350°C, la anchura de la línea central disminuye dando indicios de un incremento adicional en la movilidad del litio (ver los insertos de la figura 4).

Conductividad eléctrica

En la figura 5 se muestran los valores de conductividad DC medidos a 300 K, como una función del contenido de litio en la solución sólida $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$. Puede verse cómo la conductividad DC aumenta rápidamente con el contenido de litio para las muestras ortorrómbicas, mientras que para las tetragonales muestra una dependencia mucho más débil. El valor máximo de conductividad DC se obtiene a un contenido de litio $x \approx 0.13$.

La dependencia con la temperatura de la conductividad DC se muestra en el inserto de la figura 5. Puede observarse que todas las muestras tienen una dependencia muy similar con la temperatura. La conductividad DC está activada térmicamente, aunque muestra un comportamiento del tipo no-Arrhenius. Las energías de activación disminuyeron desde 0.39 ± 0.02 eV para el régimen de baja temperatura (160–250 K) hasta 0.29 ± 0.02 eV para el régimen de alta temperatura (250–360 K). Este mismo comportamiento se observa en todas las muestras dando indicios de una pequeña dependencia de este comportamiento con el contenido de litio.

Discusión

La indexación de los patrones de DRX de la solución sólida $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$, con $0.04 < x < 0.17$ demuestra que la simetría de la celda unitaria cambia de ortorrómbica a tetragonal conforme el contenido de litio aumenta. En la figura 6 se muestra la dependencia de los parámetros de red de la perovskita

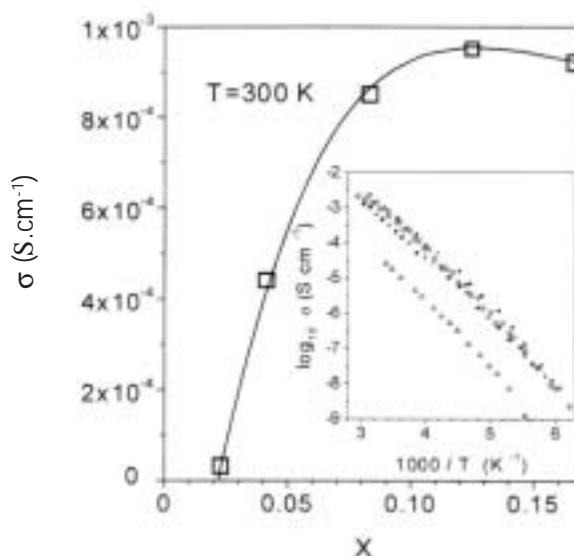


Fig. 5. Conductividad DC a temperatura ambiente vs. contenido de litio de la perovskita, x . La línea sólida se da solamente como una guía para el ojo. El inserto muestra la dependencia con la temperatura para muestras con diferente contenido de litio: (D) $x = 0.025$, (<) $x = 0.042$, (²) $x = 0.083$, (=) $x = 0.125$ y (N) $x = 0.167$.

con el contenido de litio, x . Se observa una caída abrupta del parámetro c a valores cercanos a $x \approx 0.06$. En la transformación de ortorrómbica a tetragonal, los parámetros a y b se vuelven muy similares, mientras que el volumen de la celda unitaria disminuye. Para altos contenidos de litio, la relación $c/2a$ alcanza valores cercanos a 1, por lo que los patrones de DRX pueden describirse con una celda cúbica. Se han observado reportes similares para la solución sólida $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ ¹⁷.

Actualmente la cristalografía de los titanatos de litio y lantano no se ha determinado con precisión. En esta dirección, diferentes grupos de investigación^{5,12,18} han hallado resultados similares en el rango composicional $0.04 < x < 0.15$, aunque escasean los resultados fuera de este rango. En estos estudios, los patrones de DRX fueron interpretados principalmente sobre la base de una celda tetragonal (grupo espacial $P4/mmm$) y en el caso de Robertson *et al.*⁵, se obtuvieron dos celdas tetragonales con diferente relación $c/2a$ para dos casos diferentes, alto y bajo contenido de litio. Estos autores reportaron también la existencia de una fase cúbica en el dominio de alta temperatura del diagrama de fases ' $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ '–' $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ '.

Analizando nuestros resultados, hemos asociado

la separación de las líneas $\{200\}$ con una distorsión ortorrómbica de la perovskita. Esta misma distorsión se ha reportado anteriormente en las perovskitas deficientes de oxígeno $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\delta}\text{S}$, $0.07 \leq \delta \leq 0.079$, por Abe y Uchino¹⁹, Kim *et al.*²⁰ y MacEachern *et al.*²¹. Estos autores concluyeron que el doblamiento observado en la celda unitaria fue producido por el arreglo ordenado del La y las vacancias a lo largo del eje c . El mismo tipo de arreglo de La se ha propuesto para las perovskitas tetragonales $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ^{5,12,18}; sin embargo, la separación de picos de la estructura ortorrómbica no se ha detectado nunca hasta ahora, y está relacionada con una distorsión adicional de la red tridimensional de octaedros.

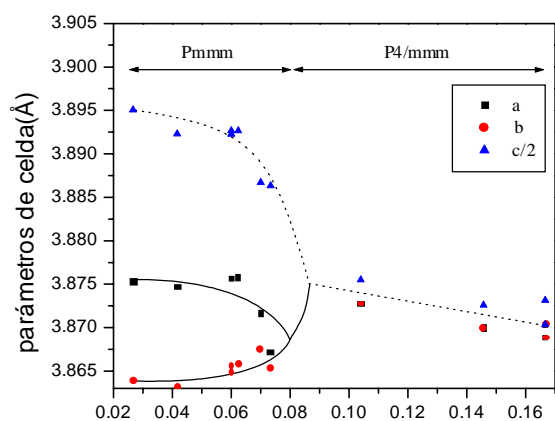


Fig. 6. (a) Gráfica de los parámetros de celda.

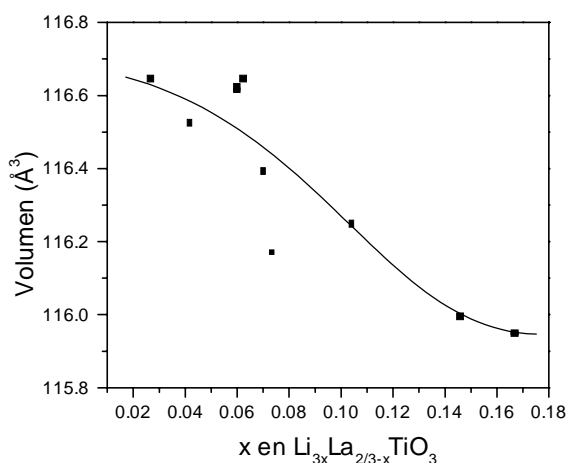


Fig. 6 (b). Volumen de la celda unitaria vs contenido de litio en las perovskitas $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$.

En una segunda etapa de este estudio, los patrones de DRX se analizaron por medio del método de Rietveld. En cada muestra se realizó un refinamiento estructural utilizando los modelos estructurales propuestos, a saber $P4/mmm$ y $Pmmm$ ^{11,21}; los resultados se muestran en la tabla 1. Para cada caso, se colectaron los refinamientos con los mejores factores de ajuste. En este análisis, la contribución del litio a los patrones de DRX no se consideró debido a su bajo factor de dispersión ante la radiación $\text{CuK}\alpha$. Según este análisis, el contenido de La obtenido por el método de Rietveld coincide dentro del 10% con respecto al nominal. En la tabla 2 se dan los parámetros estructurales obtenidos a partir de este mismo análisis. Puede verse cómo los iones de lantano exhiben una clara preferencia por las posiciones $(0,0,0)$ con respecto a las posiciones $(0,0,1/2)$, aunque esta preferencia disminuye conforme aumenta el contenido de litio (véase la figura 7a). La distribución de La se vuelve completamente desordenada para las perovskitas tetragonales con contenidos de litio cercanos a $x=0.167$. En este caso, las muestras enfriadas desde 1350°C muestran una simetría pseudocúbica (grupo espacial $Pm3m$), por lo que los iones de La y Li se acomodan de manera aleatoria en un mismo sitio cristalográfico. Las muestras estudiadas por Fourquet *et al.*¹² muestran la misma tendencia; sin embargo, estos autores no estudiaron el extremo de desorden total debido al limitado rango composicional analizado.

Continuando con nuestro estudio, los iones de titanio están desplazados del centro de los poliedros hacia la capa $z = 0.5$, según hemos deducido del estudio de las distancias interatómicas Ti – O (véase la figura 7b). Este hecho puede explicarse sobre la base de una distribución asimétrica de la carga alrededor de los octaedros, producida por la disposición alternada del La y las vacancias en planos contiguos de la perovskita. Debido a esto, una de las distancias Ti–O es más corta, mientras que el resto son más largas a lo largo del eje c , produciendo la distorsión ya mencionada de los octaedros TiO_6 . Esta distorsión disminuye conforme los iones La se desordenan. Para el caso de la perovskita con $x=0.167$, la distribución de los iones La está completamente desordenada y los octaedros son aproximadamente regulares.

Los espectros de RMN del ^7Li para las muestras ortorrómbicas ($x < 0.06$) y tetragonales ($x > 0.08$) muestran muy pequeñas aunque apreciables dife-

rencias. Las distorsiones estructurales producidas durante el ordenamiento catiónico producen un aumento en el gradiente de campo eléctrico en los sitios ocupados por los iones Li, favoreciendo la detección del patrón cuadrupolar. En las perovskitas ortorrómbicas, se detectaron dos componentes con constantes cuadrupolares $C_Q=80$ y 0 Hz. La intensa y estrecha línea central detectada cerca de las frecuencias de resonancia corresponde a los átomos de Li con un elevado grado de movilidad ($C_Q \approx 0$), mientras que la componente ancha corresponde a átomos de Li con menor movilidad ($C_Q \approx 80$ Hz), los cuales se colocan sobre el plano $z/c = 0$, que es en donde prefieren ubicarse los iones La. Las intensidades relativas de ambas componentes están en completo acuerdo deducidas a partir del análisis estructural de estas perovskitas: la componente ancha se ha asociado con los iones Li localizados en el plano $z/c = 0$ (30%) y la línea estrecha con los iones Li localizados en el plano $z/c = 0.5$ (70%); en este último plano prefieren localizarse las vacancias. En las perovskitas tetragonales, se detectó un pequeño patrón ancho sin resolver cerca de las transiciones centrales con $C_Q \geq 40$ Hz. Para las muestras enfriadas rápidamente desde 1350°C , con $x \approx 0.1$, disminuye la intensidad así como el desdoblamiento de los patrones cuadrupolares, siendo difícil su detección en el espectro de RMN del ^7Li . Asimismo, se produce un estrechamiento considerable de la línea central, dando indicios de una alta movilidad del Li.

Con respecto a la conductividad eléctrica, la conductividad DC depende de la distribución de los iones de lantano y de las vacancias. Se asume general-

Tabla I. Parámetros posicionales utilizados en el refinamiento estructural para las perovskitas tetragonales y ortorrómbicas (el litio no fue considerado en el refinamiento)				
Átomo	Grupo espacial P4/mm		Grupo espacial Pmmm	
	Posición	Coord. atómicas	Posición	Coord. atómicas
La1	1a	0,0,0	1a	0,0,0
La2	1b	0,0, $1/2$	1c	0,0, $1/2$
Ti	2h	$1/2, 1/2, z \approx 1/4$	2t	$1/2, 1/2, z \approx 1/4$
O1	1c	$1/2, 1/2, 0$	1f	$1/2, 1/2, 0$
O2	1d	$1/2, 1/2, 1/2$	1h	$1/2, 1/2, 1/2$
O3	4i	$0, 1/2, z \approx 1/4$	2r	$0, 1/2, z \approx 1/4$
O4	-	-	2s	$1/2, 1/2, z \approx 1/4$

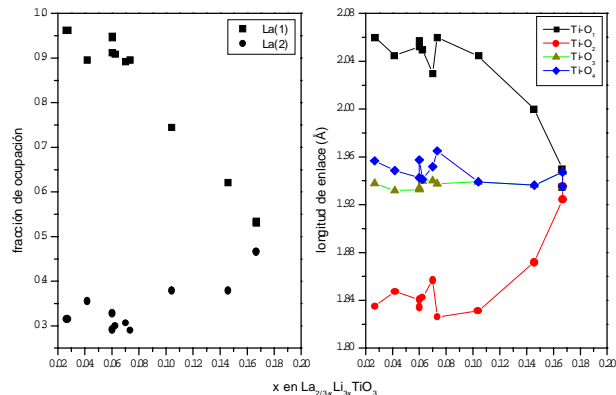


Fig. 7. (a) Ocupaciones del lantano en los dos sitios estructurales para las perovskitas $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$. (b) Variación de las distancias octaédricas Ti-O con el contenido de litio.

mente que el transporte iónico en estos materiales es el resultado de los saltos de los iones litio hacia las vacancias cercanas en los sitios A^{2,3,22,23}. Por lo tanto, existen dos factores primordiales que afectan a la conductividad: la concentración de portadores y la probabilidad de salto de los iones hacia sitios vecinos vacantes. En una primera aproximación, la concentración efectiva de portadores debería ser igual al producto $n_p \cdot n_v$, donde n_p es la concentración de iones litio y n_v es la concentración de sitios A vacantes. Se ha medido la velocidad de relajación del espín de red por RMN, así como la velocidad de relajación de la conductividad eléctrica en las muestras con mayor contenido de litio para estas perovskitas, demostrando que todo el litio participa en la conductividad AC^{22,23}. Sin embargo, existen algunas discrepancias entre los valores observados y los predichos que hacen que el modelo propuesto sea inadecuado. En particular, una distribución aleatoria del Li y las vacancias en los sitios A daría valores de conductividad cercanos a cero para $x=0$ ($n_p=0$) y para $x=0.167$ ($n_v=0$). Para las muestras ortorrómbicas, los valores de conductividad aumentan con n_p de la manera predicha. Sin embargo, en las muestras tetragonales con alto contenido de Li, los valores de conductividad medidos por nosotros siguen siendo elevados, sugiriendo que la cantidad de vacancias implicadas en la conductividad debe ser mucho mayor que la considerada por este modelo. Esta hipótesis se ha visto confirmada en un reciente estudio de difracción de neutrones de la perovskita $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$, donde los iones Li se han localizado en el centro de las caras cúbicas de la perovskita primitiva (ocupación de 1/6), en lugar de hallarse

Tabla 2. Parámetros atómicos obtenidos a partir del refinamiento por el método de Rietveld de los patrones de DRX de las perovskitas $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$. R_p , R_{wp} , χ^2 y R_B son los factores de ajuste convencionales dados por el programa de refinamiento.

x	0.02667	0.04167	0.06	0.06233	0.07	0.07333	0.104	0.14567	0.16667	0.16667
a	3.87533(8)	3.8747(7)	3.8757(1)	3.8757(1)	3.8716(1)	3.8662(9)	3.87273(9)	3.86997(7)	3.86885(4)	3.87034(4)
b	3.86381(8)	3.86324(6)	3.86552(9)	3.8658(1)	3.8675(1)	3.8659(9)	3.87273(9)	3.86997(7)	3.86885(4)	3.87034(4)
c	7.7901(2)	7.7846(1)	7.7845(2)	7.7853(2)	7.7734(2)	7.7726(4)	7.7510(3)	7.7452(2)	7.7463(1)	3.87034(4)
Z	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1
La1 (oc)	0.96(1)	0.90(1)	0.95(1)	0.91(1)	0.89(1)	0.90(1)	0.75(1)	0.62(1)	0.53(1)	0.5
La2 (oc)	0.32(1)	0.35(1)	0.29(1)	0.30(1)	0.31(1)	0.29(1)	0.38(1)	0.38(1)	0.47(1)	0.5
z_{Ti}	0.2644(4)	0.2627(4)	0.2643(4)	0.2633(5)	0.2610(5)	0.268(1)	0.2637(7)	0.2583(9)	0.252(1)	-
B_{isoTi}	-0.5764	2.4240	-0.5211	0.3948	-1.5002	-1.0659	0.5527	2.8030	-0.9633	-1.5002
z_{O3}	0.2637(21)	0.2601(20)	0.2556(29)	0.2521(36)	0.2816(28)	0.2838(48)	0.2505(10)	0.2489(13)	0.2230(12)	-
B_{isoO3}	2.0134	1.4291	3.8689	2.3687	3.9478	2.2211	0.8685	4.8322	0.1579	0.3474
z_{O4}	0.2247(19)	0.2355(19)	0.2289(23)	0.2403(30)	0.2289(18)	0.2186(39)	-	-	-	-
B_{isoO4}	-1.2080	0.1729	-1.1054	-0.5527	-5.2901	-2.4319	-	-	-	-
dTi-O1	2.060(3)	2.045(3)	2.058(3)	2.050(4)	2.029(4)	2.080(9)	2.044(6)	2.000(7)	1.959(1)	1.935(1)
dTi-O2	1.835(3)	1.847(3)	1.835(3)	1.842(4)	1.858(4)	1.807(9)	1.842(4)	1.872(7)	1.914(1)	-
dTi-O3	1.938(1)	1.932(1)	1.934(1)	1.940(1)	1.940(2)	1.940(1)	1.940(1)	1.9363(5)	1.937(1)	-
dTi-O4	1.956(3)	1.949(2)	1.957(1)	1.941(2)	1.952(2)	1.941(2)	-	-	-	-
R_p	8.8	10.2	9.1	9.3	9.9	12.3	11.6	12.6	11.1	13.04
R_{wp}	11.2	14.08	11.6	13.1	12.8	15.8	15.9	17.9	14.4	16.6
χ^2	1.4	5.06	1.35	6.9	1.6	1.1	8.2	5.7	2.6	3.85
R_B	6.4	7.6	8.9	7.4	7.7	9.0	7.0	13.6	11.3	6.8

sobre los sitios A²⁴. La perovskita resultante tiene un grupo espacial romboédrico $R3c$, en donde la cantidad de vacancias a las cuales puede saltar el Li es claramente mayor que la supuesta en trabajos anteriores.

El acomodo de las vacancias catiónicas en planos alternos a lo largo del eje $\{001\}$ debería favorecer un movimiento bidimensional del Li en las muestras ortorrómbicas¹⁸. Sin embargo, para las muestras tetragonales los cationes y las vacancias se desordenan progresivamente (figura 7a) favoreciendo un movimiento tridimensional del Li, según se demuestra en la figura 8. Así pues, se produce un estrechamiento considerable de la línea central del espectro de RMN asociado con el desorden de las vacancias, indicando, por tanto, un aumento sustancial en la movilidad del Li a lo largo de la solución sólida. Todos estos hechos explican la tendencia observada en la conductividad iónica de estas perovskitas, en las cuales la conductividad aumenta con el contenido de litio, alcanzando un máximo detectado en $x=0.13$ para las perovskitas tetragonales.

En un estudio anterior se demostró que los tratamientos de enfriamiento rápido y lento influían en la distribución de las vacancias para las perovskitas tetragonales. Estos tratamientos fueron los responsables de la mejora en la conductividad iónica, por un factor cercano a 2 en las muestras enfriadas rápidamente con respecto a las enfriadas lentamente^{13,25}. Así pues, todas las observaciones descritas apuntan hacia el hecho de que la conductividad iónica en la serie $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ depende también de la distribución y concentración de las vacancias, no solamente de la distribución y concentración de los portadores de carga.

Por otro lado, también se ha observado que los parámetros estructurales cambian ligeramente con el contenido de litio. A partir de este hecho, podría esperarse que la energía necesaria para que los iones litio saltaran hacia un sitio A cercano permaneciera prácticamente constante. Este hecho ha sido experimentalmente confirmado en las perovskitas con simetría diferente, en las cuales se ha observado la

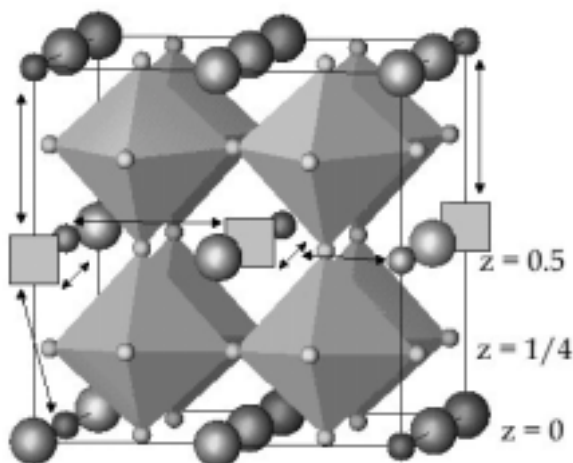


Fig. 8. Estructura propuesta para la solución sólida $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, en la cual se muestra la ligera distorsión producida en los octaedros, así como las poblaciones iónicas sobre los sitios cristalográficos, al igual que las vacancias disponibles. Asimismo, se muestra el mecanismo tridimensional de difusión de portadores de carga y de vacancias. Las esferas grandes representan a los iones lantano, mientras que las pequeñas a los iones litio. Los iones titanio se encuentran dentro de los octaedros, en los cuales las esquinas son iones de oxígeno. Los cuadros representan a las vacancias.

misma dependencia de la conductividad con la temperatura, además de que las energías de activación deducidas para la difusión del Li cambian muy poco a lo largo de la solución sólida.

Conclusiones

Se han investigado las propiedades estructurales y de transporte de la solución sólida $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ($0.03 < x < 0.167$). La mayoría de las perovskitas analizadas exhiben una celda unitaria doblada ($a_p \times a_p \times 2a_p$), mientras que la simetría cambia de ortorrómbica a tetragonal al aumentar el contenido de litio por sobre $x=0.06$. En las muestras pobres en Li, los iones La y las vacancias se alternan en planos contiguos a lo largo del eje c . La distribución de las vacancias se desordena progresivamente al aumentar el contenido de Li, volviéndose completamente desordenada en las muestras ricas en Li y enfriadas rápidamente desde altas temperaturas (1350°C).

En los estudios de RMN para estas mismas muestras, se pudieron diferenciar dos tipos de perovskitas en completo acuerdo con el estudio de DRX. En las perovskitas ortorrómbicas se han detectado dos tipos de Li con diferente movilidad asignados a dos

planos distintos dentro de la perovskita. En estos casos, el litio con menor movilidad se asignó al plano $z/c=0$ de acuerdo al análisis estructural, el cual mostraba una constante cuadrupolar elevada ($C_Q=80$ Hz); mientras que el litio con alta movilidad se localizó sobre el plano $z/c=0.5$, mostrando una constante cuadrupolar pequeña ($C_Q=0$ Hz). Para las fases tetragonal y cúbica, la constante cuadrupolar disminuyó y la resolución de los dos sitios identificados se hizo difícil de seguir. El aumento en la movilidad del Li a lo largo de la serie es la responsable del progresivo estrechamiento de la línea central detectado en los espectros de RMN del ^7Li .

La conductividad eléctrica aumenta con el contenido de litio en las muestras ortorrómbicas, aunque se observa solamente una débil dependencia en las tetragonales. Los altos valores de conductividad medidos en las muestras con $x > 0.13$ requieren que la cantidad de vacancias sea mayor a la considerada por el modelo de distribución aleatoria de La y vacancias. Este hecho se vio confirmado recientemente por experimentos de difracción de neutrones en el miembro final de la serie, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, con los cuales se detectó una posición poco usual para el Li^{24} . En todas las muestras analizadas se obtuvo una dependencia con la temperatura del tipo no-Arrhenius para la conductividad DC.

Resumen

En este trabajo se investigó la solución sólida $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ($0.03 < x < 0.167$) por las técnicas de difracción de rayos-X en polvos (DRX), espectroscopía de impedancias (EI) y resonancia magnética nuclear (RMN) de ^7Li . En estas muestras se observó un cambio en la simetría de tetragonal a ortorrómbica cuando disminuye el contenido de litio por debajo de $x=0.06$. Hallamos que las modificaciones estructurales producidas se deben principalmente al ordenamiento de las vacancias a lo largo del eje c . Estas modificaciones disminuyen gradualmente al incrementarse el contenido de litio en la solución sólida. Se detectaron dos señales de litio con diferente constante cuadrupolar para el espectro de RMN del ^7Li en las perovskitas ortorrómbicas/tetragonales, las cuales asociamos con dos sitios cristalográficos para el litio dentro de la estructura. Para la perovskita de composición $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$, se realizó un experimento enfriándola rápidamente desde 1300°C en nitrógeno líquido. En ésta se detectó una elevada movili-

dad del litio en el espectro de RMN del ^7Li . Para las perovskitas analizadas, la dependencia de la conductividad eléctrica con el contenido de litio no sigue el comportamiento esperado, basado en la teoría de una distribución aleatoria de los átomos de La y Li sobre los sitios A. La conductividad DC aumenta rápidamente con el contenido de litio en las muestras ortorrómbicas, aunque el cambio es mucho más gradual en las tetragonales, donde la distribución de las vacancias se desordena progresivamente. En todas las perovskitas analizadas, la dependencia de la conductividad dc con la temperatura muestra un comportamiento no-Arrhenius con energías de activación de 0.39 ± 0.02 eV y 0.29 ± 0.02 eV en los rangos de temperatura de 160 – 250 y 250 – 360 K, respectivamente.

Palabras clave: Conductividad iónica, estructura perovskita, movilidad de litio, electrolitos sólidos.

Abstract

The solid solution $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ has been investigated by powder X-ray diffraction, impedance spectroscopy and ^7Li nuclear magnetic resonance techniques. A change of symmetry from tetragonal to orthorhombic is observed when the lithium content is decreased below $x=0.06$. Structural modifications are mainly due to cation vacancies ordering along the c -axis, which disappear gradually when the Li content increases. Two Li signals with different quadrupole constants are detected in ^7Li NMR spectra of orthorhombic/tetragonal perovskites, which have been associated with two crystallographic sites. The dependence of electrical conductivity on Li content departs from that expected on the basis of a random distribution of La and Li in A sites. DC conductivity increases quickly with the Li content in orthorhombic samples, but changes much more smoothly in tetragonal ones, where vacancies distribution becomes progressively disordered. The dependence of DC-conductivity with temperature displays a non-Arrhenius behaviour, with activation energies of 0.39 ± 0.02 eV and 0.29 ± 0.02 eV in 160-250 and 250-360 K temperatures ranges respectively.

Keywords: Ionic conductivity, perovskite structure, lithium mobility, solid electrolytes.

Referencias

1. T. Takahasi, en: High Conductivity Solid Ionic Conductor, World Scientific, Singapore, 1989.
2. Y. Inaguma, C. Lique, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, Sol. St. Comm. 86 (10) (1993) 689 – 693.
3. M. Itoh, Y. Inaguma, W. H. Jung, L. Chen, T. Nakamura, Sol. St. Ion. 70 – 71 (1994) 203.
4. H. Kawai, J. Kuwano, J. Electrochem. Soc. 141 (7) (1994) L78 – 79.
5. A. D. Robertson, S. García-Martín, A. Coats, A. R. West, J. Mater. Chem. 5 (9) (1995) 1405 – 1412.
6. Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, Sol. St. Ion. 70 – 71 (1994) 196 – 202.
7. T. Katsuma, Y. Matsui, Y. Inaguma, M. Itoh, Sol. St. Ion. 86 – 88 (1996) 165.
8. H.-T. Chung, J.-G. Kim, H.-G. Kim, Sol. St. Ion. 107 (1998) 153 – 160.
9. A. G. Belous, Sol. St. Ion. 90 (1996) 193 – 196.
10. S. García-Martín, J. M. Rojo, H. Tsukamoto, E. Morán, M. A. Alario-Franco, Sol. St. Ion. 116 (1999) 11 – 18.
11. K. Mizumoto, S. Hayashi, J. Ceram. Soc. Jpn. 105 (1997) 713.
12. J. L. Fourquet, H. Duroy, M. P. Crosnier-López, J. Sol. St. Chem. 127 (1996) 283 – 294.
13. Y. Harada, T. Ishigaki, H. Kawai, J. Kuwano, Sol. St. Ion. 108 (1998) 407 – 413.
14. D. Louer, Programa DICVOL, Groupe de Cristalochimie, Université de Rennes, I 35042 Rennes Cedex, Francia.
15. A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Programa GSAS 1999, Los Alamos National Laboratory, NM, USA.
16. A. Várez, F. García-Alvarado, E. Morán, M. A. Alario-Franco, J. Sol. St. Chem. 118 (1995) 79 – 83.
17. I.-S. Kim, W.-H. Jung, Y. Inaguma, T. Nakamura, M. Itoh, Mater. Res. Bull. 30 (3) (1995) 307 – 316.
18. A. I. Ruiz, M. L. López, M. L. Veiga, C. Pico, Sol. St. Ion. 112 (1998) 291 – 297.
19. M. Abe, K. Uchino, Mater. Res. Bull. 9 (1974) 147 – 156.
20. I.-S. Kim, T. Nakamura, Y. Inaguma, M. Itoh, J. Sol. St. Chem. 113 (1994) 281 – 288.

21. M. J. MacEachern, H. Dabwoska, J. D. Garret, G. Amow, W. Gong, G. Lio, J. E. Greedan, *Chem. Mater.* 6 (1994) 2092 – 2102.
22. C. León, M. L. Lucía, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, A. Várez, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 184 – 189.
23. C. León, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, J. Ibarra, L. M. Torres, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 5302 – 5305.
24. J. A. Alonso, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, A. Várez, M. T. Fernández-Díaz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (3) (2000) 619 – 621.
25. Y. Harada, Y. Hirakoso, H. Kawai, J. Kuwano, *Sol. St. Ion.* 121 (1999) 245.