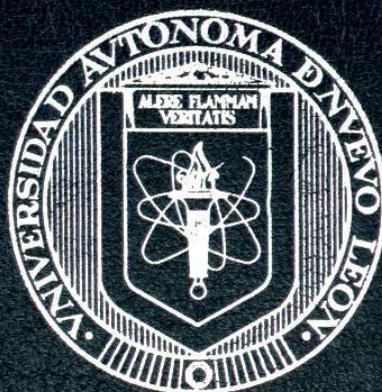
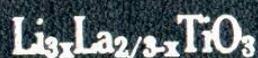


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**SINTESIS Y PROPIEDADES ELECTRICAS
DE LA SOLUCION SOLIDA**



Por

JORGE IBARRA RODRIGUEZ

**Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Cerámica**

Noviembre de 1996

TM

OD565

I2

c.1



1080074499

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



SINTESES Y PROPIEDADES ELECTRICAS
DE LA SOLUCION SOLIDA



Por

JORGE IBARRA RODRIGUEZ

Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Cerámica

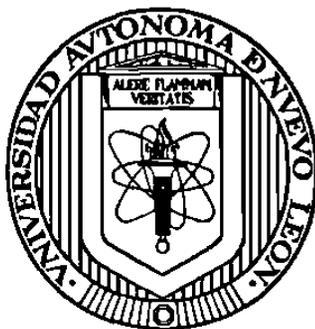
Noviembre de 1996

TD
AD565
I 2

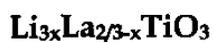


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



SÍNTESIS Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA



Por

JORGE IBARRA RODRÍGUEZ

**Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Cerámica**

Noviembre de 1996



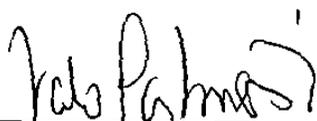
SÍNTESIS Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA



Aprobación de la Tesis:

DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA

ASESOR Y DIRECTOR DE TESIS



DR. JACCOBO SANTAMARÍA SÁNCHEZ-BARRIGA

CO-ASESOR

DR. WALTER LÓPEZ GONZÁLEZ

REVISOR Y SINODAL

M. C. ALEJANDRO GARCÍA GARCÍA

REVISOR Y SINODAL

M. C. MARTHA A. SUÁREZ HERRERA

COORDINADORA DE LA ESCUELA DE GRADUADOS EN CIENCIAS

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO

Página

TABLA DE CONTENIDO.....	i
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
AGRADECIMIENTOS	v
DEDICATORIA.....	vii
RESUMEN.....	viii
PRÓLOGO	1
I.- OBJETIVOS	3
II.- INTRODUCCIÓN	4
PROPIEDADES ELÉCTRICAS	4
ANTECEDENTES	13
III.- EXPERIMENTAL	17
III.1 SÍNTESIS.....	17

III.2 CARACTERIZACIÓN.....	19
III.2.A.- <i>Difracción de Rayos-X</i>	19
III.2.B.- <i>Absorción Atómica</i>	20
III.2.C.- <i>Análisis Térmico</i>	21
III.2.D.- <i>Espectroscopía de Impedancias</i>	22
IV.- RESULTADOS	24
IV.1 SÍNTESIS.....	24
IV.2 CARACTERIZACIÓN	25
IV.2.A.- <i>Análisis Térmico</i>	25
IV.2.B.- <i>Absorción Atómica</i>	28
IV.2.C.- <i>Difracción de Rayos-X</i>	29
IV.2.D.- <i>Espectroscopía de Impedancias</i>	34
V.- CONCLUSIONES.....	50
VI.- BIBLIOGRAFÍA.....	53

LISTA DE TABLAS

TABLA

Página

TABLA 1. PESOS DE REACTIVOS PARA OBTENCIÓN DE NUEVAS FASES.....	18
TABLA 2. COMPOSICIONES DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA OBTENIDAS POR ABSORCIÓN ATÓMICA.....	28
TABLA 3. PARÁMETROS DE CELDA CALCULADOS PARA LA SOLUCIÓN SÓLIDA.....	34
TABLA 4. CONDUCTIVIDAD A TEMPERATURA AMBIENTE PARA LA SOLUCIÓN SÓLIDA	39
TABLA 5. CIRCUITOS EQUIVALENTES DESCRIPTIVOS PARA LA SOLUCIÓN SÓLIDA	48

LISTA DE FIGURAS

<i>FIGURA</i>	<i>Página</i>
FIGURA 1. CIRCUITO R-C CLÁSICO	7
FIGURA 2. MODELO CIRCITAL PARA UN MATERIAL POLICRISTALINO.....	9
FIGURA 3. MODELO COMBINADO R-C DE "CAPAS DE BLOQUES"	10
FIGURA 4. MODELO CIRCITAL DERIVADO DE LA FIGURA 3	10
FIGURA 5. ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA PARA LA FASE $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$	16
FIGURA 6. TRATAMIENTO TÉRMICO APLICADO A LAS MEZCLAS DE REACCIÓN	18
FIGURA 7. GRÁFICA DE ANÁLISIS TÉRMICO PARA LA MEZCLA DE REACCIÓN BAJO ATMÓSFERA OXIDANTE.	26
FIGURA 8. GRÁFICA DE ANÁLISIS TÉRMICO PARA LA MEZCLA DE REACCIÓN BAJO ATMÓSFERA INERTE	27
FIGURA 9. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X PARA LA COMPOSICIÓN $\text{Li}_{0,1}\text{La}_{0,63}\text{TiO}_3$	30
FIGURA 10. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X PARA LA COMPOSICIÓN $\text{Li}_{0,2}\text{La}_{0,6}\text{TiO}_3$	31
FIGURA 11. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X PARA LA COMPOSICIÓN $\text{Li}_{0,3}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$	32
FIGURA 12. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X PARA LA COMPOSICIÓN $\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$	33
FIGURA 13. GRÁFICA DE CONDUCTANCIA VS FRECUENCIA PARA LA COMPOSICIÓN $\text{Li}_{0,3}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$	36
FIGURA 14. GRÁFICA DE IMPEDANCIA PARA LA COMPOSICIÓN $\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$ A 287 K	37
FIGURA 15. GRÁFICA DE IMPEDANCIAS PARA LA COMPOSICIÓN $\text{Li}_{0,1}\text{La}_{0,63}\text{TiO}_3$, A 248 K.....	40
FIGURA 16. GRÁFICA DE IMPEDANCIAS PARA LA COMPOSICIÓN $\text{Li}_{0,2}\text{La}_{0,6}\text{TiO}_3$, A 249 K	41
FIGURA 17. GRÁFICA DE IMPEDANCIAS PARA LA COMPOSICIÓN $\text{Li}_{0,3}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$, A 248 K	42
FIGURA 18. GRÁFICA DE IMPEDANCIAS PARA LA COMPOSICIÓN $\text{Li}_{0,4}\text{La}_{0,53}\text{TiO}_3$, A 252 K	43
FIGURA 19. GRÁFICA DE IMPEDANCIAS PARA LA COMPOSICIÓN $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$, A 254 K	44
FIGURA 20. GRÁFICA DE CONDUCTIVIDAD VS CONTENIDO DE LITIO PARA LA SOLUCIÓN SÓLIDA.....	45
FIGURA 21. GRÁFICA DE ARRHENIUS PARA LA SOLUCIÓN SÓLIDA.....	49

AGRADECIMIENTOS

Creo sinceramente que los pequeños momentos, las pequeñas frases, tienen su más claro reflejo sobre nuestras satisfacciones de mayor remembranza. Las ocasiones de desgracia o desavenencia pueden convertirse en actos que llegaremos a bendecir en cierto tiempo de nuestras vidas. Esta vez es como yo así me siento. Así es como ha ocurrido que un muchacho recién salido de la Facultad, sin trabajo, sin un título en la mano, sin buenas calificaciones, recuerde el momento en que llega a solicitar trabajo a un laboratorio de investigación. De muchos otros retazos, lo que quede en su memoria es un segundo en que tomó el pronunciarse la palabra “sí”.

Nunca agradeceré lo suficiente a la Doctora Leticia M. Torres las múltiples oportunidades que me ha proporcionado en CIDEMAC. En estas líneas solamente intento hacerlo. Además, por la asesoría y revisión que realizó para esta tesis, con sus muchas correcciones.

Quiero agradecer también al Doctor Jacobo Santamaría por sus muchas aportaciones para la tesis, su asesoría y por su cálida amistad. De igual manera quiero agradecer a los revisores y sinodales de esta tesis: el Dr. Waltter López y el M. C. Alejandro García García.

Asimismo, quiero agradecer a mis **amigos**, no *compañeros*, del Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales Cerámicos, por su apoyo, ayuda y consejos.

Nuevamente quiero agradecer, como en mi tesis de licenciatura, a mis padres, porque ellos solamente me dieron la vida. Nada más. El camino que me mostraron está, aquí, presente.

Finalmente, y no menos importante, quiero agradecer el apoyo económico recibido por medio del CONACYT. Este apoyo se ha canalizado a través de una beca y proyectos de investigación, con números 1488-E9207 y D0603-N9201.

DEDICATORIA

A mis padres, autores de mi vida.

A Lety, lectora de mi vida.

A mi hijo, quien no lo sabe, pero lo sabrá. Me llegó hora de ser escritor.

RESUMEN

Jorge Ibarra Rodríguez

Fecha de Graduación: Noviembre de 1996

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio:

Síntesis y Propiedades Eléctricas de la Solución Sólida $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$

Número de páginas: 54

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Cerámica

Área de estudio: Química Inorgánica

Propósito y Método del Estudio: Se reportó alta conductividad en un compuesto de litio, lantano y titanio, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, en el cual el principal responsable de la misma es el ion litio. Éste presenta una estructura del tipo perovskita y es parte de una solución sólida reportada hace tiempo. Se ha sintetizado la solución sólida por medio de reacción en el estado sólido. La reacción se siguió por medio de análisis térmico de la mezcla reaccionante y esto provocó que se aplicara atmósfera inerte al sistema. La caracterización de la solución sólida se llevó a cabo por medio de difracción de rayos-X en polvos, absorción atómica y espectroscopia de impedancias. Se obtuvieron los parámetros de la solución sólida con objeto de relacionar su variación con las propiedades eléctricas de la misma. Asimismo, se relacionó la composición experimental de la solución sólida con los resultados de conductividad. La espectroscopia de impedancias se llevó a cabo haciendo mediciones a diversas temperaturas para las distintas composiciones en intervalos de frecuencia normales (e. g. 20 Hz hasta 1 MHz).

Contribuciones y Conclusiones: Se observó que la solución sólida se obtiene de manera más eficiente disminuyendo la presión parcial del aire en la cámara de reacción. Por esta causa, la reacción se realizó bajo atmósfera de argón. Los resultados de absorción atómica nos permitieron conocer la composición exacta de la solución sólida, revelando pérdidas de litio en el compuesto de hasta casi 50%. Por medio de los análisis de rayos-X en polvos, pudimos relacionar la disminución en los parámetros de celda a y b con el contenido de litio de la solución sólida, y por tanto, con la conductividad. Se obtuvo alta conductividad iónica en el intervalo de solución sólida estudiado, y en la composición con mayor contenido de litio, conductividad dentro del intervalo de los electrolitos líquidos. Mediante estos mismos resultados, se sospecha que la solución sólida puede presentar un mayor intervalo de composiciones. En el futuro se estudiará esta misma solución con intervalos de $0 \leq x \leq 0.333$.

¿Qué canción entonaban las sirenas? ¿Qué nombre adoptó Aquiles al ocultarse entre las mujeres? — Preguntas son éstas de difícil contestación, es muy cierto; pero no superiores a toda conjetura..

SIR THOMAS BROWNE

... no es tan necesario el preguntarse a sí mismo cómo han ocurrido las cosas, como el estudiar en qué se distinguen de todo lo registrado hasta lo presente...

EDGAR ALLAN POE

PRÓLOGO

Durante algún tiempo, más o menos recientemente, se ha realizado una exhaustiva investigación a nivel mundial sobre temas que están alrededor del ahorro de energía (y las baterías de estado sólido con ella). Éste se ha vuelto un tema de gran importancia en todos los círculos, tanto científicos, como familiares, personales y hasta políticos. Ahorrar energía no es solamente frases ya, se ha vuelto una necesidad, no sólo económica, sino casi de supervivencia para el hombre moderno. La generación de energía usualmente produce desechos gaseosos, líquidos y/o sólidos que el hombre no aprovecha. Es este factor el que principalmente ha hecho que la vista de los defensores del ambiente se fije sobre el renglón de la energía, buscando que algo que ayuda a hacer más cómoda la vida del hombre no se vuelva en su contra.

Se ha investigado mucho sobre la manera de disminuir los desechos producidos en la industria energética. Un tema en especial es de gran interés: la producción de baterías recargables. Este tipo de materiales disminuyen en gran parte los desperdicios de materias sólidas debidas al almacenamiento químico de energía (pilas), las cuales no vuelven a usarse. Las pilas recargables pueden hacerse de mayor utilidad, más manejables si se utilizan sólo materiales sólidos en ellas, incluyendo al electrolito. Así, puede verse la importancia de la investigación sobre materiales sólidos que ayuden a desarrollar este tipo de baterías.

Una parte importante, de gran interés sobre este tema, son los electrolitos sólidos. Este tipo de materiales no solamente deben ser aislantes electrónicos, sino ser además *buenos conductores iónicos*, tal como lo son sus homónimos en electroquímica líquida. Son ellos los que, bloqueando el paso de los electrones, facilitan el paso de iones entre los electrodos, forzando así el paso de electrones por el circuito exterior. Pero además tienen algunos otros usos, gracias a los beneficios de su naturaleza estructural, como por ejemplo en celdas combustibles (“fuel cells”), como sensores de oxígeno u otros gases, en bombas de gas, en electrodos sensibles, etc. Además, deben ser reversibles en sus transformaciones, al igual que el material que se utiliza como cátodo en la batería.

I.- OBJETIVOS

Obtener un electrolito sólido cristalino de alta conductividad, conductor por iones litio, dentro de un intervalo de solución sólida, para utilizarse en baterías de estado sólido. Debido a la alta polarizabilidad del litio, esto nos permitiría obtener baterías recargables más eficientes.

Calcular la conductividad iónica del electrolito sólido y compararla con otros electrolitos sólidos existentes. Asimismo, proponer un circuito equivalente para la conductividad en el electrolito, dando idea del proceso de transferencia de cargas en el material.

II.- INTRODUCCIÓN

PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Los electrolitos sólidos son materiales que han levantado un gran interés durante los últimos tiempos. Debido a sus características de conductividad eléctrica, así como a su estado físico, han sido de amplia utilidad en aplicaciones prácticas tales como baterías de estado sólido, sensores de gas, bombas de oxígeno, reactores electroquímicos, etc. [1]

El fenómeno de la conductividad eléctrica en este tipo de materiales no se da como resultado de la *transferencia electrónica* a través de ellos, sino de la **difusión** de los portadores de carga, los cuales en este caso son *iones*, a través de los granos y fronteras de grano del material. Es por esta causa que estos materiales reciben sus distintos nombres: *electrolitos sólidos, conductores iónicos rápidos* [2]. En la mayoría de los materiales sólidos cristalinos, el coeficiente de difusión, relacionado directamente con la conductividad, encuentra un límite a valores cercanos a $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a una temperatura de aproximadamente 300 K.

Como mencionamos, la conductividad eléctrica puede deberse fundamentalmente a dos tipos de mecanismos: (a) el caso en que los portadores de carga son electrones, en donde la conductividad es nombrada “electrónica” y (b) el caso en que los iones son los portadores de carga; entonces la conductividad es llamada “iónica”.

Es deseable que el material a utilizar como electrolito presente sólo conductividad iónica, aunque en términos reales esto no sea posible; en otras palabras, que la relación conductividad iónica/electrónica sea muy grande, en cuyo caso el número de transporte para los iones debe ser muy próximo a la unidad. De otro modo, el material es llamado conductor mixto o conductor por electrones, según sea la magnitud de la relación.

Para el estudio de estos materiales, es necesario hacerlo en base a corriente alterna; es decir, variando la magnitud de un voltaje aplicado en función de la frecuencia. Esta técnica se ha convertido en la más utilizada en las últimas décadas desde su desarrollo e introducción por Jonscher y otros [3], y su posterior mejoramiento por otros investigadores como Bauerle y MacDonald [4, 5]. En ocasiones, también se analizan materiales sólidos utilizando una polarización de corriente directa, aunque este método no da tanta información como el método de corriente alterna. Esto es debido a efectos de bloqueo que provocarían que la conductividad medida incluyera efectos de los electrodos.

El método de corriente alterna se basa en la aplicación de una tensión sinusoidal $[V(t)]$, a frecuencias variables en el rango de la audiofrecuencia (10^{-3} Hz - 100 MHz). La respuesta involucra entonces tanto una corriente de salida sinusoidal $[I(t)]$, como un ángulo de fase de ésta con respecto al voltaje de entrada (lo que en ocasiones se da por llamar “retraso”). La relación de ambos vectores viene dada por la *impedancia*, la cual, debido a la naturaleza de la medición y funciones armónicas, se maneja con mayor facilidad en el dominio de la frecuencia:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)}$$

Este vector es la impedancia del sistema, la cual juega un papel similar a la bien conocida resistencia óhmica en corriente continua, aunque aquélla en corriente alterna. Sin embargo, la impedancia tiene un significado de mayor amplitud que la resistencia, tomando en cuenta no solamente la relación voltaje-corriente, sino además el ángulo de fase entre ellos.

En notación compleja, el vector impedancia se representa como compuesto por una parte real y una imaginaria: la real es la parte o comportamiento puramente resistivo que se encuentra en cierto material y la imaginaria es la parte o comportamiento capacitivo que presenta el mismo.

El ángulo de fase se da por la ecuación:

$$\theta = \arctan\left(\frac{Z'}{Z''}\right)$$

Z' y Z'' son las componentes real e imaginaria, respectivamente, del vector impedancia.

La conductividad del material puede obtenerse directamente del análisis de la impedancia compleja. Como se sabe, una cantidad compleja puede representarse sobre un

plano cartesiano, graficando la parte real de la cantidad compleja sobre el eje de las ordenadas y la parte imaginaria sobre el eje de las abscisas. Una gráfica de la impedancia sobre este plano complejo produce un semicírculo, el cual puede relacionarse con la resistencia del material mediante el diámetro del mismo. Esto es debido a que los materiales estudiados bajo esta técnica espectroscópica son modelados como circuitos eléctricos ideales para representar la respuesta que pudieran presentar ante el estímulo eléctrico. Así, un circuito clásico que es utilizado para el modelamiento de los materiales, está constituido por una capacitancia con una resistencia conectados entre sí en paralelo.

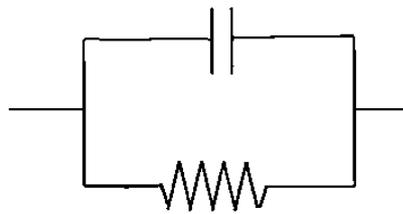


Figura 1. Circuito R-C clásico

Este circuito es utilizado debido al símil que presentan los diferentes procesos de transferencia de portadores de carga a través del material con los circuitos eléctricos comunes. Un proceso de difusión de portadores de carga, iones en este caso, a través del cuerpo del grano puramente, podrá ser representado por medio de una resistencia, debido a que el seno del material presentará una cierta oposición a la movilidad de los iones. Sin embargo, el valor de la corriente de desplazamiento, ante tales órdenes de magnitud de la conductividad del material, no podrá despreciarse. Esta corriente podrá represen-

tarse como una capacitancia, la cual actuará en paralelo con la resistencia. Así pues, este es el circuito equivalente de la respuesta del material [6].

Existen algunos efectos adicionales a los ya comentados anteriormente a la respuesta de un material ante el estímulo eléctrico. El más conocido de ellos, es el del paso de los portadores de carga a través de las fronteras de grano. Se sabe que al tratar con materiales policristalinos, éstos presentan fronteras o límites intergranulares, debido al crecimiento múltiple de núcleos cristalinos durante la formación del compuesto, los cuales marcan el contacto entre distintos granos del mismo material. Debido a que estas interfaces o fronteras entre granos son de una naturaleza distinta a la de los granos mismos, presentan, por tanto, una conductividad de portadores de carga que difiere en magnitud a la de los granos del material. En cuanto al circuito eléctrico que modelaría estas fronteras de grano, tendría que ser similar al ya mostrado anteriormente, debido a que las fronteras presentan oposición al paso de portadores de carga. La acumulación de los portadores en las orillas, debido a esta misma resistencia, es equivalente a un capacitor. Así pues, un circuito RC en paralelo es el que modela el transporte de cargas a través de las fronteras de grano [5, 6].

Si se considera que los portadores de carga tienen que atravesar el grano antes de llegar a la frontera de grano, en el circuito resultante se tienen dos circuitos RC paralelo conectados en serie, como se muestra en la Figura 2.

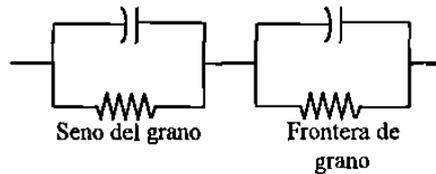


Figura 2. Modelo circuital para un material policristalino

La gráfica de impedancias de este circuito está compuesta por dos semicírculos, uno desplazado con respecto al otro una cantidad equivalente a la resistencia del seno del grano. El primer circuito se visualiza a relativamente altas frecuencias y el segundo es visible a bajas frecuencias.

El tratamiento anterior cambia con respecto a otros modelos, en que se considera que los portadores de carga atraviesan sólo por fronteras de grano, o sólo por granos, o por una combinación de ambos. El circuito equivalente resultante para los dos primeros casos es el mismo, aunque para el segundo cambia ligeramente, ya que se considera que los portadores de carga fluyen a través de granos conectados en serie con fronteras de grano, a la vez que se difunden por las fronteras laterales al grano. Estas fronteras laterales del grano, se representan también por medio de un circuito R-C paralelo, conectado a su vez en paralelo con el circuito grano-frontera de grano. A este modelo se le llama “*modelo de capas de bloques*” y se presenta en la figura 3 [5].

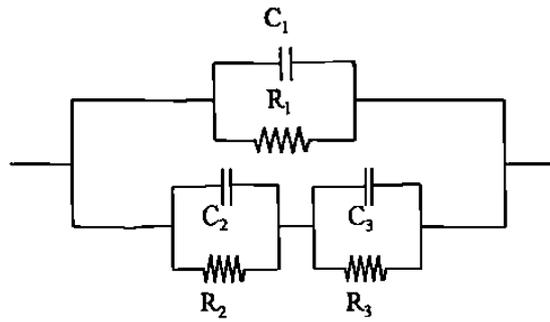


Figura 3. Modelo combinado R-C de "capas de bloques"

Debido a la equivalencia en la respuesta de circuitos arreglados en diferentes formas, puede tenerse una infinidad de circuitos que respondan en la misma manera que el circuito eléctrico supuesto, y éste es el principal inconveniente al método de modelamiento por circuitos. Por ejemplo, el circuito anterior puede derivarse fácilmente en el siguiente:

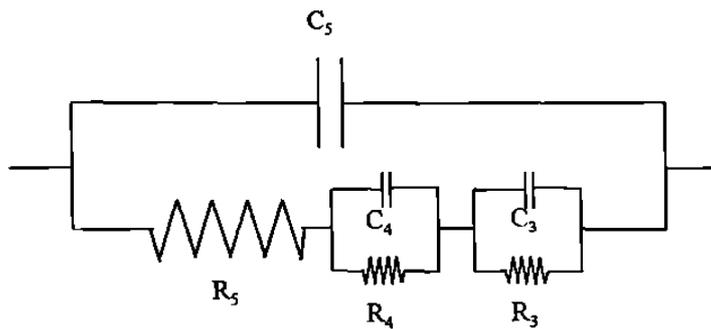


Figura 4. Modelo circuital derivado de la Figura 3

Este modelo presenta una respuesta similar a la de la Figura 3 ante el estímulo eléctrico a todas las frecuencias, aunque esto depende también de las magnitudes de la capacitancia C_s y de la resistencia R_s , y de la relación que guarden con la temperatura.

Hay además una observación adicional a las mediciones experimentales: los electrodos utilizados para este tipo de análisis son de los llamados “*bloqueantes*”; es decir, que no permiten el paso de los iones a través de ellos y sólo son conductores electrónicos (algunos ejemplos son la plata, el oro, el platino). Esto constituye un obstáculo adicional al paso de los portadores de carga, y se observa en las mediciones idealmente como una capacitancia, conectada en serie con las resistencias del grano y de la frontera de grano, debido a que los electrodos metálicos se imprimen sobre las caras de una pastilla hecha con el material de interés. Esta capacitancia se observa en las mediciones experimentalmente como una línea recta, aunque algo inclinada, y dependiendo de la calidad del metalizado sobre las caras de la pastilla. Este efecto es visible a bajas frecuencias, debido a que los iones tendrían que atravesar el grano y las fronteras de grano para llegar hasta los electrodos, lo cual requiere del tiempo suficiente para que los iones puedan viajar hasta los electrodos y mostrar este efecto. Esta misma razón provoca que el semicírculo correspondiente al seno del grano se observe a más altas frecuencias, debido a que la rápida oscilación no permite que los iones sigan su camino, atravesando por las fronteras del grano, de modo que el efecto de mayor peso en este intervalo de frecuencias es el del proceso de transferencia por medio de los granos.

Los semicírculos mencionados con anterioridad, se han supuesto para todos los casos mencionados como producidos por elementos eléctricos ideales, variables con la frecuencia. Sin embargo, existen diversas causas que pueden provocar que un semicírculo en el plano de impedancia compleja se produzca deforme, ya sea aplanado o desplazado [5].

Los siguientes son algunos de los factores más comunes de desviaciones de la idealidad: (a) existen otros semicírculos a mayores frecuencias que el analizado, por lo cual lo desplazan; este punto no debería constituir mayor problema; (b) el tiempo de relajación τ del material no es un valor discreto, sino que es una dispersión alrededor de un valor promedio, por lo cual el semicírculo se aplanan o desplaza; (c) la presencia de otros semicírculos con tiempos de relajación bastante próximos al analizado, lo cual produce que se traslapen y se obtenga en apariencia un solo semicírculo de apariencia aplanada; (d) la presencia en el material de otros elementos no idealizables; es decir, que la transferencia de portadores se dé de un modo más complicado al normal. Estos procesos pueden modelarse por otro tipo de elementos eléctricos, como por ejemplo impedancias de Warburg (W), elementos de fase constante o de impedancia distribuida (Q) y dispersivos (D). Los más comúnmente utilizados son los dos primeros.

Un modelamiento adecuado de los procesos que se dan en el interior del material, así como el conocimiento de cada uno de ellos, son bastante útiles para conocer la posi-

ble respuesta del material ante el estímulo eléctrico. A partir de ello, pueden calcularse la resistencia y la conductividad de un material ante el estímulo eléctrico.

ANTECEDENTES

Desde 1952 se empezaron a estudiar los titanatos de litio y lantano, para los cuales se propuso una simetría tetragonal tipo perovskita. Estas fases fueron estudiadas por Brous *et al* [7], en ese entonces.

Posteriormente, en 1987 Belous, et al [8], estudiaron la fase no estequiométrica $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, determinaron los límites de ésta y reportaron haber hallado altas conductividades en la misma, aunque sin especificar los valores calculados de conductividad. La solución sólida hallada por ellos tiene un intervalo de $0 \leq x \leq 0.1667$ y, como ya se mencionó, no reporta valores de conductividad, sólo los menciona cualitativamente.

Más recientemente se ha estudiado la fase $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ especialmente, encontrando una alta conductividad en ella (Inaguma, et al. [9]). Esta misma fase fue estudiada por un servidor anteriormente en tesis de Licenciatura [10], para hallar un alto valor de conductividad ($1.6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) para una composición de $\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_{2.89}$.

En un estudio más reciente, Inaguma, Chen, Ito y Nakamura [11] estudiaron la línea de solución sólida $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ buscando composiciones con altas conductividades, y

encontrando un máximo en $3x = 0.31$. Estos resultados no concuerdan con los hallados en el presente trabajo.

El estudio de la fase $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ no ha sido muy amplio, ya que desde que se reportó alta conductividad para esta fase en 1985 por Belous y colaboradores [8], no se le ha puesto verdadera atención a este compuesto y existen escasos trabajos que tratan la cuestión de la conductividad [9, 11, 12], hechos por Inaguma y colaboradores, y unos pocos artículos que intentan resolver la estructura, por Alejandro Várez *et al* [13] en 1995, Kochergina *et al* [14], y Varaprasad *et al* [15]. De ellos, el más cuidadoso es el de Várez *et al*, pues utilizan técnicas de microscopía electrónica que hasta entonces no se habían utilizado. Así pues, el campo para el estudio de esta fase era bastante amplio cuando se comenzó por un servidor y sus asesores en 1994.

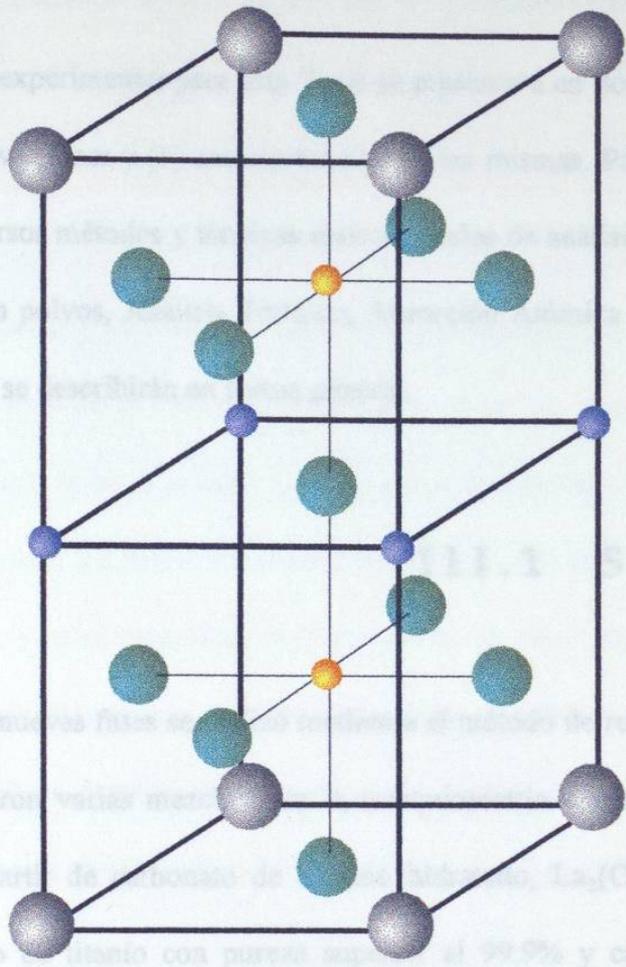
En 1993, Inaguma *et al* [9] publican su primer trabajo sobre el tema, en el cual reportan una estructura tetragonal tipo perovskita para el compuesto, doblada en el eje *c*. La estructura tipo perovskita tiene la siguiente fórmula general: ABO_3 . Esta estructura (Figura 5) tiene una gran versatilidad para aceptar una variedad de elementos en los sitios A, al igual que en los sitios B, como para producir, seleccionando adecuadamente los elementos, una gran cantidad de sitios vacantes. Estos probables sitios vacantes podrían contribuir a la movilidad de cierto tipo de iones, como el litio, produciendo una alta conductividad iónica.

Así pues, se suponía que el compuesto tenía una estructura tetragonal, estando los iones lantano alineados con los iones litio a lo largo del eje c , mientras el titanio se encontraba al centro de los octaedros de iones oxígeno. El análisis de impedancias arroja una conductividad de $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la fase $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ en el trabajo de Inaguma [9], mientras por un análisis ICP encuentran que la composición exacta es $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$. Estos últimos resultados son cercanos a los obtenidos por nosotros.

En 1994, ante la escasez de reportes sobre las propiedades eléctricas de la solución sólida, decidimos realizar este trabajo para conocer sus propiedades en todo el intervalo de composiciones. Durante este tiempo, se publicaron un par de trabajos acerca del mismo tema, que, como ya se mencionará, no están en completa concordancia con nuestros resultados. Esta tesis es el resultado del estudio de la solución sólida.

III.- EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental para la síntesis de las muestras principales: (a) síntesis de muestras de perovskita. Para la caracterización se utilizaron diversos métodos y técnicas tales como: Difracción de rayos-X en polvo, espectroscopía de impedancias. Estas se describirán en los capítulos siguientes.



-  Lantano
-  Oxígeno
-  Titanio
-  Litio

En la Tabla 5 se muestran las cantidades utilizadas de cada reactivo, en la proporción correspondiente.

Figura 5. Estructura tipo perovskita para la fase $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$

III.- EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental para esta Tesis se presentará en dos partes principales: (a) síntesis de nuevas fases y (b) caracterización de las mismas. Para la caracterización se utilizaron diversos métodos y técnicas instrumentales de análisis tales como: Difracción de rayos-X en polvos, Análisis Térmico, Absorción Atómica y Espectroscopía de Impedancias. Éstas se describirán en forma general.

III.1 SÍNTESIS

La síntesis de las nuevas fases se realizó mediante el método de reacción en el estado sólido. Se prepararon varias mezclas con la estequiometría deseada en el sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ a partir de carbonato de lantano hidratado, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ grado reactivo (99%), óxido de titanio con pureza superior al 99.9% y carbonato de litio, Li_2CO_3 99.997%, respectivamente. El tratamiento previo a las muestras fue de calentamiento a 150°C , aproximadamente, para secar el TiO_2 y el Li_2CO_3 . Para el carbonato de lantano, se le trató a 800°C por 5 horas, para que desprendiese el agua de hidratación y liberara el CO_2 .

En la Tabla 1 se muestran las cantidades utilizadas de cada reactivo, en la proporción correspondiente para obtener las composiciones deseadas.

Tabla 1. Pesos de reactivos para obtención de nuevas fases

TiO ₂ (g)	La ₂ O ₃ (g)	Li ₂ CO ₃ (g)	Li _{3x} La _{2/3-x} TiO ₃ (g)
0.86798	1.12082	0.04014	2 Li _{0.1} La _{0.63} TiO ₃
0.88467	1.08224	0.08182	2 Li _{0.2} La _{0.6} TiO ₃
0.90438	1.04489	0.12546	2 Li _{0.3} La _{0.57} TiO ₃
0.92498	1.00583	0.17109	2 Li _{0.4} La _{0.53} TiO ₃

Éstas fueron mezcladas y molidas perfectamente, utilizando acetona para mejorar la homogeneización. Después de la volatilización de la acetona, las mezclas se colocaron en barquillos de platino y se les hizo reaccionar en atmósfera inerte, para luego aplicarles un tratamiento térmico. La atmósfera inerte consistió en realizar la reacción dentro de un tubo de alúmina y en el transcurso de la misma hacer pasar argón a través de él. Se realizó este procedimiento debido a que en las mezclas iniciales se detectó la presencia adicional de otras fases, a través de los análisis de rayos-X en polvos y análisis térmico. Estas fases extras se atribuyeron a la reacción con el oxígeno. El tratamiento tér-

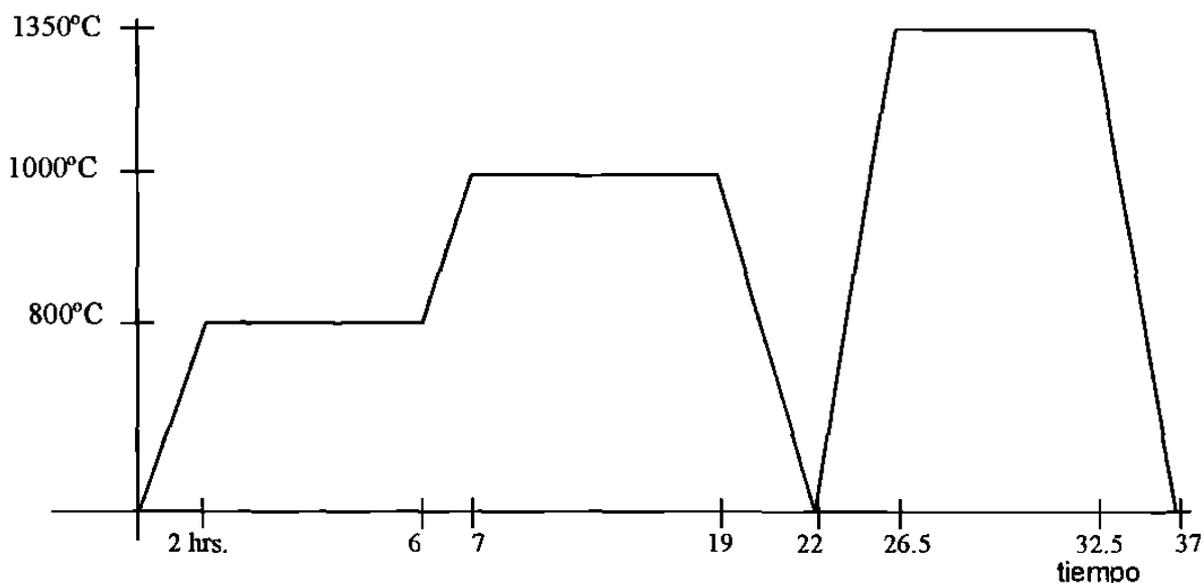


Figura 6. Tratamiento térmico aplicado a las mezclas de reacción

mico mencionado se muestra en la figura 6.

Se calientan los reactivos a 800°C durante cuatro horas para producir *in situ* el Li₂O a partir del carbonato correspondiente y calentar posteriormente a 1100°C para iniciar la reacción. Después de esto, se hacen pastillas con la mezcla para evitar una mayor volatilización del óxido de litio y asegurar que la composición de la fase no cambiará dentro de límites razonables. Posteriormente vuelven a introducirse las pastillas al horno, previamente cubiertas con material de la misma composición, para ser calentadas hasta 1350°C durante 6 horas y finalmente enfriar lentamente a una velocidad de entre 3 y 5°C/min hasta la temperatura ambiente.

III.2 CARACTERIZACIÓN

III.2.A.- DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

El seguimiento de las reacciones fue llevado a cabo por medio de difracción de rayos-X por el método de polvos, utilizando un difractómetro marca Siemens, modelo D-5000.

El producto obtenido de cada una de las reacciones fue molido usando un mortero de ágata y acetona. Después, el polvo obtenido se dejó secar y se tomaron unos pocos miligramos de la muestra para colocarla en un portamuestras de vidrio, dispersándola

sobre el mismo con acetona también. El portamuestras se colocó luego dentro del difractor para realizar la difracción. En el caso en que el objetivo fue la identificación de las fases, los difractogramas se obtuvieron desde un ángulo 2θ de 5° hasta un ángulo de 90° , con tamaños de paso de 0.05° y tiempo de exposición de 1 segundo. Adicionalmente se indexaron algunos patrones de ciertas composiciones. En este caso, se recolectó la información en el mismo intervalo de ángulos, pero con un tamaño de paso menor, y exponiéndose a la radiación por un mayor tiempo. El método de indexación utilizado fue el de estándar interno, empleando el programa AFFMA [16] para este fin.

III.2.B.- ABSORCIÓN ATÓMICA

Con el fin de conocer exactamente la composición de todas las distintas muestras, se les realizó también análisis químico por medio de espectroscopía de absorción atómica, utilizando un espectrómetro de Absorción Atómica marca Varian, modelo SpectrAA-5. Para esto, los sólidos fueron disueltos primero en ácido ortofosfórico (10 mg en 5 ml de ácido), y luego aforados a un volumen conocido (100 ml).

Utilizando un estándar adecuado para cada elemento, se pudieron obtener las concentraciones de cada elemento en la solución y realizando los cálculos adecuados, se determinó la composición exacta de cada producto.

III.2.C.- ANÁLISIS TÉRMICO

Después de los primeros experimentos, las composiciones fueron analizadas por medio de Difracción de rayos-X en polvos y los resultados de esta técnica nos hicieron dudar de que los productos de reacción fuesen completamente puros. Para confirmar esto y ver si durante el transcurso de la reacción se formaban otros productos, se decidió realizar análisis termogravimétrico y térmico diferencial.

El análisis térmico de las muestras se realizó sobre un aparato de análisis simultáneo DTA-TGA, marca TA Instruments, modelo SDT 2960, controlado por una computadora. Después de haber hecho reaccionar las mezclas de proporción estequiométrica, según la parte de síntesis, una pequeña fracción de la mezcla (aproximadamente 8 miligramos) se colocó sobre un crisol de platino especial para el análisis térmico. El crisol tarado con la muestra se colocó luego en el brazo de la balanza del aparato para después someterlo al programa de calentamiento, utilizando alúmina como compuesto de referencia.

El programa consistió en una sola rampa de calentamiento desde 200°C hasta 1400°C y después una rampa de enfriamiento hasta 200°C, ambas a una velocidad de 10°C/min en atmósfera estática de aire. Se realizó también otra corrida para la mezcla inicial de reacción con el mismo programa de calentamiento, pero utilizando atmósfera inerte para el análisis. El gas utilizado para ello fue argón de grado cromatográfico.

III.2.D.- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

Finalmente, y sabiendo que las fases estaban puras, se analizaron las propiedades eléctricas de los sólidos obtenidos, por medio de espectroscopía de impedancias.

Los polvos, primeramente, se comprimieron en una prensa con una presión de aproximadamente 1 tonelada y con un diámetro de 6 mm. El grosor de las pastillas obtenidas fue de 2 a 3 mm. Después estas pastillas se sinterizaron a temperaturas cercanas a los 1100°C, lo cual nos sirve también para disminuir los efectos de las fronteras de grano.

Obtenidas las pastillas, se procedió a aplicar los electrodos sobre ambas caras de éstas. Se logró esto dispersando pasta de plata con una pequeña espátula sobre la superficie circular de la pastilla y luego secándola a una temperatura de 100°C. Después se colocaron las pastillas ya preparadas sobre un portamuestras con el que se hicieron las pruebas.

Se aplicaron voltajes de 200 mV para realizar las pruebas, con un intervalo de frecuencias desde 20 Hz hasta 1 MHz, utilizando un analizador de impedancias marca Hewlett-Packard, modelo HP4284A. Sobre el voltaje aplicado, se medía una capacitancia en paralelo con una conductancia; asumiendo, por lo tanto, un circuito R-C en paralelo como el sistema que modelaría la respuesta del material. Con estos datos, se realiza-

ron los cálculos para obtener los resultados en los formalismos de impedancia y módulo, así como la conductividad y la energía de activación para el proceso de conducción.

IV.- RESULTADOS

La línea de solución sólida que se estudia para la presente Tesis, es la correspondiente al intervalo de composición $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, con $0.033 \leq x \leq 0.167$, es decir, cubriendo un intervalo desde $\text{Li}_{0.1}\text{La}_{0.63}\text{TiO}_3$ hasta $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, siendo ésta última una composición estudiada [9, 10, 12], así como la solución sólida [8, 11].

IV.1 SÍNTESIS

Las fases de estudio fueron obtenidas por medio de reacción en estado sólido aplicando una atmósfera inerte al sistema, debido a que reaccionaban con el oxígeno presente en la atmósfera. Se observó que, mientras las fases de composición desde $\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$ hasta $\text{Li}_{0.1}\text{La}_{0.63}\text{TiO}_3$ requirieron de atmósfera inerte de argón para completar la reacción, la composición $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ no necesitó de esto. Pudo obtenerse utilizando atmósfera estática de aire en la cámara de reacción.

Al tratamiento térmico dado en la parte experimental tampoco se le realizaron cambios, una vez establecido el tipo de atmósfera bajo la cual se trabajaría, excepto por el aumento en la temperatura final de reacción a la que se obtuvieron las distintas composiciones. Se observó que con el aumento en el contenido de litio, la temperatura de reacción fue menor. El intervalo de temperaturas a las que se obtuvo la solución sólida fue desde 1350 hasta 1500 grados centígrados.

IV.2 CARACTERIZACIÓN

La caracterización de la solución sólida estudiada se realizó por medio de distintas técnicas, como ya se había comentado en la sección de experimental. Los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de análisis se comentan a continuación.

IV.2.A.- ANÁLISIS TÉRMICO

Durante la experimentación y gracias al análisis térmico de mezclas iniciales, se descubrió que la mezcla de reacción toma oxígeno del aire para formar, en el transcurso de la misma, una mezcla de óxidos, tales como $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, TiO_2 y La_2O_3 , lo cual es indeseable para nuestro caso, pues la mezcla se vuelve bastante estable.

Lo indicado se muestra en la gráfica de análisis termogravimétrico y diferencial térmico presentada en la Figura 7. En ella se muestra el análisis térmico para la mezcla de reacción inicial, utilizando una atmósfera estática de aire. Pueden observarse las caídas de peso sucesivas, que se producen debido a la pérdida gradual de agua adsorbida, dióxido de carbono y agua de cristalización de los distintos reactivos de partida. En estas pérdidas, lo más notorio es que, después de haber sufrido cada caída, la mezcla sube ligera y continuamente de peso, como consecuencia de la reacción con el aire. Esto provoca que se pierda la estequiometría de la reacción, formándose el compuesto $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, debido a la presión parcial del oxígeno en la cámara de reacción.

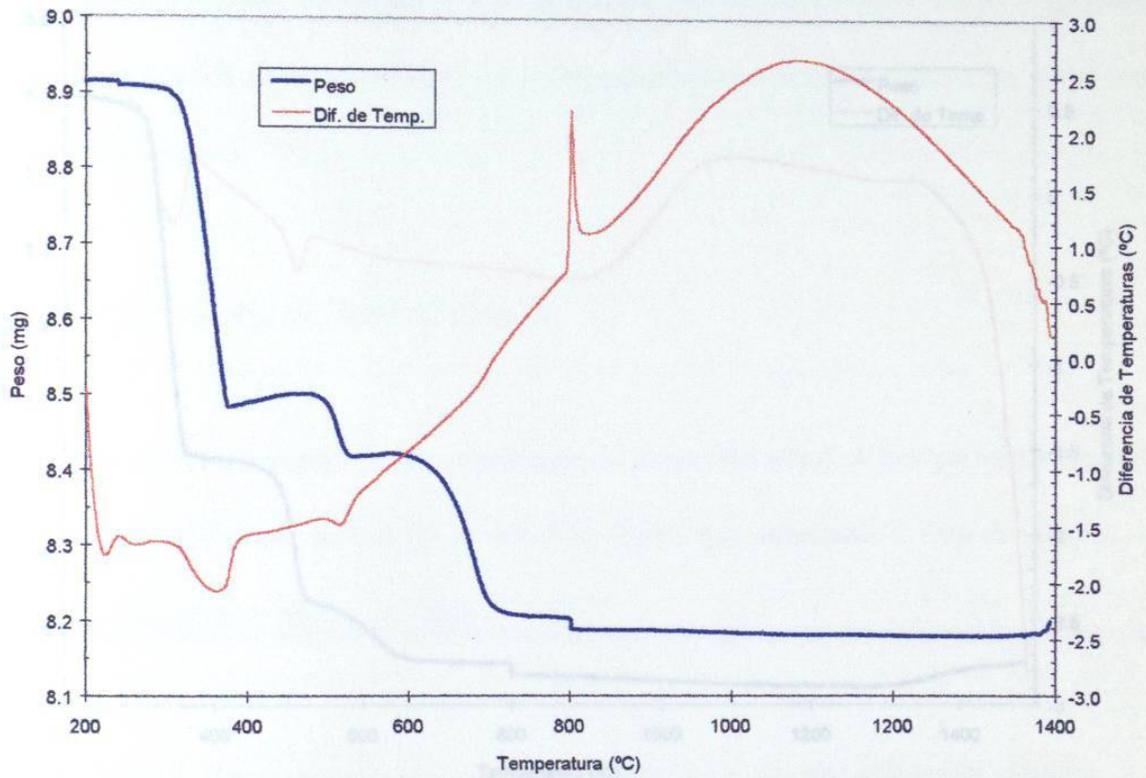


Figura 7. Gráfica de Análisis térmico para la mezcla de reacción bajo atmósfera oxidante

En la Figura 8 se muestra una gráfica de análisis térmico, aunque esta vez se utiliza atmósfera inerte dentro del horno, según de grado cronotográfico. Pueden verse las mismas pérdidas sucesivas de peso. Nótese que después de las mismas, la mezcla no muestra el ligero aumento de peso descrito en el párrafo anterior, evitando un desbalance estequiométrico y la formación de compuestos indeseables.

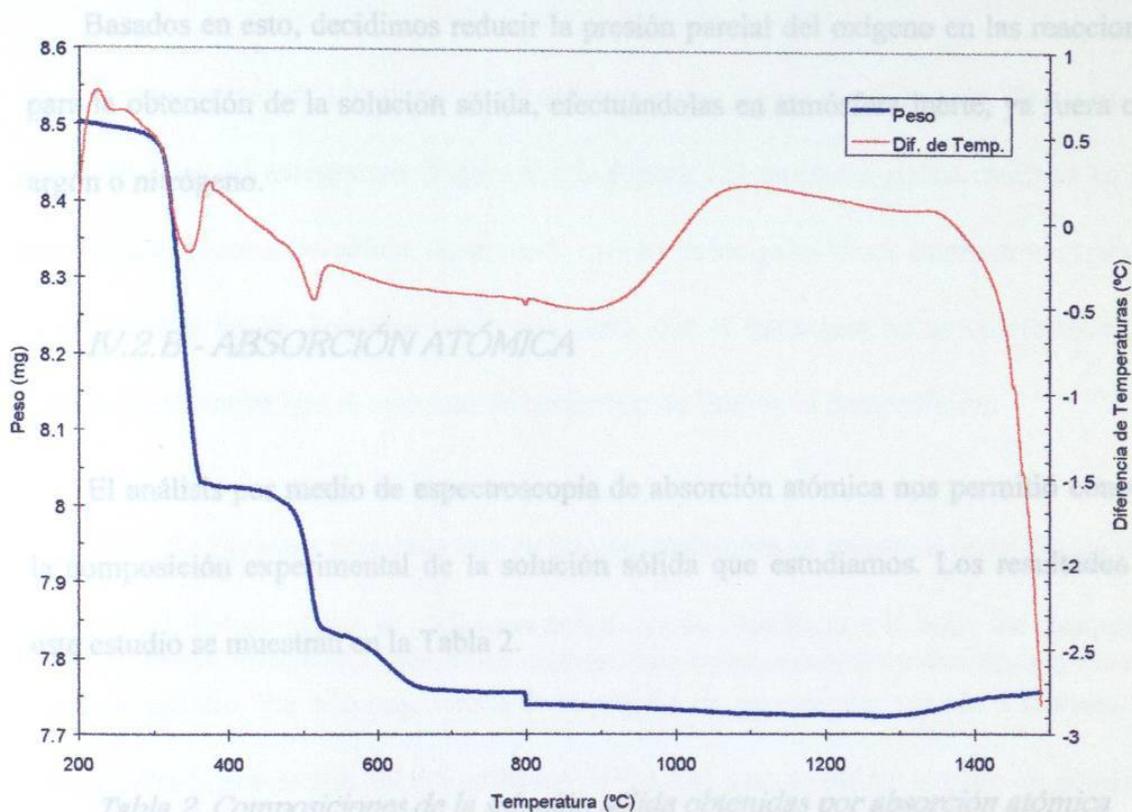


Figura 8. Gráfica de análisis térmico para la mezcla de reacción bajo atmósfera inerte

En la Figura 8 se muestra otra gráfica de análisis térmico, aunque esta vez se utiliza atmósfera inerte dentro del horno, argón de grado cromatográfico. Pueden verse las mismas pérdidas sucesivas de peso. Nótese que después de las mismas, la mezcla no muestra el ligero aumento de peso descrito en el párrafo anterior, evitando un desbalance estequiométrico y la formación de compuestos indeseables.

Basados en esto, decidimos reducir la presión parcial del oxígeno en las reacciones para la obtención de la solución sólida, efectuándolas en atmósfera inerte, ya fuera con argón o nitrógeno.

IV.2.B.- ABSORCIÓN ATÓMICA

El análisis por medio de espectroscopía de absorción atómica nos permitió conocer la composición experimental de la solución sólida que estudiamos. Los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Composiciones de la solución sólida obtenidas por absorción atómica

Composición	Fórmula Experimental
$\text{Li}_{0.1}\text{La}_{0.63}\text{TiO}_3$	$\text{Li}_{0.08}\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{3.02}$
$\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{TiO}_3$	$\text{Li}_{0.14}\text{La}_{0.64}\text{TiO}_{3.03}$
$\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$	$\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.59}\text{TiO}_{2.99}$
$\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$	$\text{Li}_{0.22}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_{2.94}$
$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ [10]	$\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_{2.89}$

Puede observarse en esta tabla la disminución drástica en el contenido de litio de los productos. Esta pérdida puede llegar a ser casi del 50% en peso para el litio. En el caso del lantano, no se considera que haya pérdidas considerables durante el tratamiento térmico.

IV.2.C.- DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Las composiciones obtenidas se identificaron por medio de difracción de rayos-X en polvos. Los difractogramas (Figura 9 a la Figura 12) muestran pocos cambios en la estructura de la solución sólida, observando que los principales picos cambian muy poco en su posición de 2θ . Podemos decir, por tanto, que la estructura no se ve afectada de manera significativa con el aumento de contenido de litio en la composición.

Los difractogramas para cada una de las composiciones se muestran de la Figura 9 a la Figura 12. Estos análisis se realizaron con el fin de identificar e indexar las composiciones de estudio. Por ello requirieron de la adición de un estándar interno a la muestra para calcular la desviación del difractómetro. Para este caso se utilizó cloruro de potasio.

El análisis para indexar las fases se realizó con el programa AFFMA [16], con el cual utilizamos una estructura tetragonal. Los resultados del refinamiento se dan en la tabla 3, basándonos en el análisis microestructural realizado por Várez et al [13].

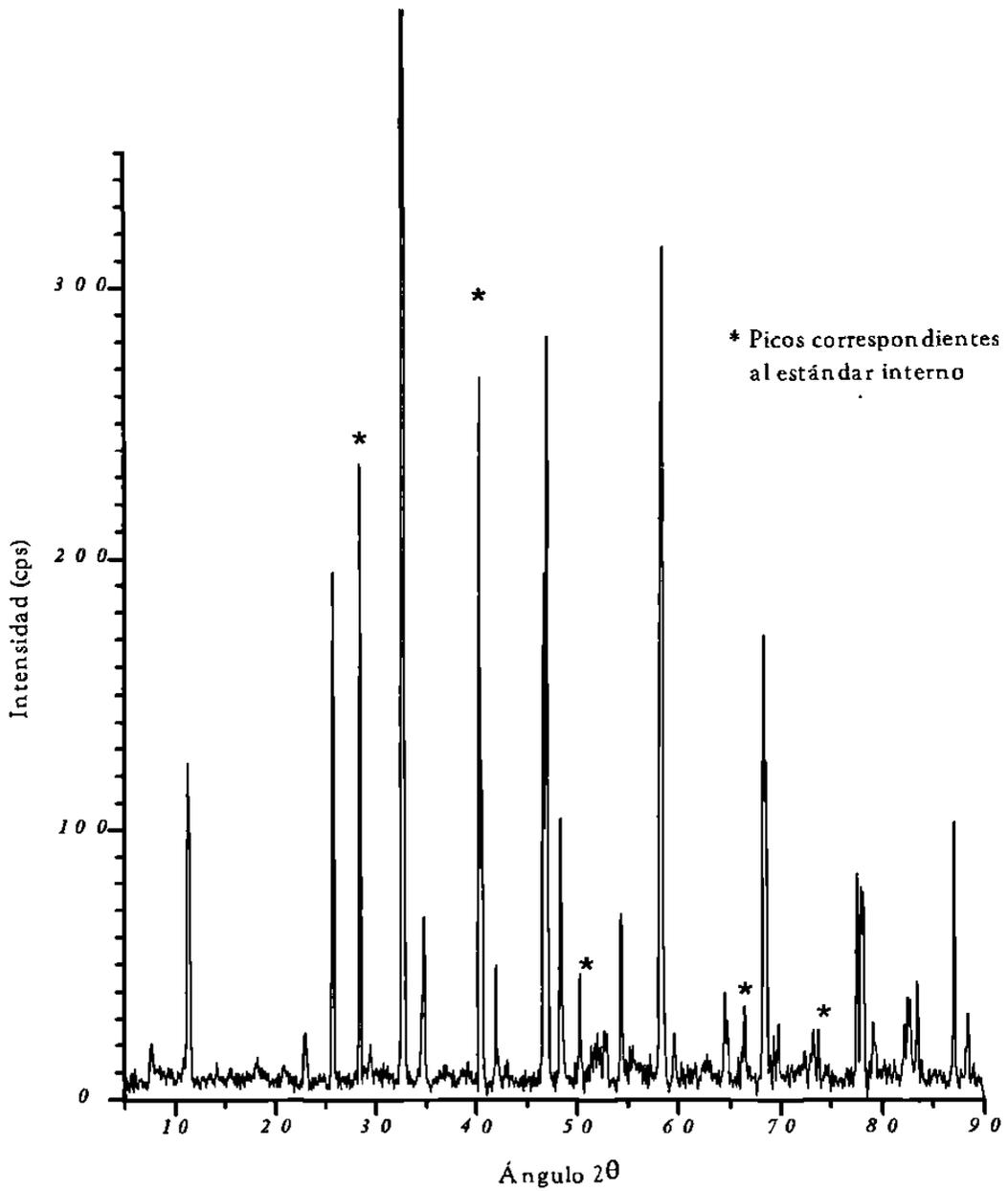


Figura 9. Difractograma de rayos-X para la composición $\text{Li}_{0.1}\text{La}_{0.63}\text{TiO}_3$

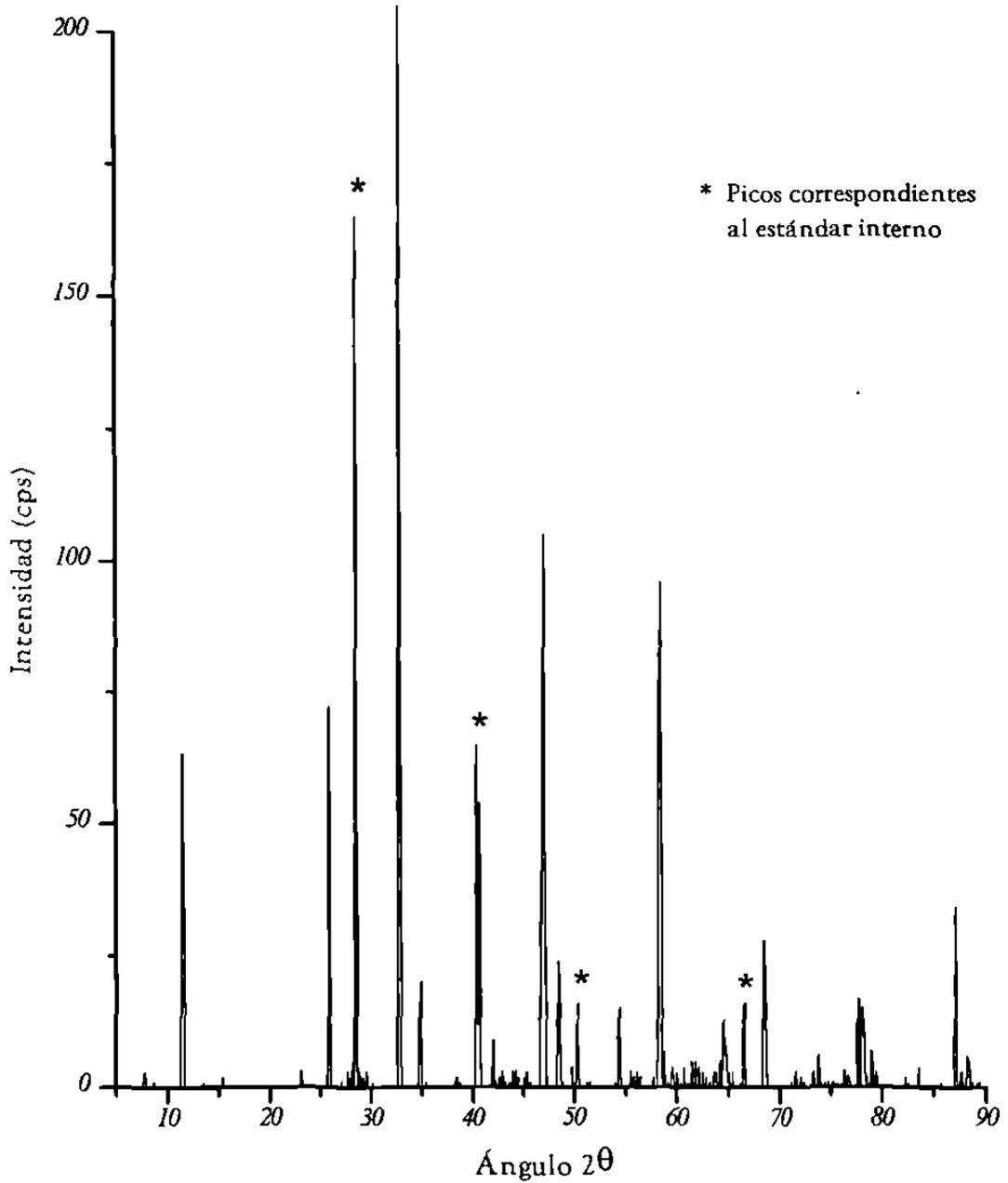


Figura 10. Difractograma de rayos-X para la composición $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{TiO}_3$

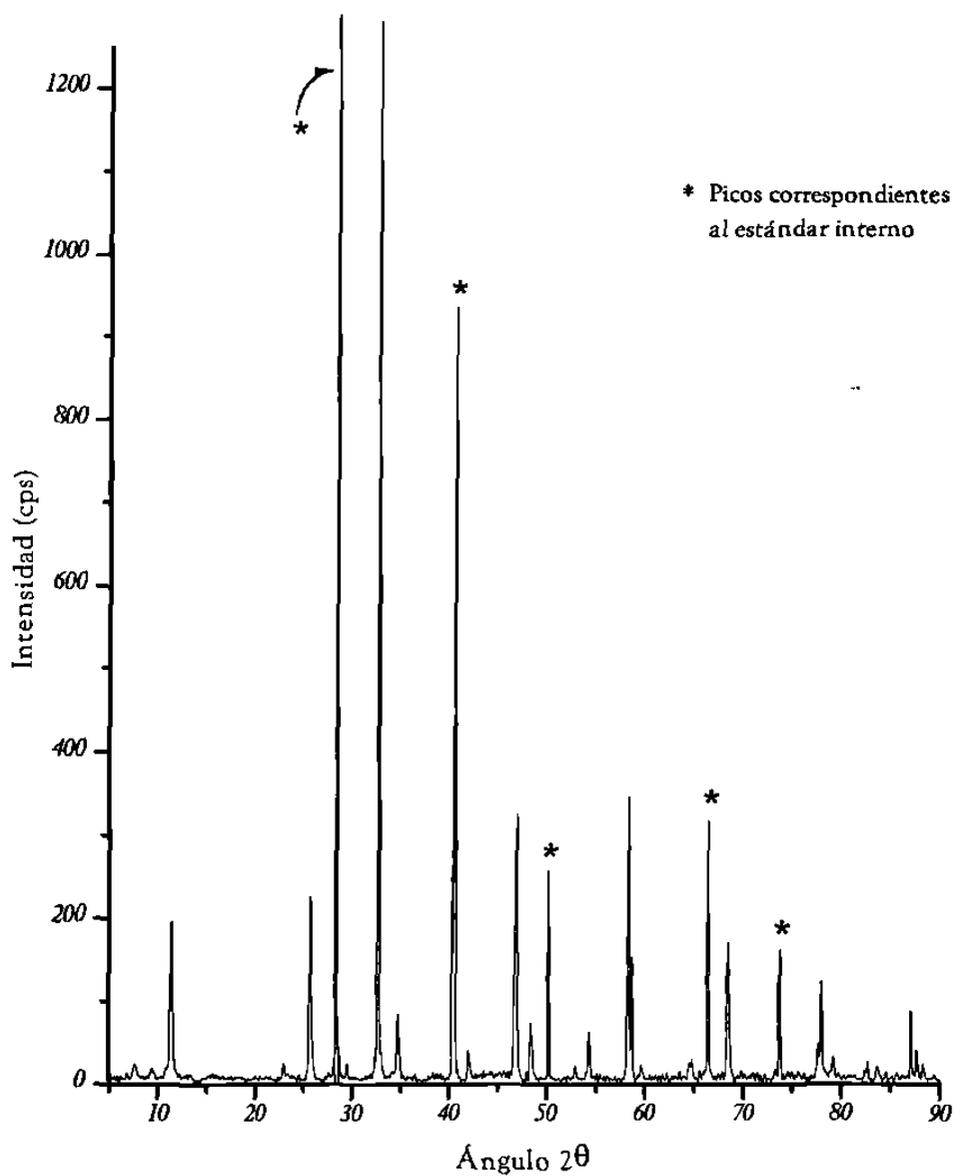


Figura 11. Difractograma de rayos-X para la composición $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$

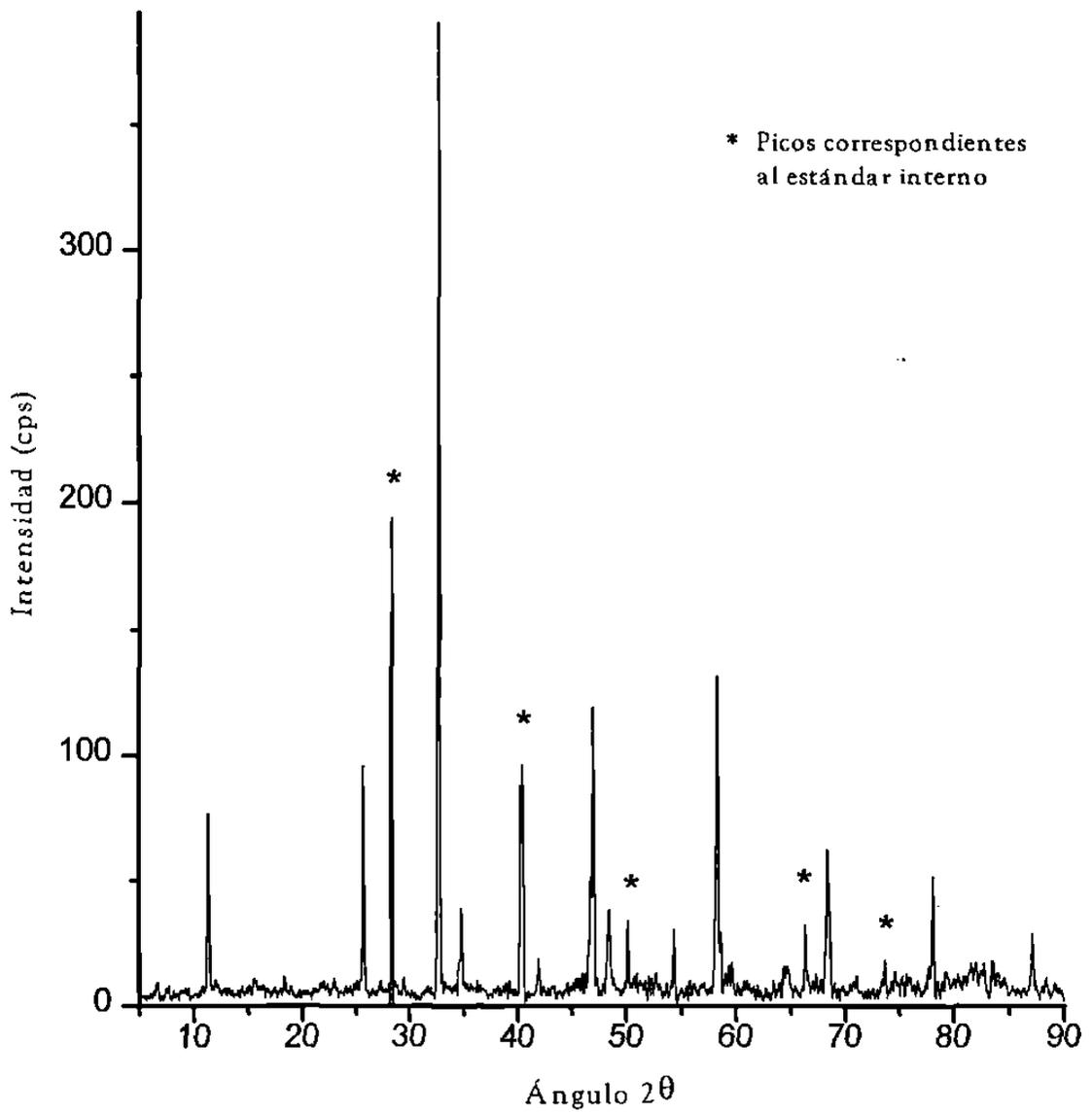


Figura 12. Difractograma de rayos-X para la composición $\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$

Tabla 3. Parámetros de celda calculados para la solución sólida

Composición	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$
$\text{Li}_{0.1}\text{La}_{0.63}\text{TiO}_3$	5.4740	5.4740	7.7801	90
$\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{TiO}_3$	5.4765	5.4765	7.7800	90
$\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$	5.4717	5.4717	7.7786	90
$\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$	5.4641	5.4641	7.7745	90

Puede observarse en esta tabla el incremento en los ejes a y b de la solución sólida, como resultado de la disminución en contenido de litio, excepto para la composición $\text{Li}_{0.1}\text{La}_{0.63}\text{TiO}_3$. El eje c tiene también una variación del mismo tipo, relacionada con la composición. El efecto de la composición sobre estos ejes puede explicarse del siguiente modo: al disminuir el número de interacciones Li-O, las fuerzas de este tipo dentro de la celda son menores, lo cual provoca una expansión sobre los ejes a , b y c . Para el caso con menor contenido de litio, no tenemos aún una explicación plausible.

IV.2.D.- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

El análisis de las propiedades eléctricas de las composiciones estudiadas, arrojó resultados interesantes acerca de la solución sólida. Se puede decir que el intervalo de esta solución presenta propiedades eléctricas de alta conducción tipo iónica, según los resultados obtenidos. Esto se deduce del comportamiento de las propiedades eléctricas de la solución sólida. A bajas frecuencias, puede observarse la disminución de la conductancia, y, por consiguiente, el aumento en el diámetro del semicírculo correspondiente con

la disminución de la temperatura, lo cual es un claro indicio de nuestras afirmaciones. Esto se presenta como un ejemplo en la Figura 13.

Aunado a esto, el comportamiento de la solución sólida en el plano de impedancias, sobre el intervalo de frecuencias en el que se observa el efecto del bloqueo del electrodo, aporta una prueba más que confirma el mecanismo de conductividad iónica. Este efecto se caracteriza por un tramo recto casi vertical a bajas frecuencias sobre estas gráficas, y puede observarse como ejemplo en la Figura 14. Una línea recta sobre este intervalo de frecuencias denota la naturaleza capacitiva en la respuesta del electrodo al estímulo. Por tanto, para que se dé este tipo de respuesta, los portadores de carga en el material deben ser iones.

La más alta conductividad encontrada corresponde a la fase $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ [10], la cual presenta una conductividad de $1.6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Para las demás composiciones, la conductividad disminuye a temperatura ambiente conforme el contenido de litio va en decremento. Estos resultados se presentan de la Figura 15 a la Figura 19, las cuales son espectros de impedancia para cada composición a temperaturas similares.

En estas gráficas se presenta una vista tridimensional de la respuesta ante el estímulo eléctrico. Así, puede observarse el semicírculo característico de la parte real de la impedancia graficado contra la parte imaginaria. Sobre los otros planos puede observarse el comportamiento de cada una de las componentes frente a la frecuencia.

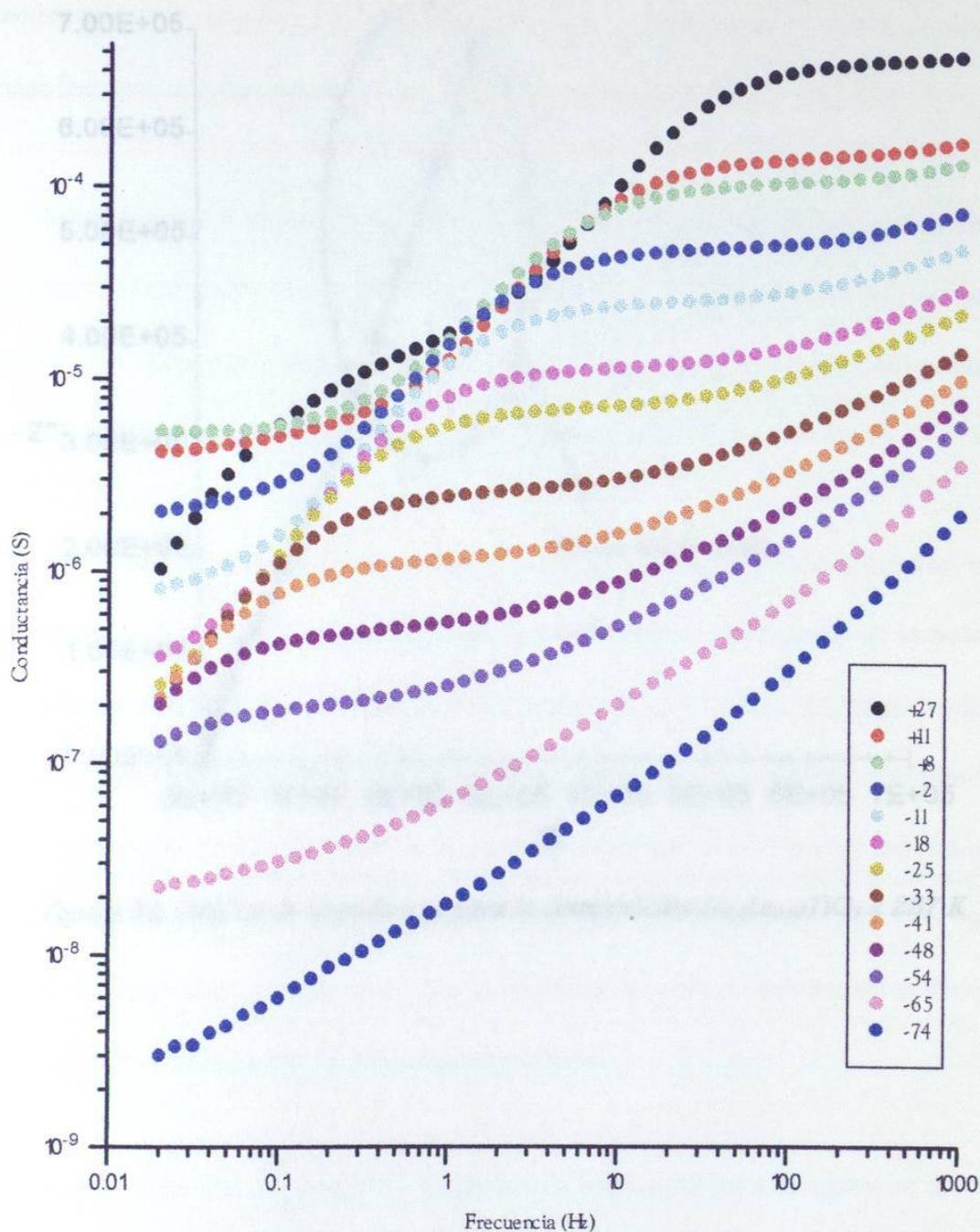


Figura 13. Gráfica de conductancia vs frecuencia para la composición $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$

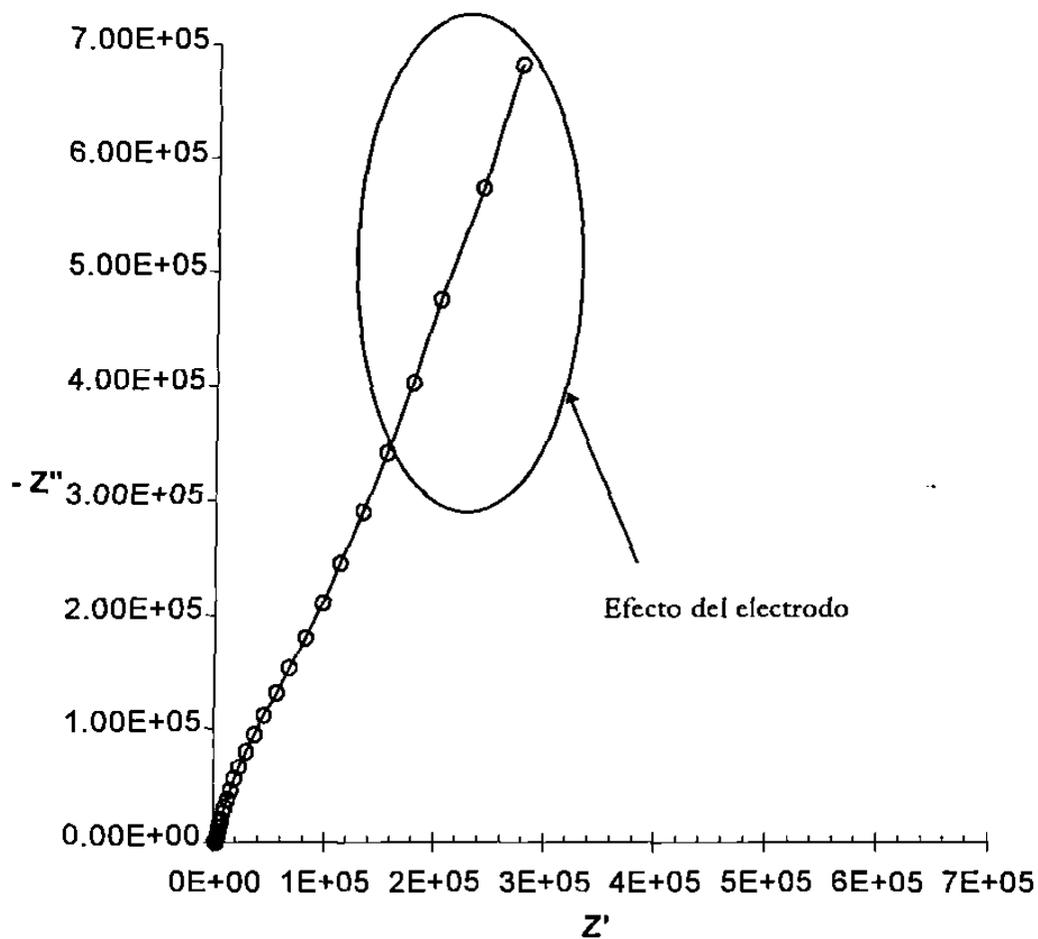


Figura 14. Gráfica de impedancia para la composición $\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$ a 287 K

Sobre el plano yz , el cual es la gráfica de impedancia compleja, se pueden ver los semicírculos bien definidos. Para todas ellas se ha ajustado la escala para observar el semicírculo correspondiente a la respuesta del grano solamente. Los puntos restantes, a bajas frecuencias, corresponden al efecto de la frontera del grano.

Sobre los planos xy y xz , puede observarse la respuesta de cada composición ante la frecuencia. Esto puede darnos datos sobre la naturaleza del semicírculo en la gráfica de impedancia compleja. Estas gráficas son el equivalente a los picos de Debye, aunque representados con la parte real e imaginaria de la impedancia.

Para todas las composiciones pueden observarse respuestas con un sólo pico, sobre el plano xz ($-Z_i$ vs $\log f$). Esto nos demuestra claramente que la respuesta en impedancia compleja consiste de un sólo semicírculo, correspondiente al seno del grano. Sobre el plano xy , (Z_r vs $\log f$) se observan las curvas en forma de s , características también del comportamiento tipo Debye. Esto nuevamente nos da indicios de que en este intervalo de frecuencias sólo toma parte el efecto del seno del grano. Bajo este intervalo de frecuencias puede verse en cada plano que la respuesta empieza a describir un nuevo pico, así como otra curva en forma de s , respectivamente.

En la Tabla 4 se presentan los resultados de conductividad a temperatura ambiente para cada composición estudiada.

Tabla 4. Conductividad a temperatura ambiente para la solución sólida

Composición	Conductividad a Temperatura ambiente ($S \cdot cm^{-1}$)
$Li_{0.1}La_{0.633}TiO_3$	5.0×10^{-6}
$Li_{0.2}La_{0.6}TiO_3$	9.0×10^{-5}
$Li_{0.3}La_{0.567}TiO_3$	2.3×10^{-4}
$Li_{0.4}La_{0.533}TiO_3$	3.9×10^{-4}
$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$	1.6×10^{-3}

En la Figura 20 se muestra una gráfica de estos resultados, contenido de litio vs conductividad. En esta figura se observa el crecimiento de la conductividad con el contenido de litio, destacando la ausencia del máximo.

Observando los resultados anteriores, se llega a la conclusión de que la conductividad aumenta con el contenido de litio en la solución sólida, dentro del intervalo estudiado. Esto contradice los resultados obtenidos por Inaguma y colaboradores [11], quienes propusieron un máximo de conductividad con un contenido de litio igual a 0.31 experimentalmente, y teóricamente en 0.25, exactamente a la mitad del intervalo conocido de la solución sólida. Como puede observarse en la Figura 20, nosotros hemos rebasado ambos contenidos y seguimos observando el incremento en la conductividad.

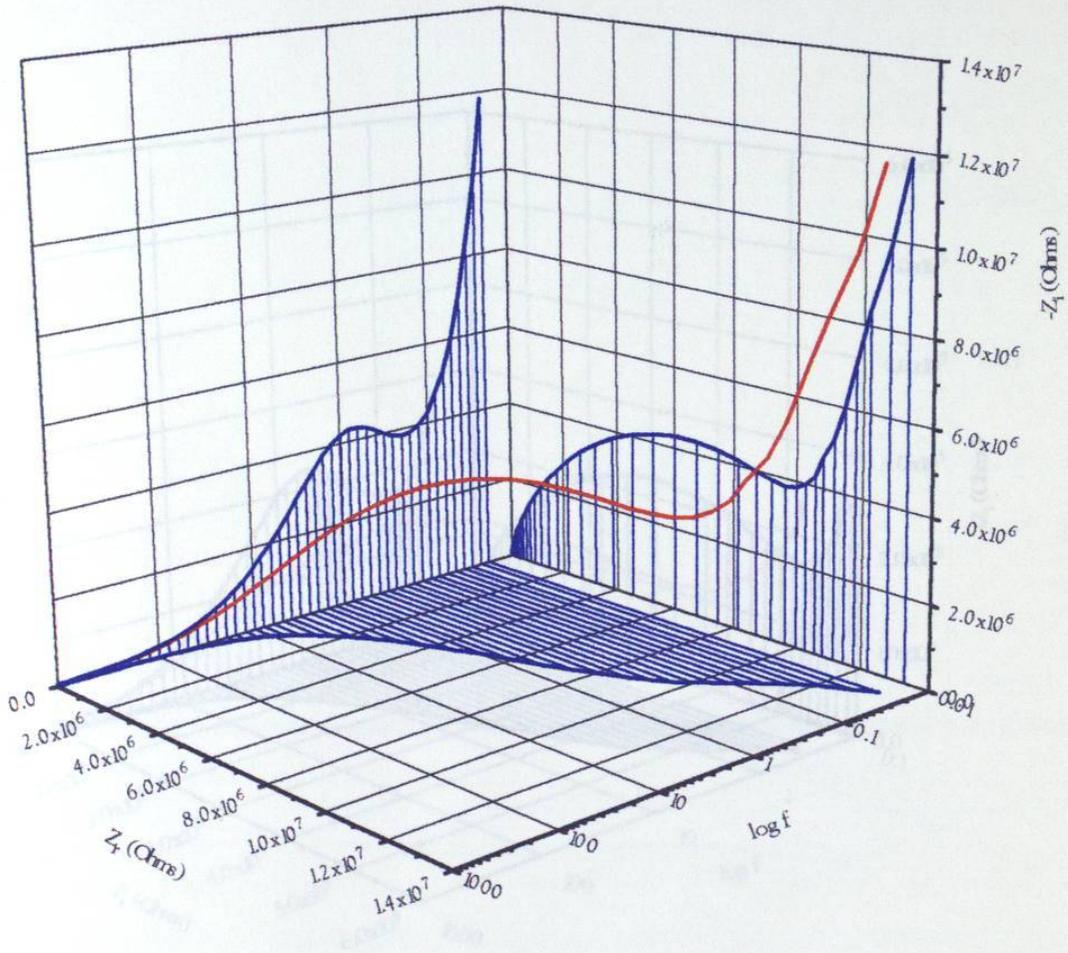


Figura 15. Gráfica de Impedancias para la composición $\text{Li}_{0.1}\text{La}_{0.63}\text{TiO}_3$, a 248 K

Figura 16. Gráfica de Impedancias para la composición $\text{Li}_{0.1}\text{La}_{0.63}\text{TiO}_3$, a 249 K

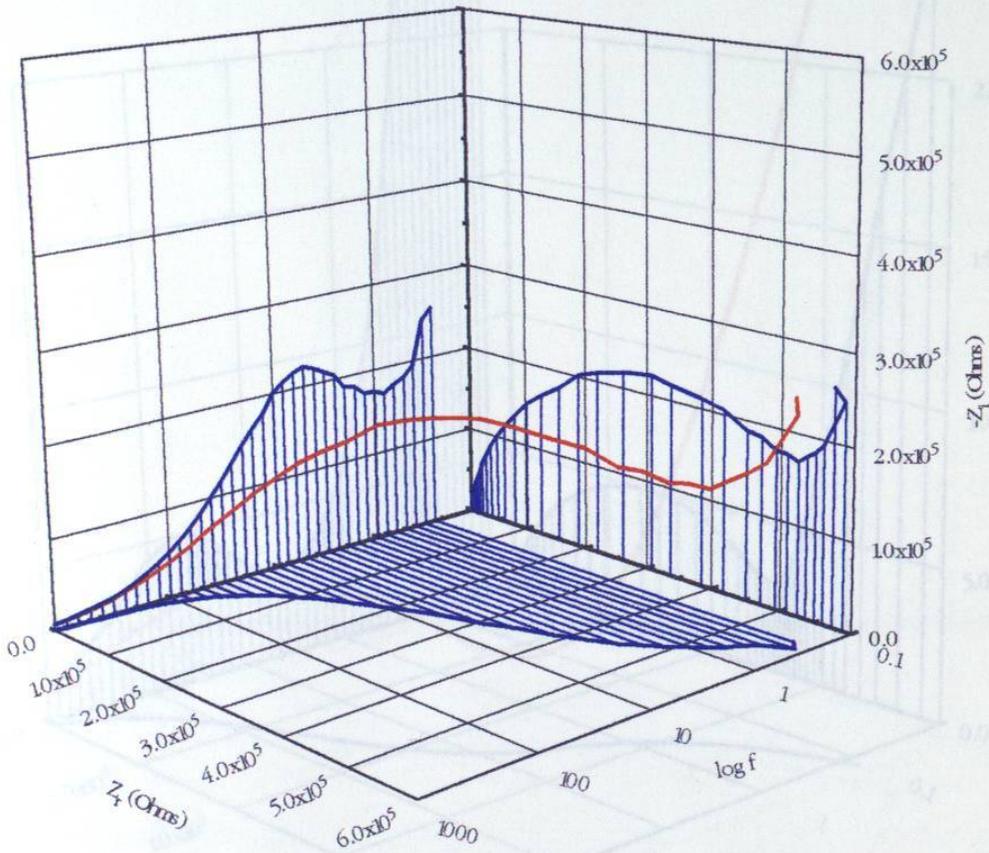


Figura 16. Gráfica de Impedancias para la composición $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{TiO}_3$, a 249 K

Figura 17. Gráfica de Impedancias para la composición $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{TiO}_3$, a 248 K

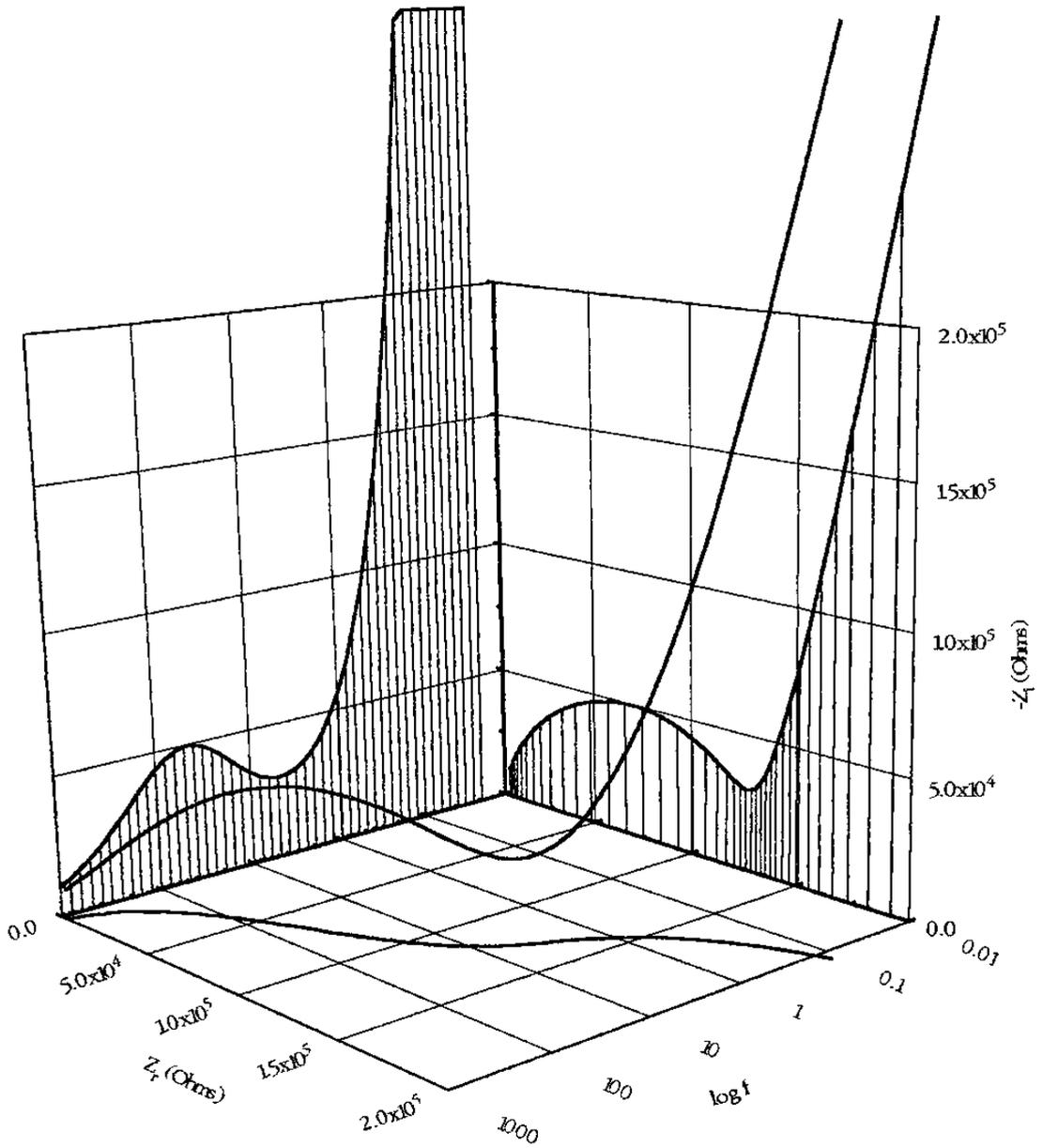


Figura 17. Gráfica de Impedancias para la composición $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$, a 248 K

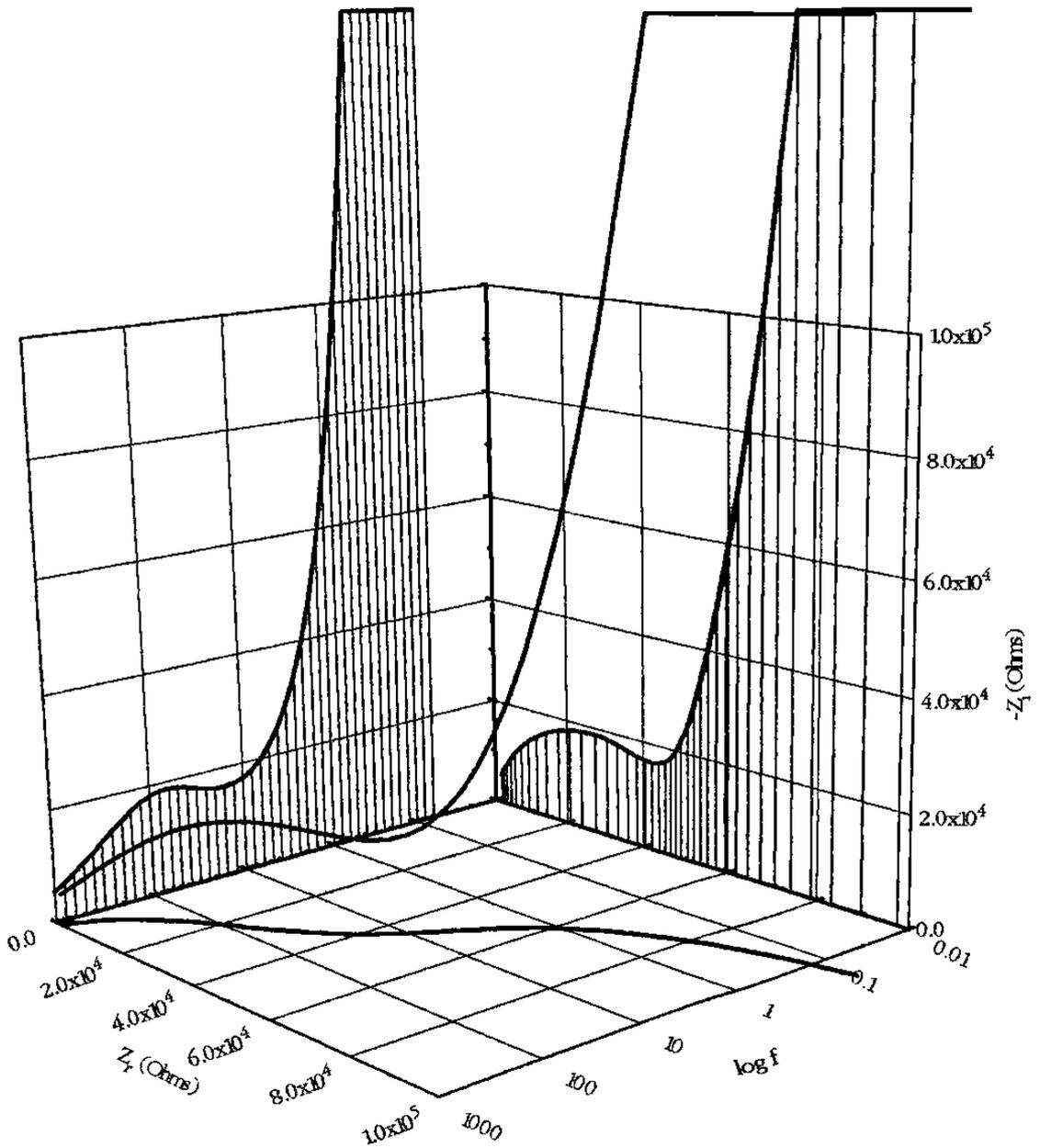


Figura 18. Gráfica de Impedancias para la composición $\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$, a 252 K

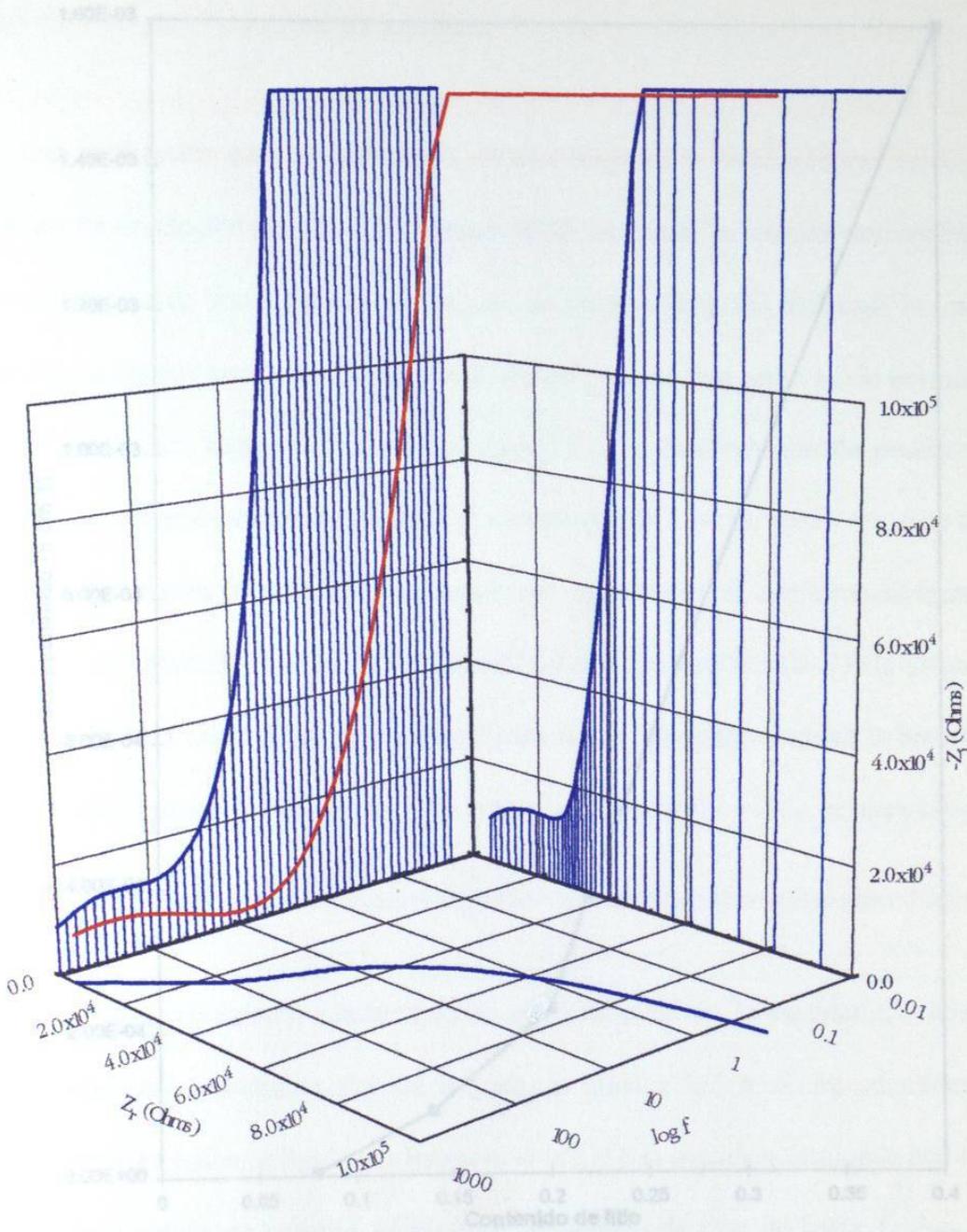


Figura 19. Gráfica de Impedancias para la composición $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, a 254 K

Figura 20. Gráfica de conductividad vs contenido de litio para la solución sólida

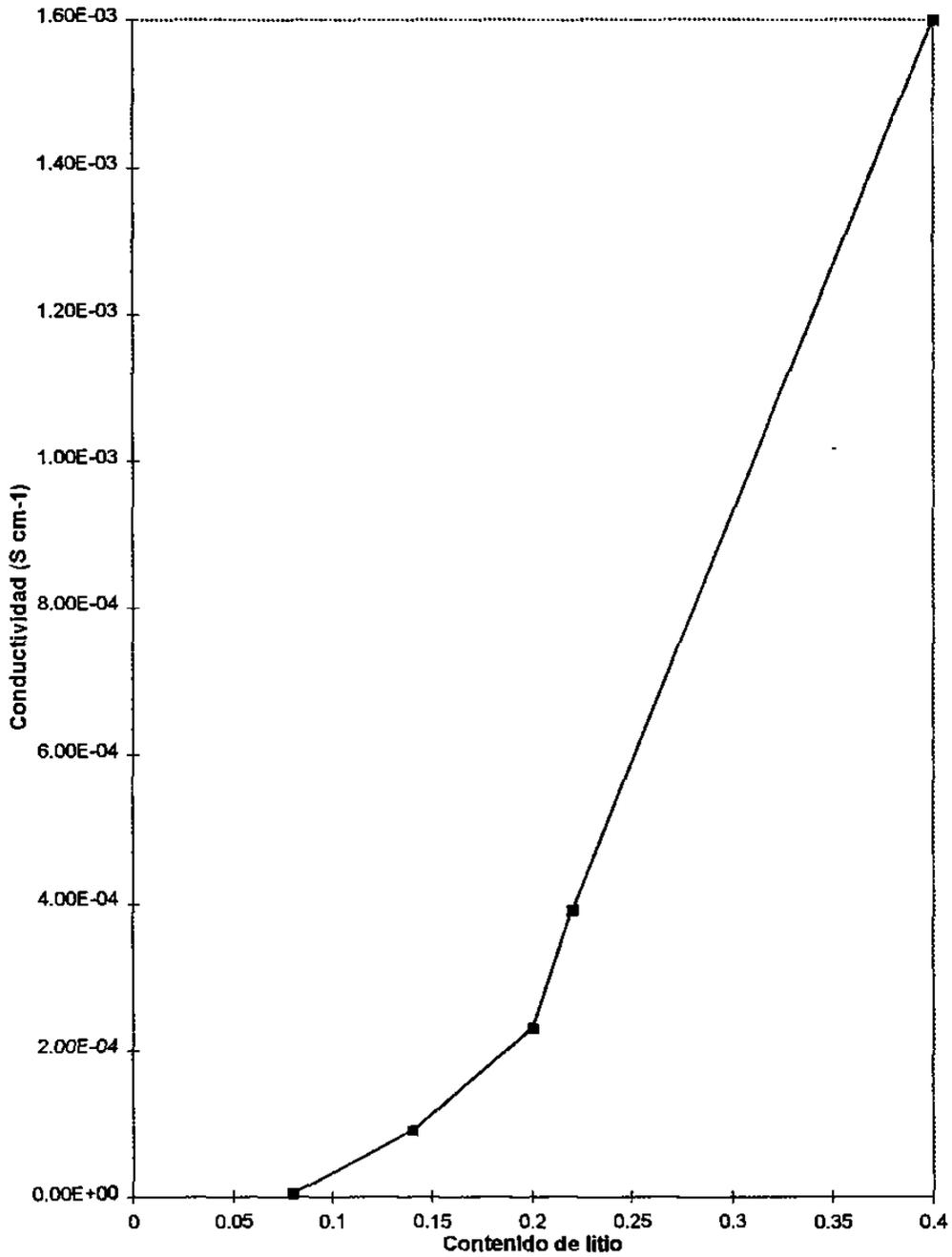


Figura 20. Gráfica de conductividad vs contenido de litio para la solución sólida

En las gráficas de Arrhenius (Figura 21) puede verse más claramente esta disminución de la conductividad con la composición. En ellas se ha extrapolado el valor de la conductividad para la temperatura ambiente.

Una explicación para el desacuerdo, es que Inaguma y colaboradores calculan el máximo de conductividad para la solución sólida tomando en cuenta *únicamente* las concentraciones de litio y vacancias *existentes* en sitios A [11]. Sin embargo, la línea de solución sólida que estudian se forma sustituyendo en parte una cantidad de iones lantano por iones litio, según la fórmula $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, lo cual obviamente produce una cantidad adicional de vacancias en sitios A, que se *añaden* a las *ya existentes*. Este hecho implica el corrimiento del máximo calculado por Inaguma *et al*, conforme se introduce litio a la estructura. La cantidad de vacancias adicionales producidas queda disponible para ser utilizada como sitios de movilidad para el ion litio. Esta cantidad la hemos calculado como igual a 0.1667 en todo el intervalo de solución sólida, y depende de la composición.

Ahora bien, de acuerdo a la fórmula de la solución sólida, la cantidad de vacancias producidas con la sustitución del ion lantano, es igual a $\frac{1}{3} + x$. Si introducimos este término en la ecuación utilizada por Inaguma *et al* [11], la ecuación resultante nos revela un posible intervalo de solución sólida, con contenidos de litio de hasta 1. Para estas composiciones, el máximo de conductividad se encontraría aproximadamente a la mitad del intervalo, en que se tiene la mitad de las vacancias ocupadas. Por tanto, pensamos

que si la solución sólida se extendiera hasta un límite de $x = 0.333$, el máximo de conductividad se presentaría en un contenido de litio cercano a 0.5, lo cual estaría más de acuerdo con nuestras observaciones. Esta última suposición quedaría pendiente para ser comprobada.

Regresando a las gráficas de Arrhenius, en la Figura 21 se presenta la dependencia de la solución sólida con la temperatura. En ella se observa una variación similar de todas las composiciones. Asimismo, se puede ver la energía de activación de cada una. El valor de ésta varía con la composición, desde 0.474 hasta 0.694 eV. En la gráfica puede observarse una variación un tanto estocástica de la energía de activación con el contenido de litio. No podemos explicar completamente este tipo de comportamiento, aunque pensamos que la variación debería estar en función del contenido de litio dentro de la estructura. Probablemente esto se deba a la interacción o correlación de los iones móviles con los iones vecinos (lantano, titanio, oxígeno), lo cual contribuye a que la energía de activación varíe ligeramente en su valor original.

El modelo equivalente representativo de la respuesta del material fue calculado mediante el algoritmo de Boukamp, una regresión no lineal que toma en cuenta diversos dispositivos eléctricos. Los valores individuales para cada resistencia y capacitor dependen directamente de la temperatura de medición, pero, en general, se encuentran dentro del rango característico [17]. En la Tabla 5 se presenta el modelo equivalente para cada composición sintetizada. Todos los elementos se conectan en paralelo entre sí, mientras

que cada efecto, ya sea de electrodo, frontera o seno de grano, se encuentra formando un subcircuito, el cual se conecta en serie con los otros subcircuitos.

Tabla 5. Circuitos equivalentes descriptivos para la solución sólida

Composición	(Electrodo)	(Frontera de Grano)	(Seno del Grano)
$\text{Li}_{0.1}\text{La}_{0.63}\text{TiO}_3$	---	$R_p Q_p C_p$	$R_p Q_p C_p$
$\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{TiO}_3$	---	$R_p Q_p$	$R_p Q_p C_p$
$\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$	$R_p Q_p$	$R_p C_p$	$R_p Q_p C_p$
$\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$	$R_p Q_p$	$R_p C_p$	$R_p Q_p C_p$

El seno del grano, como puede observarse, pudo modelarse efectivamente por un circuito RQC en paralelo. El circuito se ve disperso solamente por un elemento de impedancia distribuida Q , aunque esta dispersión no afectó en grado excesivo la respuesta y, por tanto, no presentó mayores problemas. Lo mismo sucede con los demás subcircuitos, característicos de la frontera de grano y electrodo, presumiblemente.

Tomando otro tipo de análisis sobre los datos, podemos llegar a resultados de similares consecuencias en este aspecto. Analizamos los datos sobre el tiempo de relajación, τ , y observamos que el módulo eléctrico tiene un máximo que se ajusta a un decaimiento tipo Kohlraush. Esto nos indica la naturaleza distribuida del tiempo de relajación para el material. Todas las composiciones presentaron este tipo de comportamiento, y ligeramente distribuidas.

V.- CONCLUSIONES

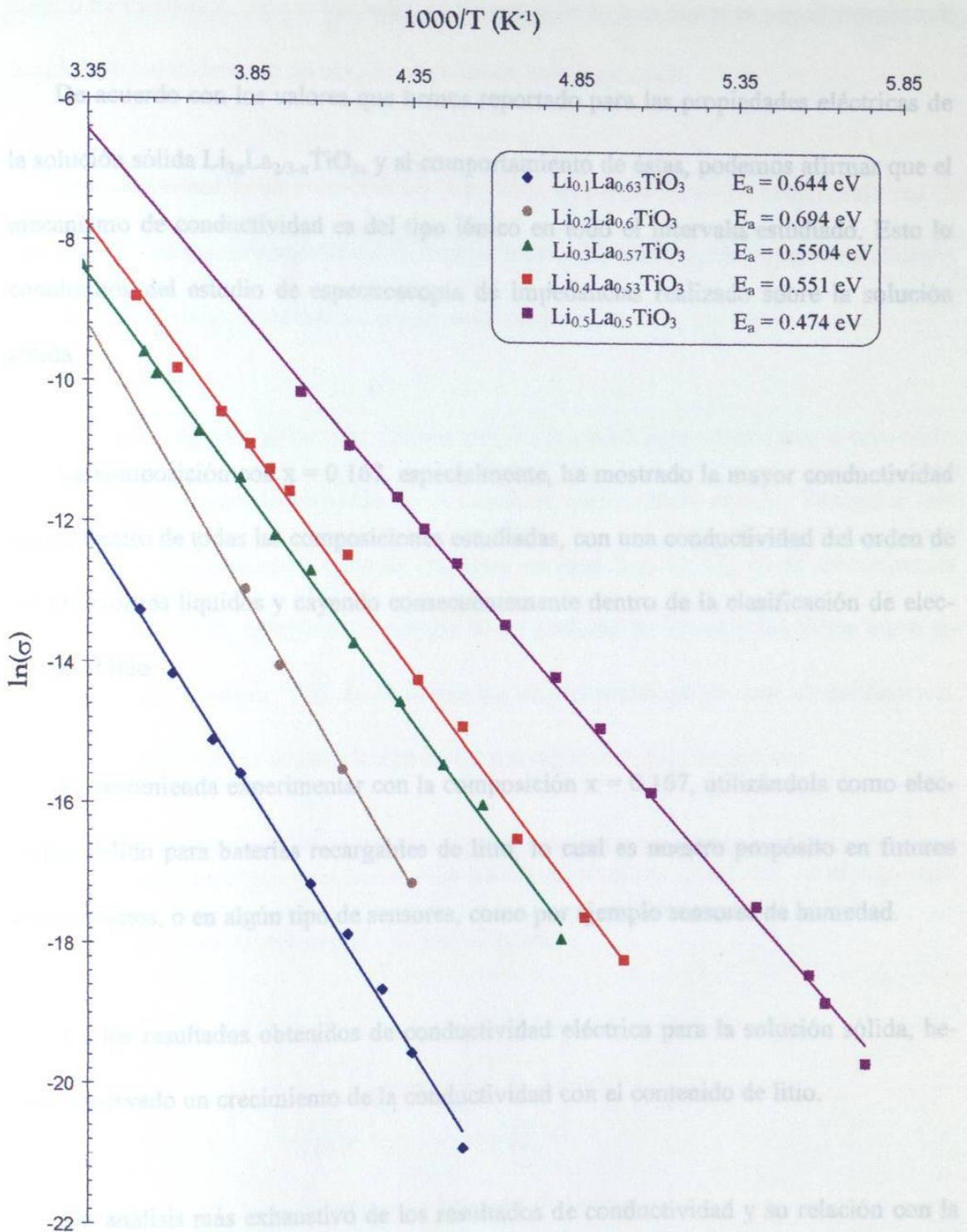


Figura 21. Gráfica de Arrhenius para la solución sólida

V.- CONCLUSIONES

De acuerdo con los valores que hemos reportado para las propiedades eléctricas de la solución sólida $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, y al comportamiento de éstas, podemos afirmar que el mecanismo de conductividad es del tipo iónico en todo el intervalo estudiado. Esto lo concluimos del estudio de espectroscopía de impedancias realizado sobre la solución sólida.

La composición con $x = 0.167$, especialmente, ha mostrado la mayor conductividad iónica dentro de todas las composiciones estudiadas, con una conductividad del orden de los electrolitos líquidos y cayendo consecuentemente dentro de la clasificación de electrolito sólido.

Se recomienda experimentar con la composición $x = 0.167$, utilizándola como electrolito sólido para baterías recargables de litio, lo cual es nuestro propósito en futuros experimentos, o en algún tipo de sensores, como por ejemplo sensores de humedad.

En los resultados obtenidos de conductividad eléctrica para la solución sólida, hemos observado un crecimiento de la conductividad con el contenido de litio.

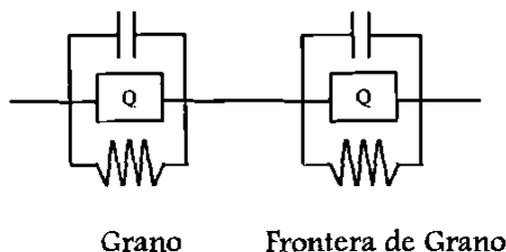
Un análisis más exhaustivo de los resultados de conductividad y su relación con la composición de litio, nos indica que no hemos encontrado el máximo de conductividad

en estas composiciones. Esto nos sugiere que la solución sólida tiene un intervalo más amplio de existencia, para lo cual una recomendación en este punto es seguir estudiando la solución, considerando un mayor intervalo de composiciones.

Probablemente, la composición $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ que estudiamos en este trabajo sea la que presenta la mayor conductividad, aunque esto debe confirmarse experimentalmente estudiando composiciones con un mayor contenido de litio.

Para la energía de activación, hemos hallado que varía ligeramente con el contenido de litio. Sin embargo, la variación no es continua, como cabría esperar. Pensamos que esto se debe a la influencia tanto de los iones vecinos (La, Ti, O), como de vacancias sobre los iones litio, afectando la energía de su posición en la red y los saltos entre sitios, todo esto viéndose reflejado en la energía de activación del proceso de conducción. A esto se llama efectos de correlación de los iones litio con los alrededores.

El circuito descriptivo de la solución sólida, en términos generales, es el siguiente, según el análisis de espectroscopía de impedancias:



Este es un circuito bastante sencillo y común, y describe la frontera de grano y el grano como representados por un circuito RC en paralelo, afectados solamente por un elemento dispersivo Q, el cual provoca un semicírculo aplanado.

De este modo, el paso de portadores de carga a través del material se caracteriza por la resistencia misma del material, afectada por la corriente de desplazamiento, en el caso del grano, y por la polarización debida a la acumulación de portadores dentro del material mismo, en el caso de las fronteras de grano.

VI.- BIBLIOGRAFÍA

1. Alfonso Huanosta Tera. *Rev. Mex. de Fis.*, **38**, No. 4, 677-689 (1992).
2. Anthony R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, Great Britain, 1992
3. A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxations in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London (1983).
4. J. E. Bauerle. *J. Phys. Chem. Sol.*, **30**, 2657-2670 (1969).
5. J. Ross MacDonald, Ed., *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems*. John Wiley & Sons, 1987.
6. A. Huanosta. *Rev. Mex. de Fis.*, **34**, No. 2, 279 - 295 (1988).
7. J. Brous, I. Fankuchen y E. Banks, *Acta Cryst.*, **6**, 67 (1952).
8. A. G. Belous, G. N. Novitskaya, S. V. Polyanetskaya y Y. I. Gornikov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mater.*, **23**, 470 (1987).

9. Y. Inaguma, C. Lique, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta and M. Wakihara, *Sol. St. Comm.*, **86**, No. 10, 689-693 (1993).
10. Jorge Ibarra Rodríguez, *Síntesis y Determinación de Propiedades Eléctricas de la Fase $Li_{0.5-x}La_{0.5+x}Ti_{1-y}Cr_yO_3$* , Tesis de Licenciatura, Ingeniería Química, U. A. N. L., 1994.
11. Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh and T. Nakamura, *Sol. St. Ion.*, **70**, 196-202 (1994).
12. M. Itoh, Y. Inaguma, W. Jung, L. Chen, and T. Nakamura, *Sol. St. Ion.*, **70**, 203-207 (1994).
13. A. Várez, F. García-Alvarado, E. Morán, and M. A. Alario-Franco, *J. Sol. St. Chem.*, **117**, (1995).
14. L. L. Kochergina, N. B. Khakhin, N. V. Porotnikov y K. I. Petrov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **29**, 506 (1984).
15. A. M. Varaprasad, A. L. Shashi Mohan, D. K. Chakrabarty y A. B. Biswas, *J. Phys.: Sol. St. Phys.*, **12**, 465 (1979).

16. AFFMA, *Programa Fortran de Refinamiento de Mallas*, modificado por Comberton 1970, Filhol 1972, Filhol 1978, J. Rodríguez-Carvajal 1985.

17. J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, y A. R. West, *Adv. Mater.*, **2**, 132 (1990).

