

# Síntesis mediante química sol gel de compuestos $\text{Li}_{1+x}\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con estructura tipo Nasicon. Estudio de la relación microestructura-propiedades eléctricas

M. PÉREZ-ESTÉBANEZ<sup>1</sup>, A. RIVERA-CALZADA<sup>2</sup>, C. LEON<sup>2</sup>, J. SANTAMARÍA<sup>2</sup> Y J. ISASI-MARÍN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica I, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid. E-mail: Isasi@quim.ucm.es

<sup>2</sup> Departamento de Física Aplicada III, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid.

Haciendo uso de la química sol-gel, se han preparado ortofosfatos de composición  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  y  $\text{Li}_{1.05}(\text{Cr}/\text{Fe})_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  a temperaturas moderadas mediante el método Pechini. Estas fases han sido caracterizadas estructural y microestructuralmente por difracción de rayos X de polvo y microscopía electrónica de barrido (SEM), encontrándose que todas cristalizan en una estructura tipo NASICON, con parámetros de red muy similares. El dopaje con Fe y Cr permite aumentar la densidad de las muestras en la sinterización, mejorando de forma apreciable su conductividad iónica. Se ha observado un incremento de hasta cuatro órdenes de magnitud en la conductividad a temperatura ambiente obteniéndose una energía de activación de 0.29 eV para el material dopado con Cr

*Palabras clave:* ortofosfatos, estructura NASICON, microestructura, conductividad iónica

**Synthesis of  $\text{Li}_{1+x}\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  with nasicon structure, using sol-gel methods. Study of the relationship microstructure – electrical properties**

Compounds of formula  $\text{Li}_{1+x}\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  with  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}$  and  $x = 0$  and  $0.05$  have been prepared at soft temperatures using the Pechini synthesis method, based on sol-gel chemistry. The structural and microstructural characterization by X-ray diffraction and Scanning Electron Microscopy (SEM), shows that all of them crystallize in a NASICON-type structure with similar lattice parameters. Doping with Fe and Cr, causes an increase of the density of the samples after sinterization what clearly improves the ionic conductivity of the original material,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  until values of  $9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  at room temperature in the chromium-doped material.

*Key words:* orthophosphates, NASICON structure, microstructure, ionic conductivity

## 1. INTRODUCCIÓN

En numerosos trabajos científicos se aborda desde hace años el estudio de los conductores iónicos rápidos debido, fundamentalmente, a sus potenciales aplicaciones en dispositivos electroquímicos, tales como las baterías recargables o las celdas de combustible (1-7). Entre las investigaciones pioneras en este campo destacan los trabajos de Goodenough y colaboradores, en los que se describe el descubrimiento de una nueva generación de electrodos basados en fosfatos. La estructura cristalina de estos materiales está constituida por esqueletos tridimensionales en los que existen canales donde es posible insertar un metal alcalino de forma reversible (8).

Las fases de composición  $\text{LiM}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$  presentan una estructura tipo NASICON (acrónimo de Na SuperIonic CONductors), formada por octaedros  $[\text{MO}_6]$  que se unen a través de tetraedros  $[\text{PO}_4]$  con los que comparten todos sus vértices. Este esqueleto tridimensional deja en su interior una serie de posiciones intersticiales, conectadas entre sí, por donde pueden moverse los iones  $\text{Li}^+$  (9-11). La fase de titanio,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  presenta un valor de conductividad iónica a temperatura ambiente del orden de  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  (12). En diferentes estudios se ha descrito el efecto que provoca

la sustitución parcial del titanio por metales trivalentes en ese compuesto observándose en todos los casos que dicha sustitución origina una mejora de las propiedades eléctricas de los materiales resultantes (13-15). Sin embargo, las causas por la que se produce este fenómeno siguen generando aún una gran controversia.

Tradicionalmente, la síntesis de fases de este tipo se ha realizado por reacción en estado sólido, requiriéndose el empleo de altas temperaturas ( $\sim 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y largos tiempos de tratamiento, pudiéndose originar así una pérdida considerable de litio. El método Pechini (16), basado en un proceso sol-gel, considera la formación en disolución de una serie de complejos metálicos que, por reacciones de poliesterificación ocurridas al adicionar un polialcohol, conducen a la formación de una red polimérica en la que los cationes quedan inmovilizados. Estos métodos de preparación permiten la obtención, a temperaturas moderadas, de partículas de pequeño tamaño, por debajo incluso de 50 nm, a la vez que inhiben la segregación de fases secundarias. De esta forma, se pueden generar granos nanométricos del compuesto deseado, reduciendo también la posibilidad de que se ocasionen pérdidas de litio durante la preparación.

Se describe en este trabajo la preparación de fases de composición  $\text{Li}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ , siendo  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$  ó  $\text{Cr}$  y  $x = 0$  ó  $0.05$ , utilizando el método Pechini. El estudio estructural indica que estas fases adoptan la misma estructura con parámetros de red muy similares, mientras que las propiedades eléctricas muestran un aumento muy acusado de la conductividad iónica al dopar con pequeñas concentraciones de Fe ó Cr.

## 2. EXPERIMENTAL

Mediante el método Pechini, basado en un proceso sol-gel, se han preparado fases de composición  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  y  $\text{Li}_{1.05}(\text{Cr/Fe})_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$ . Las preparaciones se llevaron a cabo a partir de una disolución saturada de ácido cítrico (AC) en agua, sobre la que se añadió la cantidad adecuada de isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ), ajustando el pH a un valor de 8. La mezcla fue sometida a fuerte agitación; añadiéndose posteriormente el resto de reactivos ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Esta última disolución se mantuvo bajo agitación y a calefacción suave durante una hora. Transcurrido ese tiempo, se adicionó la cantidad adecuada, en cada caso, de etilenglicol (EG), incrementándose la temperatura hasta  $140^\circ\text{C}$  para promover la esterificación. En todas las preparaciones realizadas, las proporciones empleadas de EG/AC y AC/M fueron fijadas a valores de 4 y 2 respectivamente. Una vez formado el gel, éste se dejó envejecer durante cuatro días y posteriormente fue calcinado a  $350^\circ\text{C}$  durante 12 h, dando lugar a un polvo de color marrón, denominado polvo precursor. Los

precursores se calentaron durante 4 h, a temperaturas comprendidas entre  $600$  y  $750^\circ\text{C}$ , para dar origen a un polvo policristalino.

Las fases obtenidas fueron caracterizadas a partir de los datos de difracción de rayos X de polvo, recogidos entre  $10$  y  $120^\circ$ , en un difractor Philips X'Pert Pro-Alpha1. El tamaño de paso utilizado fue de  $0.03^\circ$  ( $2\theta$ ) y el tiempo de conteo de 350 s. Los datos se analizaron posteriormente por el método Rietveld, utilizando el programa Fullprof (17).

Con el fin de realizar la caracterización eléctrica de las fases sintetizadas, éstas fueron empastilladas y sinterizadas a  $1000^\circ\text{C}$ . De esta forma, el estudio microestructural de las tres fases obtenidas pudo realizarse antes y después del tratamiento de sinterización, para lo que se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM), modelo JEM 6335F-FEG que opera a 30 kV.

Finalmente, el análisis del comportamiento eléctrico de los ortofosfatos preparados se llevó a cabo utilizando los analizadores de impedancias HP4294 y New Alpha Analyzer de Novocontrol, integrado en el espectrómetro BDS80 de la misma firma, en un rango de frecuencias total de  $10^{-2}$ – $10^7$  Hz y a temperaturas entre  $-150$  y  $250^\circ\text{C}$ .

La composición química de los materiales preparados fue estudiada por espectroscopía de emisión óptica, con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) para lo que las muestras fueron previamente sometidas a una digestión ácida. Mediante esta técnica se analizó el contenido de Li, Ti, Fe / Cr y P de cada una de las muestras. Los resultados obtenidos no difieren de la composición nominal en más de un 2% del valor de x, valor que se encuentra dentro del intervalo de error de la técnica.

TABLA I: PARÁMETROS DE CELDA, POSICIONES ATÓMICAS Y FACTORES DE ACUERDO OBTENIDOS POR EL MÉTODO RIETVELD PARA LOS COMPUESTOS  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  (CURSIVA) Y  $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  (NEGRITA)

Grupo espacial	R-3c			x	y	z
Parámetros de red (Å)	a=8.5139(5) a=8.5123(3) a=8.5121(3)	Li	6b	0.0000	0.0000	0.0000
	c=20.8754(15) c=20.8826(11) c=20.8880(10)	Ti/Fe	12c	0.0000	0.0000	0.1391(1) 0.1402(1) 0.1408(1)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1310.40(10) 1310.40(10) 1310.69(9)	P	18e	0.2881(4) 0.2892(5) 0.2888(4)	0.0000	0.2500
B (oa)	0.81(3) 2.34(7) 1.40(6)	O(1)	36f	0.1810(7) 0.1822(8) 0.1831(6)	0.9903(8) 0.9912(8) 0.9936(7)	0.1864(3) 0.1881(3) 0.1878(2)
$\chi^2$	3.087 2.382 2.059	O(2)	36f	0.1898(6) 0.1889(7) 0.1868(5)	0.1640(6) 0.1631(6) 0.1628(5)	0.0826(3) 0.0828(3) 0.0820(3)
$R_B$	3.35 2.88 2.29	$R_F$	2.57 3.05 1.98			

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran, a modo de ejemplo, los diferentes diagramas de difracción de rayos X de polvo que recogen los tratamientos térmicos efectuados sobre los precursores correspondientes, hasta conseguir obtener el ortofosfato de composición  $\text{Li}_{1.05}\text{Ti}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$  cristalino. Patrones de difracción semejantes se obtuvieron en el resto de las fases sintetizadas. Las reflexiones observadas en estos patrones se pueden indexar en base a una simetría romboédrica de grupo espacial R-3c. Del análisis de la Figura 1 se infiere que mientras que el polvo precursor presenta un diagrama de DRX típico de un material amorfo, a partir de 600 °C comienzan a aparecer máximos correspondientes a la fase cristalina buscada. Tanto a esa temperatura como a la temperatura de sinterización no se ha observado ningún máximo de difracción adicional, por lo que se puede confirmar la ausencia de fases cristalinas segregadas en estos materiales.

Los datos de difracción de Rayos X de polvo fueron analizados mediante el método Rietveld. En la Figura 2 se muestra el diagrama de difracción de rayos X refinado para el ortofosfato de composición  $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  y en la Tabla I se recogen los parámetros de celda, las posiciones atómicas, los factores de agitación térmica medios y los factores de acuerdo obtenidos en los refinamientos para las tres muestras analizadas. Debido al pequeño factor de dispersión atómica del átomo de litio, no ha sido posible refinar su posición por medio de difracción de rayos X de polvo y ésta se ha fijado en las posiciones especiales 6b, tal y como está descrito en la bibliografía para el compuesto sin dopar (18). Estas posiciones para el litio, también llamadas M1, están conectadas a través de las tres direcciones del espacio a otras posiciones intersticiales de mayor tamaño (M2), formando canales de conducción y habilitando el transporte de carga iónica en estos materiales. Los valores de los parámetros obtenidos en estos refinamientos muestran un pequeño aumento en el volumen de celda, cuando en la fase de composición  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  parte del titanio se sustituye por hierro, lo que se puede justificar en base a los valores de los radios iónicos ( $r(\text{Ti}^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$ ). En el caso del dopaje con  $\text{Cr}^{3+}$  el volumen de celda permanece inalterado debido a que este catión posee un radio iónico similar al del titanio ( $r(\text{Cr}^{3+}) = 0.615 \text{ \AA}$ ). Se han refinado asimismo, los factores de agitación térmica medios de los átomos constitutivos de los tres compuestos preparados; observándose un incremento de este parámetro con el dopaje (Tabla I). El alto valor obtenido en el compuesto de cromo nos hace preveer que este presentará valores mayores de conductividad iónica que los otros dos. No obstante, se han propuesto experimentos de difracción de neutrones que nos permitirán obtener una información estructural más precisa para estos compuestos, en particular sobre la agitación térmica individual de cada átomo y la localización exacta de los átomos de Li en la estructura.

En la Figura 3 se muestran las micrográficas del polvo constitutivo de las fases obtenidas, antes y después de haber sido sometidas a un tratamiento de sinterización a 1000 °C. Se puede observar que el tratamiento de sinterización proporciona en todos los casos una mejor adhesión entre las partículas. Se ha calculado la densidad media de las pastillas sinterizadas obteniendo valores de un 37% en  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , de un 44% en  $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  y de un 58% en  $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  con respecto a la densidad teórica. Estos

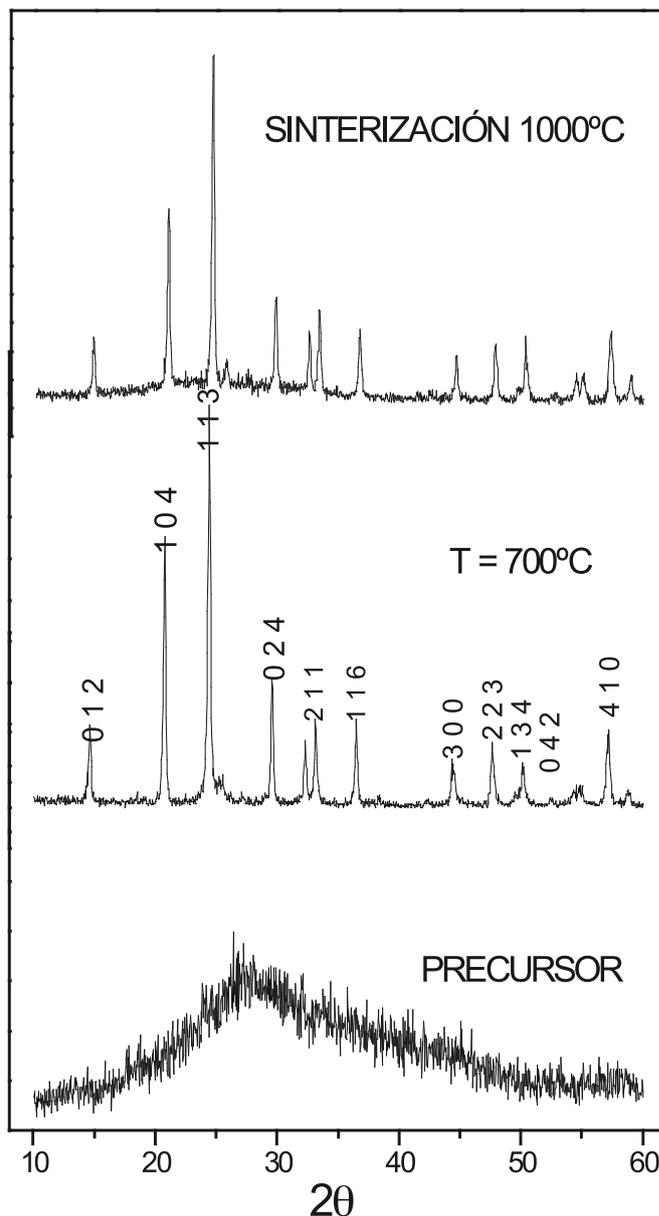


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente de la fase de composición  $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  en varias etapas de la preparación.

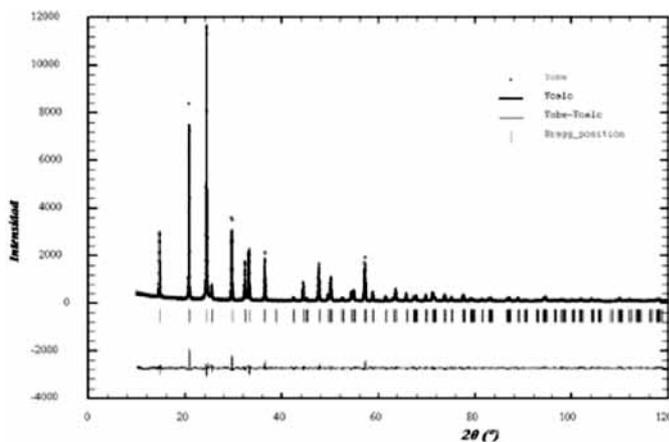


Figura 2. Diagrama de difracción de rayos X refinado del  $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  a temperatura ambiente.

valores son relativamente bajos, y en general observamos una menor densidad de las muestras generadas por el método Pechini respecto a las reportadas por el método cerámico (21). No obstante, en varios trabajos se ha descrito la dificultad que presenta la sinterización del polvo en NASICONES de este tipo; incluso cuando las preparaciones se realizan por el método cerámico por síntesis en estado sólido (19, 20), y se han propuesto algunas alternativas para intentar mejorar la sinterización, aumentando la densidad y haciendo que se reduzca la porosidad. Puede mencionarse a este respecto, el dopaje de la fase de composición  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  con metales trivalentes, seguido de una sinterización convencional. Aono y col. (21) obtuvieron densidades del 60-90% utilizando poli vinil acetato (PVA) como pegamento y síntesis por reacción en estado sólido. En este sentido encontraron al igual que se observa en este trabajo, una menor densificación en pastillas de la fase  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  dopadas con cromo, en relación a la que se observa con otros dopantes.

En la Figura 3 se indican también los tamaños medios de partícula, calculados tras medir al menos 100 partículas de cada muestra. Se puede indicar que en el ortofosfato de composición  $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  se encuentra el menor tamaño de partícula (del orden de 53 nm), mientras que en el compuesto  $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  se aprecia el tamaño mayor, de unos 140 nm. Para la fase no dopada el tamaño de partícula estimado en el polvo es intermedio, del orden de los 100 nm. Realizado el tratamiento de sinterización, se encuentra que este produce el mismo efecto sobre la microestructura de los tres ortofosfatos obtenidos, de forma que el tamaño de partícula se incrementa del orden de unas 100 veces, siendo superior a

TABLA II: CONDUCTIVIDAD EXTRAPOLADA A 300 K Y ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DEL TRANSPORTE IÓNICO INTRA (DC) E INTERGRANULAR EN  $\text{Li}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

	INTERIOR GRANO		FRONTERAS GRANO	
	$\sigma_{\text{dc}}$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)	$\sigma_{\text{gb}}$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$10^{-8}$	0.49	$4 \cdot 10^{-11}$	0.79
$\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$	$9 \cdot 10^{-4}$	0.29	$10^{-5}$	0.38
$\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$	$2 \cdot 10^{-4}$	0.32	$9 \cdot 10^{-7}$	0.44

los 500 nm y dando origen a una morfología microcristalina. Por tanto, no se han de esperar efectos de tamaño reducido al estudiar la conductividad eléctrica en estas muestras.

En la Figura 4 se muestra la variación de la conductividad eléctrica de los tres materiales con la frecuencia a varias temperaturas. Puede apreciarse a las temperaturas más bajas, la existencia de zonas en las que la conductividad se hace aproximadamente independiente de la frecuencia (plateau), y que marcan el valor de la conductividad intrínseca, dc o "bulk" ( $\sigma_{\text{dc}}$ ). Al no estar el tamaño de grano maximizado, este plateau no se aprecia en un rango grande de frecuencias en las Figuras 4.a, b, c, y los efectos de bloqueo de los iones en las fronteras de grano aparecen rápidamente. A partir de una cierta frecuencia de corte,  $\omega_p$ , la conductividad sufre una dependencia potencial (régimen dispersivo), correspondiente al salto hacia delante y hacia atrás de los iones, contribuyendo con una mayor conductividad al aumentar la frecuencia. A frecuencias menores que el plateau, los iones se ven bloqueados en las fronteras de grano y finalmente en los electrodos metálicos, y por lo tanto la conductividad disminuye acusadamente. Esta disminución, especialmente visible en las muestras con mejor conductividad iónica, Figuras 4.b y c, indica que los portadores de carga eléctrica son iones. Si el transporte de los iones a través de la frontera entre granos tiene un valor lo suficientemente grande, se puede apreciar en las graficas de la conductividad un segundo Plateau, a frecuencias menores que el de la conductividad dc, como se observa especialmente bien en las Figuras 4.a y b.

La conductividad dc de los ortofosfatos sintetizados ha sido calculada a partir del valor de conductividad medido en el plateau, a frecuencias próximas y menores a  $\omega_p$ . Los valores de conductividad inter e intragranular obtenidos a varias temperaturas siguen un comportamiento térmicamente activado tipo Arrhenius,  $\sigma_0 = \sigma \exp(E_a/k_b T)$  (Figura 4.d). Los valores de energía de activación  $E_a$  calculados a partir de la Figura 4.d, junto con el valor de  $\sigma_{\text{dc}}$  extrapolado a temperatura ambiente, se presentan en la Tabla II. En esta Tabla, puede observarse cómo el ortofosfato sintetizado de fórmula  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  presenta un valor de conductividad dc dos órdenes de magnitud más bajo ( $10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ ) que el descrito en la bibliografía ( $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ ) para el mismo compuesto obtenido por reacción en estado sólido (12, 21). Esta diferencia puede ser explicada considerando el menor grado de densificación del polvo obtenido en este trabajo, ya que es sabido que la conductividad iónica medida en fases de este tipo, es fuertemente dependiente del grado de densificación (22, 23). No obstante, se observa que el valor

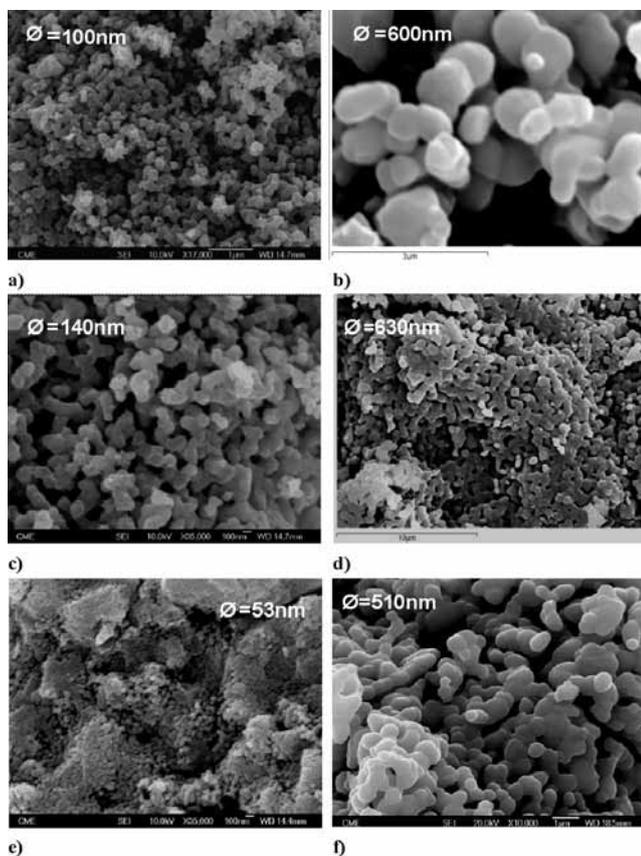


Figura 3. Micrografías de las muestras de  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  a) y b),  $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  c) y d), y  $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  e) y f), antes y después del proceso de sinterización respectivamente.

de la energía de activación calculado para esta fase es similar al reportado (22, 23). Lo mismo sucede para la conducción a través de las fronteras de grano en el material sin dopar, que presenta valores menores a los de muestras sintetizadas por el método cerámico y con una mayor densidad. Como puede observarse en la Figura 4, cuando la fase de composición  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  se dopa con pequeñas cantidades de  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$ , la movilidad iónica aumenta ostensiblemente, hasta cuatro órdenes de magnitud, llegando a alcanzar valores cercanos a las mejores fases conductoras obtenidas al dopar con Al (21). Este aumento tan acusado de la movilidad no puede ser explicado por el aumento en la concentración de litio, puesto que el grado de dopaje es muy pequeño. El aumento de varios órdenes de magnitud indica una habilitación de la percolación de los átomos de litio en la estructura de las fases estudiadas. De acuerdo con el estudio estructural en el compuesto sin dopar, se ha reportado que el litio ocupa todos los sitios M1, de forma que se impide la difusión del ión portador de carga, dando origen a una conducción iónica reducida. Al introducir dopantes, se ha observado que parte de los átomos de litio se desplaza a las posiciones M2, liberando el bloqueo de otras tantas posiciones M1, y permitiendo el movimiento por saltos del Li a través de ellas y por toda la estructura del material, ya que son estas posiciones las de máxima conectividad. Se observa que el dopaje con  $\text{Cr}^{3+}$  es ligeramente más eficaz que con  $\text{Fe}^{3+}$  para mejorar la conductividad eléctrica, incluso con una densidad ligeramente menor. En la fase dopada con cromo, el transporte iónico presenta una baja energía de

activación, 0,29 eV, valor similar al obtenido en los mejores conductores iónicos rápidos. Hasta la fecha, este valor es comparable al que se ha obtenido en NASICONES de litio y aluminio con mayor proporción de dopaje (19, 21, 22).

### CONCLUSIONES

Se han sintetizado, utilizando el método Pechini, fases de fórmula  $\text{Li}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , siendo  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$  o  $\text{Cr}$  y  $x = 0$  ó  $0.05$ , constituidos por partículas de pequeño tamaño y con estructura tipo NASICON de simetría romboédrica. Tras someter las pastillas resultantes a un tratamiento de sinterización convencional (1000 °C), se encuentra que se reproducen los mismos problemas de densificación observados previamente para estas muestras cuando son preparadas por el método cerámico. Las densidades medidas en estas pastillas son menores a los valores que aparecen en la bibliografía (40-60% de la teórica). La introducción de pequeñas cantidades de Fe y Cr como dopantes en la fase de composición  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  permite aumentar la densidad del material. Los procesos de conducción iónica, tanto en el interior del grano como a través de las fronteras de grano, se han visto muy favorecidos con el dopaje, incrementándose el valor de  $\sigma_{\text{dc}}$  en cuatro órdenes de magnitud, hasta valores similares a los obtenidos con el dopado con Al. La sustitución con cromo muestra una energía de activación de 0,29 eV, lo que supone el valor más bajo que se ha encontrado en los NASICONES de litio.

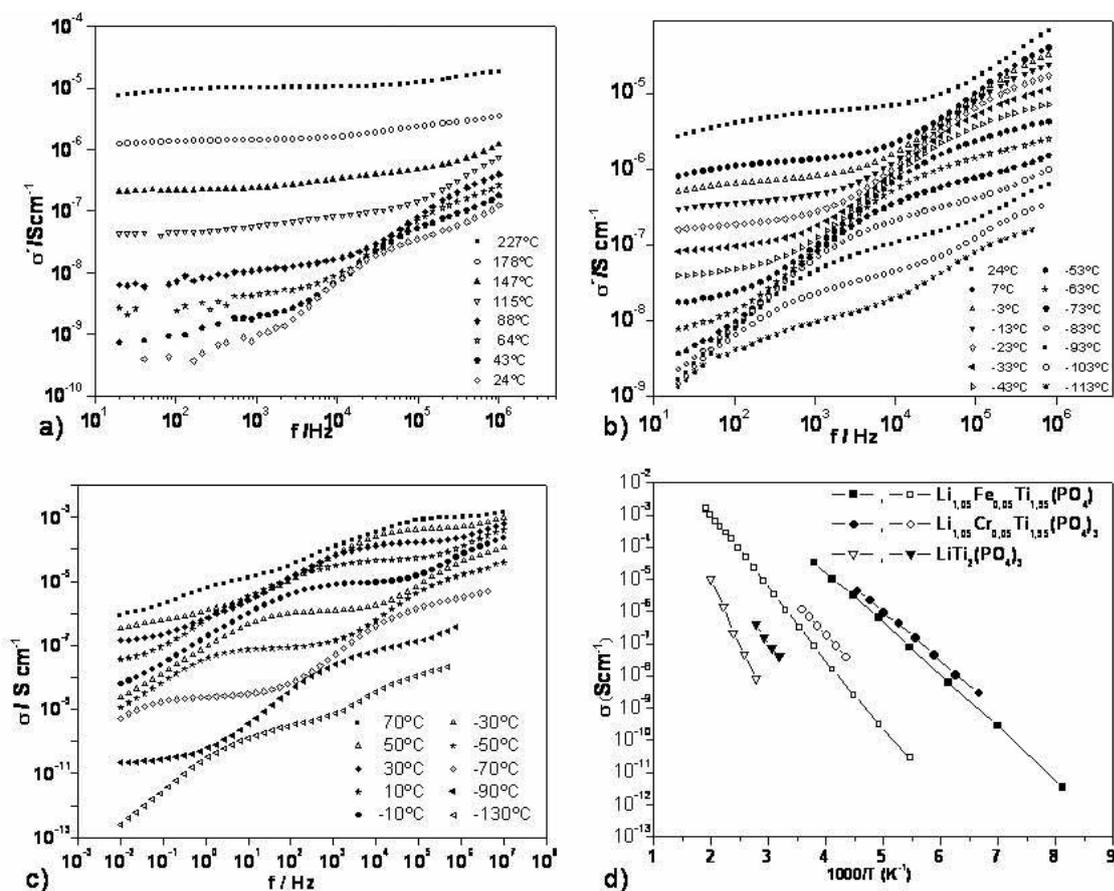


Figura 4. Espectros de la parte real de la conductividad eléctrica para  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (a),  $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  (b) y  $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{1.95}(\text{PO}_4)_3$  (c). Gráfica de Arrhenius de la conductividad iónica dc (símbolos negros) e intergranular (símbolos huecos) de las mismas muestras (d).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado gracias al proyecto PR34/07-15895 BSCH-UCM.

## BIBLIOGRAFIA

1. "Nature insight: Materials for clean energy". *Nature* 414, 331-377 (2001)
2. X. Xu, Z. Wen, X. Yang, J. Zhang, Z. Gu "High lithium ion conductivity glass-ceramics in  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  from nanoscaled glassy powders by mechanical milling" *Sol. State Ionics*, 177, 2611-2615 (2006)
3. J. S. Thokchom, B. Kumar "Microstructural effects on the superionic conductivity of a lithiated glass-ceramic" *Sol. State Ionics*, 177, 727-732 (2006)
4. J. Santos-Peña, M. Cruz-Yusta, P. Soudan, S. Franger, J. J. Cuart-Pascual "Carbon and transition metal containing titanium phosphates as electrodes for lithium ion batteries" *Sol. State Ionics*, 177, 2667-2674 (2006)
5. M. Barré, M. P. Crosnier-López, F. LeBerre, E. Suard, J. L. Fourquet "Synthesis and structural study of a new NASICON-type solid solution:  $\text{Li}_{1-x}\text{La}_{x/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ " *J. Sol. State Chem.* 188, 1011-1019 (2007)
6. K. Nagata, T. Nanno "All solid battery with phosphate compounds made through sintering process" *J. Power Sources* 174, 832-837 (2007)
7. P. Gibot, M. Casas-Cabanas, L. Laffont, S. Levasseur, P. Carlach, S. Hamelet, J.M. Tarascon, C. Masquelier "Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " *Nature Materials* 7, 741-747, (2008)
8. J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong y J. A. Kafalas "Fast  $\text{Na}^+$ -ion transport in skeleton structures" *Mat. Re. Bull.* 11, 203-220 (1976)
9. F. E. Mouahid, M. Zahir, P. Maldonado-Manso, S. Bruque, E. R. Losilla, M.A.G. Aranda, A. Rivera, C. León, J. Santamaría "Na-Li exchange of  $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0.6 \leq x \leq 0.9$ ) NASICON series: a Rietveld and Impedance study" *J. Mater. Chem.* 11, 3258-3263 (2001)
10. A. S. Best, M. Forsyth, D. R. MacFarlane "Stoichiometric changes in Lithium conducting materials based on  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ : impedance, X-ray and NMR studies" *Sol. State Ionics* 136-137, 339-344 (2001)
11. K. Arbi, M.A. Paris, J. Sanz "Lithium exchange processes in the conduction network of the Nasicon  $\text{Li}_{1-2x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$  series ( $0 \leq x \leq 2$ )" *J. Phys. Chem. B* 110, 6454-6457 (2006)
12. M. A. Paris, A. Martinez-Juarez, J. M. Rojo, J. Sanz "Lithium mobility in the NASICON-type compound  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  by nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopies" *J. Phys.:Condens. Matter* 8, 5355-5366 (1993)
13. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka y G. Adachi "Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate" *J. Electrochem. Soc.* 137 1023-1027 (1990)
14. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka y G. Adachi "Electrical properties of sintered lithium titanium phosphate ceramics ( $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$ , or  $\text{Y}^{3+}$ )" *Chem. Lett.* 1825-1828 (1990)
15. K. Arbi, M. Tabellout, M. G. Lazarraga, J. M. Rojo, y J. Sanz "Non-Arrhenius conductivity in the Fast lithium conductor  $\text{Li}_{1/2}\text{Ti}_{1/8}\text{Al}_{1/2}(\text{PO}_4)_3$ : A  $^7\text{Li}$  NMR and electric impedance study" *Phys. Rev. B*, 72, 097302-1-7 (2005)
16. M. P. Pechini, USA Num 3: 330 (11-07-1967)
17. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR, [plotr@llb.saclay.cea.fr](mailto:plotr@llb.saclay.cea.fr), <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>.
18. C.R. Mariappan, C. Galven, M.P. Crosnier-Lopez, F. Le Berre, O. Bohnke "Synthesis of nanostructured  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  powder by a Pechini-type polymerizable complex method" *J. Sol. State Chem.* 179, 450-456 (2006)
19. S. Wong, P.J. Newman, A. S. Best, K. M. Nairn, D. R. MacFarlane y M. Forsyth "Towards elucidating microscopic structural changes in Li-ion conductors  $\text{Li}_{1-y}\text{Ti}_{2-y}\text{Al}_y(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_{1-y}\text{Ti}_{2-y}\text{Al}_y(\text{PO}_4)_3(\text{MO}_4)_x$  ( $\text{M} = \text{V}$  and  $\text{Nb}$ ): X-ray and  $^{27}\text{Al}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR studies" *J. Mat. Chem.* 8, 2199-2203 (1998)
20. M. Catti, S. Stramare "Lithium location in NASICON-type  $\text{Li}^+$  conductors by neutron diffraction II. Rhombohedral  $\alpha\text{-LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  at  $T = 423\text{K}$ " *Solid State Ionics* 136-137, 489-494
21. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadoka, N. Imanaka G. Adachi "Ionic conductivity and sinterability of lithium titanium phosphate system" *Solid State Ionics*, 40/47, 38-42 (1990)
22. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadoka, N. Imanaka G. Adachi "The electrical properties of ceramic electrolytes for  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3 + y\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Hf}$  and  $\text{Zr}$  systems" *J. Electrochem. Soc.* 140, 1827-1833 (1993)
23. J. Fu "Superionic conductivity of glass-ceramics in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ " *Solid State Ionics*, 96, 195-200 (1997)

Recibido: 30-6-09  
Aceptado: 30-11-09