

# Síntesis de partículas nanoestructuradas para materiales catódicos y anódicos obtenidos mediante Spray Prólisis

L.S. GÓMEZ<sup>1\*</sup>, I. DE MEATZA<sup>2</sup>, M.I. MARTÍN<sup>1,\*\*</sup>, I. BOYANO<sup>2</sup>, I. CANTERO<sup>3</sup>, M.E. RABANAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Carlos III de Madrid y IAAB, Avda. de la Universidad, 30, 28911-Leganés, Madrid, España

<sup>\*</sup> Instituto de Geología Económica (CSIC-UCM) C/ José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid, España

<sup>\*\*</sup> Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETCC), CSIC, Serrano Galvache, 4, 28033 Madrid, España

<sup>2</sup> Dpto. Energía, CIDETEC, Pº Miramon 196, 20009 Donostia-San Sebastián, España

<sup>3</sup> Dpto. I+D+i Nuevas Tecnologías, CEGASA, Artapadura, 11, 01013 Vitoria-Gasteiz, España

Dentro del campo de las baterías recargables, el desarrollo de la nanotecnología ha contribuido a mejorar las propiedades electroquímicas de los materiales utilizados. El método de Spray Pirólisis permite obtener partículas esféricas nanoestructuradas con estrecha distribución de tamaño de partícula y homogeneidad composicional. En el presente trabajo se han preparado nanopartículas para ser utilizadas como materiales anódicos y catódicos. Dentro de los materiales catódicos, se han sintetizado las fases con estructura Na-Si-Con ( $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ) y olivino ( $\text{LiFePO}_4$ ). La alta difusividad y estabilidad térmica de la estructura Na-Si-Con favorecen la acomodación de iones huésped. Además, la estructura olivino presenta una red abierta tridimensional favorable para alojar los iones de Li. La caracterización mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica (barrido y transmisión) y difracción de electrones ha permitido identificar una mezcla de fases cristalinas de  $\text{LiFePO}_4$  (Olivino) y  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (Na-Si-Con). Mediante tratamientos térmicos se consiguen partículas altamente porosas. La fase trífilita (Olivino) aparece como resultado del tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}/12\text{h}$ . Los resultados electroquímicos confirman la existencia de las fases Na-Si-Con y Olivino. Dentro de los materiales para ser utilizados en el ánodo, los óxidos de titanio han sido últimamente catalogados como buenos candidatos como huésped de ión litio. Se presentan los resultados de la síntesis en diferentes condiciones experimentales para obtener partículas nanoestructuradas esféricas de óxidos de titanio.

*Palabras Clave:* Materiales nanoestructurados, Spray Pirólisis, electroquímica, baterías de litio

## Synthesis of nanostructured particles for Li-ion cathodic and anodic materials obtained by spray pyrolysis

The development of the nanotechnology has contributed to improve the electrochemical properties in rechargeable batteries. The Spray Pyrolysis method allows to obtain nanostructured materials with spherical morphology, narrow particle size distribution and compositional homogeneity. Nanostructured particles have been prepared in this work to be used as anodic and cathodic materials in lithium-ion batteries. Among the cathodic materials, the Na-Si-Con ( $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ) structure and the olivine ( $\text{LiFePO}_4$ ) phases have been synthesised. The Na-Si-Con iron phosphate favours the accommodation of the ion host, the diffusion and thermal stability. The olivine structure has an open three-dimensional network, favourable for hosting Lithium ions. The characterization by X ray diffraction, electron microscopy (scanning and transmission) and electron diffraction have allowed to identify a mix of crystalline phases of  $\text{LiFePO}_4$  (Olivine) and  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (Na-Si-Con). Thermal treatments produce porous particles. The trypilite phase (olivine) appears after a thermal treatment at  $800^\circ\text{C}/12\text{h}$ . Electrochemical results confirm the presence of the Na-Si-Con and olivine phases. Among the materials for being used as anode, the titanium oxides have been classified as good candidates as lithium ion host. The synthesis results in different experimental conditions for obtaining spherical and nanostructured titanium oxide particles are presented.

*Keywords:* Nanostructured materials, Spray Pyrolysis, electrochemistry, Lithium batteries

## 1. INTRODUCCIÓN

Entre los materiales estudiados en la actualidad como electrodos positivos para la nueva generación de baterías de Litio-ión, los fosfatos de hierro están despertando un gran interés ya que presentan una alta capacidad de intercalación de Litio y mayor estabilidad que los compuestos laminares de cobalto utilizados en la actualidad. Estos fosfatos con interesantes propiedades electroquímicas se presentan en dos estructuras, romboédrica tipo Nasicon [1] con estequiometría  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  y ortorrómbica tipo OLIVINO (Trífilita)  $\text{LiFePO}_4$  [2]. Las estructuras Nasicon han sido principalmente estudiadas como electrolitos sólidos [3] pero debido a la presencia del Fe también resultan ser interesantes como material catódico [4].

Por otro lado, los fosfatos con estructura tipo Olivino,  $\text{LiFePO}_4$  (Trífilita), a pesar de tener un polianión grande presentan una red tridimensional flexible y abierta, una excelente estabilidad térmica y química y una alta capacidad teórica de  $170\text{mAh/g}$ . Recientemente se ha convertido en el material catódico de referencia para la nueva generación de baterías de Litio-ión, por presentar excelentes propiedades electroquímicas, buena resistencia a la degradación térmica y a sobrecargas [2]. Los resultados electroquímicos muestran que el nivel del par  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  en la estructura Olivino se encuentra por debajo de la Nasicon, resultando en un mayor voltaje ( $3,45\text{ V}$ ) frente a Litio [4], lo que convierte a la estructura Olivino como la

más apropiada para material catódico. Estas propiedades y algún inconveniente como la baja conductividad pueden ser mejoradas gracias a la preparación de los materiales en forma de nanopartículas.

Dentro de los materiales para ser utilizados en electrodos negativos en baterías de ión Litio, destaca la anatasa, uno de los polimorfos del óxido de titanio, debido a sus propiedades electroquímicas [5]. Presenta una estructura cristalina abierta ideal para alojar cationes [6], alta superficie específica, alta capacidad teórica del material, bajo costo y poca toxicidad [7]. Además se han alcanzado capacidades iniciales de inserción/extracción del Li de 290 mAh/g (carga) y 238 mAh/g (descarga) a 36 mA/g con platos de potencial a ~ 1,73 V (descarga) y 1,88 V (carga) [8]. Muchos de los problemas relacionados con la baja difusión [9] pueden ser mejorados con la utilización de nanopartículas con las cuales se busca aumentar el área superficial expuesta al litio.

Para la obtención de materiales nanoestructurados se ha empleado el método de Spray Pirólisis. Mediante esta técnica es posible sintetizar nanopartículas esféricas, no aglomeradas y homogéneas composicionalmente respecto a una disolución precursora. Se parte de una solución precursora la cual es sometida a ultrasonidos en un generador de frecuencias, capaz de generar una nube de aerosol la cual es arrastrada mediante un gas portador (aire,  $N_2$ , Ar) a un horno tubular a una temperatura específica. En una única etapa ocurren diferentes procesos como son la deshidratación, descomposición, difusión y reacción para la formación de nanopartículas de tamaño, morfología y composición controlada y libre de agregados [10]. La eficacia de este método ha sido exitosamente demostrada en la síntesis de diferentes materiales con propiedades funcionales [11, 12, 13].

En el presente trabajo se muestran los resultados de la síntesis de materiales cerámicos funcionales para electrodos positivos y negativos de baterías de Litio-ión mediante técnicas de aerosol.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la obtención de materiales nanoestructurados de fosfato de litio y hierro para ser utilizado como material catódico se utilizó el método de Spray Pirólisis mediante un generador ultrasónico RBI con tres piezoeléctricos operando a una frecuencia de 2,1 MHz. Se ha partido de una disolución

acuosa ácida de concentración 0,01 M utilizando como precursores  $LiNO_3$ ,  $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$  y  $H_2PO_4NH_4$ . Se ha utilizado Ar como gas portador con un caudal de 1,5 l/min. La síntesis se realizó en un horno tubular el cual estaba programado a una temperatura constante. Se ha estudiado la influencia de las condiciones de síntesis a tres temperaturas diferentes: 400°C, 500°C y 700°C. Las nanopartículas obtenidas han sido sometidas a tratamientos térmicos posteriores a 600°C/6h y 800°C/6h.

En la síntesis de óxido de titanio,  $TiO_2$ , se utilizó un generador de ultrasonidos que trabajaba a una frecuencia de 800KHz. Se han preparado dos tipos de disoluciones, la primera de ellas al 0,1% de titanio tetraisopropóxido (TTIP) en 2-propanol como disolución precursora (síntesis a 600°C y 400°C) y una segunda disolución con 0,097% de titanio tetraisopropóxido (TTIP) en 2-propanol con dos mililitros de etanol por cada litro de disolución (síntesis a 250°C). Se ha utilizado una atmósfera de aire como gas portador con un caudal de 1,5 l/min. Se ha estudiado la influencia de la temperatura (600°C, 400°C, 250°C) sobre las propiedades de las partículas obtenidas.

Se ha utilizado un difractor automático Philips X'Pert, operando a 40kV y una intensidad de 40mA. La radiación utilizada ha sido la  $K_{\alpha}$  del cobre ( $\lambda=1,5406\text{Å}$ ) filtrada con un monocromador de grafito. La recogida de datos se realizó mediante un barrido automático por pasos entre  $2\theta = 10-80^\circ$ , con un tamaño de paso goniométrico de  $0,02^\circ$  y un tiempo de contaje de 10 s por paso. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 equipado con detectores de electrones retrodispersados y electrones secundarios y un detector de energía dispersada de rayos-X EDS marca EDAX. Las observaciones en microscopía electrónica de transmisión fueron realizadas en un microscopio JEOL JEM 4000 EX, operando a 400 kV con una resolución de 1,8 Å equipado con un dispositivo para difracción de electrones. Para la interpretación de las imágenes HRTEM se utilizó el programa digital micrograph™.

La caracterización electroquímica de los fosfatos de Litio y Hierro se ha llevado a cabo realizando un análisis potenciodinámico mediante voltamperometría cíclica. Los ensayos electroquímicos se realizaron en celdas herméticas tipo Swagelok preparadas en cámara seca, utilizando como contraelectrodo litio metálico y como electrolito una disolución 1M de  $LiPF_6$  en EC/DMC. La composición de los electrodos en forma de pastilla fue un 61 % del material activo, 30 % de

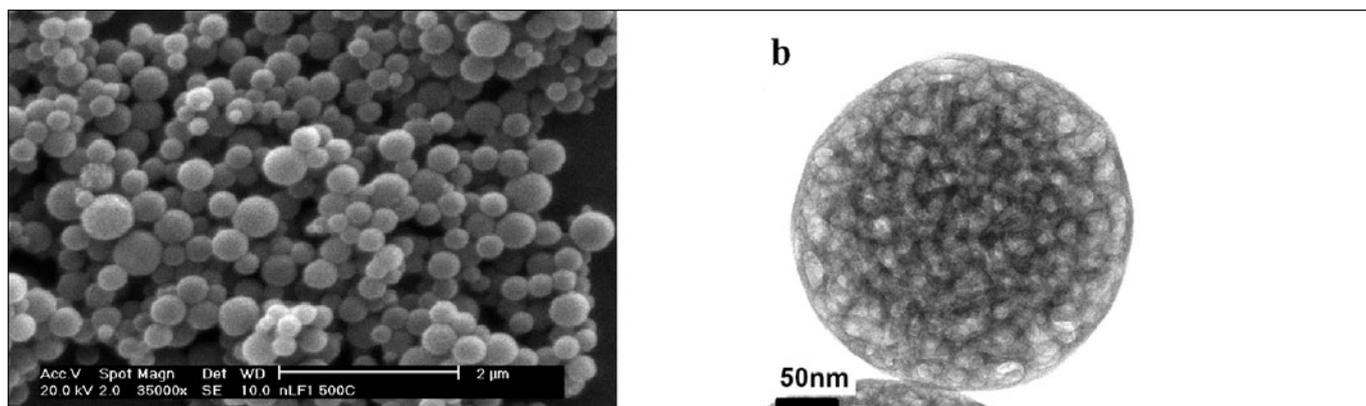


Figura 1. Micrografías de las nanopartículas "as prepared" sintetizadas a 500°C, obtenidas mediante a) microscopía electrónica de barrido y b) microscopía electrónica de transmisión.

negro de acetileno para aportar conductividad eléctrica y 9 % de un binder (PVDF) para conferirle estabilidad mecánica. El análisis potenciodinámico mediante voltamperometría cíclica fue realizado en un potencióstato-galvanostato multicanal Biologic MPG, aplicando un gradiente de potencial de  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en una ventana de 4 a 1,5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Para cada una de las muestras se prepararon dos celdas, realizándose en una la oxidación en primer lugar y en la otra comenzando por la reducción para identificar la presencia de Fe(II) y/o Fe(III).

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Fosfatos de Litio y Hierro (Materiales Catódicos)

Para el análisis morfológico se realizaron observaciones de los materiales obtenidos identificados como "as prepared" y los sometidos a tratamientos térmicos utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

En la Figura 1 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de las muestras "as prepared" (1a) y microscopía electrónica de transmisión (1b) para el sistema sintetizado a 500°C. En cada una de ellas se observan nanopartículas esféricas, no aglomeradas y de tamaños variables entre 200 y 400 nm. La imagen de microscopía electrónica de transmisión corresponde a una partícula de 279 nm de diámetro, en donde se identifica por contraste la existencia de nanopartículas primarias.

El resultado de los tratamientos térmicos realizados produce modificaciones morfológicas en la superficie de las partículas. Las observaciones de microscopía electrónica de barrido, como se muestra en la Figura 2, permiten detallar la presencia de superficies de aspecto poroso además de la desaparición de la forma esférica de las partículas con claro aumento de su tamaño en las muestras sintetizadas a 400°C (a) y a 500°C (b) tras un tratamiento térmico a 600°C/6h.

Los resultados de difracción de rayos-X obtenidos revelan la existencia de tres fases en los tres sistemas sintetizados. Como se muestra en los patrones de difracción de rayos X de la Figura 3, tanto en las muestras "as prepared" como en las sometidas a un tratamiento térmico a 600°C se han identificado las fases  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (jcpds = 43-0526) y la fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (jcpds =

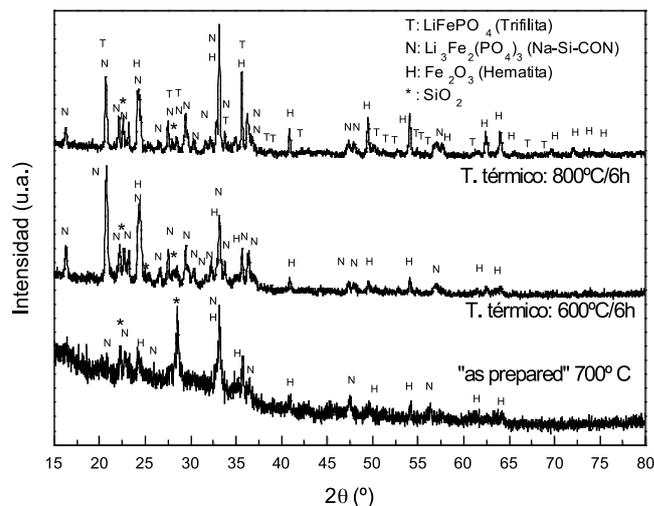


Figura 3. Evolución de los patrones de difracción de rayos-X de la muestra sintetizada a 700°C "as prepared" y tras los tratamientos térmicos posteriores.

24-0072,  $a = 5.038 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.73 \text{ \AA}$ ,  $GE = 148$ ) y una contaminación por el tubo de cuarzo de  $\text{SiO}_2$ . Tras el tratamiento térmico a mayor temperatura (800°C) se empieza a desarrollar la Trifilita  $\text{LiFePO}_4$  (jcpds = 40-1499,  $a = 6.002(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.32(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.68(4) \text{ \AA}$ ,  $GE = 62$ ) la cual aparece como hombros en los máximos de difracción de la fase  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  y la fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

El carácter amorfo típico de las muestras "as prepared" impidió la obtención de imágenes de alta resolución TEM. Sin embargo, y como resultado del mayor ordenamiento atómico en las partículas nanoestructuradas tras los tratamientos térmicos a 800°C, fue posible obtener imágenes de la red atómica. Las observaciones en microscopía electrónica de transmisión de alta resolución han permitido definir la fase Trifilita en las muestras sometidas a tratamiento térmico a 800°C/6h tal y como se muestra en la imagen de la Figura 4, donde se identifican los planos de red atómicos cuyas distancias interatómicas y cuyo arreglo cristalográfico corresponden con los planos (121) y (101) de la fase Trifilita. El patrón de difracción de electrones de selección de área insertado en el recuadro superior izquierdo de la misma micrografía, indica una orientación según el eje de zona [111].

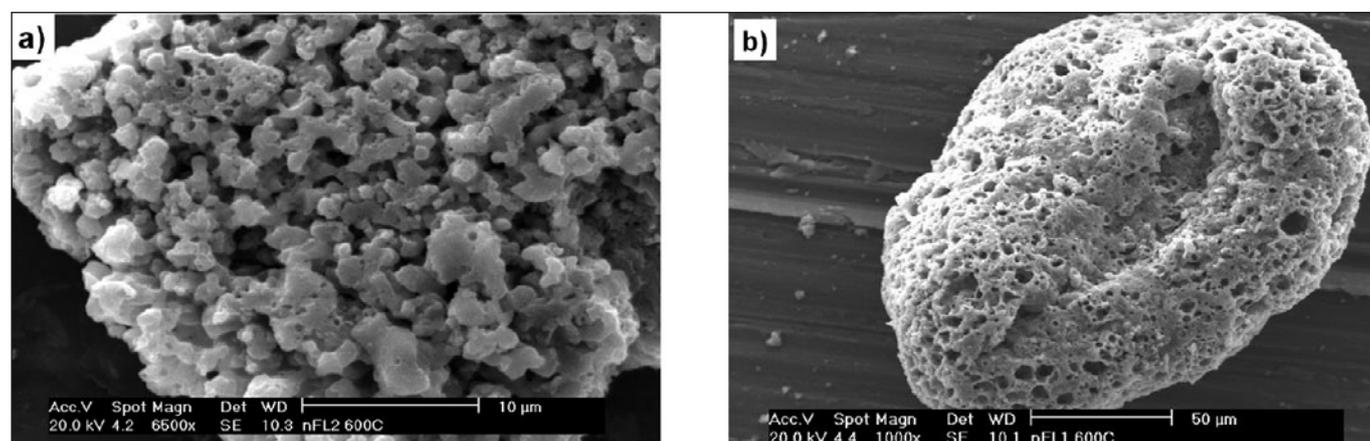


Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra sintetizada a diferentes temperaturas: a) 400°C y b) a 500°C tras los tratamientos térmicos a 600°C/6h.

Con el fin de determinar la composición química en las muestras sintetizadas se realizó el micro análisis químico semicuantitativo por EDS en el microscopio electrónico de barrido. El detector utilizado registra las señales de los elementos químicos con número atómico mayor de 4, por lo que se excluye la detección del Litio. En las partículas se han detectado proporcionalmente Fe, P y O, asociados tanto a la fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como a las fases  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  y  $\text{LiFePO}_4$ .

Los estudios voltamperométricos se realizaron a las muestras "as prepared" sintetizadas a  $500^\circ\text{C}$  y las muestras sintetizadas a  $700^\circ\text{C}$  sometidas a tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

En la Figura 5 se muestran los resultados de las voltamperometrías cíclicas realizadas a la muestra "as prepared" sintetizada a  $500^\circ\text{C}$ . Las figuras corresponden a

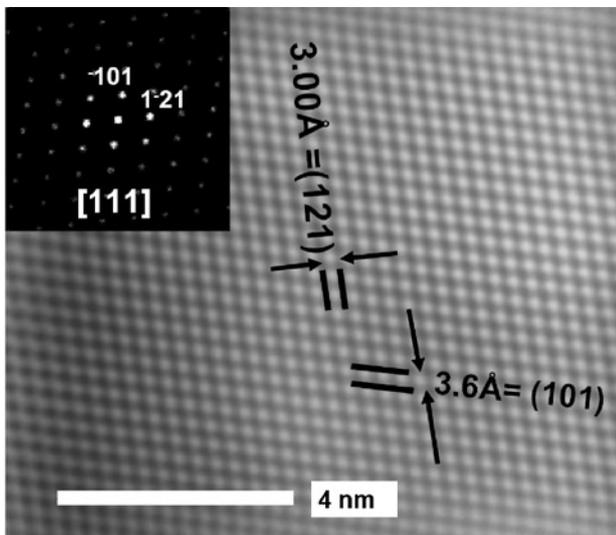


Figura 4. Imagen de alta resolución TEM de la muestra sintetizada a  $500^\circ\text{C}$  tras un tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$ , mostrando las distancias interatómicas de los planos (121) y (101) de la fase Trifilita. En el recuadro superior izquierdo se muestra el patrón de difracción de electrones de selección de área indexado según el eje de zona [111] de la fase Trifilita.

la oxidación hasta 4 V partiendo del potencial a circuito abierto inicial (a) y reducción inicial hasta 1,5 V desde OCV (potencial en circuito abierto) (b). La ausencia de señal en la primera oxidación (a, línea discontinua) indica la ausencia de Fe (II) en la muestra inicial, mientras que en la posterior reducción (intensidades negativas) se observa una señal ancha centrada a 2,6 V correspondiente a la reacción  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . El potencial al que está ocurriendo este proceso cuasirreversible (2,6 V en reducción; 2,9-3 V en oxidación), observable en ambas voltamperometrías, es significativamente inferior al observado para el fosfato  $\text{LiFePO}_4$  (3,45 V), coincidiendo más con el correspondiente al fosfato de Fe (III), identificado por difracción de rayos X,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , que presenta actividad electroquímica de intercalación de Litio [1]. En ambas voltamperometrías se observan pequeñas señales en el entorno de 1,6-1,8 V en reducción, que pueden corresponder a óxidos simples de hierro (III), lo cual coincide con la presencia de la fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  identificada por DRX.

En la Figura 6 se muestran las voltamperometrías cíclicas de la muestra sintetizada a  $700^\circ\text{C}$  después del tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  durante 6 horas. En este caso se registran más señales y más definidas que las de la muestra "as prepared" sintetizada a  $500^\circ\text{C}$  sin tratamiento térmico. El proceso reversible con señal ancha observada en la Figura 5, debido a picos más estrechos se revela en este caso como dos procesos centrados en 2,80 V y 2,94 V en oxidación y en 2,64 V y 2,80 V en reducción, en ambas voltamperometrías. Los picos más estrechos observados obedecen a un mejor ordenamiento atómico de la muestra como resultado de los tratamientos térmicos. Este comportamiento es típico de materiales con dos posiciones cristalográficas para el metal que dan lugar a dos procesos próximos pero distinguibles en las medidas electroquímicas, como es el caso del fosfato de Fe (III) correspondiente a la fase identificada mediante difracción de rayos X como  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . Por otro lado, a potenciales mayores se encuentra un proceso (cuasirreversible) centrado en 3,38 V y 3,54 V en oxidación. Estos valores coinciden con los correspondientes a la fase Trifilita ( $\text{LiFePO}_4$ ), también identificada por DRX y HRTEM.

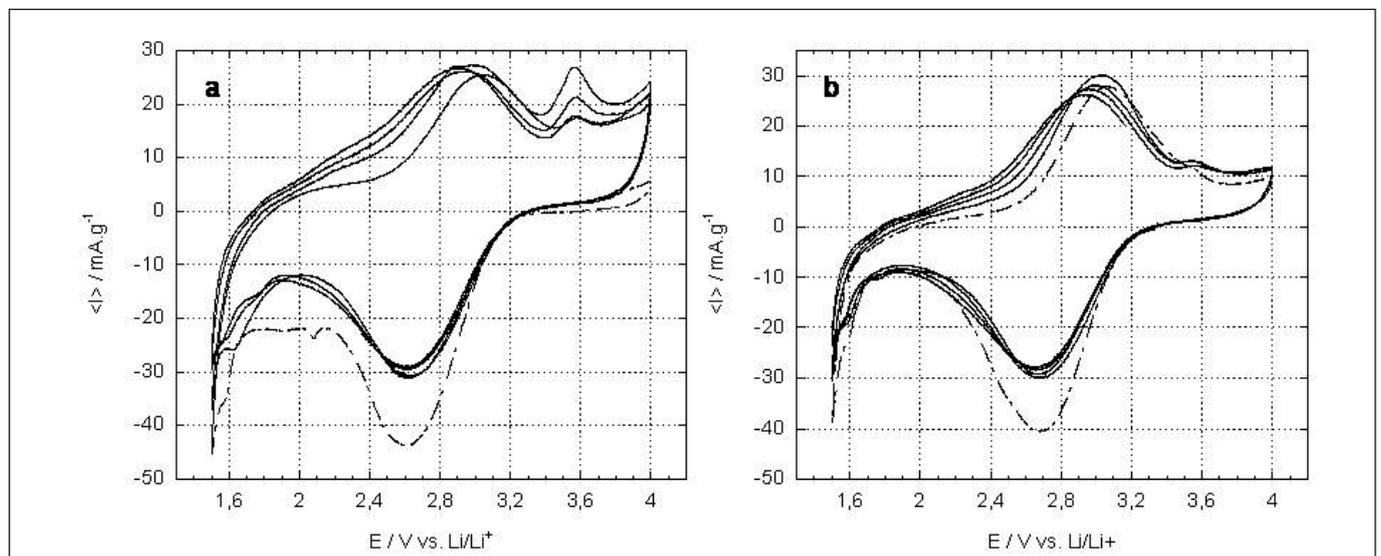


Figura 5. Voltamperometrías cíclicas a  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  de la muestra "as prepared" sintetizada a  $500^\circ\text{C}$ . Oxidación hasta 4 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  partiendo a) del potencial a circuito abierto inicial y b) reducción inicial hasta 1,5 V desde OCV.

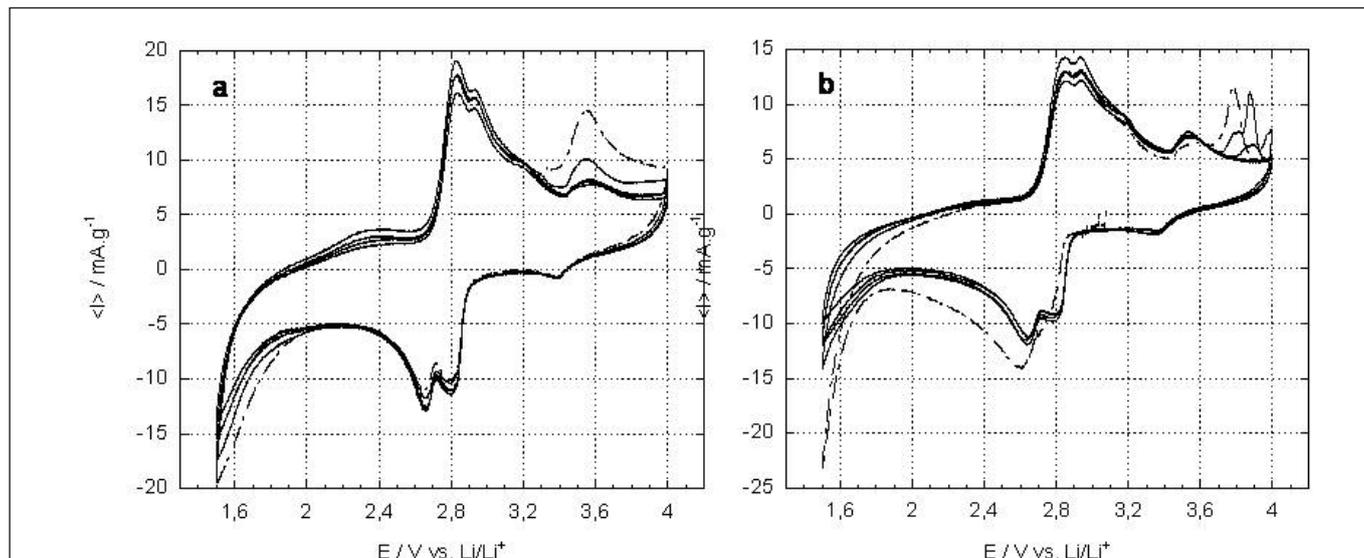


Figura 6. Voltamperometrías cíclicas a  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  de la muestra sintetizada a  $700^\circ\text{C}$  con tratamiento posterior a  $800^\circ\text{C}$ . Oxidación hasta 4 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  partiendo del potencial a circuito abierto inicial (a) y reducción inicial hasta 1,5 V desde OCV (b).

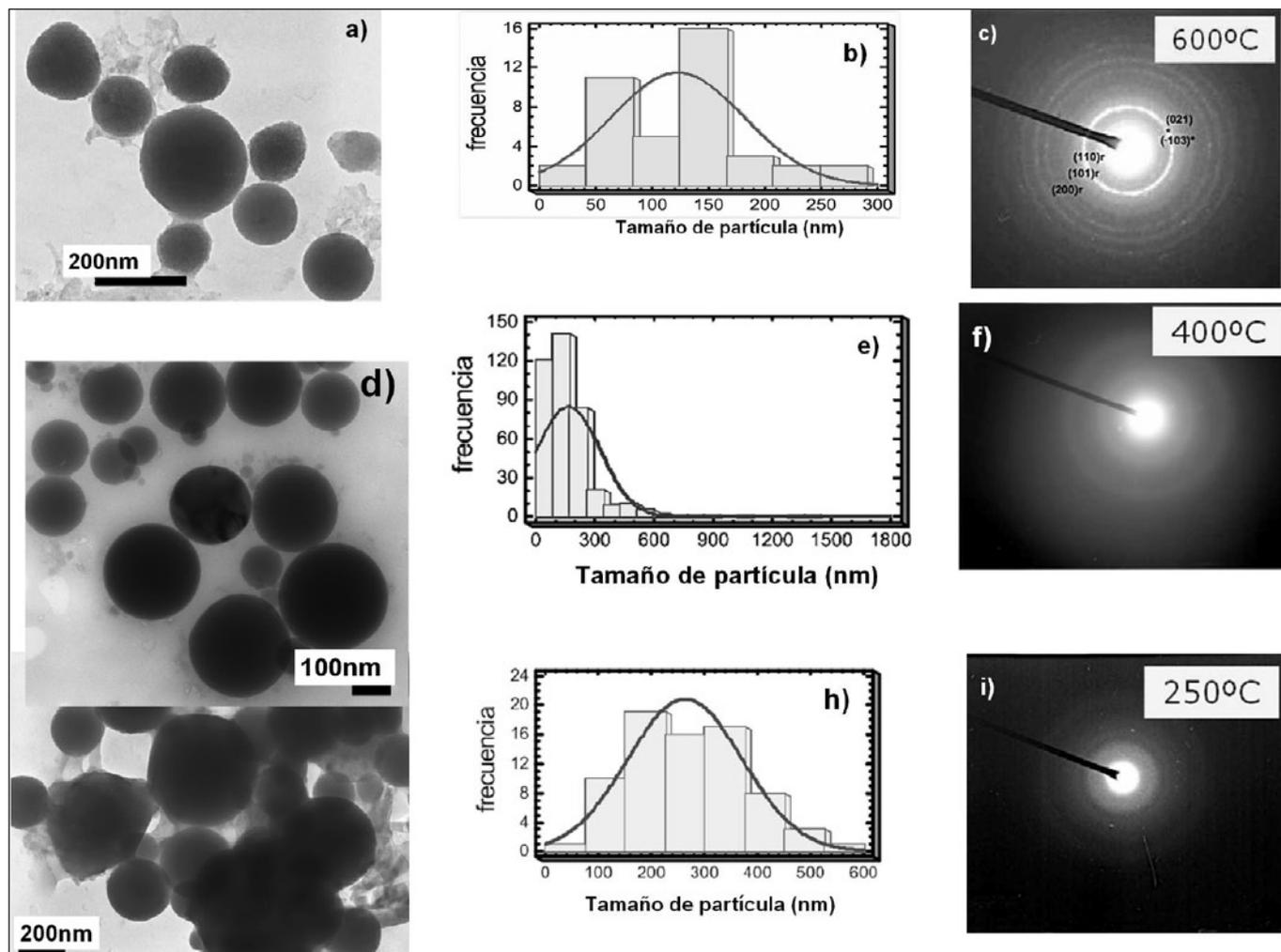


Figura 7. Resultados de microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones de las partículas "as prepared" obtenidas de la síntesis de óxidos de Titanio.

### 3.2 Óxidos de Titanio (Materiales Anódicos)

En la figura 7 se muestran los resultados de las observaciones de microscopía electrónica de transmisión para las nanopartículas "as prepared" obtenidas como resultado de la síntesis a 600°C (Figura 7a), a 400°C (Figura 7d) y a 250°C (Figura 7g). Se trata de partículas nanoestructuradas no-agregadas de morfología esférica. El histograma de frecuencias obtenido a partir de las medidas del tamaño de partícula secundaria indica una ligera variación entre las partículas obtenidas en las tres temperaturas de síntesis. Se ha obtenido estadísticamente un tamaño de partícula de 122 nm en la muestra sintetizada a 600°C (Figura 7b), 164 nm en la muestra sintetizada a 400°C (Figura 7e) y 263nm en la muestra sintetizada a 250°C (Figura 7h). Sin embargo, la principal diferencia radica en las fases cristalográficas presentes. Las figuras 7c, 7f y 7i representan los patrones de difracción de electrones obtenidos a diferentes temperaturas de síntesis. En el patrón de difracción de la muestra sintetizada a más alta temperatura (600°C) los anillos coinciden con la fase cristalográfica del óxido de titanio con estructura rutilo ( $\text{TiO}_2$ , simetría tetragonal  $a = 4.592 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.958 \text{ \AA}$ ) y con débil señal se aprecian anillos cuyo espaciado corresponde con el óxido de titanio  $\text{Ti}_5\text{O}_9$  (simetría triclinica,  $a = 5.569 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.120 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.865 \text{ \AA}$ ). En la Figura 7f, se observa el patrón de difracción de electrones de la muestra sintetizada a 400°C y en la Figura 7i el patrón de difracción de la muestra sintetizada a 250°C. Tanto en la difracción de electrones de las muestras sintetizadas a 400°C como a 250°C se aprecia el carácter amorfo del material. De los resultados obtenidos se deduce que al descender la temperatura de síntesis hay un aumento en el tamaño de partícula y una evidente disminución de la cristalinidad.

### 4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados alcanzados se puede concluir los siguientes aspectos:

**Materiales catódicos:** Se han sintetizado mediante la técnica de Spray Pirólisis partículas nanoestructuradas, no agregadas, homogéneas composicionalmente, huecas, con estrecha distribución de tamaño de partícula y con morfología esférica. Como resultado de los tratamientos térmicos realizados a las muestras "as prepared" (600-800°C/6h) se han modificado aspectos morfológicos en las partículas "as-prepared" obteniéndose partículas no esféricas, huecas, de aspecto esponjoso y de mayor tamaño que las iniciales.

Estructuralmente se han identificado las fases  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las muestras "as prepared" y las sometidas a tratamiento térmico a 600°C/6h, mediante la técnica de difracción de rayos-X. La fase Trifilita ( $\text{LiFePO}_4$ ) ha sido detectada en pequeña cantidad en las muestras sometidas a mayor tratamiento térmico (800°C/6h) la cual aparece como hombros asociados a la fase  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución permiten confirmar la presencia de la fase Trifilita.

Los resultados del análisis electroquímico confirman la existencia de la fase  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  con estructura NASICON en las muestras "as prepared" obtenidas a 500°C y en las sintetizadas a 700°C con post-tratamiento térmico a 800°C/6h. También se confirma la presencia de la fase  $\text{LiFePO}_4$  con estructura OLIVINO como resultado del tratamiento térmico a 800°C/6h.

La señal electroquímica mayoritaria la registra la estructura NASICON tanto en la muestra "as prepared" a 500°C como en la sometida a tratamiento térmico a 800°C/6h. En la muestra "as prepared" la existencia de tensiones y el alto contenido de defectos estructurales, influyen en el alto desorden catiónico, lo cual dificulta la entrada y salida de Litio, justificando la baja señal en las muestras. El efecto de la temperatura produce una mejor definición de los picos y un aumento en las señales de ambas fases como resultado del mayor ordenamiento atómico.

**Materiales anódicos:** Se han establecido las condiciones de síntesis para la obtención de materiales esféricos nanoestructurados, no agregados y con una estrecha distribución del tamaño de partícula. Se ha identificado la presencia de  $\text{TiO}_2$  (estructura rutilo, tetragonal  $a = 4.592 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.958 \text{ \AA}$ ) en la muestra sintetizada a más alta temperatura (600°C) asociada a la Fase  $\text{Ti}_5\text{O}_9$  (fase triclinica,  $a = 5.569 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.120 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.865 \text{ \AA}$ ). Sin embargo, hasta el momento no se ha podido obtener la fase anatasa, por lo que actualmente se está profundizando en mejorar las condiciones de síntesis utilizando un aditivo adecuado que facilite su nucleación.

### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MEC por la financiación del Proyecto "Materiales avanzados para baterías de litio-ion seguras mediante técnicas de síntesis alternativas "(PIROLION)" (PROFIT/2007-2008), MAT2007-64486-C07-05, el Contrato del programa "Juan de la Cierva" de la Dra. M.I. Martín (JCI-2005-1892-13) y el soporte en microscopía electrónica de transmisión del Centro de Microscopía y Citometría de la Universidad Complutense de Madrid.

### REFERENCIAS

- Anderson, A. S., Kalska, B., Eyob, P., Aernout, D., Häggström, L., Thomas, J. O., "Lithium insertion into rhombohedral  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ " Solid State Ionics 140, 63-70(2001).
- Delacourt, C., Rodríguez Carvajal, J., Schmitt, B., Tarascon, J. M., Masquelier C., "Crystal chemistry of the olivine-type  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  system ( $0 \leq x \leq 1$ ) between 25 and 370 °C". Solid State Sci. 7, 1506-1516 (2005).
- Goodenough, J.B., Hong, H.Y.P., Kafalas, J.A., "Fast Na<sup>+</sup>/+/-ion transport in skeleton structures", Mater. Res. Bull. 11 (2), 203-220 (1976).
- Yin, S. C., Grondey, H., Strobel, P., Anne, M., Nazar, L.F., "Electrochemical property: Structure relationships in monoclinic  $\text{Li}_3\text{-yV}_2(\text{PO}_4)_3$ " J. Am. Chem. Soc. 125, 10402-10411 (2003).
- Subramanian V., Karki A. "Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  (anatase) for Li-ion batteries". J. Power Sources 159, 186-192, (2006).
- Koudriachova M., Harrison N., "Orthorhombic distortion on Li intercalation in anatase". Phys. Rev. B 69, 054106 (2004).
- OH S.W. Park S-h, Sun Y.K. "Hydrothermal synthesis of nanosized anatase  $\text{TiO}_2$  powders for lithium secondary anode materials". J. Power Sources 161, 1314-1318. (2006).
- Jinwei X., Caihong J. Cao B. Zhang W.F. "Electrochemical properties of anatase  $\text{TiO}_2$  nanotubes as an anode material for lithium-ion batteries". Electrochimica Acta 52 (28) 8044-8047 (2007).
- Koudriachova M., Harrison N. "First principles predictions for intercalation behaviour". Solid State Ionics 175, 829-834(2004).
- Messing G., Zhang S. Ch., Jayanthi G., "Ceramic powder synthesis by spray-pyrolysis", J. Am. Chem. Soc. 76j, (11b), 2707-2726 (1993).
- Wang, Y., Milosevic, O., Gómez, L. Rabanal, M. E., Torralba, J. M., Yang, B., Towsend, P. D., "Thermoluminescence responses from europium doped gadolinium oxide", J. Phys.: Condens. Matter. 18, 9257-9272 (2006)
- Pingali, K., Rockstraw, D., Deng, S., "Silver nanoparticles from ultrasonic spray pyrolysis of aqueous silver nitrate", Aerosol Sci. Technol.39 (10) 1010-1014 (2005).
- Gómez L.S., Marinkovic K., Martín M.I., Mena I., Milosevic O., Rabanal M.E. "Síntesis y caracterización de partículas nanoestructuradas de óxidos de tierras raras dopados con Eu para propiedades luminiscentes obtenidas mediante técnicas de aerosol". Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 48 (1), 33-38 (2009).

Recibido: 30-6-09

Aceptado: 30-11-09