

Tesis doctoral



Materiales vítreos como electrolitos sólidos en baterías recargables

Memoria presentada por:

Nerea Mascaraque Álvarez

Para optar al título de Doctor Internacional en Ciencias Químicas

Directores:

Dr. Francisco Muñoz Fraile

Prof. Alicia Durán Carrera



Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)

Madrid, 2014

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Instituto de Cerámica y Vidrio y ha sido financiada por los proyectos CICYT MAT MAT2006-04375 “Vidrios y vitrocerámicos para energías eficientes, limpias y seguras”, CSIC-200460E637 “Vidrios y vitrocerámicos para una sociedad sostenible (GlaSS)”, CDTI- IDI-20111421 “Mejoras de calidad, energéticas, económicas y medioambientales en hornos de vidrio”, MAT2010-20459 “Bases estructurales de las propiedades de transporte en vidrios con interés tecnológico” y por una Beca FPU AP-2009-1850 del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte.

Esta memoria de tesis cumple los requisitos necesarios para obtener la Mención Internacional en el Título de Doctor que se describe en la normativa de enseñanzas universitarias de la Universidad Autónoma de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 15 del Real Decreto 99/2011 que establece la Ordenación de las Enseñanzas Universitarias Oficiales (B.O.E nº 35 del 28 de Enero d 2011, Págs. 13909-13926. Dicha Memoria de tesis ha sido informada por dos doctores que pertenecen a instituciones de educación superior de Estados Unidos de América y Francia:

Prof. Steve W. Martin
Department of Materials Science & Engineering
Iowa State University
Estados Unidos (EEUU)

Prof. Lionel Montagne
Unité de Catalyse et Chimie du Solide
Université de Lille 1
Francia

A mis padres, Yolanda y Emilio

A la memoria de mis abuelos, Amancio y Emilio

A Rober

Agradecimientos

Muchas personas han contribuido al desarrollo de esta tesis y les quiero dedicar estas páginas.

Mi sincera gratitud a mis directores de Tesis. A la Prof. Alicia Durán por su apoyo, cariño y confianza en mí. Al Dr. Francisco Muñoz por su ayuda y orientación continúa en este trabajo. Gracias por la oportunidad de trabajar junto a vosotros.

Mi agradecimiento de corazón al Prof. Vicente Fernández que es el responsable de mis primeros pasos en el mundo científico. Y por su apoyo y confianza durante la carrera y el desarrollo de esta tesis.

Al Prof. David Tudela, del departamento de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid, por aceptar la tutela de esta tesis.

Heartfelt thanks to Prof. Steve W. Martin for kindly accepting my stay with his GOM groups at Iowa State University and for his interesting discussions during these years. Thanks also to Dr. Inseok Seo for teaching me everything about the RF magnetron sputtering and thin films. I will always remember his words, “First you should be engineer and then chemist to solve everything”. It was a pleasure to meet Seth, Randi, Garrett, Christian, Katherine, Emma, Lisa and Kyle.

Thanks to Dr. Gregory Tricot for helping me during my stay at Lille1 University. I am grateful for our continuing discussions about NMR essays. There I met good colleagues: Esperanza, Prashant and Ivana.

Grateful thanks to Prof. Tatsumisago and Dr. Hayashi for accepting my profitable stay at Osaka Prefecture University. I was fortunate to be able to meet Margarita, Ito, Hibi, Harada, Hideko and Tsuda.

Muchas gracias al personal técnico del ICV y del SIDI por su ayuda, y en especial a los técnicos del departamento de vidrios. ¡! Qué hubiera hecho sin la ayuda de Juan V. ¡!

Agradecer a mi departamento todo el apoyo y compañerismo recibido durante mi etapa en el instituto. Gracias a Chus y Araceli los buenos momentos que hemos pasado en los cursos y congresos.

Gracias al personal de administración por toda su ayuda. Sobre todo a Paloma y Chelo (sé que echaras de menos todo el papeleo y los diversos problemas que han ido surgiendo...)

¿Qué sería el instituto sin mis COMPAÑEROS/AMIGOS? Me quedo con grandes momentos, como las amenas comidas con los chistes de Emi y Sandra, nuestras quedadas en casa de Yoli, tardes y noches donde Marcelo, las manos azules de María que casi nos hace entrar en pánico, congresos (siempre recordaré mi primer congreso en Linares y el de Madrid), las risas de los desayunos y comidas con María V, Juan E., Marcos, Alicia G., Yoli, Bego, Javi, Emi, Sandra, Isa, Marta P., Marlin, Esther, Sonia, Guilio, Pablo, Rober, Franck, Laura H. y Laura M. Y dejo ya la lista o puedo llenar páginas y páginas...

Gracias a María y Juan por su amistad que es muy valiosa para mí. María, sabes que te tengo que agradecer muchas cosas, pero sobretodo que siempre estas cuando te necesito.

Muchas gracias a Juli y María C. por ser tan buenos compis de despacho. Creo que sin las canciones de Juli y las bromas dirigidas a María (bueno y al que pille por banda...) no hubiera sido lo mismo. Juli, muchas gracias por poner a prueba mi concentración con esa voz tan maravillosa que tienes. María C., gracias por las entretenidas conversaciones.

A Idoia, Ana M. y Ana H. (para que nos entendamos Ana “Villalba” y “Ana Heavy”) que sin vosotras la universidad hubiera sido muy aburrida, y los momentos que hemos pasado juntas están grabados en mi memoria. Ana M., tu amistad significa mucho para mí y me alegra que durante nuestras tesis hayamos podido pasar tiempo juntas.

A mis sorian@s, Helen, Inma, Sandra, Cristina, Gema, Raúl y Ansel, que siempre están cuando los necesito y saben cómo animarme. Ya sabéis que a pesar de no veros casi, os quiero mucho y aprecio todos vuestros consejos, sobretodo el de F&L. Helen, hemos vivido muchos momentos juntas... y sé que siempre estás cuando te necesito. Inma, gracias por ser mi amiga y no olvides aplicarte los buenos consejos, jeje. Y a mis aldeanas, Xonia y Nagore, con las que he compartido inolvidables veranos.

Mi más sentido agradecimiento a mis padres, Yolanda y Emilio, porque sin ellos todo esto no sería posible. No sólo quiero agradecerles su apoyo y cariño incondicional, sino haberme enseñado que las cosas se consiguen con esfuerzo, y que si realmente quieres algo puedes conseguirlo. Me siento muy orgullosa de vosotros por todo lo que hacéis por mí y por los demás. Y como son parte de nuestra vida, no puedo olvidar nombrar a mis pequeñines, Ekaitz, Toby, Nala, Mendi y Zuri.

Rober, eres mi refugio y la persona que más cree en mí. Cuando las cosas se ponen difíciles, tú tienes la habilidad de conseguir que sonría y siga adelante. Todos los días me demuestras tu cariño y apoyo. Te quiero mucho.

Ekaitza iristen denean, ortzi iluna bakarrik sentitzen da eta bere estualdiak askatzen ditu trumoi eta tximistekin.

Nire animan ere euria egiten du, eta malkoak irteten dira nere begietatik.

Dagoeneko ezin ditut nire hizkiak nabaritzen... nire olerkia alde batean uzten dut eta zure oroimena besarkatzen dut.

NM

Si no conozco una cosa, la investigaré.

Louis Pasteur

INDICE

Abstract	1
Resumen	5
 Capítulo 1: Introducción.....	 11
1.1 Baterías recargables de litio	12
1.1.1 Cátodos	15
1.1.2 Ánodos	17
1.1.3 Electrolitos	18
1.1.3.1 Electrolitos poliméricos	19
1.1.3.2 Electrolitos híbridos	20
1.1.3.3 Electrolitos cerámicos	21
1.1.3.4 Electrolitos vítreos y vitrocerámicos	22
1.1.3.5 Electrolitos amorfos en capa delgada	24
1.1.3.6 Selección de electrolitos sólidos	24
1.2 Vidrios de fosfato	25
1.2.1 Vidrios de fosfato de litio como electrolitos sólidos	28
1.2.1.1 Introducción de elementos formadores de red o intermedios (B_2O_3 y Al_2O_3)	29
1.2.1.2 Nitruración: sustitución de oxígeno por nitrógeno en vidrios de fosfato	31
1.2.1.3 Sustitución de oxígeno por flúor	33
1.2.1.4 Sustitución de oxígeno por azufre	34
 Capítulo 2: Objetivos	 37
 Capítulo 3: Técnicas.....	 41
3.1 Determinación de la composición de los vidrios.....	41
3.1.1 Análisis químico	41
3.1.1.1 Espectroscopia de emisión atómica inducida por plasma (ICP-OES)	41
3.1.1.2 Fotometría de llama	42
3.1.1.3 Electrodo selectivos.....	43
3.1.1.4 Análisis elemental de N y S	44

3.2 Caracterización de las propiedades de los vidrios	45
3.2.1 Densidad y volumen molar	45
3.2.2 Análisis térmico diferencial (ATD)	46
3.2.3 Durabilidad química	47
3.2.4 Espectroscopia de Impedancia electroquímica (en inglés EIS)	47
3.3 Caracterización estructural y microestructural de los vidrios	50
3.3.1 Resonancia Magnética Nuclear (en inglés NMR)	51
3.3.1.1 Experimentos RMN bidimensionales	55
3.3.2 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (en inglés XPS)	56
3.3.3 Espectroscopia Raman	58
3.3.4 Difracción de Rayos X (DRX)	59
3.3.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y transmisión (MET)	60
 Chapter 4: Introduction of Al₂O₃ in lithium borophosphate glasses	65
4.1 Experimental procedure	65
4.2 Structural characterization.....	67
4.2.1 System with B ₂ O ₃ /P ₂ O ₅ ratio constant.....	67
4.2.2 System with B ₂ O ₃ constant	69
4.2.3 System with P ₂ O ₅ constant.....	71
4.2.4 Comparison among the three systems	72
4.3 Properties characterization	77
4.3.1 Glass transition temperature	77
4.3.2 Ionic conductivity	78
4.4 Relationship between ionic conductivity and structure.....	81
4.5 Partial conclusions.....	82
 Capítulo 5: Sustitución de oxígeno por nitrógeno en fosfatos de litio	85
5.1 Procedimiento experimental.....	85
5.1.1 Composición de los vidrios	87
5.2 Caracterización estructural	89
5.2.1 Espectroscopia Raman.....	90
5.2.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	92
5.2.2.1 XPS de O _{1s}	92

5.2.2.2 XPS de N_{1s}	95
5.2.4 Resonancia magnética nuclear	98
5.3 Caracterización de las propiedades	110
5.3.1 Temperatura de transición vítrea	110
5.3.2 Volumen molar	111
5.3.3 Durabilidad química	113
5.3.4 Conductividad iónica	117
5.4 Relación estructura-propiedades	121
5.6 Executive summary and conclusions	126

Capítulo 6: Sustitución de oxígeno por flúor y nitrógeno en vidrios de fosfato de litio nitrurados

6.1 Procedimiento experimental	134
6.1.1 Preparación de los vidrios de fluorofosfato (LiPOF) mediante un proceso convencional de un paso y su nitruración	134
6.1.2 Preparación de vidrios de fluorofosfato (LiPOF) por fusión en dos pasos	136
6.1.3 Preparación de vidrios de fluorofosfato nitrurados (LiPOFN) mediante fusión en dos pasos	136
6.2 Caracterización estructural de los vidrios Li-P-O-F-(N)	139
6.2.1 RMN MAS de ^{19}F	140
6.2.2 RMN MAS de ^{31}P	141
6.2.3 RMN MAS CP-HETCOR ^{31}P - $\{^{19}F\}$	142
6.2.4 XPS de F_{1s}	145
6.2.5 XPS de O_{1s}	147
6.2.6 XPS de N_{1s}	150
6.3 Caracterización de las propiedades de los vidrios Li-P-O-F-(N)	152
6.3.1 Temperatura de transición vítrea (T_g)	152
6.3.2 Durabilidad química	153
6.3.3 Conductividad iónica	156
6.4 Executive summary and conclusions	160

Capítulo 7: Sustitución de oxígeno por azufre y nitrógeno en vidrios de fosfato de litio	167
7.1 Procedimiento experimental.....	167
7.1.1 Preparación del vidrio de tiofosfato de litio nitrurado mediante un proceso de fusión de dos pasos.....	168
7.1.2 Preparación de materiales amorfos de tiofosfato de litio nitrurados ($\text{Li}_2\text{S-LiPON}$) mediante molienda mecanoquímica	169
7.2 Caracterización estructural	172
7.2.1 RMN de ^{31}P del vidrio en masa $45\text{Li}_2\text{O}.20\text{Li}_2\text{S}.35\text{P}_2\text{O}_5$	173
7.2.1.1 RMN MAS DQ de ^{31}P	174
7.2.2 RMN MAS de ^{31}P de los materiales amorfos $x\text{Li}_2\text{S}.(100-x)\text{LiPON}$ por molienda.....	175
7.2.3 XPS de los vidrios preparados en ambos laboratorios.....	177
7.2.3.1 XPS de N_{1s}	177
7.2.3.2 XPS de O_{1s}	178
7.2.3.3 XPS de S_{2p}	180
7.2.4 Interpretación estructural	182
7.3 Caracterización de las propiedades	184
7.3.1 Temperatura de transición vítrea	184
7.3.1.1 T_g del vidrio en masa 20SN	184
7.3.1.2 T_g de los vidrios en polvo $x\text{Li}_2\text{S}.(100-x)\text{LiPON}$	185
7.3.2 Conductividad iónica	186
7.3.2.1 Conductividad iónica del vidrio en masa 20SN.....	187
7.3.2.2 Conductividad iónica de los vidrios en polvo $x\text{Li}_2\text{S}.(100-x)\text{LiPON}$	188
7.4 Relación entre la conductividad y la estructura.....	193
7.5 Montaje y evaluación de una batería	195
7.6 Executive summary and conclusions	197

Capítulo 8: Capas delgadas preparadas a partir de vidrios de fosfato de litio mediante “RF magnetron sputtering”	205
8.1 Procedimiento experimental.....	206
8.1.1 Preparación de capas en la Universidad de Iowa.....	209
8.1.1.1 Blancos de polvo de vidrio prensado	209

8.1.1.2 Preparación de los sustratos	210
8.1.1.3 Preparación de las capas delgadas	210
8.1.1.4 Composición de las capas delgadas	213
8.1.1 Preparación de las capas en el Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla	214
8.1.2.1 Preparación del blanco de vidrio en masa.....	214
8.1.2.2 Preparación y composición de las capas delgadas	214
8.2 Caracterización estructural de las capas delgadas	215
8.2.1 XPS de N _{1s}	216
8.2.2 XPS de O _{1s}	218
8.2.2.1 Capas delgadas de la Universidad de Iowa.....	218
8.2.2.2 Capas delgadas del Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla	219
8.3 Caracterización de las propiedades: conductividad iónica de las capas delgadas.....	221
8.4 Relación entre la conductividad iónica y la estructura de las capas delgadas.....	225
8.5 Executive summary and conclusions	229
 Conclusions	 235
Conclusiones	239
 Aportaciones científicas	 243
 Referencias	 251

Abstract

A strong effort has been dedicated to develop solid electrolytes for substituting liquid electrolytes in lithium rechargeable batteries. The solid electrolytes present advantages compared to liquid ones, such as being non toxic, do not contain flammable organic compounds and a separator is not needed to prevent physical contact between both electrodes.

Some of the studied solid electrolytes are amorphous solids based on lithium phosphates, such as the so-called LiPON, firstly published by Bates in 1993, that presents a suitable conductivity to be applied in lithium microbatteries.

Considering the glassy materials obtained by melting, the lithium phosphate glasses present relatively low conductivity, but the addition of other ions with either former or intermediate character, e.g. B_2O_3 or Al_2O_3 , contributes to the increase of the ionic conductivity. This is explained by the increased mobility of Li^+ cations by the formation of charge compensation pairs between Li^+ and the different aluminium coordination polyhedra of the network and by the formation of $Li^+[BO_4]^-$ pairs, which also improves the chemical durability.

On the other hand, the introduction of anions of elements like fluorine, sulphur and nitrogen, also produces the increase of conductivity, due to an increase in the non-bridging oxygens content. Besides, the nitrogen introduction leads to an increase in the connectivity of the glass network by the formation of P-N and P=N bonds, with higher covalent character compared to P-O bonds, thus explaining the improved chemical durability of the lithium phosphorus oxynitride glasses. The introduction of fluorine and sulphur leads to an increase of ionic conductivity, but produces a strong deterioration of the materials due to the depolymerisation of phosphate network by the transformation from Q^n to Q^{n-1} (according to Lippmaa et al., n is the number of bridging oxygens), that significantly decrease the chemical durability.

In general, the addition of cations and anions within the phosphate glasses produces structural modifications which could explain the changes on the properties such as ionic conductivity, molar volume, glass transition temperature and chemical durability. The study

of the relationship between composition, structure and properties, in particular chemical and electrical properties, was a main and fundamental objective of this doctoral work.

The PhD Thesis was focused on the preparation of phosphate glasses with a suitable ionic conductivity for being applied as electrolytes, by using different and innovative processing methods, fully characterizing their structure and properties, with special emphasis on the electrical properties. The biggest part of this work has been performed at the Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC).

First, the effect of Al_2O_3 introduction in glasses belonging to $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system has been studied by ^{31}P , ^{11}B and ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The glasses with compositions $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=38-60$ mol. %) were characterized by XPS, 1D and 2D NMR, Raman Spectroscopy, EIS, density, chemical durability and DTA.

Oxynitride glasses with different concentrations of lithium and glasses where nitrogen and fluorine coexist have been prepared by an innovative melting process in two steps and characterised through 1D and 2D NMR, XPS, EIS, chemical durability and DTA. In both systems, LiPON and LiPOFN glasses, the introduction of lithium and nitrogen produces the increase of ionic conductivity, obtaining a maximum value of $2 \cdot 10^{-7}$ S/cm in the glasses with both F and N. Besides, the introduction of nitrogen provides a sharp enhancement of the chemical durability.

Glasses where nitrogen and sulphur coexist have been also prepared by a two-step melting process and also by mechanochemical milling using the mixture of LiPON glasses and Li_2S , which combine a high ionic conductivity with a remarkable improvement of the chemical durability.

Five short stays have been carried out during the PhD Thesis period, in USA (3 months), United Kingdom (3 days), France (2 months), Spain-Seville (1 week) and Japan (4 weeks).

The preparation and characterization of thin films from lithium phosphorus oxynitride glasses was carried out in the department of Materials Science & Engineering at Iowa State University in USA, during a stay of 3 months funded by MAT2010-20459 project, which is continued in Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC). The highest ionic conductivities were obtained for thin-films prepared from lithium phosphate glasses

deposited in Argon flow. These values are up to 2 orders of magnitude higher than those of commercial LiPON electrolyte.

The mono- and bi-dimensional nuclear magnetic resonance of the phosphate glasses were performed at the Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) at Université de Lille 1, in France, financed by Ministry of Education, Culture and Sport (EST-FPU).

In the laboratories of STFC Rutherford Appleton close to Oxford (United Kingdom), the lithium phosphate glasses with and without nitrogen were characterised through neutrons diffraction.

Collaborations were also established with Universities of Ehime and Osaka Prefecture in Japan, approaching the preparation of sulphur containing lithium phosphorus oxynitride glasses by melting and mechanochemical milling. The thio-phosphate glasses were characterized through XPS, 1D and 2D NMR, EIS, elemental analysis and DTA. The materials prepared in Japan are very promising due to their high conductivities; nitrogen introduction minimises the high deterioration produced by sulphur in phosphate glasses.

Resumen

Durante las últimas décadas, se han realizado muchos esfuerzos en el desarrollo de electrolitos sólidos para baterías recargables de litio para sustituir a los electrolitos líquidos utilizados actualmente. Los electrolitos sólidos presentan muchas ventajas con respecto a los líquidos, ya que no son tóxicos, no contienen compuestos orgánicos inflamables y no precisan de un separador para evitar el contacto físico entre electrodos.

Algunos de los electrolitos sólidos estudiados son materiales amorfos basados en fosfato de litio, como las capas de LiPON, publicadas por Bates en 1994 y que presentan una conductividad adecuada para su aplicación en microbaterías de litio.

Considerando los materiales vítreos obtenidos por fusión, los vidrios de fosfato de litio presentan una conductividad iónica relativamente baja; sin embargo, se ha demostrado que la adición de otros elementos con carácter formador o intermedio, como B_2O_3 y Al_2O_3 , contribuye al aumento de la conductividad iónica, explicado por el aumento de la movilidad de los cationes Li^+ por la formación de pares de compensación de carga entre el Li^+ y los poliedros de aluminio con diferente índice de coordinación, así como la formación de pares de $Li^+[BO_4]^-$.

Por otro lado, la introducción de aniones de flúor, azufre y nitrógeno, puede dar lugar a un aumento de la conductividad debido al aumento del número de oxígenos no puente. La introducción de nitrógeno produce además un aumento de la conectividad de la red de fosfato por la formación de enlaces P-N y P=N, que tiene mayor carácter covalente comparado con los enlaces P-O, y por tanto una mejora significativa de la estabilidad química de los vidrios nitrurados. En el caso del azufre y el flúor, su introducción da lugar a un aumento de la conductividad iónica, pero genera a la vez una fuerte degradación del material debida a la despolimerización de la red de fosfato por la transformación de los grupos Q^n en Q^{n-1} , y como consecuencia, una disminución de la durabilidad química.

En general, la adición de cationes y aniones en los vidrios de fosfato de litio implica modificaciones estructurales que pueden explicar los cambios en las propiedades como conductividad iónica, volumen molar, temperatura de transición vítrea y durabilidad química. El estudio de la relación composición-estructura-propiedades, especialmente las

propiedades eléctricas y químicas, ha sido el objetivo fundamental de este trabajo de tesis doctoral.

La tesis se centra en la preparación de vidrios de fosfato de litio con una adecuada conductividad iónica usando diferentes métodos de procesamiento, y la caracterización estructural y de sus propiedades, con especial énfasis en las propiedades eléctricas.

La mayor parte de este trabajo se ha realizado en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC). En primer lugar se ha estudiado el efecto de la introducción de Al_2O_3 en los vidrios del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{31}P , ^{11}B y ^{27}Al , y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se han caracterizado los vidrios con composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=38-60$ % molar) mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), 1D y 2D RMN*, espectroscopia Raman, EIS, densidad, durabilidad química y análisis térmico diferencial (ATD).

Se han preparado vidrios nitrurados con diferentes concentraciones de litio y vidrios donde el nitrógeno y el flúor coexisten, producidos mediante un proceso novedoso de fusión en dos etapas; y se han caracterizado mediante 1D y 2D RMN, XPS, EIS, durabilidad química y ATD. En ambos sistemas, vidrios LiPON y LiPOFN, la introducción de litio y nitrógeno produce el aumento de la conductividad, obteniéndose un valor máximo en los vidrios de F y N de $2 \cdot 10^{-7}$ S/cm. Además, la introducción de nitrógeno provoca un fuerte aumento de la durabilidad química.

En la última etapa se han preparado vidrios donde coexisten el nitrógeno y el azufre mediante mecanoquímica, mezclando composiciones de LiPON y Li_2S que combinan una alta conductividad eléctrica con una notable mejora de la estabilidad química.

Se han realizado 5 estancias breves, en Estados Unidos (3 meses), Reino Unido (3 días), Francia (2 meses), Sevilla (1 semana), y Osaka (4 semanas)

La estancia en el estado de Iowa (EEUU), financiada con el proyecto MAT2010-20459, se centró en la optimización y preparación de capas delgadas a partir de vidrios de fosfato con y sin nitrógeno mediante deposición física con radiofrecuencias, que se continuó en el Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (ICMSe). Las capas delgadas con mayor conductividad iónica se prepararon a partir de un vidrio de fosfato de litio sin nitrógeno y depositadas en Ar. Estos valores son 2 órdenes de magnitud mayores que los que presenta el electrolito LiPON comercial.

La caracterización mediante resonancia magnética nuclear mono- y bi-dimensional se realizó en la Universidad de Lille 1 (Francia), gracias a la financiación por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (EST-FPU).

En el laboratorio de “STFC Rutherford Appleton” (Reino Unido) se caracterizaron los vidrios de fosfato con y sin nitrógeno mediante difracción de neutrones.

Se ha colaborado también con las universidades de Ehime y Osaka, abordando la preparación de vidrios de fosfato de litio nitrurados conteniendo azufre por fusión y por mecanoquímica, que se caracterizaron mediante XPS, 1D y 2D RMN, EIS, análisis elemental y ATD. Los materiales preparados en Japón son muy prometedores al presentar altas conductividades y minimizar la alta degradación que presentan los vidrios de tiofosfato mediante la introducción de nitrógeno.

Capítulo 1



Introducción

Capítulo 1: Introducción

Las energías renovables tienen gran impacto y desarrollo al tratarse de energías limpias, inagotables y seguras. A pesar de ello, las energías de mayor consumo son todavía las no renovables como la energía nuclear, el petróleo, el gas natural y el carbón. Las energías no renovables son altamente contaminantes, dando lugar a efectos negativos en el medioambiente; además son energías limitadas en el tiempo debido al agotamiento de los recursos fósiles, por lo que es imperioso desarrollar energías alternativas para sustituirlas. En la figura 1.1 se indica la evolución del consumo energético mundial y el aumento en el porcentaje de energías renovables consumidas entre 2000 y 2010, así como las previsiones de consumo hasta 2100 [1].

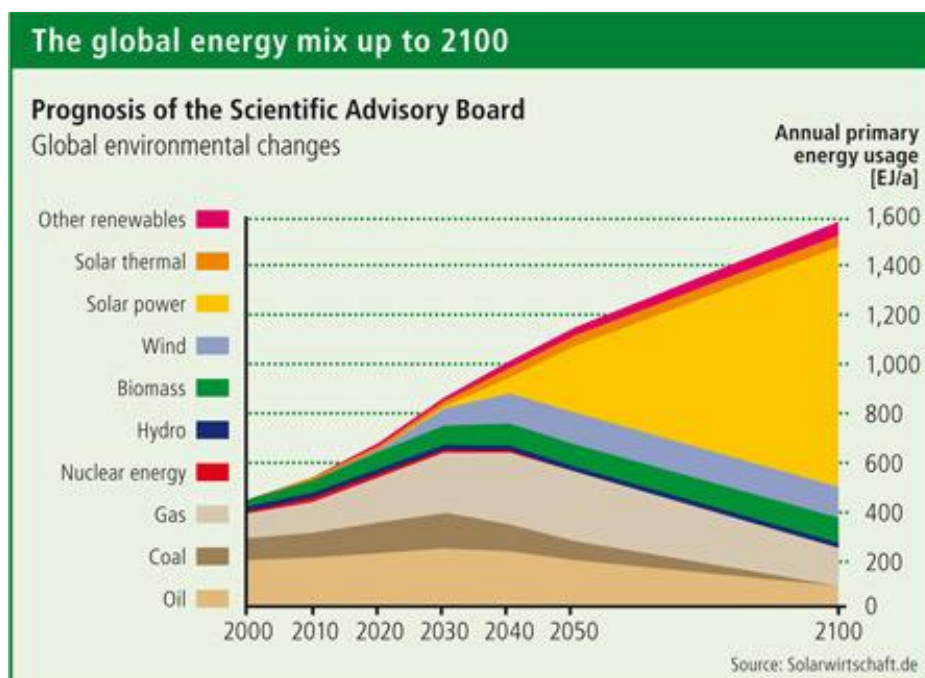


Figura 1.1.- Evolución del consumo final de energía en el mundo entre 2000 y 2100 [1].

Este mapa prospectivo de consumo energético a final del siglo XXI supone multiplicar por 2,5 el consumo de 2010, a la vez que transformar el actual modelo. En estas previsiones está incluido el factor de agotamiento de los recursos fósiles, en particular del petróleo y el carbón. Por tanto, se prevé su reducción drástica a partir de 2030, y su sustitución por energías renovables, en particular la energía eólica, solar, fotovoltaica y térmica. En este nuevo “mix” energético las baterías recargables y todos los dispositivos de almacenamiento energético tendrán un lugar destacado ya que son imprescindibles para aumentar el

rendimiento y permitir el aprovechamiento integral de las energías renovables (solar, eólica, biomasa, mareas, etc.). Este aumento tan importante de producción de energías renovables a nivel mundial hace necesario buscar nuevos medios de generación y almacenamiento de energía.

Las baterías recargables de litio son dispositivos que almacenan y también producen energía a través de reacciones químicas en un proceso reversible. Estos dispositivos son utilizados para numerosas aplicaciones como se muestra en la figura 1.2., desde automóviles hasta placas solares, ordenadores y teléfonos móviles, aplicaciones en medicina y muchas más.

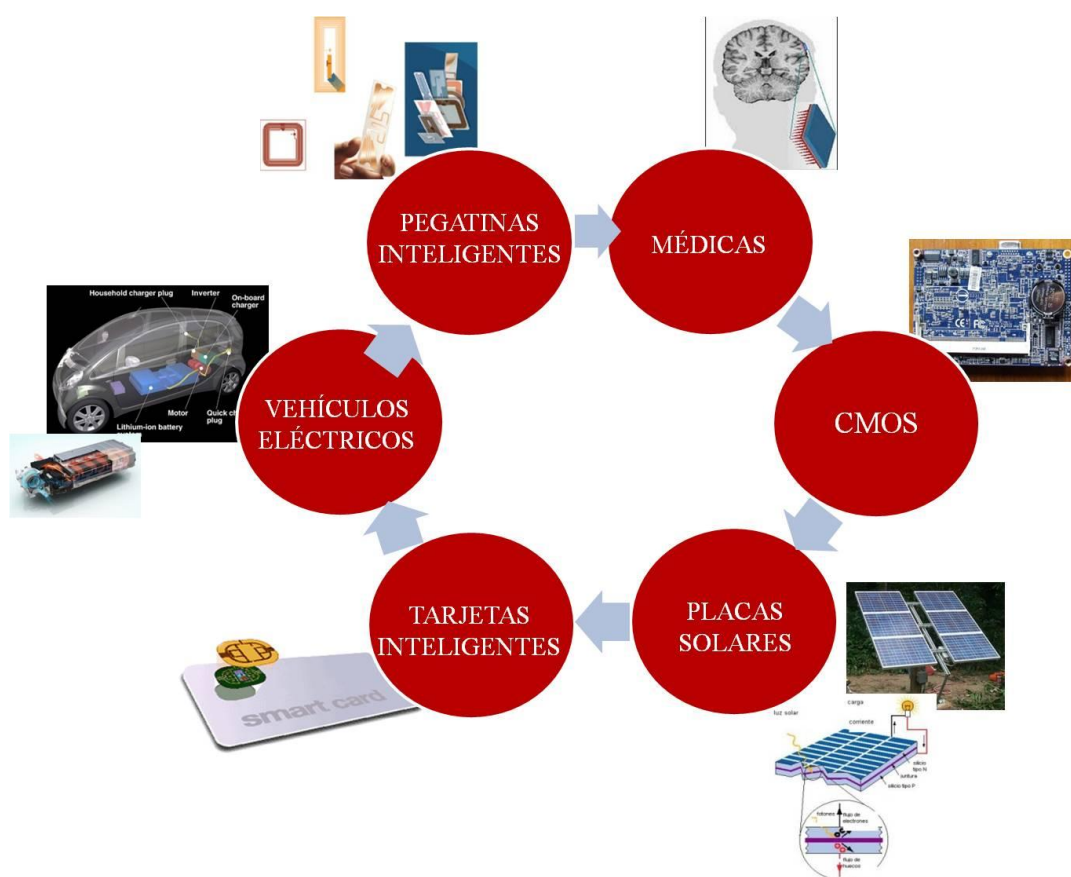


Figura 1.2.- Posibles aplicaciones de las baterías recargables.

1.1 Baterías recargables de litio

En 1800, de la mano de Alessandro Volta, nace la primera pila voltaica (pila primaria) y no será hasta 1859 cuando Gaston Planté inventa la primera pila secundaria o recargable, figura 1.3.

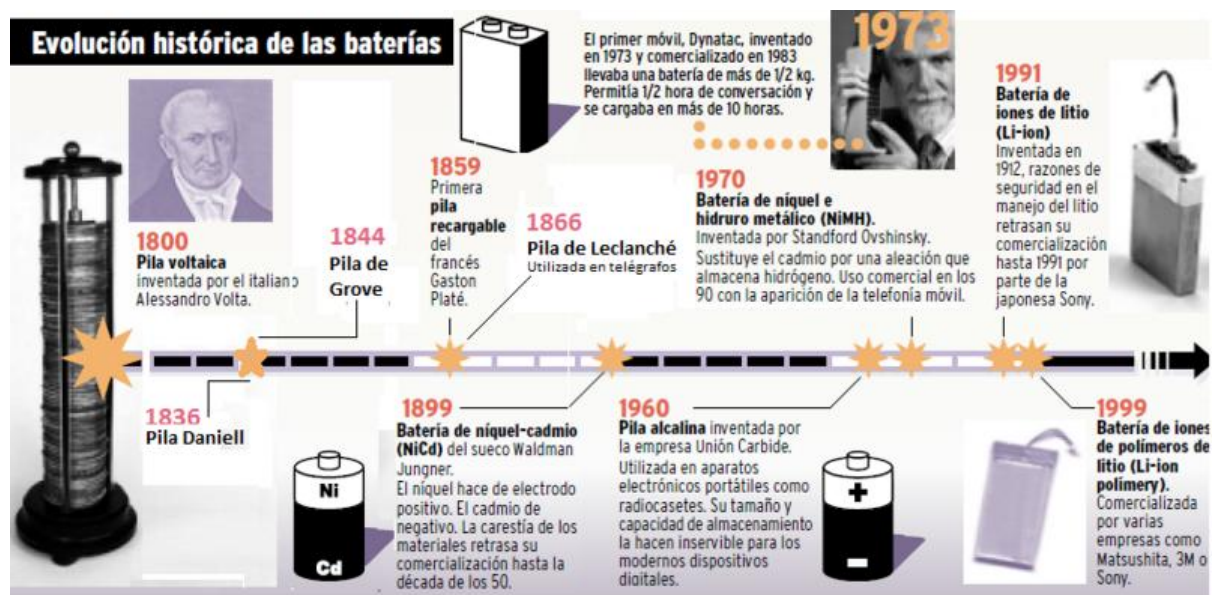


Figura 1.3.- Evolución histórica de las pilas primarias y secundarias.

El tipo más antiguo de baterías secundarias o recargables es el de Pb/ácido, que está formado por un ánodo de dióxido de plomo, un cátodo de plomo y ácido sulfúrico como electrolito. Con una fuerza electromotriz de 2V/celda, estas baterías de Pb/ácido son comúnmente utilizadas como baterías de almacenamiento de energía eléctrica en vehículos; pero su alta toxicidad y su corta vida útil han hecho que se desarrollasen nuevas baterías, como las de Ni-Cd y Ni-MH (1,2V). Las baterías de Ni-Cd usan NiOH y cadmio metálico como electrodos positivo y negativo, respectivamente; y en el caso de las baterías de Ni-MH se sustituye el Cd (ánodo) por una aleación de hidruro metálico. Estas baterías de níquel permiten más ciclos y son menos tóxicas, sobre todo las de Ni-MH, donde se elimina el Cd como elemento tóxico. Sin embargo, estas baterías presentan *efecto memoria*, un fenómeno que reduce la capacidad de las baterías con cargas incompletas y que se produce cuando se carga una batería sin haber sido descargada completamente, creándose unos cristales en el interior a causa de una reacción química al calentarse la batería, bien por uso o por efectuar mal los ciclos de carga y descarga. Estas desventajas se solventan con el empleo de baterías de litio, que no presentan efecto memoria y poseen una vida útil más larga. En la figura 1.4 se muestran las diferentes baterías recargables clasificadas en función de su densidad de energía volumétrica y gravimétrica [2].

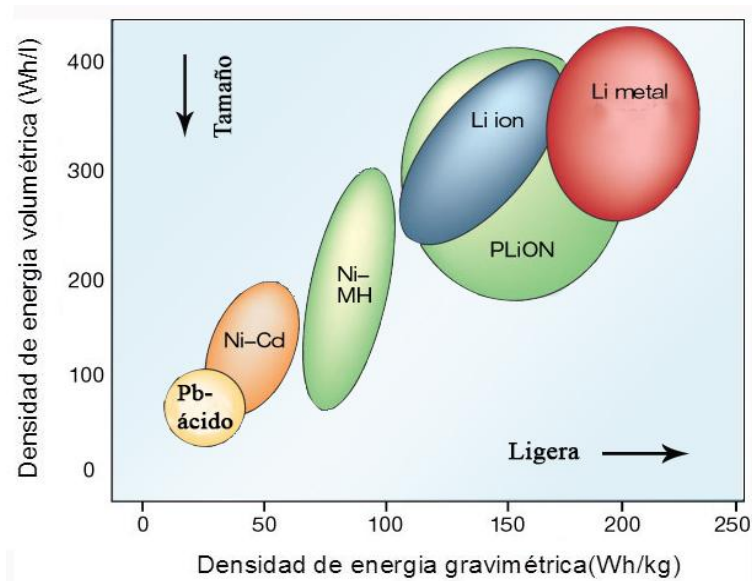


Figura 1.4.- Baterías recargables clasificadas en función de su densidad de energía volumétrica y gravimétrica [2].

Las baterías de litio presentan mayores densidades de energía, tanto volumétrica como gravimétrica, por lo que se trata de dispositivos más pequeños y ligeros. Estas características junto con las ventajas antes mencionadas hacen que durante las últimas décadas se haya acentuado el interés en su desarrollo. En la figura 1.5 se representa un ejemplo de batería de ión litio compuesto por dos electrodos; el cátodo es cobaltita de litio y el ánodo es grafito, y un electrolito líquido de LiPF_6 . Durante la carga, el litio, que se encuentra alojado en la cobaltita, es extraído y conducido a través del electrolito hasta el grafito, donde ocupará posiciones de intercalación; en la descarga ocurrirá el proceso inverso.

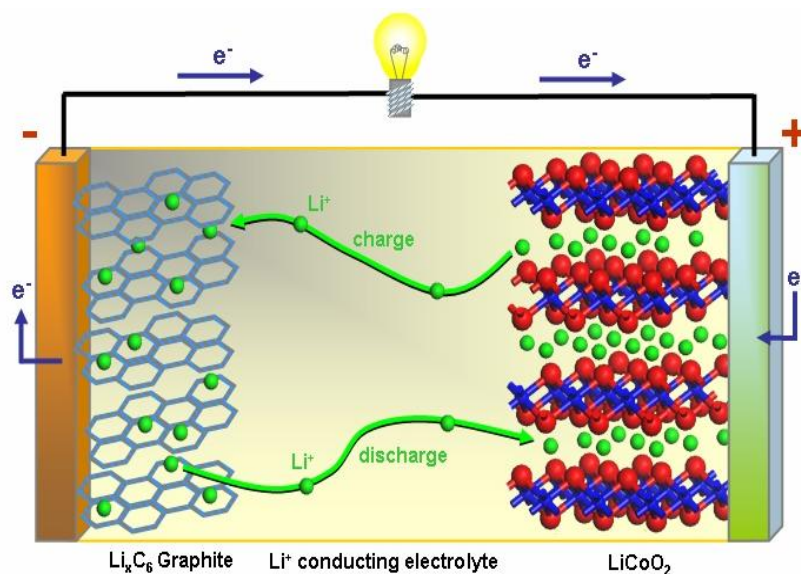


Figura 1.5.- Ejemplo de batería de Ion-litio [3].

Desde el invento de estas baterías de ion-litio en 1912 se han desarrollado numerosos materiales como ánodos, cátodos y electrolitos, consiguiéndose en la actualidad una nueva generación de materiales con altas densidades de energía (Figura 1.6) [2].

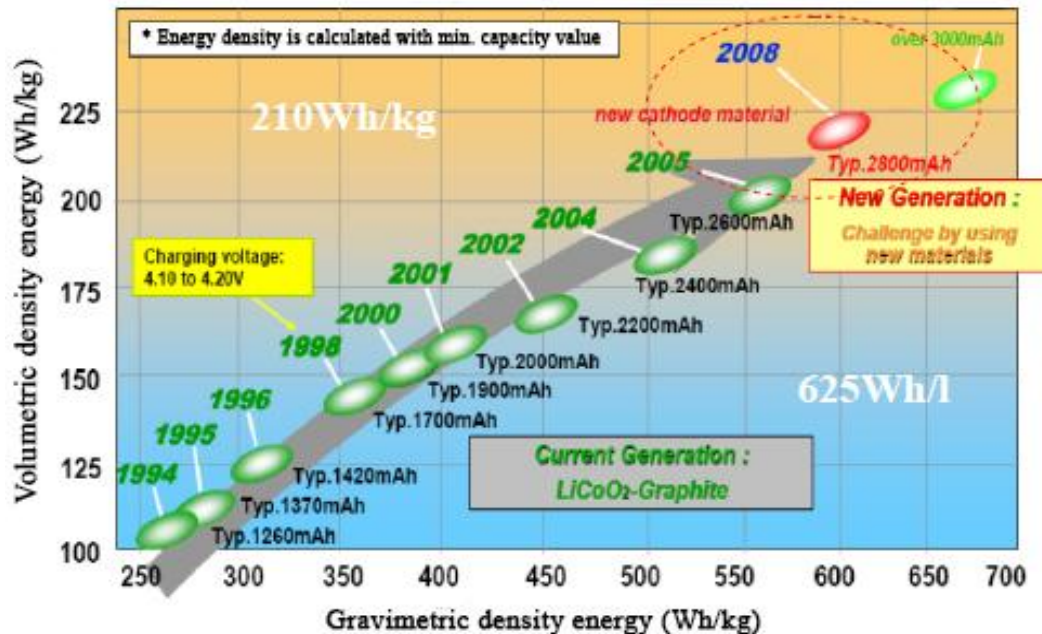


Figura 1.6.- Evolución de la densidad de energía volumétrica y gravimetría en baterías recargables de litio desde 1994 a 2008 [2].

1.1.1 Cátodos

En la década de los 70, se demostró que compuestos de calcogenuros como el TiS_2 son capaces de participar en las reacciones de intercalación [4], lo que sirvió como base para el desarrollo de cátodos para baterías secundarias de litio. Sin embargo, su difícil síntesis y su alto coste restringieron su comercialización. En 1989, la compañía Moli Energy desarrolló un cátodo de MoS_2 , pero el crecimiento de dendritas en el ánodo de litio durante los ciclos de carga y descarga dio lugar a problemas de seguridad, tales como cortocircuitos internos y combustión. En 1991 se utilizó por primera vez la cobaltita de litio, LiCoO_2 [5], como cátodo y el grafito como ánodo, sustituyendo al litio metálico. Este nuevo material dio lugar a numerosos estudios sobre materiales catódicos para baterías de ión-litio. El potencial de reducción del carbono, que es de 0,1 a 0,3V mayor que el del litio, se equilibra con el potencial relativamente más alto de LiCoO_2 , y el voltaje medio de C/LiCoO_2 se convierte en 3,7 V. El LiCoO_2 tiene un coeficiente de difusión de iones de litio de $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, que es similar al Li^+ en el ánodo de litio metal ($10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$). Su conductividad eléctrica,

dependiendo de la cantidad de los iones litio intercalados, se sitúa entre los semiconductores y los metales ($\sim 10^{-4}$ S/cm).

Después de la comercialización del LiCoO_2 , la investigación se dirigió hacia materiales de cátodo que presentasen alta capacidad, como la espinela LiMn_2O_4 [6, 7], que es estructuralmente estable, y el LiNiO_2 [8] con el que se consigue un rendimiento del 70 %. Sin embargo, la espinela LiMn_2O_4 pierde su capacidad y rendimiento como consecuencia de la migración de los iones de magnesio a altas temperaturas, mientras que el LiNiO_2 presenta problemas de seguridad al producirse una reacción de oxidación exotérmica entre este cátodo y el electrolito orgánico. Para resolver estos problemas, se diseñó un nuevo material que combina todas las ventajas que presentan el LiCoO_2 , LiMn_2O_4 y LiNiO_2 , obteniéndose un cátodo con composición $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_z\text{Co}_{1-2z}\text{Mn}_z)_{1-x}\text{O}_2$ [9, 10]. Se han estudiado también materiales en los que se sustituye parcial o completamente el Ni y Co, como consecuencia de su alto coste y problemas medioambientales, por Fe, Al, Ga, Mg, Ti, o F, obteniéndose compuestos con composiciones LiFeO_2 [11], $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_{x/2}\text{Mg}_{x/2}\text{O}_2$ [12] o $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ [13]. A partir de 1997 muchos estudios se dirigieron hacia cátodos de tipo NASICON y Olivino que se construyen con octaedros de MO_6 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ti}, \text{V}$ o Nb) y aniones tetraédricos de XO_4 ($\text{X}=\text{S}, \text{P}, \text{As}, \text{Mo}$ o W) [14-16]. En la tabla 1.1 se indican los cátodos comerciales con sus capacidades y densidades características.

Tabla 1.1.- Capacidades teóricas y reales, diferencia de potencial al que trabajan y densidad de los cátodos comerciales.

Cátodo	Capacidad teórica (mAh/g)	Capacidad real (mAh/g)	ΔV (V vs Li/Li^+)	Densidad (g/cm^3)
LiCoO_2	274	~ 150	3,9	5,1
LiNiO_2	275	215	3,7	4,7
$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0,2 \leq x \leq 0,5$)	~ 280	~ 180	3,8	4,8
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	278	~ 154	3,7	4,8
$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$	280	130-140	3,8	4,6
LiMn_2O_4	148	~ 130	4,0	4,2
LiFePO_4	170	~ 160	3,4	3,6

1.1.2 Ánodos

El ánodo de litio metálico es el primero que se utilizó en las baterías secundarias de litio. Mientras que el metal de litio es capaz de lograr una alta capacidad específica durante los ciclos de carga y descarga, la formación de dendritas sobre la superficie del metal conduce a problemas de seguridad en las baterías de Li tales como cortocircuitos o reacciones exotérmicas debido a la humedad [17, 18]. En las décadas de los 70 y 80 muchos investigadores se esforzaron en superar estos problemas, y reemplazar estos ánodos de litio por materiales como el grafito u otros compuestos metálicos. El uso de materiales de ánodo a base de carbono ayuda a resolver los problemas de seguridad, puesto que los iones de litio se pueden insertar en estos ánodos, manteniendo la estabilidad [19]. En este caso, el potencial electroquímico de materiales basados en carbono con los iones de litio es cercano al del litio metal. También es posible obtener reacciones redox de forma continua, ya que no hay un efecto significativo en el cambio de la estructura cristalina de los materiales de ánodo basados en carbono durante la intercalación y extracción de los iones de litio (carga-descarga). El ánodo de grafito permitió desarrollar baterías con altas densidades de energía y largos ciclos de vida que se comercializaron en 1991. Para mejorar la capacidad de almacenamiento del ánodo de grafito y así conseguir baterías de alto rendimiento, varios trabajos se dirigieron hacia la modificación de estos materiales basados en carbono, donde el cambio de sus estructuras da lugar a diferentes mecanismos de intercalación del litio [20-23].

El mercado de las baterías secundarias a gran escala, incluyendo los vehículos eléctricos, requiere que las baterías de litio ofrezcan buenas características eléctricas y por tanto que los ánodos presenten alta capacidad específica. Teniendo en cuenta lo anterior, muchos estudios también se centraron en materiales sin carbono como el silicio [24], el estaño [25], óxidos metálicos [26] y compuestos nitrurados [27].

A modo de resumen se muestra en la figura 1.7, los materiales para cátodos y ánodos estudiados hasta el momento [28].

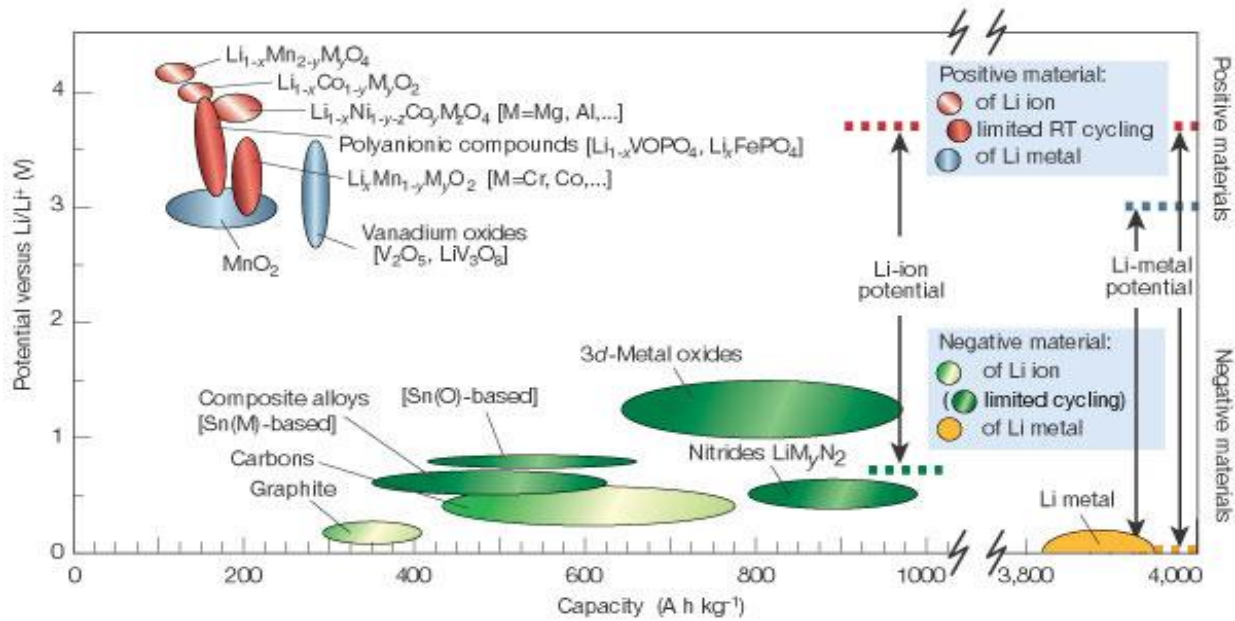


Figura 1.7.- Tipos de electrodos estudiados, cátodos y ánodos, con sus capacidades y el potencial con respecto al del Li/Li^+ [28].

1.1.3 Electrolitos

Los electrolitos que comúnmente se utilizan en las baterías de litio son líquidos. Sin embargo, los electrolitos sólidos presentan muchas ventajas con respecto a los líquidos: no son tóxicos, no presentan componentes orgánicos, por lo que no hay riesgo de explosión, y no precisan de un separador que evite el contacto físico directo entre los electrodos y el electrolito. Todas estas ventajas han aumentado la necesidad de desarrollar y estudiar diversos electrolitos sólidos.

Los requisitos principales que deben poseer los materiales empleados como electrolitos sólidos son:

- Alta conductividad iónica a temperatura ambiente.
- Nula conductividad electrónica.
- Buena estabilidad química y mecánica dentro del intervalo de potencial de trabajo.
- Compatibles con los electrodos.

Los electrolitos sólidos se pueden clasificar en función del tipo de material, en electrolitos poliméricos, híbridos, vítreos, cerámicos y vitrocerámicos.

1.1.3.1 Electrolitos poliméricos

El estudio de los polímeros iónicos llegó relativamente tarde al campo de los electrolitos en estado sólido, debido a que en general los polímeros son aislantes. Sin embargo, en 1973 se descubrió que polímeros como poliacetileno, poliparafenileno, polipirrol o polianilina dopados con sales de Li, K o Na presentan conductividades adecuadas para utilizarlos en el campo de las baterías [29]. Wright et al. midieron por primera vez la conductividad iónica de la sal compleja de poli-óxido de etileno con sales disueltas de sodio o potasio [30]. La importancia de estos materiales poliméricos no fue advertida durante un largo periodo de tiempo. Sin embargo, una vez que estas nuevas sales poliméricas complejas confirmaron sus propiedades como electrolitos sólidos hubo un rápido crecimiento en la investigación de nuevos sistemas poliméricos. El desarrollo de electrolitos poliméricos adecuados para su uso en baterías de litio se inició en Estados Unidos y Europa en 1980. Estos materiales podrían solventar, o minimizar, los problemas intrínsecos de los electrolitos líquidos como la formación de dendritas asociada con el ánodo de litio metálico [31]. En la literatura se encuentran diferentes tipos de polímeros conductores:

- Polímeros de alto peso molecular con sales disueltas en su matriz [32-35].
- Materiales poliméricos inactivos con un gel [36-38].
- Una “goma iónica” preparada a partir de una sal fundida y pequeñas cantidades de polímero con alto peso molecular [39].
- Una membrana polimérica con una cadena principal inerte como el Nafion[®] [40].
- Polímeros con matriz cerámica [41, 42].

El sistema más desarrollado es un poliéter libre de disolventes que es fácil de preparar y presenta buena estabilidad electroquímica y una adecuada conductividad iónica ($3,7 \cdot 10^{-5}$ S/cm a 25 °C) [43, 44]. Más recientemente, los estudios se han dirigido hacia sistemas basados en cationes multivalentes con la posibilidad de implantar calcio y zinc [34, 45].

Sin embargo, y a pesar de los numerosos esfuerzos realizados en este campo, los electrolitos poliméricos no son capaces de solventar todos los problemas intrínsecos de los electrolitos líquidos; produciéndose cortocircuitos al desestabilizarse la interfase entre el electrolito y el electrodo, como consecuencia de la alta reactividad y volatilidad de las sales disueltas en estos polímeros [43, 46]. De ahí, la importancia del estudio de materiales híbridos, como se mostrará en el siguiente apartado.

La figura 1.8 muestra la variación de la conductividad iónica para diferentes temperaturas en sistemas de electrolitos poliméricos [47]. Se puede observar que los polímeros que contienen gel presentan las mayores conductividades iónicas, y el aumento del contenido de sales disueltas en el polímero produce la disminución de la conductividad. Además, la sustitución de oxígeno por azufre o nitrógeno, o la introducción de compuestos aromáticos en la cadena polimérica dan lugar a una disminución de la conductividad iónica.

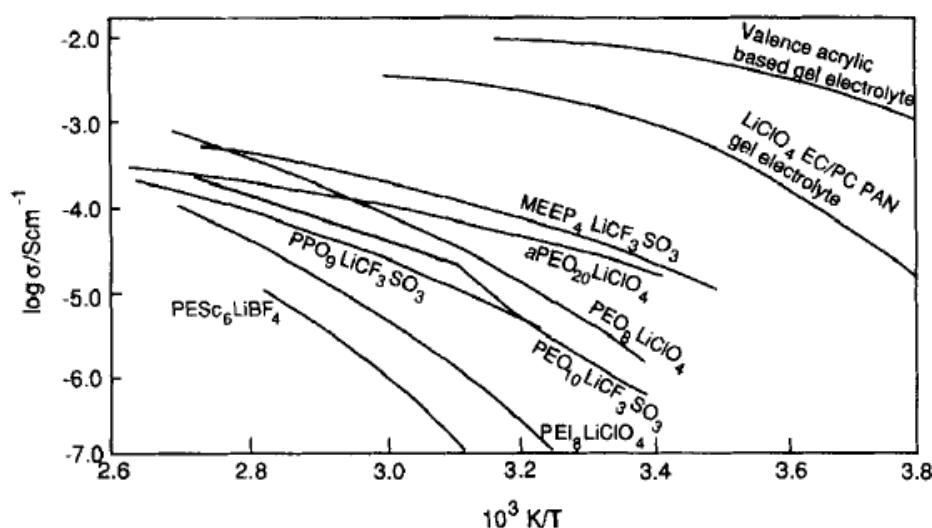


Figura 1.8.- Logaritmo de la conductividad iónica como función de la temperatura para diferentes electrolitos poliméricos [47].

1.1.3.2 Electrolitos híbridos

Los electrolitos híbridos surgen como respuesta a las desventajas de los electrolitos puramente poliméricos [44, 48, 49]. Estos materiales híbridos consisten en un componente polimérico y otro que puede ser: a) un componente en fase líquida, b) otro polímero, conductor o no, c) un sólido cerámico o vítreo, o d) una combinación de ambos. Los materiales híbridos con un componente líquido exhiben mayores conductividades que los materiales puramente poliméricos. En un material híbrido, la componente polimérica debe conferir buenas propiedades mecánicas, como flexibilidad y ductilidad, y la segunda componente, ya sea vítrea o cerámica debe aportar una buena estabilidad química, térmica y una alta conductividad iónica [49]. Sin embargo, las buenas propiedades que presentan ambas componentes no se combinan en el material híbrido resultante, sino que estos materiales híbridos presentan, en general, baja estabilidad mecánica, reacciones químicas que pueden llegar a la combustión, menor conductividad que la que presenta la componente polimérica [48], y la tendencia a la formación de dendritas de litio durante los ciclos de carga y descarga.

1.1.3.3 Electrolitos cerámicos

El transporte iónico en sólidos se origina a partir del desorden atómico o defectos que existen en un cristal real comparado con las redes cristalinas ideales. Los defectos más importantes son las vacantes y las posiciones intersticiales. Cuando el número de defectos presentes en la estructura es lo suficientemente elevado, se puede generar una gran fracción de iones desordenados. Los iones se distribuyen a lo largo de varios sitios que son energéticamente casi equivalentes, siendo el factor clave para que un electrolito sólido pueda conducir. En el caso de los materiales con estructuras cristalinas ideales, las energías de activación, en general, son mayores de 1 eV y las conductividades iónicas muy bajas. Sin embargo, los materiales con estructuras con vacantes o posiciones intersticiales presentarán caminos abiertos de conducción de diferentes tipos: tipo túnel, planos o mallas 3D, y esto se refleja en bajas energías de activación y altas conductividades iónicas.

Uno de los primeros electrolitos cerámicos fue la γ -alúmina [50] que presenta exceso de vacantes disponibles para los iones móviles y bajas energías de activación de 0,1 a 0,2 eV que proporcionan altas conductividades, entre 10^{-2} y 1 S/cm a temperatura ambiente. Sin embargo, la exposición a la humedad de estos electrolitos produce una disminución de la conductividad iónica al bloquearse las posiciones de intercalación del litio por el agua [50]. Durante las décadas de los 70 y 80, también se investigó sobre cerámicos de aluminosilicatos de litio [51] que sólo eran adecuados para dispositivos de alta temperatura (10^{-4} S/cm a 600°C), y de titanato de lantano y litio de tipo perovskita ($\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$), conocido como LLTO [52]. El LLTO presenta una conductividad en el interior de grano entre 10^{-3} – 10^{-4} S/cm, pero de $\sim 10^{-6}$ S/cm en el borde de grano. Por tanto, muchos esfuerzos se dirigen hacia el aumento de la conductividad en el borde de grano, para mejorar la conductividad total del material. Un método para lograrlo consiste en la adición de partículas de alúmina que produce la sustitución de Ti por Al y la formación de una nueva fase de tipo espinela (LiAl_5O_8) en el borde de grano que permite una mejor difusión de los iones litio [53].

Los materiales cerámicos que ofrecen mejores propiedades eléctricas, mayores de 10^{-4} S/cm a 25 °C, junto a una alta estabilidad electroquímica en el rango de trabajo de la batería son los fosfatos de titanio modificados ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, conocido como LATP [54, 55] y los superconductores iónicos (Fig. 1.9), en concreto los que contienen azufre, (tio-LiSICON) [56-58].

El diseño de materiales superconductores iónicos se basa en ciertos criterios estructurales: (a) los iones móviles deben tener un tamaño adecuado para las vías de conducción en la red, (b) no debe haber un desorden en una subred de iones móviles, y (c) los iones móviles debe ser altamente polarizables y las subredes de aniones son preferibles. Sin embargo, los valores de conductividad a temperatura ambiente (por ejemplo, $\sim 10^{-6}$ S/cm para $\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$ [59]) siguen siendo bajos. Con el fin de modificar estos materiales para obtener una alta conductividad iónica, se recurre a la sustitución de oxígeno por azufre para la construcción de otros superconductores iónicos (tio-LISICON) de acuerdo con los anteriores criterios de diseño de materiales, es decir, los radios iónicos son más grandes y el ión sulfuro es más polarizable, lo que puede mejorar la movilidad de las especies conductoras.

A pesar de sus ventajas, ambos materiales tienen el mismo problema en el borde de grano que los materiales cerámicos de LLTO.

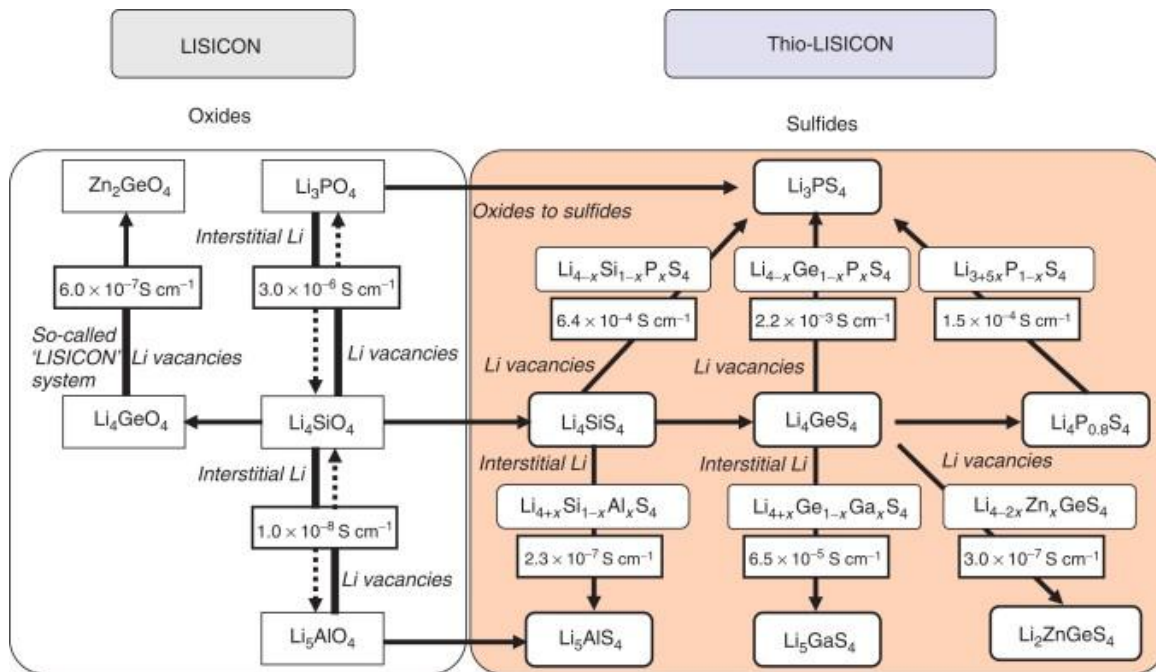


Figura 1.9.- Composición y conductividad iónica de electrolitos superconductores iónicos, LISICON y tio-LISICON.

1.1.3.4 Electrolitos vítreos y vitrocerámicos

Cabría esperar que en materiales amorfos donde no hay ordenación a largo alcance, la estructura sea más abierta y facilite el movimiento de los iones. Los conductores iónicos vítreos y vitrocerámicos son materiales probados con éxito y tienen muchas posibilidades

de desarrollo en este área. Los sistemas de los electrolitos vítreos son similares a los estudiados en los cerámicos, con el fin de comparar y mejorar sus propiedades eléctricas, así como evitar el problema de la disminución de la conductividad iónica total como consecuencia del borde de grano. Dentro de los electrolitos vítreos, se encuentran sistemas de silicatos, fosfatos, y sulfuros, modificados con otros elementos formadores, intermedios o modificadores [60-67].

Los aluminosilicatos de litio presentan mayores conductividades iónicas en vidrio ($\sim 10^{-2}$ S/cm a 600 °C) que al formarse cristales LiAlSiO_4 con estructura tipo β -eucryptita (10^{-4} S/cm a 600 °C), aunque los vidrios de $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sólo funcionan adecuadamente a altas temperaturas [51].

Los materiales vítreos y vitrocerámicos en masa conocidos como superconductores iónicos, que sí son adecuados para dispositivos que operan a temperatura ambiente y que se basan en el sistema de tio-fosfato de litio o de AgX ($x=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), son los que presentan mayores conductividades iónicas ($<10^{-3}$ S/cm a 25 °C) [57, 68-72]; sin embargo la utilización de azufre o halógenos, que son elementos muy volátiles, da lugar a materiales con baja durabilidad química.

El descubrimiento de un material amorfo en capa delgada basado en un fosfato de litio que se prepara bajo un flujo de N_2 [73], conocido como LiPON (Fig. 1.10), abrió las puertas a nuevos estudios de vidrios de fosfato nitrurados donde no sólo se aumentaba la conductividad iónica [62, 63] ($\sim 2 \cdot 10^{-7}$ S/cm), sino que la introducción de nitrógeno produce una mejora en las propiedades químicas, como se había visto en vidrios de fosfato de litio masivos [74, 75]. Los fosfatos de litio sin nitrurar presentan conductividades iónicas de $\sim 10^{-9}$ S/cm y baja durabilidad química, y para mejorar ambas propiedades se introducen óxidos de elementos formadores o intermedios como el óxido de boro [61, 76] ($\sim 10^{-7}$ S/cm a 25°C) y la alúmina [60] ($\sim 10^{-8}$ S/cm a 25°C). Además, otros estudios se encaminaron a sistemas donde se combina el P_2O_5 , para proporcionar mayor estabilidad a la red vítrea, y el Li_2S para mejorar la conductividad [77, 78] ($8 \cdot 10^{-4}$ S/cm a 25 °C).

Dentro de este grupo de electrolitos, los que exhiben mayores conductividades pertenecen a los vidrios y vitrocerámicos del sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ con y sin P_2O_5 [78-82]. En estos materiales vítreos, el inconveniente principal es su baja durabilidad química que los hace inestables al aire; junto a que es necesario mejorar la conductividad iónica en el borde de grano, en el caso de los materiales preparados mediante mecanoquímica [71, 81].

1.1.3.5 Electrolitos amorfos en capa delgada

El LiPON, que ya se aplica en microbaterías de litio, presenta una adecuada conductividad de $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm a 25 °C [73], siendo dos o tres órdenes de magnitud por encima de la que presentan los vidrios de fosfato de litio nitrurados, y una buena estabilidad química en comparación con los vidrios con azufre o halogenuros, por lo que las investigaciones se centraron en materiales preparados como capas delgadas.

Los electrolitos en capa con mayor conductividad tienen composiciones como $\text{Li}_{3,09}\text{BO}_{2,53}\text{N}_{0,52}$ [83] ($2,3 \times 10^{-6}$ S cm^{-1} a 25°C), $\text{Li}_{3,0}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$ [84] ($5 \cdot 10^{-6}$ a 25°C), $\text{Li}_{3,0}\text{PO}_{2,67}\text{IS}_{0,83}$ [85] ($2 \cdot 10^{-5}$ S/cm a 25°C), $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{O}_4$ (10^{-4} S/cm a 25°C) [86], $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ [87], $n\text{Li}_2\text{S} + \text{GeS}_2$; $n=1-4$ [88] ($10^{-3}-10^{-4}$ S/cm a 25 °C). Al tratarse de materiales en capa delgada presentan baja resistencia a la conducción, es decir, bajos valores de energía de activación y adecuada conductividad. Sin embargo, se sigue trabajando para mejorar sus propiedades químicas y eléctricas.

En la figura 1.10 se muestra una imagen de la sección transversal del electrolito LiPON y los electrodos.

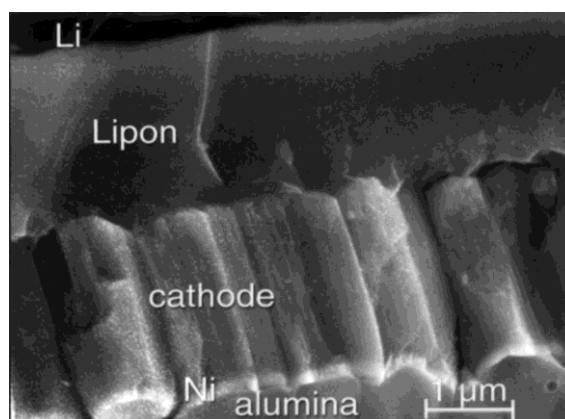


Figura 1.10.- Imagen de la capa delgada de LiPON que se encuentra entre el ánodo de litio y el cátodo [89].

1.1.3.6 Selección de electrolitos sólidos

Los electrolitos sólidos, tanto poliméricos, como cerámicos, vítreos y vitrocerámicos en masa o en capa delgada, tienen ventajas y desventajas. Los electrolitos poliméricos presentan conductividades que varían desde 10^{-2} a 10^{-7} S/cm a temperatura ambiente (Fig. 1.8), pero son inestables térmicamente y en general presentan una componente líquida que reintroduce las desventajas de los electrolitos líquidos (componente orgánico tóxico, inestabilidad térmica, formación de dendritas, etc.).

Los electrolitos cerámicos, a pesar de su alta conductividad ($<10^{-4}$ S/cm a 25°C) y alta estabilidad química, tienen posiciones intersticiales que pueden ser bloqueadas por el agua al estar expuestos a la humedad y bordes de grano con conductividades menores a 10^{-5} S/cm, que hace que la conductividad total del material disminuya.

Dentro de los electrolitos vítreos se encuentran los superconductores iónicos, que como su nombre indica, tienen altas conductividades iónicas ($<10^{-3}$ S/cm a 25°C), pero son materiales basados en sulfuros o halogenuros altamente higroscópicos con muy baja durabilidad química. La familia de los vidrios fosfatos de litio nitrurados, en masa o en capa, presenta una alta estabilidad química como consecuencia de la introducción de nitrógeno, y en el caso de las capas, la conductividad es adecuada para su aplicación. Además, al tratarse de un material amorfo y completamente inorgánico, no presenta las desventajas de los electrolitos cerámicos o poliméricos. El único inconveniente deriva de que los materiales en masa aún presentan bajas conductividades, aunque puede solventarse con sustituciones aniónicas o catiónicas. Por otro lado, los mecanismos de conducción de las capas no han sido claramente establecidos, dándose siempre explicaciones que surgen del estudio de materiales vítreos en masa con composiciones similares [62, 73, 90].

Teniendo en cuenta lo anterior, los electrolitos seleccionados para este trabajo son materiales vítreos en masa y en capa basados en fosfatos de litio, donde se persigue la mejora de la conductividad iónica y la estabilidad química, así como dilucidar los mecanismos de conducción por los que se rigen ambos sistemas y su relación con la estructura de los materiales.

1.2 Vidrios de fosfato

El interés y el estudio de los vidrios de fosfato [91] surgió hace décadas debido a que sus propiedades los convierten en candidatos adecuados para diferentes aplicaciones. Las principales características de los vidrios de fosfato son sus bajas temperaturas de transición vítrea y de reblandecimiento dilatométrico, altos coeficientes de expansión térmica, y alta transparencia en el ultravioleta. Relacionados con estas propiedades, los vidrios de fosfato pueden utilizarse como matrices para vitrificación de residuos radiactivos [92, 93], como elementos de sellado en soldaduras de baja temperatura [42, 94, 95], como matrices para la generación de radiación laser [96-98], o como biomateriales [99-102]. En la década de 1950, el interés en materiales amorfos de fosfatos alcalinos se intensificó por la gran

variedad de aplicaciones industriales. En particular, la llegada de los láseres de estado sólido en la década de 1960 marcó una nueva era en el estudio de estos vidrios. Más recientemente, los vidrios de fosfato con composiciones modificadas se han estudiado para otras aplicaciones especiales, como vidrios de fosfatos de litio nitrurados para microbaterías de litio [103-105].

En la década de los 50 se comenzaron a establecer los fundamentos químico-físicos y estructurales de los vidrios basados en P_2O_5 [106-108]. Martin [109] ha contribuido con su extensa revisión sobre vidrios de fosfato, y Eckert et al. [110, 111] han extendido el estudio estructural revisando los resultados de resonancia magnética nuclear de los diferentes vidrios de fosfato, junto a investigadores como Brow y Kirkpatrick [112, 113].

En un vidrio de P_2O_5 , la red está formada por tetraedros PO_4 enlazados entre sí por medio de tres oxígenos. El fósforo es pentavalente y forma tetraedros donde uno de los oxígenos se encuentra enlazado mediante un doble enlace al fósforo y los otros tres actúan como conexiones con los tetraedros vecinos, como se muestra en la figura 1.11.

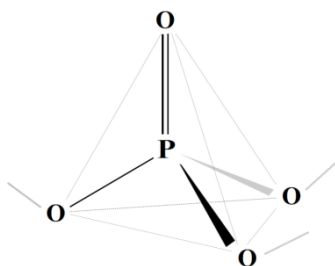


Figura 1.11.- Tetraedro unidad del vidrio de pentóxido de fósforo, en el que cada tetraedro tiene un oxígeno doblemente enlazado al fósforo y los otros tres enlazados a átomos de fósforo vecinos.

La existencia del oxígeno unido al fósforo por medio de un doble enlace en los tetraedros PO_4 , que no puede deslocalizarse a través del resto de enlaces P-O-P adyacentes del tetraedro, es responsable de la baja durabilidad química de los vidrios de fosfato y su elevada higroscopicidad. La incorporación de cationes modificadores produce una disminución del número de oxígenos puente, debido a que por cada catión modificador introducido se rompe un número de oxígenos puente de distintos tetraedros PO_4 , igual a la carga del catión, como condición para conservar la electroneutralidad de la red. En consecuencia, se forman nuevas unidades estructurales PO_4 , que permiten la deslocalización del doble enlace P=O [109, 112-115]. En la figura 1.12 se ha representado el nuevo tetraedro PO_4 , con dos oxígenos puente y dos oxígenos no puente.

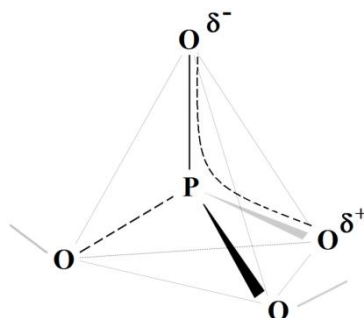


Figura 1.12.- Tetraedro PO_4 de un vidrio de fosfato con dos oxígenos puente y otros dos no puente.

Los tetraedros PO_4 se clasifican, según la notación de Lippmaa et al. [116], en función del número de oxígenos puente enlazados a los átomos de fósforo vecinos como grupos Q^n , donde n es el número de oxígenos puente. Los restantes átomos de oxígeno, hasta cuatro, estarían coordinados con los cationes modificadores. En la figura 1.13 se representan los tres tipos de grupos Q^n presentes en los vidrios de fosfato, Q^1 , Q^2 y Q^3 , según esta clasificación.

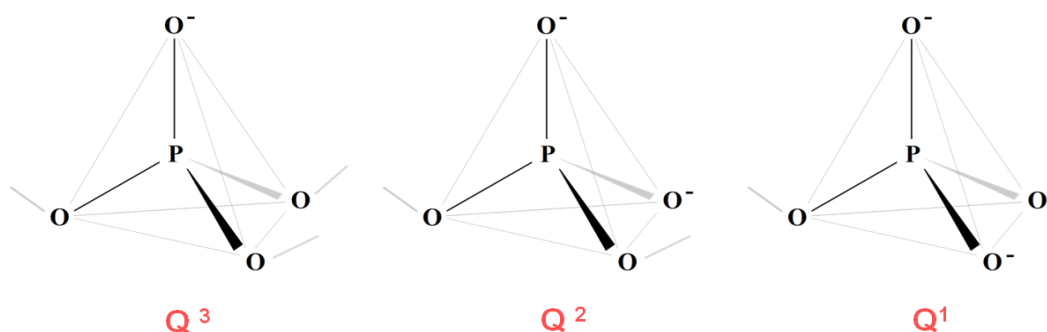


Figura 1.13.- Grupos Q^1 , Q^2 y Q^3 de una red vítrea de fosfato.

En función de la relación de concentraciones entre el P_2O_5 y los óxidos modificadores [91], los vidrios de fosfato se clasifican en: vidrios de ultrafosfato si la relación O/P es mayor que 3, vidrios de metafosfato si es igual a 3, y vidrios de polifosfato si esta relación es menor que 3. La adición de cationes modificadores a un vidrio de P_2O_5 produce la disminución del grado de polimerización de la red vítrea, dando lugar a la formación de los grupos Q^2 y Q^1 , que son los grupos presentes en los vidrios de polifosfato. La estructura ideal de un vidrio de metafosfato está formada por cadenas poliméricas de gran longitud, donde la proporción de grupos Q^2 es del 100 %. En el caso de los vidrios de ultrafosfato habría grupos Q^2 y Q^3 . En la figura 1.14 se muestra una representación de la red de fosfato con cationes modificadores (Me).

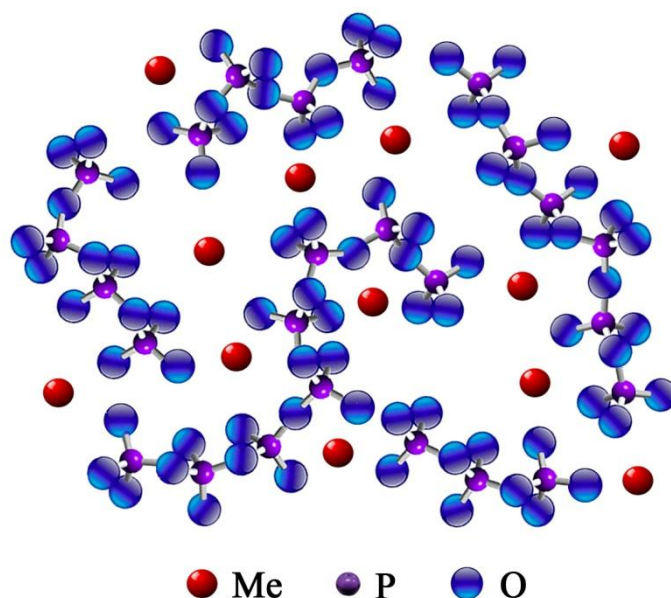


Figura 1.14.- Representación de la estructura de un vidrio de fosfato de composición general $\text{MeO-P}_2\text{O}_5$ donde Me es el catión modificador.

1.2.1 Vidrios de fosfato de litio como electrolitos sólidos

Como se comentó anteriormente, dos de las principales características que deben poseer los electrolitos sólidos son una alta conductividad iónica a temperatura ambiente (entre 10^{-6} y $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en sólidos) y una buena estabilidad química dentro del intervalo de potencial de trabajo.

La adición de elementos formadores o intermedios en una red de fosfato produce cambios en las propiedades químicas y eléctricas, así como cambios estructurales. Otra forma de aumentar la conductividad iónica de vidrios de fosfato de litio consiste en la sustitución aniónica de O por N, F o S, a través de distintos métodos de síntesis. En este apartado se describen estas mejoras y su relación con los cambios estructurales.

En el diagrama de fases de la Fig. 1.15 se indican las composiciones que se pueden preparar por fusión y el contenido máximo de Li_2O .

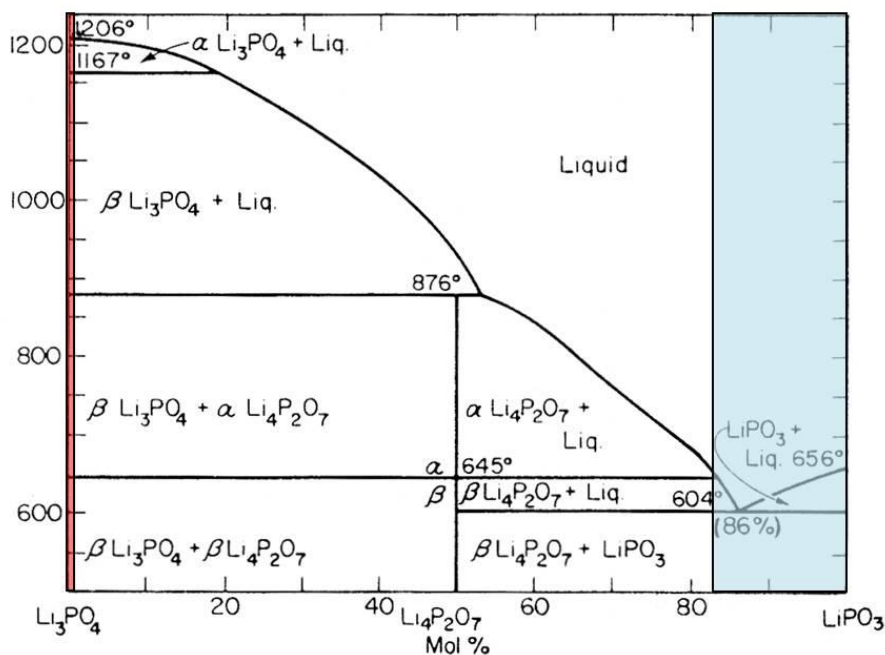


Figura 1.15.- Diagrama de fases del sistema Li_3PO_4 - LiPO_3 [117].

En el diagrama de fases se indican dos zonas sombreadas que representan la composición de los materiales amorfos preparados en masa y en capa delgada. La zona azul de la derecha corresponde a los vidrios de fosfato de litio que se pueden preparar mediante fusión; para contenidos de litio mayores del 60 % molar se produce la desvitrificación durante el proceso de colado. En rojo, a la izquierda, se indica la zona que corresponde a la composición de la capa de LiPON comercial [89] ($75\text{Li}_2\text{O} \cdot 25(\text{P}_2\text{O}_5\text{-PON})$, en % molar).

1.2.1.1 Introducción de elementos formadores de red o intermedios (B_2O_3 y Al_2O_3)

Los vidrios de fosfato presentan una conductividad iónica relativamente baja, además de una pobre durabilidad química. Sin embargo, la introducción de formadores como el B_2O_3 , u óxidos intermedios como el Al_2O_3 , dan lugar a una mejora de las propiedades de estos vidrios.

En vidrios de metafosfato se ha observado que la introducción de óxido de aluminio produce un aumento de la conductividad iónica [60, 118, 119], como consecuencia del aumento de la movilidad de los cationes Li^+ ligada a la formación de pares de compensación de carga entre el Li^+ y los diferentes poliedros de coordinación que presenta el aluminio. En la figura 1.16 se representa las diferentes especies de aluminio que se forman al introducir alúmina en la red de fosfato.

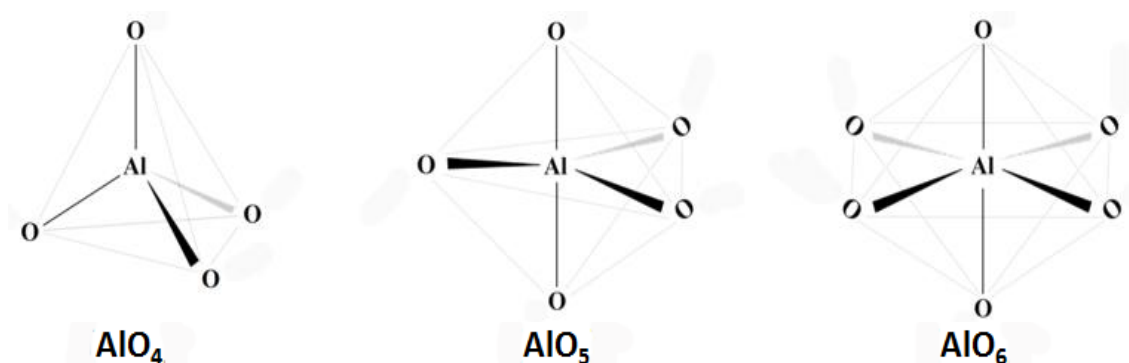


Figura 1.16.- Representación de las tres coordinaciones del aluminio en vidrios de fosfato o silicato.

Por otro lado, la introducción de óxido de boro también produce un aumento de la conductividad debido a la formación de pares $\text{Li}^+[\text{BO}_4]^-$ [61, 76, 120-122]. En la figura 1.17 se representan las dos especies de boro que pueden aparecer en un vidrio de fosfato, borato o silicato de litio.

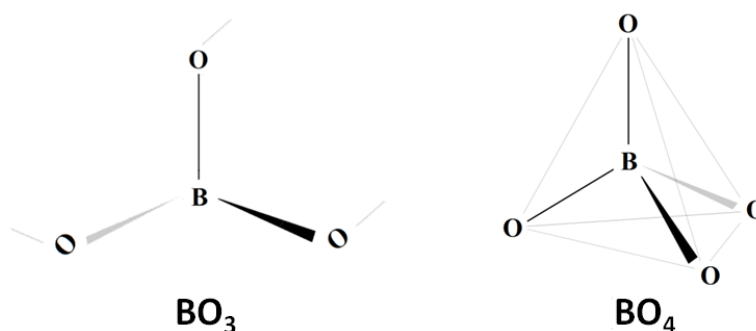


Figura 1.17.- Representación de los grupos de coordinación 3 y 4 del boro en vidrios de fosfato

La sustitución de óxido de fósforo por óxido de aluminio o boro induce cambios estructurales en la red de fosfato. En el caso del Al_2O_3 , el aluminio está presente en tres diferentes coordinaciones, Al(IV), Al(V) y Al(VI), figura 1.16. El aumento del contenido de alúmina da lugar al aumento de la proporción de grupos AlO_4 , por lo que se incrementa el carácter formador del óxido de aluminio [60, 123, 124]. Sin embargo, cuando el B_2O_3 entra en la estructura, el boro puede aparecer en coordinación tres y/o cuatro, llamados grupos $[\text{BO}_3]$ y $[\text{BO}_4]^-$ [125], figura 1.17. El aumento de óxido alcalino (MeO) produce la transformación de los grupos $[\text{BO}_3]$ y $[\text{BO}_4]^-$, como se observa en vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ [125].

En los vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ [126], la competición entre el aluminio y el boro por el oxígeno depende del contenido de alcalino, y la formación de tetraedros de AlO_4 se ve favorecida frente a la de BO_4 . Por otro lado, en vidrios del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-$

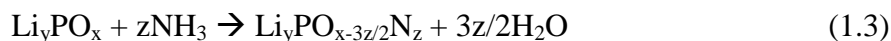
P_2O_5 , es decir sin catión modificador, el aumento de óxido de fósforo da lugar a la formación de poliedros de aluminio en coordinación cinco [127], y no se detectan enlaces Al-B.

Tanto la introducción de alúmina como de óxido de boro producen un aumento de la conductividad iónica y de la durabilidad química [76, 104, 105, 119, 128, 129], por lo que podría esperarse que la combinación de ambos en fosfatos de litio contribuyera a la mejora en dichas propiedades, como se tratará en el capítulo 3.

1.2.1.2 Nitruración: sustitución de oxígeno por nitrógeno en vidrios de fosfato

La nitruración, o sustitución de oxígenos de la red por nitrógeno, se puede realizar por dos tratamientos básicos: fusión de las materias primas con nitruros [130, 131] o a través de un tratamiento térmico en flujo de amoníaco anhidro [63, 132]. El primer proceso presenta múltiples problemas, asociados a la deficiente fusión de los nitruros o a la presencia de precipitados o restos del nitruro sin fundir.

El procedimiento de nitruración en atmósfera de amoníaco anhidro induce la sustitución de oxígeno por nitrógeno según la siguiente reacción:



La sustitución de oxígeno por nitrógeno en vidrios de fosfato de litio genera una importante mejora de la durabilidad química y también un aumento de la conductividad iónica, y de la estabilidad mecánica y térmica [62, 74, 75, 133]. Durante la nitruración se forman nuevas unidades estructurales, PO_3N y PO_2N_2 [62, 134, 135]. En la figura 1.18 se muestran las especies di-coordinadas y tri-coordinadas de nitrógeno y los grupos PO_3N y PO_2N_2 .

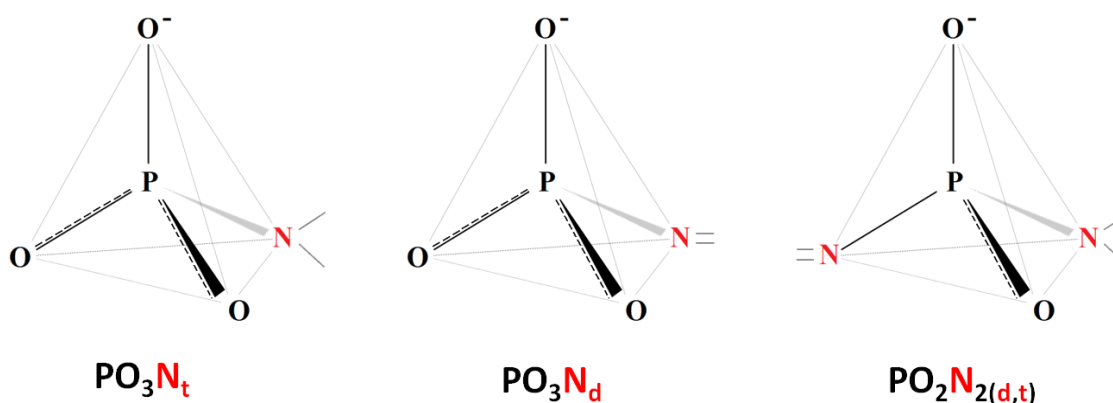


Figura 1.18.- Especies PO_2N_2 y PO_3N con nitrógenos di y tricoordinados.

La estructura de los vidrios de fosfato de litio nitrurados se ha estudiado ampliamente con el fin de establecer su relación con los mecanismos de conducción iónica. En 1988, Brow et al. [136] indicaron que en vidrios de fosfato de litio o sodio nitrurados, el nitrógeno sustituye a oxígenos puente (OP) o no puente (ONP) de forma aleatoria, es decir, sin preferencia por ninguno de los dos tipos de oxígeno. Sin embargo, en ese mismo año, Marchand et al. [137] establecieron las reglas que determinan la preferencia de los dos tipos de nitrógeno (N_d y N_t) por OP o ONP ($N_t = 3/2 \text{ ONP}$ y $N_d = \text{ONP} + 1/2 \text{ OP}$). Pero no fue hasta el año 2000 cuando Le Sauze et al. [134] observaron que en vidrios de fosfato de litio y sodio nitrurados se produce un crecimiento de regiones de oxinitruro a expensas de las regiones oxigenadas que se rigen por las reglas de Marchand. En los años siguientes se profundizaron los estudios de materiales nitrurados por resonancia magnética nuclear y espectroscopia fotoeléctrica de rayos X. Muñoz et. al [138, 139] validaron el mecanismo de nitruración y la preferencia del nitrógeno por los oxígenos próximos al Pb^{2+} en vidrios del sistema LiNaPbPON . En 2013, se demostró por primera vez mediante RMN que en vidrios de metafosfato de sodio existen dos tipos de oxígeno no puente, uno en las unidades de PO_4 y el otro en las especies nitruradas PO_3N y PO_2N_2 [140], sugiriéndose que en los grupos de fósforo con nitrógeno hay preferencia por los oxígenos no puente.

Con respecto a las propiedades, se ha propuesto que la sustitución de oxígeno por nitrógeno aumenta la conductividad iónica debido al incremento del contenido de oxígenos no puente, así como al aumento de la conectividad de la red del vidrio mediante la formación de enlaces P-N y P=N , que tienen un carácter más covalente comparado con el enlace P-O [63]. El estudio de Muñoz et al. de vidrios con composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$, donde $x \geq 0.5$ [63], ha demostrado que la conductividad no presenta un comportamiento lineal con el aumento del contenido de nitrógeno. La conductividad iónica aumenta con la nitruración hasta un valor máximo, lo cual se explica por la disminución de la relación de oxígenos puente y no puente al sustituirse nitrógeno por oxígeno. Para tiempos de nitruración largos y altos contenidos de nitrógeno, la conductividad se mantiene casi constante, habiendo diferentes efectos que pueden contrarrestar el aumento de la conductividad, siendo el más importante el relacionado con el entorno del litio. Los espectros de RMN del núcleo de ^6Li para vidrios con alto contenido de nitrógeno revelan un desplazamiento químico de la banda principal que se relaciona con un cambio del índice de coordinación del litio. Por lo tanto, el aumento del carácter covalente del enlace Li-O , junto al aumento progresivo de la densidad vítrea por la introducción de nitrógeno, puede

neutralizar el aumento de la conductividad, pudiéndose explicar que para altos N/P la conductividad iónica sea casi constante.

La conductividad iónica de estos vidrios depende no solo del contenido de nitrógeno sino del contenido de litio y de otros factores, relacionados con los cambios estructurales, como se verá en el Capítulo 4.

1.2.1.3 Sustitución de oxígeno por flúor

La introducción de flúor en la red de fosfato da lugar a una ruptura de la red vítrea que produce una fuerte degradación de las propiedades químicas y la formación de nuevas especies y enlaces de flúor, P-F y Li-F [65, 141-143]. En la figura 1.19 se muestran las dos posibles especies de fósforo unido a uno o dos átomos de flúor que pueden aparecer en los vidrios de fosfato [142, 144]. Chowdari et al. [65] demostraron que el flúor sustituye al oxígeno en la red de fosfatos. Los resultados de XPS [65] revelaron que al aumentar el contenido de flúor, la relación OP/ONP disminuía; no siendo lineal esta disminución, por lo que el flúor sustituía preferentemente a los oxígenos no puente, aunque simultáneamente también sustituía en menor medida a los oxígenos puente.

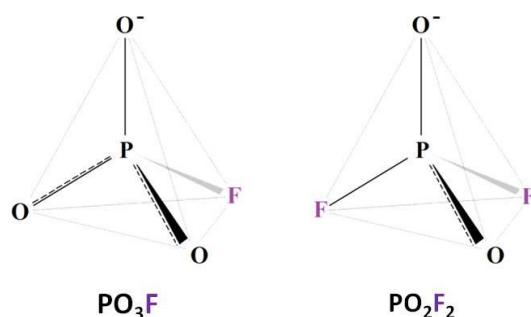


Figura 1.19.- Posibles especies de flúor, PO_3F y PO_2F_2 , presentes en vidrios de fluorofosfato de litio.

En vidrios de fosfato y borato que contienen flúor, existen diferentes resultados y explicaciones respecto a la conductividad iónica. Hay trabajos que indican que la conductividad aumenta con el aumento del contenido de flúor [65, 145-149] debido a una disminución del grado de polimerización de la red de fosfato, lo cual da lugar a un aumento de la movilidad del catión litio. Sin embargo, otros autores defienden que la introducción de flúor produce el efecto contrario, es decir, la disminución de la conductividad iónica [106, 150]; y lo justifican con que el flúor induce la creación de sitios con alta energía potencial que produce una fuerte interacción catión-red de fosfato.

1.2.1.4 Sustitución de oxígeno por azufre

La introducción de azufre en la red de fosfato da lugar, al igual que el flúor, a una disminución del grado de polimerización de la red vítrea, al deterioro de la estabilidad química [151] y a la formación de nuevas especies y enlaces de azufre, P-S y Li-S ó SO_4^{2-} [152, 153]. En la figura 1.20 se muestran las posibles especies de azufre que pueden aparecer en los vidrios de fosfato dependiendo de si el material de partida es Li_2S (las tres primeras especies, donde el azufre puede ser puente o no puente) o Li_2SO_4 (la última especie).

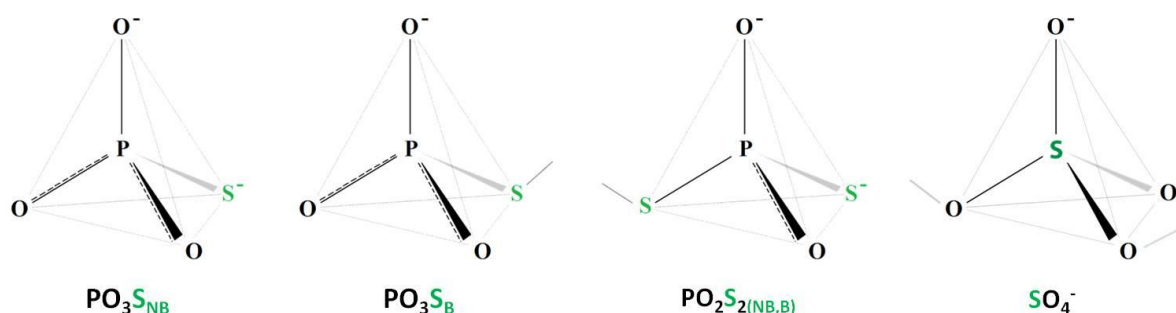


Figura 1.20.- Posibles especies de azufre que pueden aparecer en vidrios de fosfato dependiendo del material de partida.

La adición de sulfato de litio produce el aumento de la conductividad iónica [154-156], al igual que la introducción de Li_2S , aunque en este caso el aumento es mucho más significativo [157]. Minami et al. [78] demostraron que los materiales del sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, exhiben conductividades inferiores respecto a los mismos materiales dopados con pequeñas cantidades de P_2O_5 en la red. Por lo tanto, el sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ es el que exhibe la mayor conductividad comparado con cualquier otro material vítreo en el momento actual [68, 70, 71, 80, 158, 159].

El inconveniente en los sistemas donde flúor y azufre sustituyen al oxígeno en la red, surge de su pobre durabilidad química. La introducción de nitrógeno podría paliar este problema, junto a la obtención de materiales puramente vítreos con adecuadas conductividades iónicas, como se verá en los Capítulos 5 y 6.

Capítulo 2



Objetivos

Capítulo 2: Objetivos

La búsqueda de electrolitos sólidos para baterías de litio se ha convertido en un área con muchas y nuevas posibilidades para las aplicaciones tecnológicas de los materiales vítreos. La formulación de vidrios de fosfato de litio en combinación con diferentes formadores de red y óxidos intermedios permitiría la obtención de vidrios más estables térmica y químicamente y con conductividades iónicas más elevadas a temperatura ambiente. Por otro lado, se prevé que la sustitución aniónica de oxígeno por elementos como nitrógeno, flúor y azufre permita aumentos adicionales y significativos de la conductividad iónica de los vidrios.

El principal objetivo de esta Tesis Doctoral es el estudio de nuevos vidrios de fosfato para su aplicación como electrolitos sólidos en baterías recargables de litio. Estos materiales dotarían a las baterías de importantes ventajas, como una elevada conductividad iónica, combinada con mayor estabilidad mecánica y química, ausencia de contaminación por disolventes y una vida media más larga.

La versatilidad en el procesamiento de estos materiales unido a su bajo coste y ausencia de toxicidad de los elementos utilizados, constituyen ventajas adicionales para su futura utilización como electrolitos. Los objetivos parciales propuestos para el desarrollo del trabajo son los siguientes:

- a) Obtención de vidrios de fosfato de diferentes sistemas de composición, $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_n\text{O}_m-\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{B}$ y Al) y $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_n\text{X}_m-\text{P}_2\text{O}_5-\text{PON}$ ($\text{X}=\text{F}$ y S). Para la preparación de estos materiales se tienen en cuenta los siguientes puntos:
 - i. Determinación de la región de formación de vidrio de los nuevos sistemas de composición estableciendo los máximos contenidos de litio compatibles con la fusión sin cristalización. Modificación de las técnicas de procesamiento para la obtención de materiales totalmente amorfos y homogéneos.
 - ii. Sustitución aniónica de oxígeno por nitrógeno y/o flúor y azufre para la mejora de sus propiedades eléctricas.
 - iii. Contenidos máximos de nitrógeno, flúor o azufre en función de la composición y de las condiciones del procesamiento.
 - iv. Preparación de capas delgadas a partir de los vidrios de fosfato de litio nitrurados con mayores conductividades iónicas.

b) Caracterización estructural:

Estudio estructural mediante resonancia magnética nuclear mono y bidimensional para la elucidación de las correlaciones homo y heteronucleares de la red vítrea. Uso de técnicas complementarias como espectroscopia fotoeléctrica de rayos X y espectroscopia Raman.

c) Caracterización de las propiedades:

Influencia de los cambios de composición sobre las propiedades térmicas, químicas y, en particular, sobre la conductividad iónica.

d) Relación estructura-propiedades:

Interpretación de las variaciones de la conductividad con la estructura de los vidrios. Estudio de la distribución y entorno de los cationes modificadores y su relación con las propiedades de conducción de los vidrios. Efecto de la sustitución aniónica de oxígeno por nitrógeno y/o flúor y azufre, sobre la conductividad iónica y estabilidad química de los materiales.

e) Procesamiento de los materiales vítreos propuestos como candidatos para ser utilizados como electrolitos en baterías de litio, junto con materiales de electrodo, y su caracterización electroquímica:

- i. Establecimiento de las pautas para el diseño de nuevas baterías totalmente sólidas.
- ii. Preparación de monoceldas preparadas a partir de vidrio molido prensado y de microbaterías preparadas por deposición de capas delgadas.

Capítulo 3



Técnicas y métodos experimentales

Capítulo 3: Técnicas y métodos experimentales

En este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas para analizar la composición química de los vidrios estudiados, caracterizar sus propiedades térmicas, químicas y eléctricas, y obtener su estructura.

3.1 Determinación de la composición de los vidrios

3.1.1 Análisis químico

El análisis químico de los vidrios se ha llevado a cabo mediante distintas técnicas dependiendo del elemento a determinar. El litio se analizó por fotometría de llama, el boro, aluminio y fósforo por espectrometría de plasma, el flúor por electrodos selectivos, y el nitrógeno y azufre mediante análisis elemental. Todos los elementos, a excepción del azufre, se analizaron con equipos del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC); y el azufre se midió en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM)

3.1.1.1 Espectroscopia de emisión atómica inducida por plasma (ICP-OES)

La espectroscopía de emisión de plasma por inducción (ICP) junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) (Fig. 3.1) es una técnica que tiene por objeto el estudio de la radiación procedente de los niveles electrónicos de los átomos después de que estos sean irradiados con una fuente de emisión. En esta técnica, la muestra líquida se introduce de forma continua en un sistema de nebulización donde se forma un aerosol y se transporta por un caudal con Argón a la antorcha del plasma que tiene acoplado un generador de radio frecuencias. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómica de las líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. Y la información es procesada por el sistema informático.

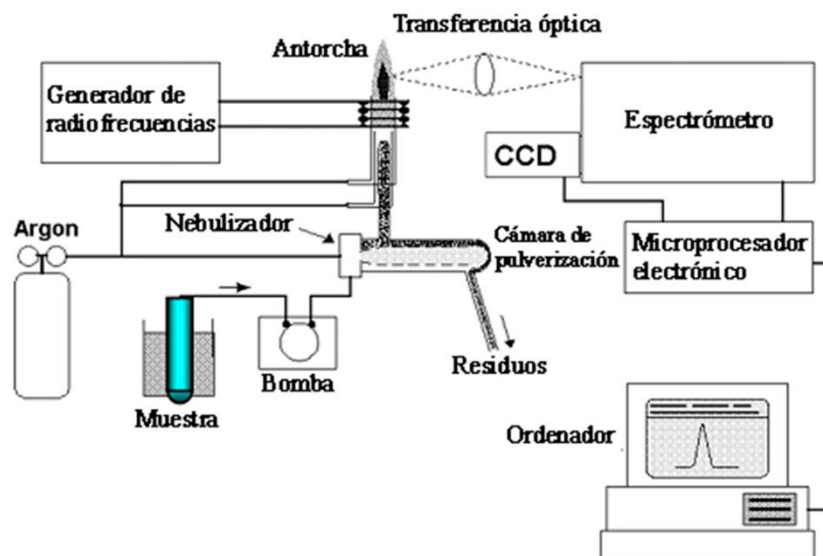


Figura 3.1.- Esquema del espectrómetro de plasma (ICP-OES)

Las principales ventajas de esta técnica son: alta sensibilidad, buena precisión, amplio intervalo lineal de calibración, ausencia relativa de interferencias importantes, gran versatilidad y posibilidad de determinar la gran mayoría de los elementos del sistema periódico.

Las muestras, como se indicó anteriormente, deben medirse en disolución; por tanto al tratarse de muestras sólidas, se debe disolver 0,2 g de vidrio en 200 mL de agua desionizada con 1mL de ácido clorhídrico concentrado. El equipo empleado ha sido un espectrómetro IRIS ADVANTAGE de Thermo Jarrel Ash.

3.1.1.2 Fotometría de llama

La fotometría de llama (Fig. 3.2) es un método de emisión atómica para la detección principalmente de Na, K, Li, Ca y Ba. Al tratarse de la fuente menos energética comparada con las empleadas en otras técnicas de emisión atómica (ICP, DCP, MIP...), los elementos analizables son limitados. La fotometría de llama se basa en la excitación de los átomos en la llama a un nivel de energía mayor; al regresar a su estado fundamental el ión emite energía en forma de luz con las longitudes de onda características de cada elemento. La luz pasa a través de un filtro o un monocromador, que selecciona la longitud de onda emitida. Esta luz pasa a un detector digital o analógico que puede transformar la luz en corriente eléctrica. La intensidad de la luz emitida y la respuesta eléctrica del detector son directamente proporcionales a la concentración del elemento analizado.

Las muestras también deben medirse en disolución, por lo que se realiza la misma dilución que para las medidas de espectrometría de plasma (0,2 g de muestra + 200 mL agua desionizada + 1 mL HCl). El espectrómetro utilizado es un Perkin Elmer 2100.

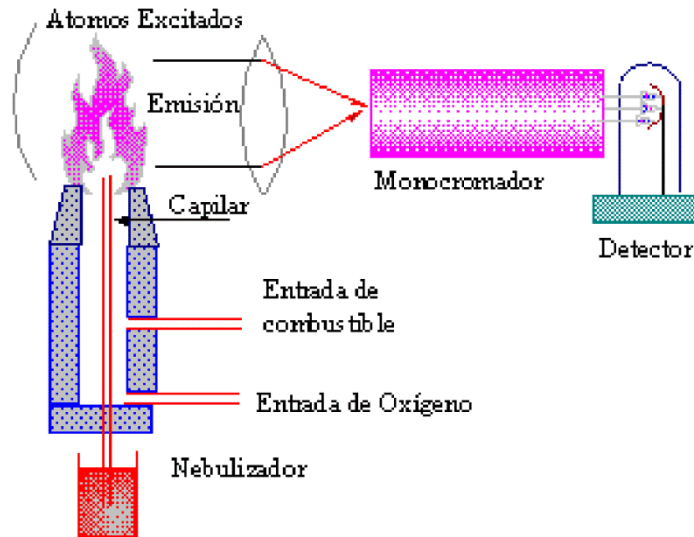


Figura 3.2.- Esquema del fotómetro de llama

3.1.1.3 Electrodos selectivos

Los electrodos selectivos de iones son sensores electroquímicos que producen un potencial mediante la conversión de la actividad de los iones disueltos en una disolución, y se basan en el principio de celda galvánica (Fig. 3.3). Se compone de un electrodo de referencia, una membrana selectiva de iones y un voltímetro.

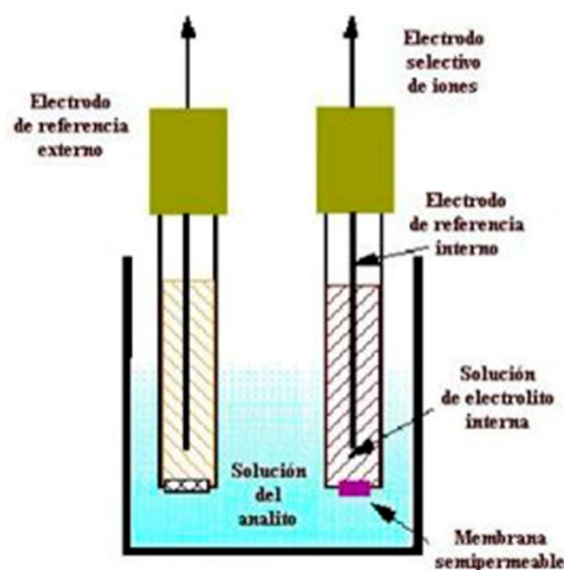


Figura 3.3.- Esquema para la medida de iones mediante electrodos selectivos.

El transporte de iones desde un área de alta concentración a una de baja concentración a través de la unión selectiva de iones con los sitios específicos de la membrana, crea una diferencia de potencial que se mide con respecto a un electrodo de referencia estable que tiene un potencial constante, a partir de la cual se puede determinar la carga neta. La diferencia de potencial entre el electrodo y la membrana depende de la actividad del ión específico en disolución y la fuerza de la carga neta medida es directamente proporcional a la concentración del ión seleccionado [160].

Las muestras (0,2 g) también se disuelven previamente en 200 mL de agua desionizada con 1 mL de HCl. Las medidas se realizan con un equipo *780 pH/ion Metrohm AG*.

2.1.1.4 Análisis elemental de N y S

El análisis elemental proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre presentes en una amplia variedad de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas. La técnica se basa en la combustión de la muestra alojada en un crisol cilíndrico de grafito por aplicación de una diferencia de potencial de aproximadamente 5 V entre los dos electrodos que soportan el crisol y que origina una corriente eléctrica de 1200 A a través del mismo. Durante el proceso de combustión, el nitrógeno de la muestra se desprende en forma de N_2 y el oxígeno reacciona con el azufre y el grafito para formar SO y CO, respectivamente. Estos gases resultantes son transportados por una corriente de He a través de una columna de CuO, donde el SO y el CO se convierten en SO_2 y CO_2 , los cuales son analizados en sensores de infrarrojos de la unidad de medida, obteniéndose el % en peso de oxígeno y azufre de la muestra. Ambos gases, SO_2 y CO_2 son arrastrados por la corriente de He hacia columnas de absorbentes para su eliminación. El N_2 se analiza en una celda de conductividad térmica situada en la unidad de medida que origina una señal directamente proporcional al % en peso de nitrógeno de la muestra.

Para la determinación del contenido de nitrógeno y azufre en las muestras se calcula previamente el factor de calibración con tres análisis, como mínimo, de las muestras patrón. Estas muestras son de acero patrón de 0,5 g de peso y de sulfametazina patrón, con un contenido de nitrógeno de $0,526 \pm 0,008$ % en peso y de $11,52 \pm 0,01$ % en peso de azufre, respectivamente. Tras calcular este factor, se realizan entre tres y cinco determinaciones para cada muestra de vidrio nitrurado.

Se han empleado dos tipos de analizadores Leco dependiendo del elemento a analizar, en el caso de nitrógeno se ha utilizado un analizador *LECO N₂/O₂ TC-436* (ICV-CSIC) (Fig. 3.4a) y para el azufre; y en algunas muestras, N y S, un analizador *LECO CHNS-932* (SIDI-UAM) (Fig. 3.4b).



Figura 3.4.- Analizadores *LECO N₂/O₂ TC-436* a) y *LECO CHNS-932* b) para determinar nitrógeno y azufre, respectivamente.

3.2 Caracterización de las propiedades de los vidrios

3.2.1 Densidad y volumen molar

La densidad se midió en agua a temperatura ambiente usando el principio de Arquímedes. Para realizar la medida (Fig. 3.5), la muestra en masa se coloca en el portamuestras (A) y se pesa (P_a). Después, se coloca en el interior del vaso de precipitados con agua (B), y se anota su peso (P_s):

$$\rho_{\text{muestra}} = \frac{P_a \cdot \rho_{H_2O}}{P_s} \quad (3.1)$$

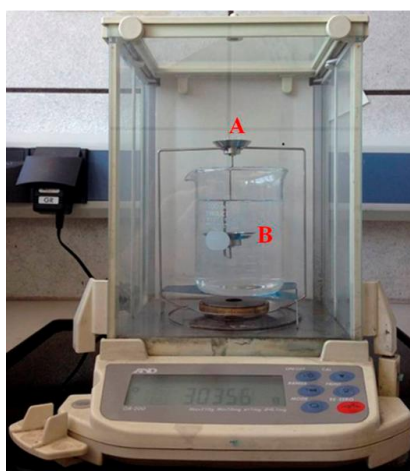


Figura 3.5.- Montaje para la medida de densidad en agua empleando el principio de Arquímedes.

El volumen molar en vidrios (V_m) está asociado al volumen que ocupa 1 mol de los átomos de la red vítrea y, por lo tanto, es dependiente de la estructura del material. El V_m se calcula usando la siguiente ecuación:

$$V_m = \frac{M_m}{\rho} \quad (3.2)$$

donde M_m es la masa molar y ρ es la densidad.

3.2.2 Análisis térmico diferencial (ATD)

El análisis térmico diferencial mide los cambios de energía de una muestra en función de la temperatura mientras que ésta se somete a un programa de calentamiento controlado. La muestra se mide con respecto a un material de referencia y se obtiene la diferencia de temperatura entre ambos materiales sometidos al mismo proceso de calentamiento. Los experimentos de ATD se realizaron en crisoles de platino, con velocidades de 10 °C/min y en aire, excepto los vidrios nitrurados que se analizan en N_2 .

En los materiales vítreos, se pueden determinar mediante ATD la temperatura de transición vítrea, T_g (proceso endotérmico, ΔH positivo), de cristalización, T_c (proceso exotérmico, ΔH negativo) y de fusión de las fases cristalinas, T_f (proceso endotérmico), como se muestra en el siguiente ejemplo (Fig. 3.6).

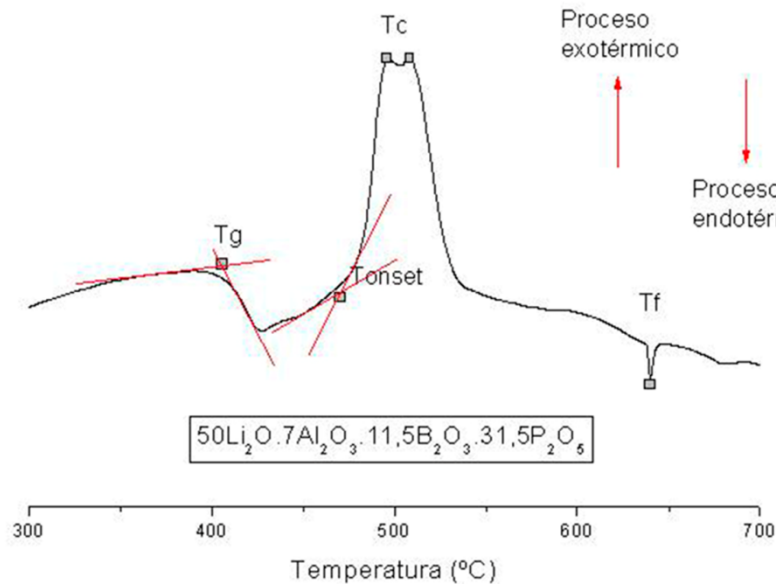


Figura 3.6.- Análisis térmico diferencial, ATD, del vidrio de composición $50Li_2O \cdot 7Al_2O_3 \cdot 11,5B_2O_3 \cdot 31,5P_2O_5$ y las temperaturas características del vidrio.

Los equipos de análisis térmico empleados son un Netzsch STA 409/C (ICV-CSIC) con intervalo de trabajo desde temperatura ambiente hasta 1500 °C y un SEIKO-6300 ATD/TG con intervalos de temperatura de 25 a 1000 °C.

3.2.3 Durabilidad química

Las propiedades químicas de un material son aquellas que implican reacciones químicas y cambios en su naturaleza química. En este trabajo se ha estudiado la resistencia de los vidrios frente al agua. Para medir dicha resistencia, también conocida como durabilidad química, se ha diseñado un montaje que consta de un extractor Soxhlet, un tubo de reflujo, un matraz esférico de 250 mL y una estufa (Fig. 3.7).

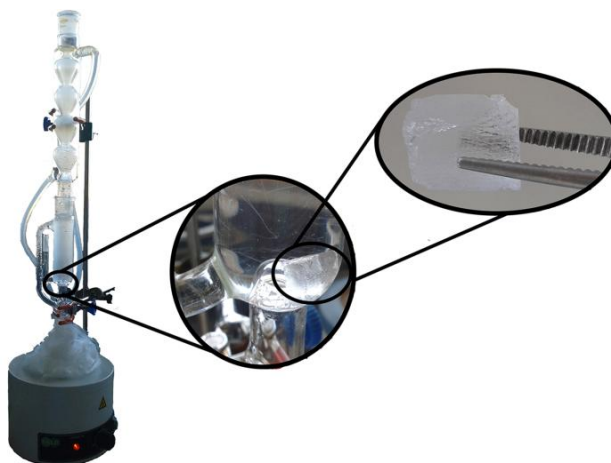


Figura 3.7.- Montaje para los experimentos de durabilidad química, con dos ampliaciones, en la primera aparece la muestra de $40\text{Li}_2\text{O} \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ en el interior del extractor Soxhlet y en la segunda la muestra tras un tratamiento de 2 horas en agua a 95°C.

El experimento se basa en medir la pérdida de peso que experimenta la muestra al tratarla en agua a 95 °C durante diferentes tiempos. Se obtiene así la velocidad de disolución, que es inversamente proporcional a la durabilidad química del material.

3.2.4 Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS)

La Espectroscopia de Impedancia (EIS) [161] es una técnica electroquímica que permite medir la impedancia de un material mediante la aplicación de una diferencia de potencial en corriente alterna. La impedancia es, por definición, una magnitud cuantitativa compleja que se obtiene al aplicar una corriente alterna (CA) y que responde a la ecuación $Z(\omega) = Z' + jZ''$, donde j es $\sqrt{-1} \equiv \exp(j\pi/2)$. La figura 3.8 corresponde a la representación

tipo Nyquist de la impedancia Z , donde se muestra la magnitud y la dirección de un vector plano en un sistema de ejes ortogonales, que se puede expresar por la suma vectorial de las componentes a y b a lo largo de los ejes, es decir, el número complejo $Z = a + jb$, donde, la parte real de Z , a , está en la dirección del eje x real, y la parte imaginaria Z , b , está a lo largo del eje y .

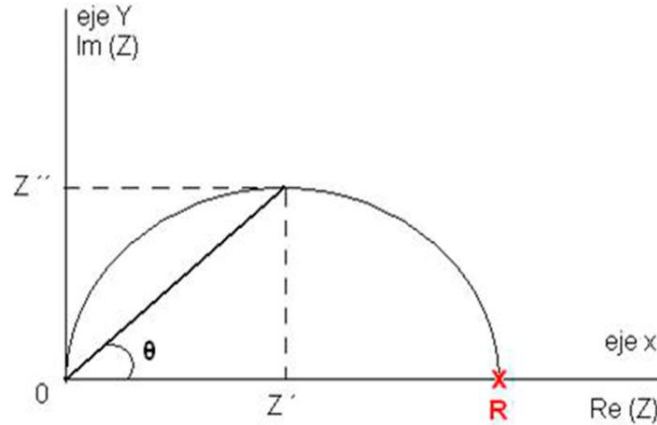


Figura 3.8.- Representación de Nyquist de la Impedancia Z y las ecuaciones que la definen.

Una impedancia $Z(\omega) = Z' + jZ''$ es un vector cuantitativo complejo y solo es real cuando $\theta = 0$ y por tanto $Z(\omega) = Z'(\omega)$, es decir, el comportamiento de la muestra es puramente resistivo; y en este caso, la impedancia es independiente de la frecuencia, $Z' = R$.

La anterior representación de Z'' frente Z' , diagrama de Nyquist, permite determinar la resistencia del material por medio del ajuste de los datos experimentales de la impedancia a un circuito equivalente que, en el caso de los materiales vítreos estudiados en este trabajo, puede estar formado únicamente por una resistencia, R_1 , y un capacitor C_1 , cuando no se producen fenómenos de interfase electrodo/electrolito, o bien por otro más complejo. Éste último está formado por dos resistencias, R_1 y R_2 , dos capacitores, C_1 y C_2 y una impedancia Warburg; donde R_1 y C_1 representan las propiedades dieléctricas de la muestra, R_2 y C_2 los fenómenos en la interfase muestra/electrodo y W_1 es la impedancia de Warburg originada por la difusión de los iones en la interfase muestra/electrodo a altas frecuencias. La conductividad a diferentes temperaturas de la muestra se calcula a partir de la ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{l}{A} \right) \quad (3.3)$$

siendo (l/A) un factor geométrico, donde l es el espesor y A el área de la muestra.

En la figura 3.9 se muestra el circuito equivalente, así como un ejemplo de la medida de impedancia del vidrio de composición $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5 + 6,42\%$ en peso de nitrógeno, a tres temperaturas diferentes (84, 92 y 98 °C).

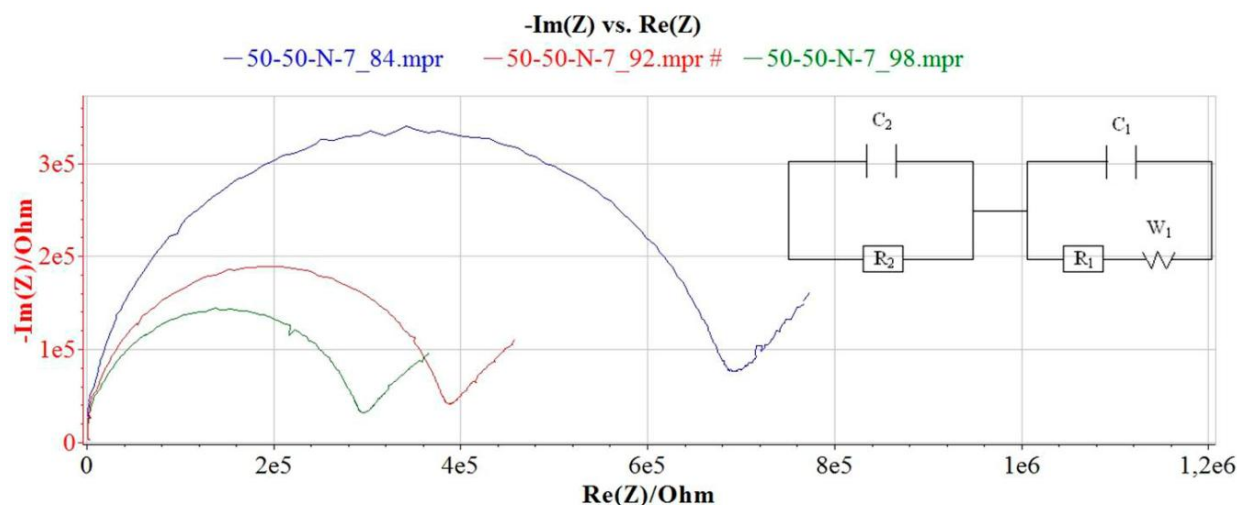


Figura 3.9.- Diagrama de Nyquist del vidrio de composición $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5 + 6,42\%$ en peso de nitrógeno, a diferentes temperaturas ($T = 84, 92, 98\text{ °C}$) y el circuito equivalente.

Los datos de conductividad se ajustan a una ecuación de tipo Arrhenius (3.4).

$$\log \sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (3.4)$$

donde σ_0 y K son el factor preexponencial y la constante de Boltzmann, respectivamente, y E_a es la energía de activación para la conducción.

La conductividad a temperatura ambiente para cada uno de los vidrios se obtiene por extrapolación en la ecuación de Arrhenius (3.4), obteniendo asimismo la energía de activación para la conducción (E_a).

Para determinar la conductividad iónica y la energía de activación de los vidrios, se realizaron experimentos de impedancia en dos potenciostatos, un “GAMRY REF600” y un “BioLogic VMP3”, en el intervalo de temperatura de 25 a 130 °C con frecuencias de 10 a 10^6 Hz. Las muestras se prepararon cortando el vidrio en forma de cilindro ($\sim 1\text{cm } \varnothing \times 0,5\text{ cm}$ espesor), o de rectángulo (diferentes dimensiones), y puliendo sus caras con papel de carburo de silicio P600. Los electrodos se obtuvieron pintando ambas caras de la muestra con pasta de plata (Silver conductive paint, Electrotube®). Las medidas de impedancia en función de la temperatura se han llevado a cabo en un horno (figura 3.10 c). En la figura 2.10 se presentan los dos tipos de muestras utilizadas a), el soporte b), el horno c) y los potenciostatos GAMRY REF600 d) y BioLogic VMP3 e).

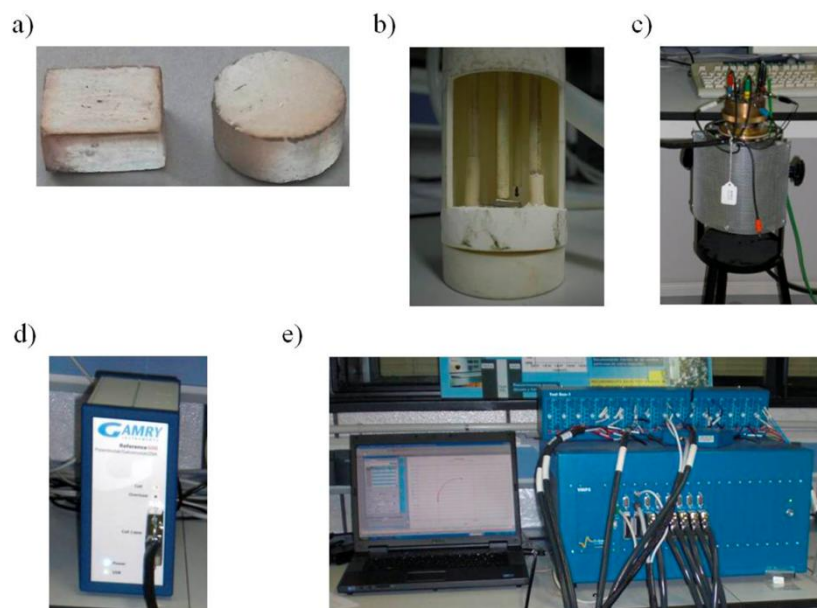


Figura 3.10.- Diferentes formas de la muestra a), el soporte de la muestra b), el horno c) y los dos potenciostatos, GAMRY REF600 d) y BioLogic VMP3 e).

3.3 Caracterización estructural y microestructural de los vidrios

La caracterización estructural de sólidos cristalinos se realiza normalmente mediante Difracción de Rayos X. Sin embargo, esta técnica no proporciona información relevante cuando se estudian materiales vítreos, salvo respecto a los procesos de desvitrificación. Los vidrios, son materiales que no presentan ordenación a largo alcance, y por tanto no generan patrones de difracción. Así que, se debe acudir a otras técnicas, mayormente espectroscopias, que permitan estudiar el entorno cercano de los elementos formadores y modificadores. La resonancia magnética nuclear permite el estudio selectivo de la mayoría de elementos químicos presentes en la composición de los vidrios. También se han utilizado otras técnicas complementarias, que ayudan a profundizar en el estudio de la estructura, tales como la espectroscopia Raman y fotoelectrónica de rayos X (XPS), que también permite analizar la composición del material. Para el estudio microestructural se utiliza la microscopia electrónica de barrido y transmisión.

3.3.1 Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de sólidos [162] es una técnica indispensable para la caracterización de la estructura de materiales vítreos, ya que da información estructural en detalle.

Para que un núcleo sea activo en RMN ha de presentar un número cuántico de spin I distinto de cero, el cual lleva asociado un momento magnético nuclear μ que viene dado por:

$$\mu = \gamma \cdot P = \gamma \cdot \hbar \cdot I \quad (3.5)$$

donde γ es la constante giromagnética característica del núcleo y P su momento angular.

Un núcleo tiene $2I+1$ estados de energía posibles. En ausencia de campo magnético estos niveles están degenerados, pero al aplicar un campo magnético H_0 , los niveles se desdoblan (efecto Zeeman) y la distancia que los separa es proporcional al campo H_0 según:

$$E = \gamma \cdot \hbar \cdot H_0 \quad (3.6)$$

La medida de RMN consiste en perturbar el equilibrio de imantación establecido por la influencia de un campo magnético, H_0 , emitiendo un campo de radiofrecuencias a la frecuencia de resonancia, denominada frecuencia de Larmor, ω_0 , del núcleo seleccionado (Fig. 3.11a). De esta forma se produce la transición a un nivel superior:

$$\omega_0 = \gamma \cdot H_0 \quad (3.7)$$

Se crea así una diferencia de poblaciones entre los dos niveles, creándose una magnetización M_0 de los núcleos (Fig. 3.11b):

$$M_0 = \chi \cdot H_0 \quad (3.8)$$

donde χ es la susceptibilidad magnética.

La muestra vuelve al equilibrio después de la perturbación, emitiendo una señal de resonancia de radiofrecuencias, que se denomina en inglés Free Induction Decay (FID) y que, tras aplicarle una transformada de Fourier, se transforma de una señal dependiente del tiempo a otra dependiente de la frecuencia (Fig. 3.11c).

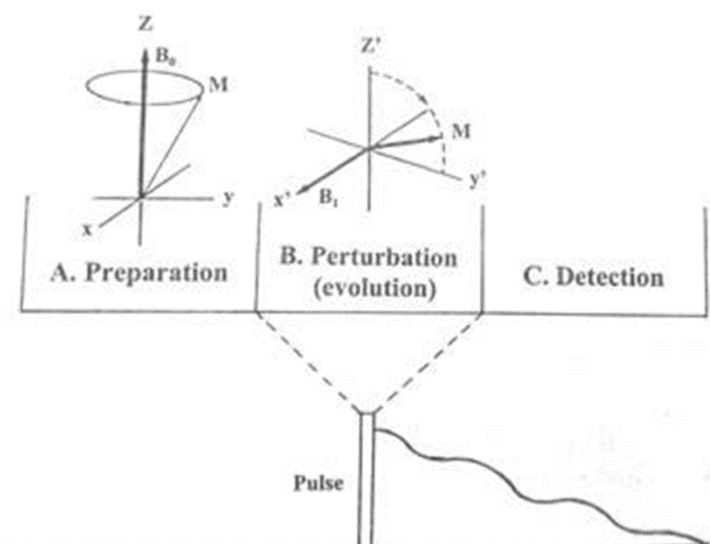


Figura 3.11.- Representación esquemática de los tres pasos de un experimento de RMN. En el paso de preparación se aplica un campo magnético B_0 (A). En el paso de evolución la muestra es irradiada a la frecuencia de Larmor (B), y en el paso de detección se obtiene una señal de resonancia de radiofrecuencias (FID) (C).

En la tabla 3.1 se muestran los principales núcleos observables por Resonancia Magnética Nuclear y sus características: spin nuclear, abundancia relativa y frecuencia de Larmor.

Tabla 3.1.- Principales núcleos observables por Resonancia Magnética Nuclear

Núcleo	Spin Nuclear I	Abundancia Natural (%)	Frecuencia de resonancia de Larmor a 9,4T (MHz)
^1H	1/2	99,99	400,2
^{11}B	3/2	80,3	128,4
^{14}N	1	99,63	28,9
^{15}N	1/2	0,365	40,5
^{17}O	5/2	0,037	54,2
^{23}Na	3/2	100	105,8
^{39}K	3/2	93,08	18,8
^7Li	3/2	92,57	155,1
^{29}Si	1/2	4,7	79,5
^{27}Al	5/2	100	104,2
^{31}P	1/2	100	162,0
^{19}F	1/2	100	376,7

Los materiales tanto líquidos como sólidos presentan cuatro interacciones principales, sin embargo en el caso de los sólidos donde las posiciones son fijas, estas interacciones producirán un ensanchamiento en los espectros de Resonancia Magnética Nuclear. En la tabla 2.2 se detallan estas interacciones, así como su origen físico y la información que proporcionan.

Tabla 3.2.- Las diferentes interacciones que presentan los materiales, su sentido físico y el tipo de información que estas interacciones nos permiten obtener.

Interacción	Origen Físico	Información
Desplazamiento químico	Interacción entre los electrones del núcleo y el campo externo.	Ángulo y distancia de enlace
Dipolar	Interacción entre momentos magnéticos nucleares.	Distancias entre núcleos
Acoplamiento escalar (J)	Interacción entre espines nucleares enlazados químicamente	Enlace químico
Cuadrupolar	Interacción con el gradiente de campo eléctrico ($I > 1/2$)	Geometría

El ensanchamiento en estos espectros se puede eliminar o, al menos, minimizar usando la rotación de ángulo mágico o MAS (Magic Angle Spinning), que consiste en rotar rápidamente la muestra cuando ésta se coloca a un ángulo de $54,74^\circ$ con respecto al eje del campo magnético aplicado (Fig. 3.12).

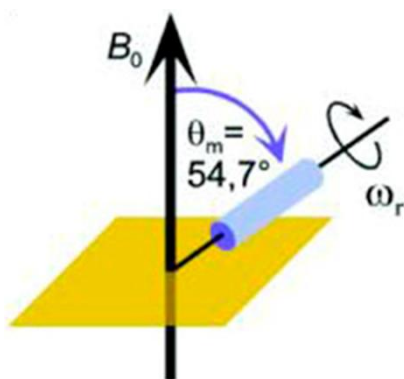


Figura 3.12.- Ángulo mágico o MAS (Magic Angle Spinning)

En este trabajo, los experimentos de RMN realizados usando un instrumento BRUKER 400 MHz (figura 3.13) son de los núcleos de ^{31}P , ^{27}Al , ^{11}B y ^{19}F .

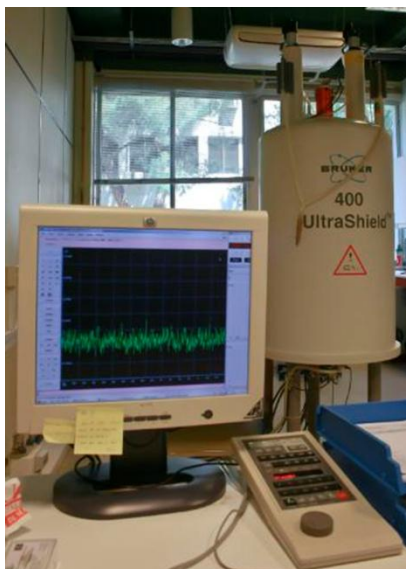


Figura 2.13.- Espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker 400 MHz (SIDI-UAM).

En la práctica, la muestra en polvo se introduce en un rotor de 2,5 o 4 mm, dependiendo del experimento, y se coloca en una sonda de $^1\text{H-X}$ ($X = ^{13}\text{C}$, ^{31}P , $^{19}\text{F}\dots$), y en perpendicular a la dirección del campo externo. La selección del rotor dependerá de varios factores, es decir, se elegirá rotores más pequeños para núcleos muy sensibles, con alto número de interacciones, mayor potencia del pulso y mayores velocidades de rotación. Antes de comenzar el experimento se calibra con un compuesto de referencia. Seguidamente la muestra se somete a pulsos de radiofrecuencia durante intervalos de tiempo controlados y con un ángulo específico. El resultado final de la aplicación del pulso es generar una magnetización transversal que produce un flujo magnético variable y una fuerza electromotriz inducida que constituye la señal de RMN. Después de cada pulso, la señal FID decae exponencialmente a cero debido a interacciones entre espines del mismo entorno. Este decaimiento viene determinado por el tiempo de relajación spin-spin en el eje xy , y spin-red en el eje z , y es el tiempo que necesita el núcleo para transferir toda su energía a la red de espines y se pueda volver a aplicar la frecuencia de irradiación. Para asegurar este fenómeno conviene esperar 5 veces el tiempo de relajación spin-red antes de volver a irradiar los núcleos. Estas repeticiones se conocen como acumulaciones. En la tabla 2.3 se recogen las condiciones en las que se han realizado los experimentos de RMN MAS de los vidrios estudiados.

Tabla 3.3.- Condiciones RMN MAS para los núcleos de ^{31}P , ^{11}B , ^{27}Al y ^{19}F

	^{31}P	^{11}B	^{27}Al	^{19}F
Rotor (mm)	4	4	4	2,5
Velocidad de rotación (kHz)	10	10	10	25
Tiempo del pulso (μs)	4	1	2,7	2
Ángulo ($^\circ$)	90	15	30	90
Tiempo entre pulsos (s)	40	1	2	30
Nº de acumulaciones	128	1024	1024	512
Referencia primaria	H_3PO_4 (85%)	$\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0,1 M)	CFCl_3
Referencia secundaria	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) a 0,81 ppm	--	$\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a -0,4 ppm	Na_2SiF_6 a -152,46 ppm

3.3.1.1 Experimentos RMN bidimensionales

La espectroscopia RMN bidimensional (2D RMN) es un conjunto de métodos de RMN que proporciona datos representados en un espacio definido por dos ejes de frecuencia en lugar de uno. En ellas se utiliza una secuencia de pulsos diferente que consiste en aplicar otro pulso tras haber perturbado el equilibrio (Fig. 2.14).

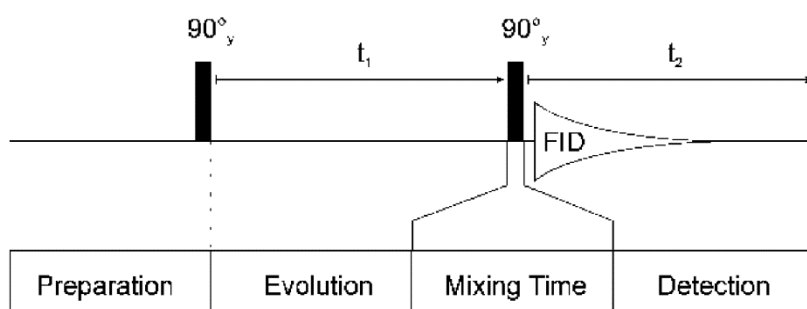


Figura 3.14.- Secuencia de pulsos para realizar un experimento bidimensional de resonancia magnética nuclear.

Dependiendo de estas secuencias de pulsos, existen diferentes experimentos de 2D RMN que vienen recogidos en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Algunas secuencias de pulsos para experimentos bidimensionales de RMN en sólidos.

Secuencia	Información	Referencia
COSY	Conectividad homonuclear	[163, 164]
CP	Polarización cruzada. Interacciones dependientes de la orientación	[165]
INADEQUATE	Conectividad homo/heteronuclear cuando el enlace es débil	[166]
Cambio químico	Cambios físicos de los grupos	[167]
Difusión de spin	Dimensión del dominio	[168]
HETCOR	Correlación heteronuclear	[169]
DIPSHIFT	Campos locales separados para determinar interacciones dipolares	[170]
NOESY	Cambio del spin local	[167, 171]
SUPERCOSY	Conectividad a largo alcance	[172]
Determinación de J	Correlacionar el desplazamiento isotrópico con el acoplamiento $^1\text{H-X}$	[172]
J-COSY	Conectividad	[173]
INEPT	Conectividad mediante el acoplamiento J	[174, 175]
TOCSY	Conectividad a través del enlace	[176]

Durante la tesis se han realizado diversos experimentos bidimensionales, en particular DQ RMN MAS de ^{31}P , y $\{^{19}\text{F}-^{31}\text{P}\}$ CP-HETCOR RMN, ambos llevados a cabo con los equipos Bunker 400MHz y Bunker 800MHz de la Universidad de Lille 1 (Francia).

3.3.2 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia XPS se utiliza para estudiar la química de la superficie de materiales (conductores y no conductores). Esta técnica proporciona información de los primeros 10 nm de la superficie, con una resolución espacial de hasta unos 600 μm (Fig. 3.15). También proporciona la composición elemental con una sensibilidad de hasta 0,1% y el estado de oxidación de cada elemento.

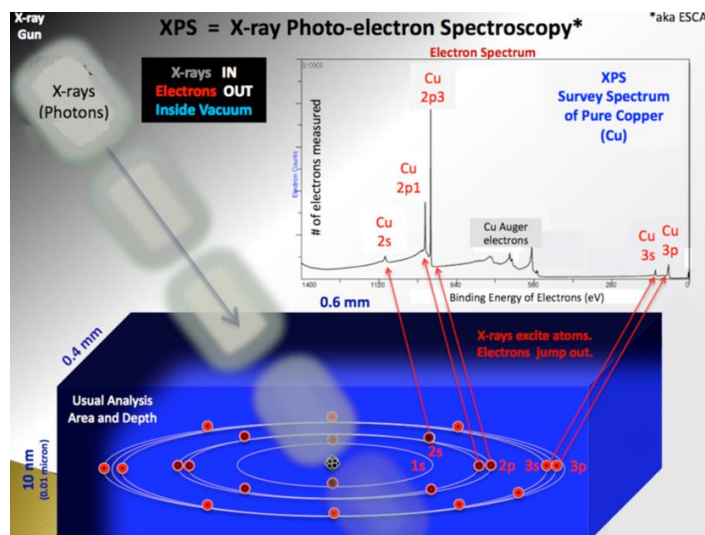


Figura 3.15.- Esquema del fundamento químico-físico del XPS.

La técnica consiste en irradiar la superficie de la muestra con rayos X (comúnmente radiación $AlK\alpha$ ó $MgK\alpha$) en vacío (Fig. 3.16). Cuando un fotón de rayos X impacta y transfiere esta energía a un electrón del nivel fundamental, éste emite desde su estado inicial con una energía cinética que depende de la energía incidente de los rayos X y de la energía de enlace del orbital atómico del que proviene. La energía y la intensidad de los fotoelectrones emitidos se analizan para identificar y determinar las concentraciones de los elementos presentes. Estos fotoelectrones se originan a partir de una profundidad de 10 nm; por lo tanto, la información obtenida corresponde a esta profundidad:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (3.10)$$

donde E_k es la energía cinética de los fotoelectrones emitidos, $h\nu$ es la energía del fotón y E_b es la energía de enlace de los fotoelectrones emitidos.

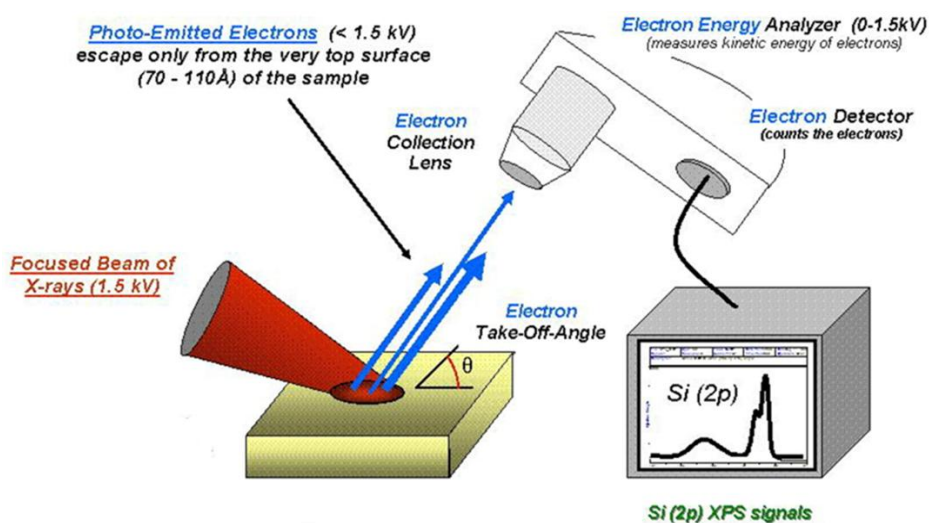


Figura 3.16.- Esquema de un espectrómetro de fotoelectrones de Rayos X.

Los equipos utilizados para estas medidas fueron un espectrómetro VG Escalab 200 R (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC, Madrid), un Scienta ESCA-300 (Ames Laboratory, USA) y un VG ESCALAB 210 (Instituto de Ciencias de Materiales, ICMSE, Sevilla).

3.3.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman (Fig. 3.17) se basa en la excitación de los modos vibracionales y rotacionales de los grupos de átomos enlazados entre sí y que forman la estructura del material. Los fotones del haz incidente que interactúan con un material pueden ser absorbidos, dispersados, o pasar a través de él. Cuando los fotones del haz de luz incidente, de energía mucho mayor que la existente entre dos niveles vibracionales o rotacionales de una molécula, chocan con ella, sólo una fracción muy pequeña (del orden de 1 fotón de cada 10^{11} incidentes) son dispersados, por lo que es necesario una radiación láser para asegurarnos el mayor número de fotones dispersados. Si esta dispersión posee la misma energía que la radiación incidente, se conoce como dispersión Rayleigh y no da información estructural, y si tiene mayor o menor longitud de onda que la radiación incidente, se trata de dispersión Raman Stokes y anti-Stokes, respectivamente, en función de la frecuencia de la transición vibracional o rotacional.

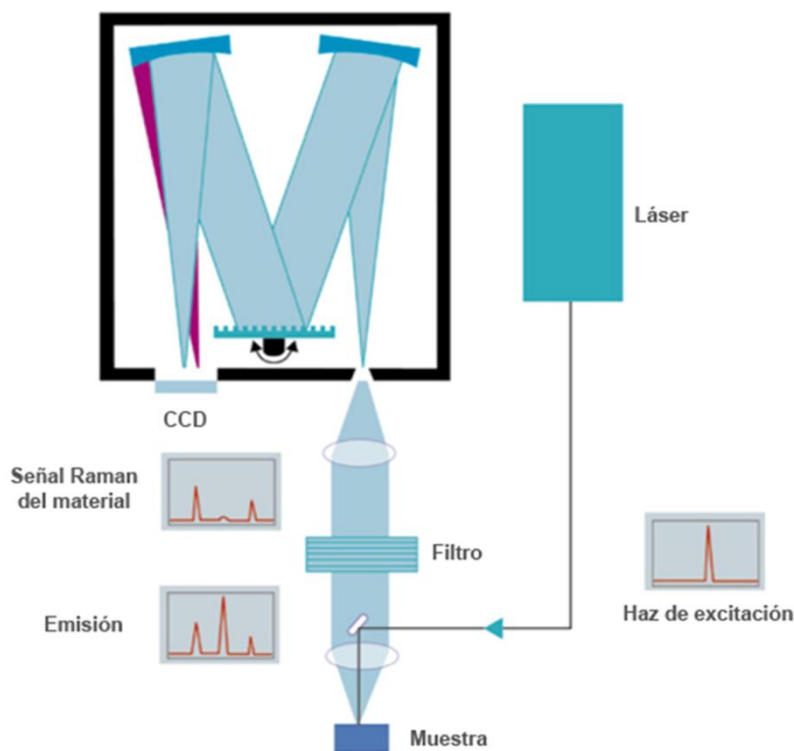


Figura 3.17.- Esquema de un espectrómetro Raman.

Los experimentos Raman de las capas delgadas se realizaron en el departamento de ciencia e ingeniería de materiales de la Universidad de Iowa (EEUU) con un equipo Bruker FT-Raman y para los vidrios en masa se utilizó un microscopio Raman confocal-WITec alpha-300R del ICV-CSIC.

3.3.4 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda sobre un material que posee una disposición ordenada de sus átomos. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la difracción puede describirse con la *Ley de Bragg*, $\lambda l = 2d\sin(\theta)$, que predice la dirección en la que se produce interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal (Fig. 3.18) [177].

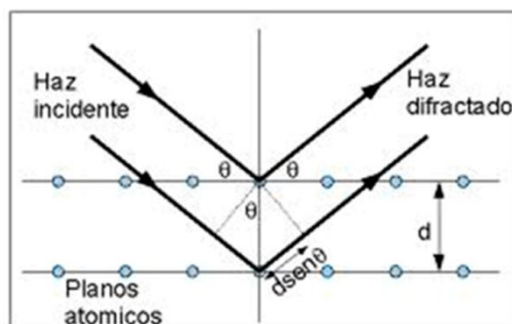


Figura 3.18.- Esquema de la difracción de rayos-X en los planos de un cristal

De los difractogramas se obtiene la presencia de fases cristalinas que pueden aparecer en los vidrios, dependiendo de la composición y del procedimiento experimental; aunque, por lo general son materiales amorfos que no presentan un patrón de difracción (figura 3.19). Las muestras en polvo se midieron en un Difractómetro de polvo Bruker D8 Advance (ICV-CSIC).

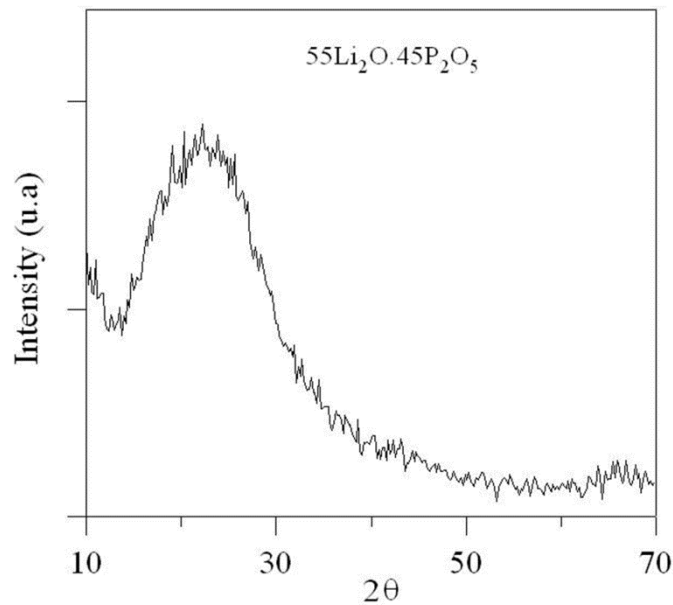


Figura 3.19.- Difractograma del vidrio de composición $55\text{Li}_2\text{O}.45\text{P}_2\text{O}_5$

3.3.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y transmisión (MET)

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o retrodispersados emitidos tras la interacción de la muestra con un haz incidente de entre 1 y 20 kV (Fig. 3.20). El haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de la pantalla. La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 5 a 10 nm. Son electrones de baja energía, menos de 50 eV, que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria inicial y permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad otorga a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”. La emisión de electrones retrodispersados depende del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Los rayos X que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico permiten identificar los elementos presentes y establecer su concentración.

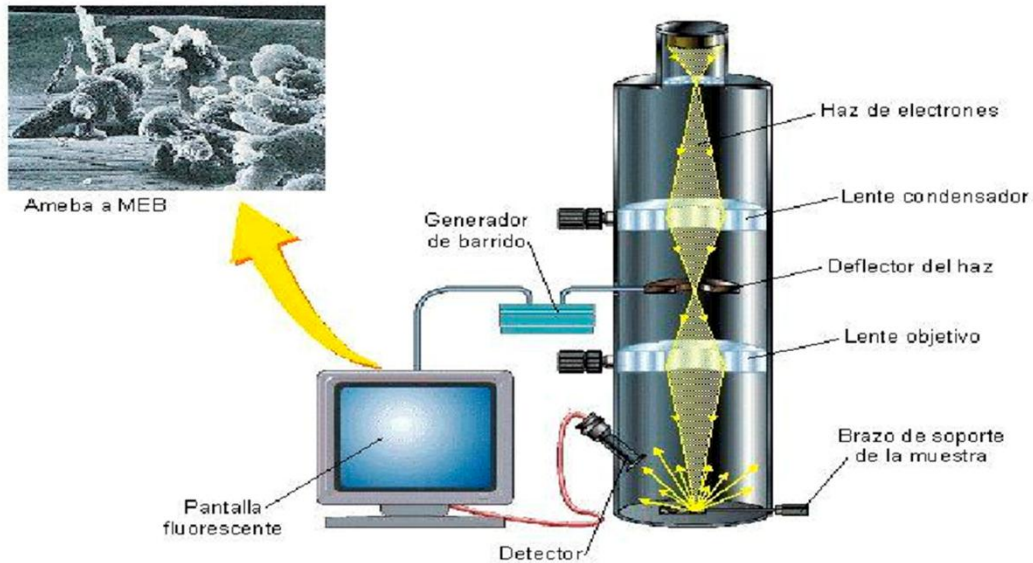


Figura 3.20.- Esquema del microscopio electrónico de barrido

Esta técnica se ha utilizado para determinar el espesor de las muestras en capa. Los equipos empleados fueron un Amray 1845 SEM (Ames Laboratory, EEUU) y JEOL JSM-5400 (ICMSE, Sevilla).

En el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de 125 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc (Fig. 3.21). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

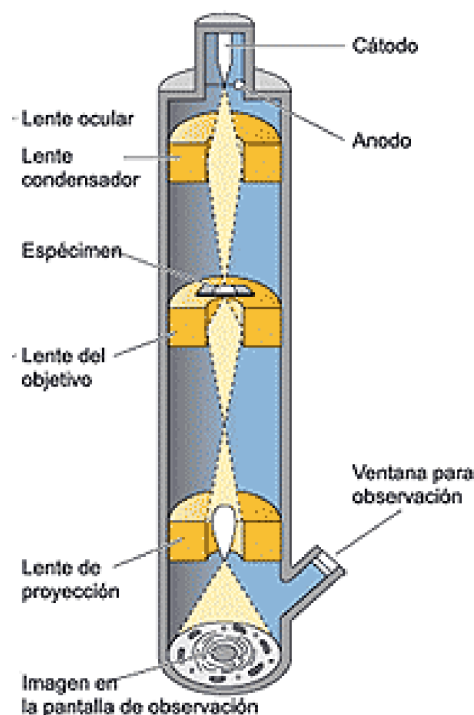


Figura 3.21.- Esquema del microscopio electrónico de barrido.

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea muy delgada y transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se pueden obtener. Esta técnica se utilizó para verificar la desvitrificación de los vidrios de composición $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ para altos contenidos de alúmina. El equipo empleado es un Hitachi H-7100 (ICV-CSIC), y para realizar el estudio microestructural, la muestra debe ser atacada con un 2 % en volumen de ácido fluorhídrico.

Chapter 4



Introduction of Al_2O_3 in lithium
borophosphate glasses

Chapter 4: Introduction of Al_2O_3 in lithium borophosphate glasses

The introduction of a glass former element, like boron, in the phosphate network produces the increase of ionic conductivity [61], as well as the chemical durability [60] by the introduction of aluminum oxide which acts as an intermediate. In both cases, the addition of Al_2O_3 and B_2O_3 leads to structural changes that could explain the behavior of ionic conductivity. The effect of alumina on the properties and structure of lithium borophosphate glasses has been studied, substituting Al_2O_3 for B_2O_3 or P_2O_5 , or both simultaneously.

4.1 Experimental procedure

The studied glasses, belonging to the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ with a constant lithium oxide content of 50 mol.%, were prepared following a conventional melting process, shown in Figure 4.1.

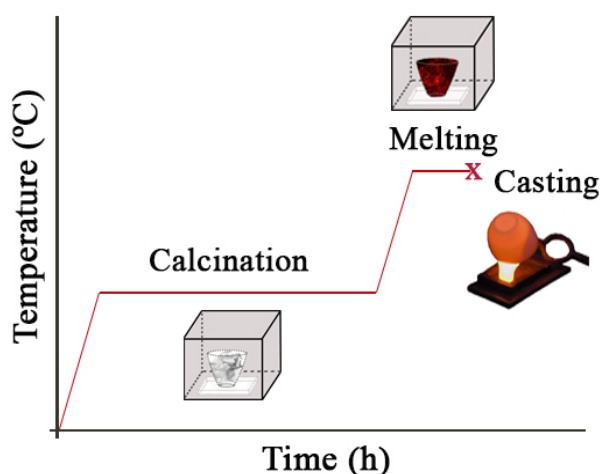


Figure 4.1.- Scheme of the preparation of the glasses by a conventional melting process.

The glasses were prepared from reagent grade materials: Li_2CO_3 (99 % ACS. Reagent, Aldrich), $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (Aldrich), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (99 %, Panreac) and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99 % ACS. Reagent, Merck). The batches were calcined in porcelain crucibles in an electric furnace up to 400°C during 1 day, then melted during 2 h at temperatures ranging from 800°C to 900°C , depending on their composition. The glasses were obtained by casting the melts onto brass plates. Glasses with alumina content higher than 5 mol.% were pressed between two steel plates to prevent spontaneous crystallization upon cooling the melt. Finally, the glasses were annealed slightly above their glass transition temperature (T_g), which was

previously determined by Differential Thermal Analysis (DTA). The glasses were transparent and X-Ray Diffraction (XRD) patterns revealed that they are fully amorphous. The composition of the glasses was determined by ICP for phosphorus, aluminium and boron, and by flame photometry for lithium. Table 4.1 shows the glass composition, in mol.%, for the series $50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (15-x/2)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (35-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$, $50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (15-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5$ and $50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (35-x)\text{P}_2\text{O}_5$, in which Al_2O_3 substitutes P_2O_5 , B_2O_3 , or both B_2O_3 and P_2O_5 .

Table 4.1: Nominal composition of lithium alumino-borophosphate glasses.

Glasses	Li_2O	Al_2O_3	B_2O_3	P_2O_5
$50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (15-x/2)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (35-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 3, 5, 7, 10$ mol.%)				
A: 3Al(BP)	50	3	13.5	33.5
B: 5Al(BP)	50	5	12.5	32.5
C: 7Al(BP)	50	7	11.5	31.5
D: 10Al(BP)	50	10	10	30
$50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (15-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 3, 5, 7, 10$ mol.%)				
E: 3AlB(P)	50	3	12	35
F: 5AlB(P)	50	5	10	35
G: 7AlB(P)	50	7	8	35
H: 10AlB(P)	50	10	5	35
$50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (35-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 3, 5, 7, 10$ mol.%)				
I: 3AlP(B)	50	3	15	32
J: 5AlP(B)	50	5	15	30
K: 7AlP(B)	50	7	15	28
L: 10AlP(B)	50	10	15	25

The ternary diagram of Figure 4.2 shows the compositions of the studied glasses.

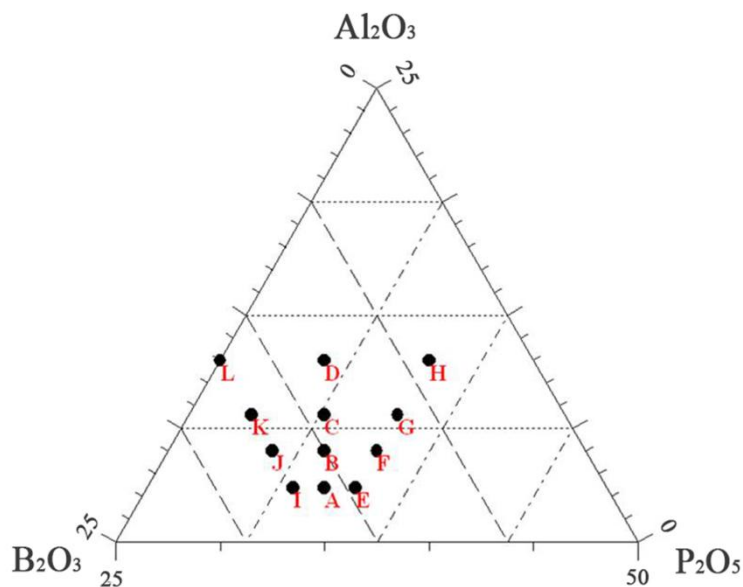


Figure 4.2.- The ternary diagram with the composition of the studied glasses.

4.2 Structural characterization

The structural characterization has been carried out through Nuclear Magnetic Resonance of ^{31}P , ^{11}B and ^{27}Al to establish the relationship between the structural changes and the properties.

4.2.1 System with $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio constant

Figure 4.3 shows the ^{31}P , ^{11}B and ^{27}Al MAS NMR spectra of glasses with composition $50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (15-x/2)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (35-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 3, 5, 7, 10$ mol %), where the $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio remains constant.

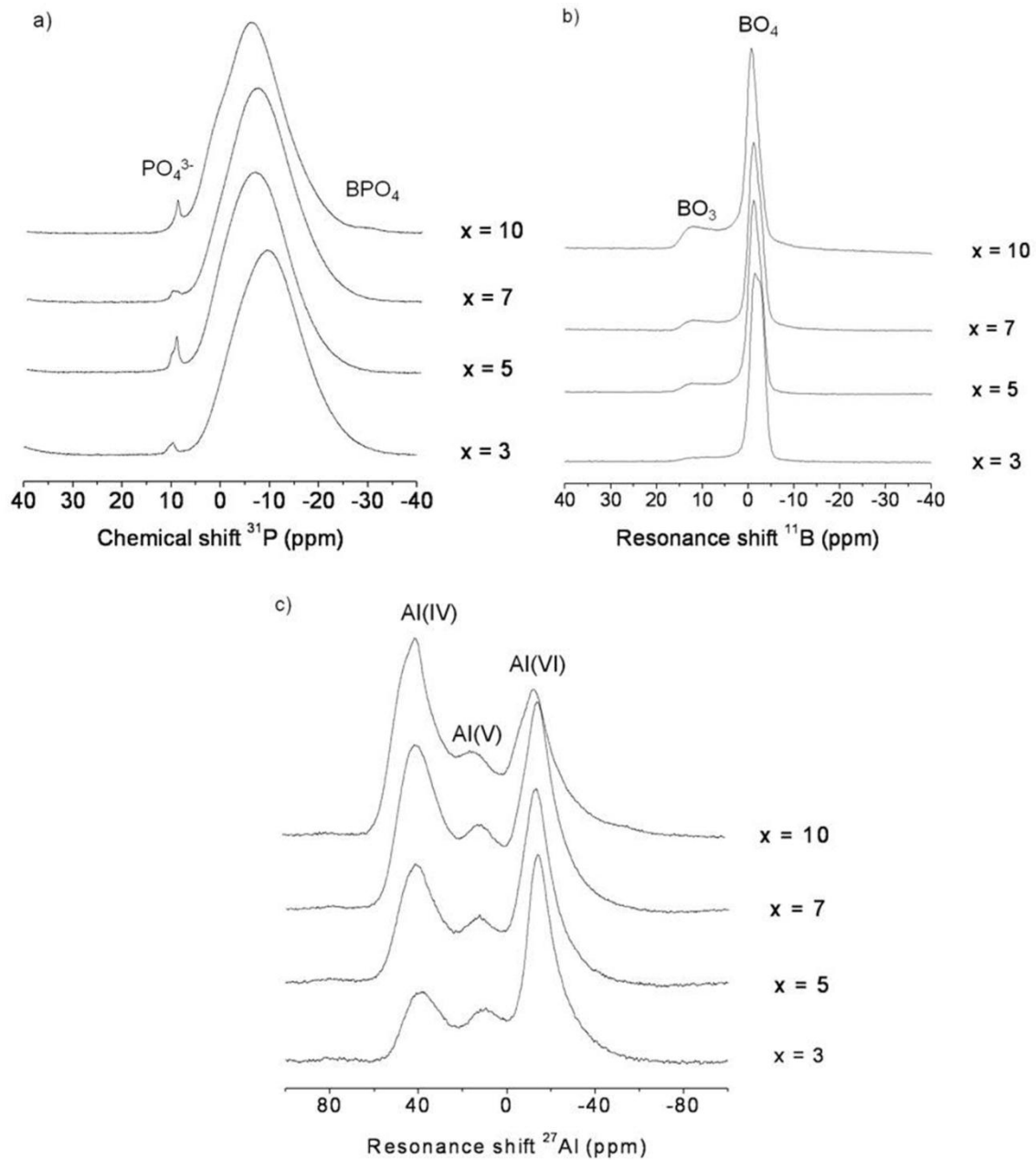


Figure 4.3.- ^{31}P (a), ^{11}B (b) and ^{27}Al (c) MAS NMR spectra of glasses with composition $50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (15-x/2)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (35-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$, where $x = 3, 5, 7, 10$.

The ^{31}P MAS NMR spectra (Figure 4.3a) show a broad resonance comprised between -20 and -5 ppm, which can be decomposed in several individual resonances. Besides, the spectra also present a much less intense resonance at 10 ppm, corresponding to orthophosphate groups, or Q^0 [178], following the notation by Lippmaa *et al.* [116]. The broad resonance might correspond to the sum of individual resonances of Q^2 groups, at ~ -20 ppm [178], Q^1 groups at a chemical shift around 5 ppm [178], and phosphate groups connected to aluminium through P-O-Al bonds at -11 ppm, as observed in lithium

aluminophosphate glasses [60], or boron, through P-O-B bonds at -15 ppm [61]. For increasing Al₂O₃ contents, a shift downfield of the maximum of the broad resonance is observed between -10 and -5 ppm, likely due to a change in the degree of polymerization of phosphorus and the change of P-O-B bonds by P-O-Al ones, as it will be further discussed. The glass with the highest alumina content (10 mol.%) presents a shoulder at 5 ppm assigned to P-O-Al bonds and a small resonance at a chemical shift of -30 ppm, which might correspond to BPO₄ groups, as observed in borophosphate glasses [179].

¹¹B MAS NMR spectra (Figure 4.3b) show two resonances; the first, a symmetric resonance assigned to four-fold coordinated boron atoms (BO₄ groups) whose maximum locates at a chemical shift of ~ -2.5 ppm; and a second which shows the typical quadrupolar broadening of three-fold coordinated boron atoms (BO₃) being centered at 12 ppm [125]. As it will be further detailed, the resonance which appears in the chemical shift range from -3 ppm to -2 ppm, can be decomposed into two separate resonances, both corresponding to four-fold coordinated boron atoms, but on different environments, i.e. BO₄ groups bonded to different number of phosphorus as second neighbors [180]. The amount of BO₃ species increases for increasing Al₂O₃ content due to the transformation from BO₄ to BO₃ groups.

Figure 4.3c presents the ²⁷Al MAS NMR spectra with three resonances corresponding to four-fold coordinated aluminum atoms, Al(IV), that appear at a chemical shift of 40 ppm, five-fold coordinated aluminum, Al(V), at 10 ppm, and six-fold aluminum, Al(VI), at -13 ppm [60]. For the 3 mol.% Al₂O₃ glass, Al(VI) species are the predominant ones, Al(IV) and Al(V) species appearing in lower proportion. The increase of alumina content produces an increase of Al(IV) groups, that becomes the predominant species for the highest alumina content of 10 mol.%. Al(V) sites maintain approximately the same proportion for all compositions.

4.2.2 System with B₂O₃ constant

Figure 4.4 shows the ³¹P, ¹¹B and ²⁷Al MAS NMR spectra of the glasses with composition 50Li₂O.xAl₂O₃.15B₂O₃.(35-x)P₂O₅ (x = 3, 5, 7, 10 mol.%) where B₂O₃ content is maintained constant. The three series of spectra are similar to previous spectra in Figure 4.3.

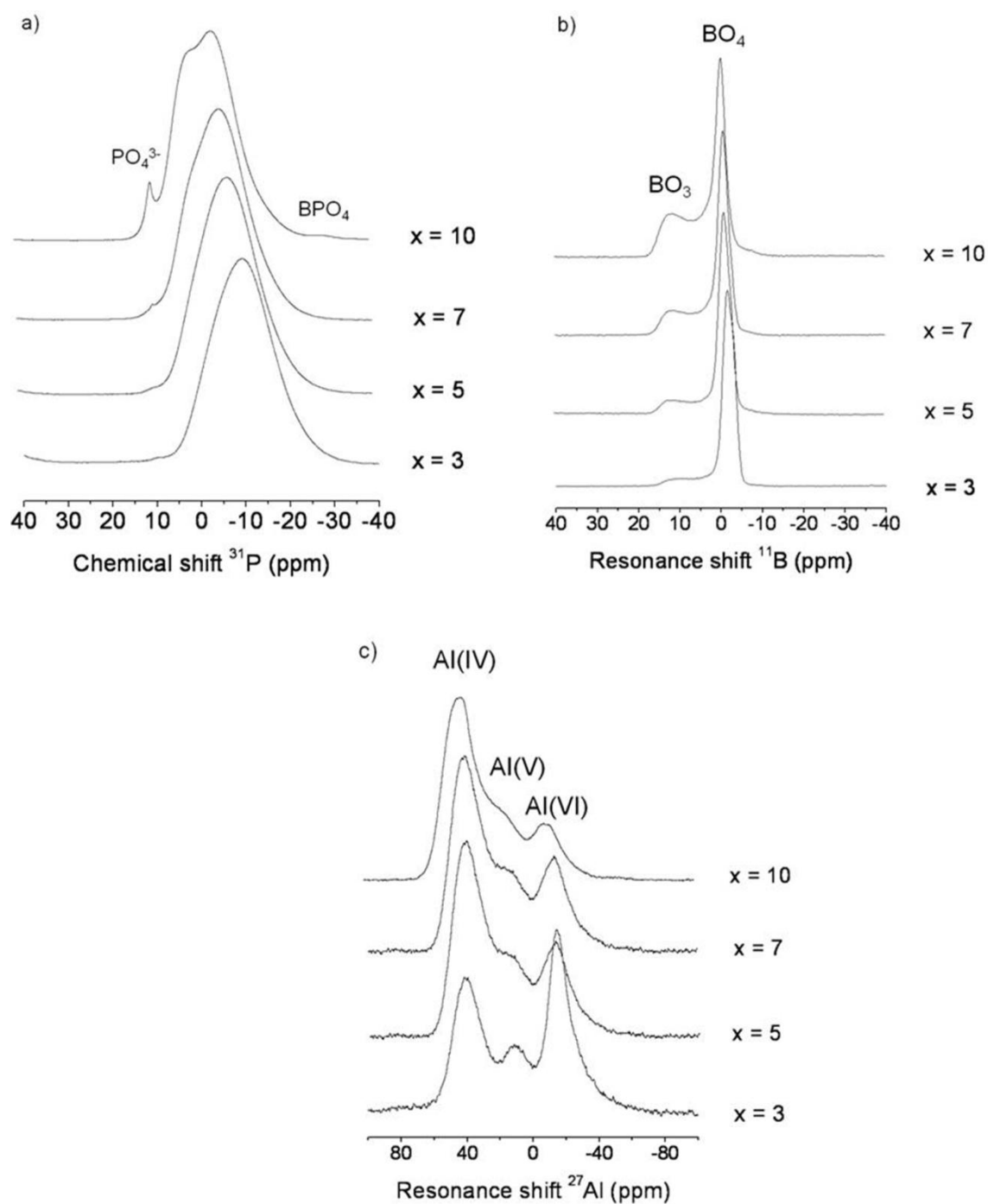


Figure 4.4.- ^{31}P (a), ^{11}B (b) and ^{27}Al (c) MAS NMR spectra of glasses with composition $50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (35-x)\text{P}_2\text{O}_5$, where $x = 3, 5, 7, 10$.

^{31}P MAS NMR spectra (Figure 4.4a) show that the resonance corresponding to Q^0 at 10 ppm increases with Al_2O_3 content. Furthermore, for 10 mol.% Al_2O_3 , a shoulder is clearly observed at ~ 5 ppm, which is not observed in the ^{31}P NMR spectra of Figure 4.3. For the glass with the highest alumina content (10 mol.%), it can be also observed a very

small resonance at a chemical shift of -30 ppm that could be attributed to a phosphorus in BPO₄ species [179].

¹¹B MAS NMR spectra (Figure 4.4b) indicate that the increase of alumina content produces a bigger increase in the proportion of three-fold coordinated boron atoms compared to boron spectra in Fig. 4.3b.

²⁷Al MAS NMR spectra (Figure 4.4c) show that for 3 mol.% Al₂O₃, the proportion of Al(VI) species is higher compared to the other two series of composition with the same alumina content. However, the resonance corresponding to Al(VI) species presents a sharp decrease, as a consequence of a decrease in oxygen content when phosphorus content diminishes.

4.2.3 System with P₂O₅ constant

³¹P, ¹¹B and ²⁷Al MAS NMR spectra of the glasses with composition 50Li₂O.xAl₂O₃.(15-x)B₂O₃.35P₂O₅ (x = 3, 5, 7, 10 mol.%) and constant P₂O₅ content are represented in Figure 4.5, revealing similar resonances and chemical shifts with some differences. ³¹P MAS NMR spectra (Figure 4.5a) also present a broad resonance whose maximum is at a chemical shift of -11 ppm in the glass with 3 mol.% Al₂O₃, which shifts downfield with the increase of the alumina content. However, this change in the chemical shift is smaller than for the other two series of composition, likely due to the constant phosphorus oxide content in this series. In ¹¹B MAS NMR spectra (Fig. 4.5b) the resonance corresponding to three-fold coordinated boron atoms remains very small for all alumina contents. As observed by ²⁷Al MAS NMR spectra (Fig. 4.5c), the resonance corresponding to Al(IV) species becomes narrower for Al₂O₃ contents of 7 and 10 mol.%.

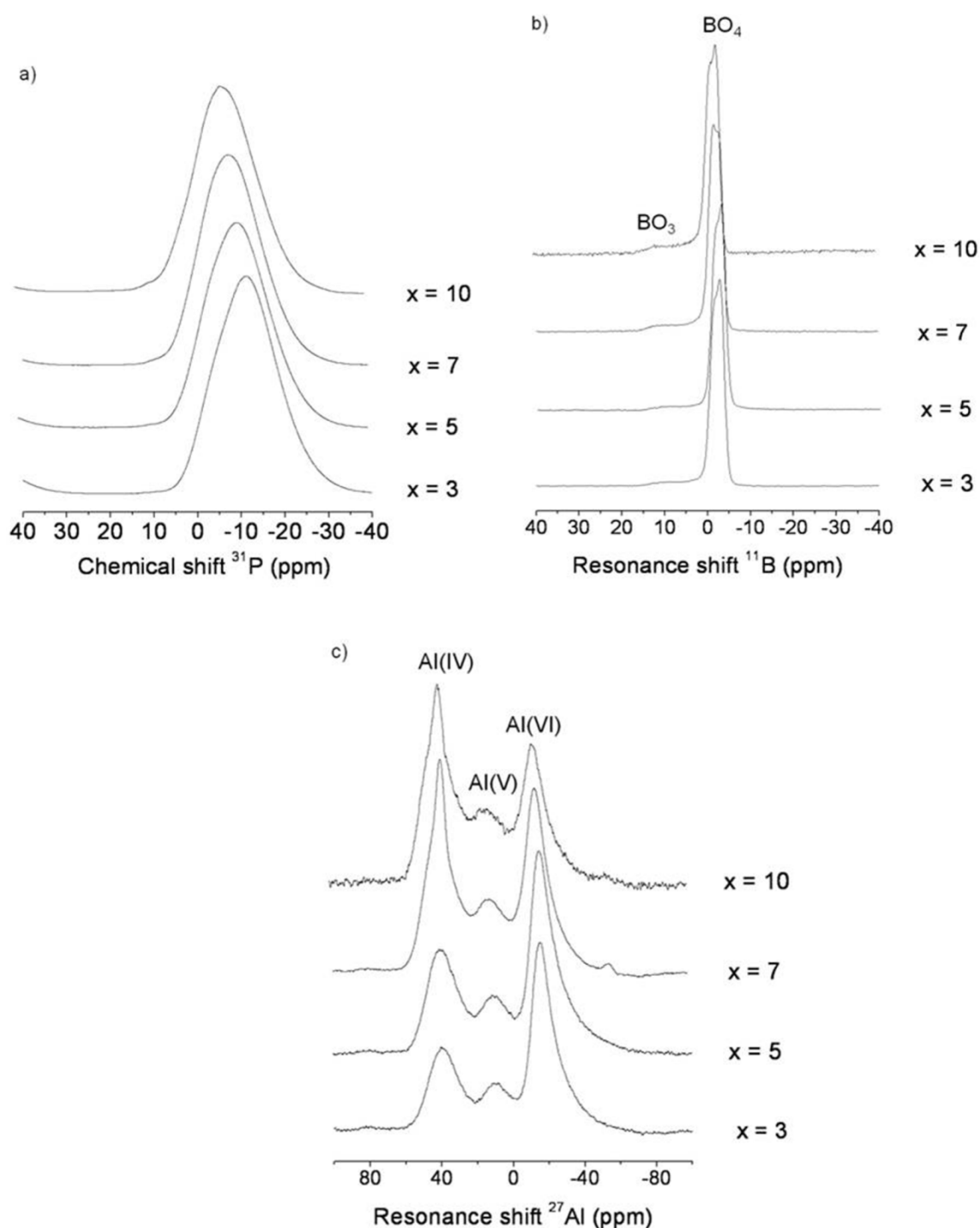


Figure 4.5.- ^{31}P (a), ^{11}B (b) and ^{27}Al (c) MAS NMR spectra of glasses with composition $50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (15-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5$, where $x = 3, 5, 7, 10$.

4.2.4 Comparison among the three systems

The structure of the original glass, $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5$, presents near 100 % of the total boron content as BO_4 groups and P-O-B bonds linking phosphate and borate units [61]. The introduction of Al_2O_3 in the lithium borophosphate glass produces several

structural changes which depend on the type of substitution. As seen from Figs. 4.3-4.5, BO₄ groups are converted to BO₃ in all the three series and the lower the phosphorus content the higher is the percentage of BO₃ groups formed. Aluminium appears in coordination IV, V and VI through the formation of P-O-Al bonds. Furthermore, an increase in the former character of aluminium takes place, especially for the glasses with the lowest amount of P₂O₅, which is reflected by the increased number of AlO₄ tetrahedra (Fig. 4.4c).

In order to determine the BO₃/BO₄ ratio and the amount of B-O-P connections, the ¹¹B NMR spectra have been decomposed. Figure 4.6 shows an example of the decomposition of the ¹¹B NMR spectrum of the glass with composition 50Li₂O.3Al₂O₃.13.5B₂O₃.33.5P₂O₅ by using *dmfit* software [181]. The spectrum has been decomposed into two Gaussian-type shape resonances attributed to BO₄ groups, with chemical shifts at -2 ppm and -1 ppm, and another resonance with a higher second-order quadrupolar influence for the BO₃ ones at an isotropic chemical shift of 12 ppm.

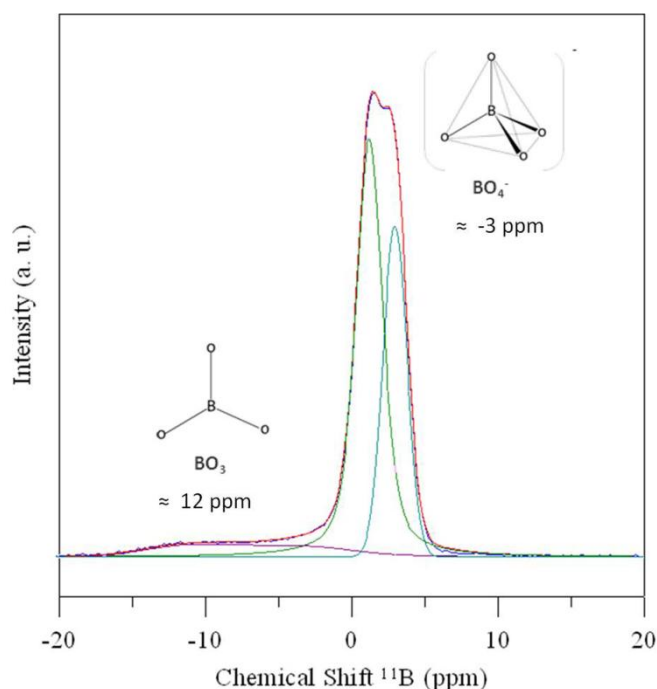


Figure 4.6.- ¹¹B MAS NMR MAS spectrum of the glass 50Li₂O.7Al₂O₃.8B₂O₃.35P₂O₅. Spectral decomposition using *dmfit* software showing individual resonances attributed to BO₃, at ~12 ppm, and BO₄ groups, at approximately -2 ppm and -1 ppm.

Table 4.2 gathers the percentage of three and four-fold coordinated boron atoms in all the studied glasses calculated from the decomposition of NMR spectra by *dmfit* [181]. Uncertainty is assumed to be within ± 5 %.

Table 4.2: Relative amount of three and four-fold coordinated boron.

Glasses	% BO ₃	% BO ₄ ^{total}	% BO ₄ ($\delta \approx -2$ ppm)	% BO ₄ ($\delta \approx -1$ ppm)
50Li ₂ O.xAl ₂ O ₃ .(15-x/2)B ₂ O ₃ .(35-x/2)P ₂ O ₅ (x = 3, 5, 7, 10 mol.%)				
3Al(BP)	6	94	58	36
5Al(BP)	18	82	64	17
7Al(BP)	24	76	58	17
10Al(BP)	35	65	9	56
50Li ₂ O.xAl ₂ O ₃ .15B ₂ O ₃ .(35-x)P ₂ O ₅ (x = 3, 5, 7, 10 mol.%)				
3AlP(B)	9	91	67	24
5AlP(B)	20	80	61	18
7AlP(B)	36	64	56	8
10AlP(B)	51	49	45	3
50Li ₂ O.xAl ₂ O ₃ .(15-x)B ₂ O ₃ .35P ₂ O ₅ (x = 3, 5, 7, 10 mol.%)				
3AlB(P)	8	92	51	41
5AlB(P)	6	94	47	46
7AlB(P)	13	87	54	32
10AlB(P)	12	88	57	31

The percentage of BO₄ is presented as the total one and separated in its two individual components bonded to different number of phosphorus as second neighbors [180]. It is observed that the increase of alumina produces the increase of the amount of BO₃ groups, from the transformation of BO₄ ones, in the three series. However, the rate of conversion of BO₄ to BO₃ is maximum in the second series (xAlP(B)), where B₂O₃ content is kept constant, and much less pronounced in series (xAlB(P)).

Figure 4.7 shows the variation of the average chemical shift of both BO₄ components, $\delta_{\text{average}}(\text{BO}_4)$, with alumina content. It is observed a general shift toward less negative chemical shift values, which can be interpreted as a decrease in the average number of B-O-P bonds (B with phosphorus as second neighbor in BO₄ units) as observed in Na₂O-B₂O₃-P₂O₅ glasses by Zieliński *et al.* [180].

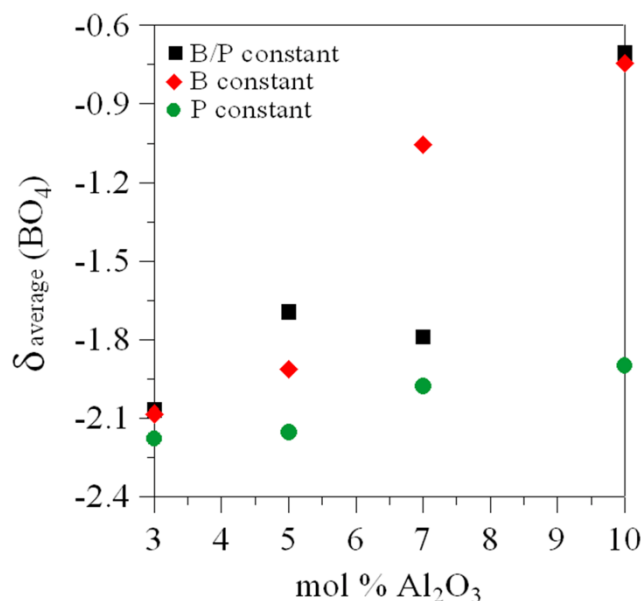


Figure 4.7.- Average chemical shift of BO_4 resonances as a function of the Al_2O_3 content (in mol %) in lithium aluminoborophosphate glasses

The increase in the average chemical shift is much less important for the glasses with constant P_2O_5 content. This suggests that substitution of alumina for phosphorus, or by both boron and phosphorus, leads to a lower amount of B-O-P connections and higher BO_3 content which allow the formation of B_2O_3 -enriched regions. As it will be further shown this can be in the origin of the phase separation observed in glasses with the highest alumina content.

Figure 4.8 shows the boron content in the form of BO_4 groups, in mol.%, as calculated through the percentage of BO_4 obtained by decomposing ^{11}B MAS NMR spectra (Table 4.2) and the mol.% of total boron in the glass composition.

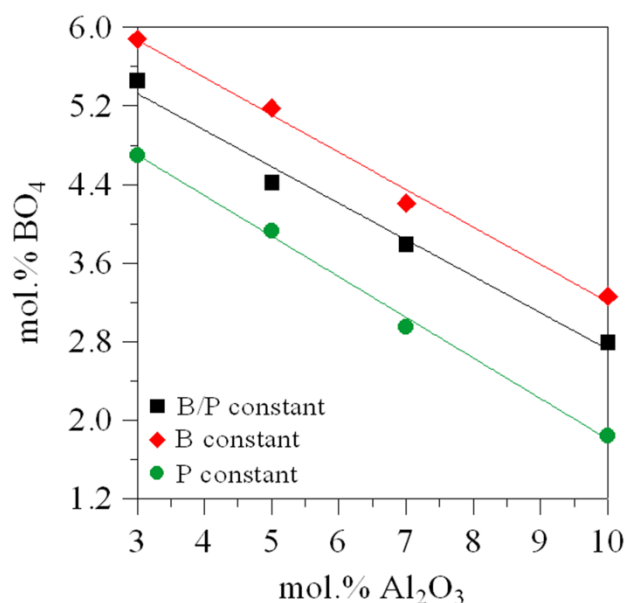


Figure 4.8.- Calculated boron in four-fold coordination (in mol.%) as a function of the Al_2O_3 content (in mol.%) in lithium aluminoborophosphate glasses. Lines are drawn as a guide for the eyes.

For all the three series of composition, there is near parallel linear decrease of mol % of BO_4 species for increasing aluminium oxide content. The $50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (35-x)\text{P}_2\text{O}_5$ glasses present the highest total boron content in four-fold coordination, BO_4 form, compared to the other two series for all the Al_2O_3 contents. The series $50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (15-x/2)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (35-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ presents intermediate values in both mol.% total boron and BO_4 . Glasses with composition $50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (15-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5$ present the lowest BO_4 content and lowest total boron content.

The conversion of BO_4 to BO_3 groups in this series could indicate that phosphorus turns to be bonded preferentially to aluminium instead of boron when aluminium increases, and that boron might form a B_2O_3 -enriched sub-network responsible for the higher tendency to phase separation, as shown Figure 4.9. This can be confirmed through the change in the average ^{31}P chemical shift, which moves to more positive values when alumina content increases. The ^{31}P resonance moves to more negative values when comparing P-O-Al bonds with P-O-P ones directly. However, if boron is substituted for aluminium as a second neighbour of phosphorus, the ^{31}P chemical shift should change to more positive, i.e. the opposite direction. Furthermore, the introduction of alumina will produce the breaking of P-O-P bonds, especially when P_2O_5 content decreases, thus producing an additional change of ^{31}P chemical shift to more positive values. It has also

been observed that the introduction of alumina produces phase separation, which is more pronounced for the highest alumina and B_2O_3 contents.

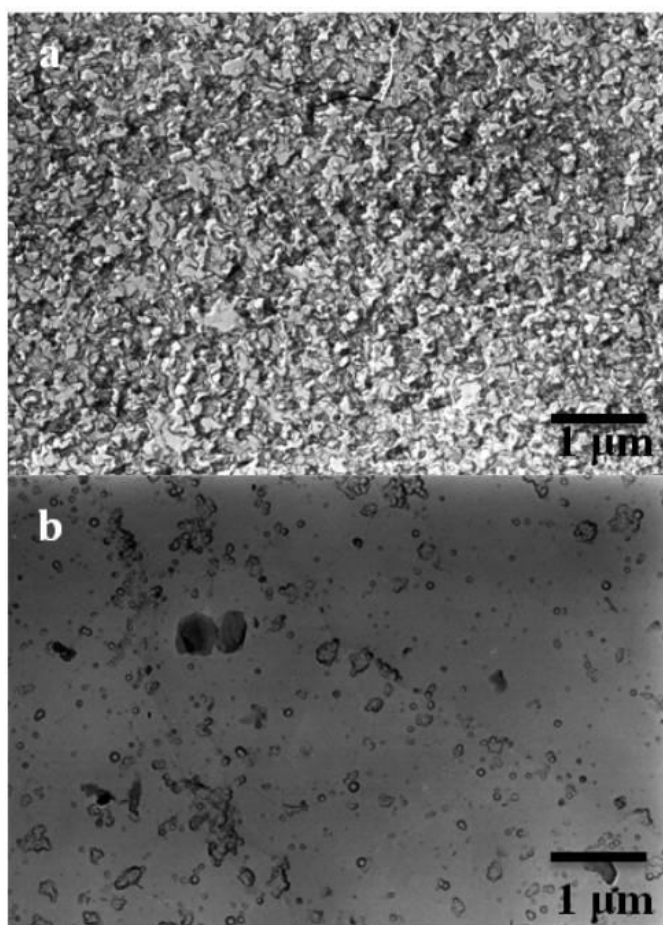


Figure 4.9.- TEM microphotographs of 10AlP(B) (a) and 10AlB(P) (b) glasses.

4.3 Properties characterization.

The properties of the glasses were studied by differential thermal analysis (DTA) and Impedance Spectroscopy (EIS).

4.3.1 Glass transition temperature

The introduction of both Al_2O_3 or B_2O_3 into lithium metaphosphate glasses produces an increase of T_g as a consequence of the formation of P-O-Al or P-O-B bonds, respectively [60, 61]. A similar variation of T_g occurs with changing amounts of alumina, as shown in Figure 4.10.

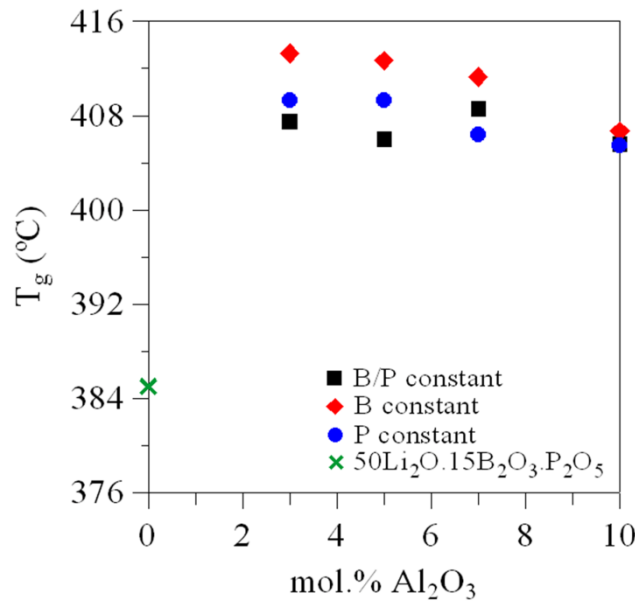


Figure 4.10.- Variation of the glass transition temperature as a function of the alumina content. T_g of $50\text{Li}_2\text{O}.15\text{B}_2\text{O}_3.50\text{P}_2\text{O}_5$ glass is also shown taken from [61].

In all the three series, the introduction of 3 mol.% Al_2O_3 produces a sharp increase in T_g , the highest ($\sim 30^\circ\text{C}$) being when alumina is substituted for P_2O_5 . However, the most surprising feature concerns with the decrease, or almost no change, for further alumina additions, i.e. between 3 and 10 mol.% Al_2O_3 . This is confirmed through dilatometry experiments of the glasses with different Al_2O_3 contents and constant B/P ratio, $50\text{Li}_2\text{O}.15\text{B}_2\text{O}_3.35\text{P}_2\text{O}_5$, $50\text{Li}_2\text{O}.3\text{Al}_2\text{O}_3.13.5\text{B}_2\text{O}_3.33.5\text{P}_2\text{O}_5$ and $50\text{Li}_2\text{O}.5\text{Al}_2\text{O}_3.12.5\text{B}_2\text{O}_3.32.5\text{P}_2\text{O}_5$, with T_g values of 397, 412 and 414 $^\circ\text{C}$ for 0, 3 and 5 mol.% Al_2O_3 , respectively.

It has been demonstrated that the introduction of alumina in lithium phosphate glasses generates an increase in T_g [60]. However, in lithium borophosphate glasses the transformation of BO_4 groups to BO_3 ones with increasing alumina content should originate a decrease in T_g , opposite to the increase provided alumina addition through the change in the coordination environment from Al (VI) to Al(IV). These parallel transformations would imply a counteracting effect which makes T_g to remain constant from 3 mol.% Al_2O_3 .

4.3.2 Ionic conductivity

In previous works, it was demonstrated that the ionic conductivity of lithium metaphosphate glasses increases with the addition of either Al_2O_3 or B_2O_3 [60, 61]. Thus, in the three series of glasses studied, the introduction of aluminum oxide might produce an

increase in conductivity through the formation of charge compensation pairs between AlO_n groups and Li⁺ ions. However, it is observed that the incorporation of Al₂O₃ produces a general decrease of the ionic conductivity of lithium alumino-borophosphate glasses, except for the series 50Li₂O.xAl₂O₃.(15-x)B₂O₃.35P₂O₅, in which it remains constant, as shown Figure 4.11. In this figure, the Log σ as a function of the reciprocal temperature is represented for the three series of glasses; the data points have been fitted to an equation of the Arrhenius type, $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(E_a/kT)$.

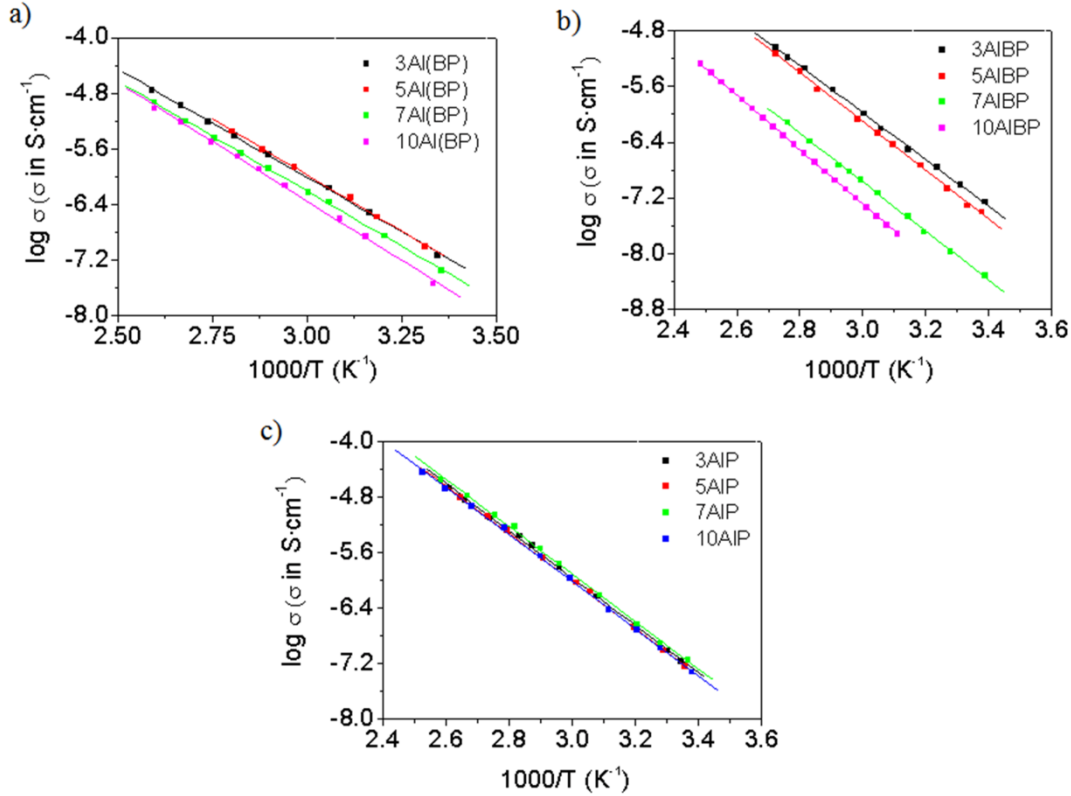


Figure 4.11.- Arrhenius plots for ionic conductivity of lithium alumino-borophosphate glasses: 50Li₂O.xAl₂O₃.(15-x/2)B₂O₃.(35-x/2)P₂O₅ (a), 50Li₂O.xAl₂O₃.15B₂O₃.(35-x)P₂O₅ (b) and 50Li₂O.xAl₂O₃.(15-x)B₂O₃.35P₂O₅ (c). Lines are fits of data points.

From the Arrhenius plots, the values of Log σ at room temperature, log σ_0 and E_a have been calculated for all the glasses (Table 4.3). The activation energy slightly changes constant or increases for increasing alumina contents. The biggest increase in E_a is observed in glasses where aluminium substitutes for phosphorus, 50Li₂O.xAl₂O₃.15B₂O₃.(35-x)P₂O₅, especially for the highest alumina content, meanwhile the ionic conductivity decreases by more than one order of magnitude. However, substitution of aluminium for boron does not produce any effect on activation energy.

Table 4.3: Log of ionic conductivity at room temperature (Log σ), pre-exponential factor (Log σ_0) and activation energy for conduction (E_a) of all studied glasses.

Glasses	log $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ (σ in $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	log σ_0	E_a (± 0.01 eV)
50Li ₂ O.xAl ₂ O ₃ .(15-x/2)B ₂ O ₃ .(35-x/2)P ₂ O ₅ (x = 3, 5, 7, 10 mol.%)			
3Al(BP)	-7.12	3.34	0.62
5Al(BP)	-7.13	3.70	0.64
7Al(BP)	-7.33	3.28	0.63
10Al(BP)	-7.56	3.88	0.68
50Li ₂ O.xAl ₂ O ₃ .15B ₂ O ₃ .(35-x)P ₂ O ₅ (x = 3, 5, 7, 10 mol.%)			
3AlP(B)	-7.17	4.09	0.67
5AlP(B)	-7.35	4.40	0.69
7AlP(B)	-8.22	3.59	0.70
10AlP(B)	-8.68	4.22	0.77
50Li ₂ O.xAl ₂ O ₃ .(15-x)B ₂ O ₃ .35P ₂ O ₅ (x = 3, 5, 7, 10 mol.%)			
3AlB(P)	-7.18	4.22	0.67
5AlB(P)	-7.22	4.23	0.68
7AlB(P)	-7.13	4.34	0.68
10AlB(P)	-7.22	4.15	0.67

The values of Log σ at 25°C (Table 4.3) are represented in Figure 4.12 as a function of the alumina content and the room temperature conductivity of the glass 50Li₂O.15B₂O₃.35P₂O₅ is shown as reference [61].

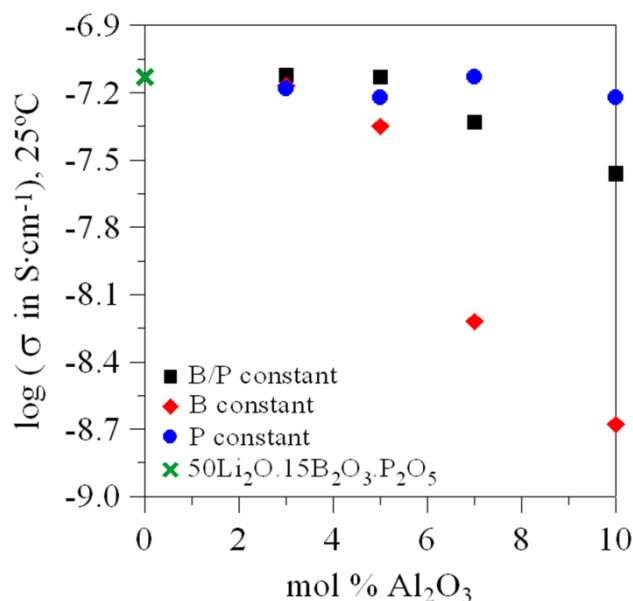


Figure 4.12.- Log of conductivity at room temperature as a function of the Al_2O_3 content (in mol.%) in lithium aluminoborophosphate glasses. Error bars are within the size of symbols.

The ionic conductivity slightly changes for all Al_2O_3 contents and constant P_2O_5 . In glasses where the $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio is kept constant, the conductivity remains constant up to 5 mol %, then decreasing for higher Al_2O_3 contents. However, the substitution of alumina for P_2O_5 produces a sharp decrease in the ionic conductivity for Al_2O_3 contents higher than 3 mol %.

4.4 Relationship between ionic conductivity and structure

The effect of aluminium oxide on the ionic conductivity of aluminoborophosphate glasses is narrowly related with the modifications produced in the glass structure. To explain this behaviour it is necessary to study how the introduction of alumina affects the glass structure, and in particular, the distribution of BO_4 and BO_3 groups (see Table 4.2). For glasses with a low Al_2O_3 content, 3 mol.%, as well as in all glasses belonging to the series with P_2O_5 constant, the ionic conductivity remains near constant. The addition of alumina should produce an increase in conductivity; however, the decrease in BO_4 groups and its transformation into BO_3 ones, should lead to the opposite effect, thus counteracting the expected increase. The series $50\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (35-x)\text{P}_2\text{O}_5$, with alumina contents comprised between 5 and 10 mol.%, show the highest BO_3/BO_4 ratio (see Table 4.2) and the ionic conductivity decreases in a bigger extent although the absolute content of BO_4 groups is higher than in glasses of the series where the ionic conductivity does not change

(Fig. 4.7 and 4.12). Furthermore, these glasses do also show most of aluminum atoms in four-fold coordination (Fig. 4.4c), which can help to enhance the tendency to phase separation, as observed in Fig. 4.9. In this case a stronger phase separation into two sub-networks, borate and alumino-phosphate, might alter the conduction behavior of lithium ions by deteriorating their mobility, thus leading to the sharp decrease in ionic conductivity compared to the other two glass series.

4.5 Partial conclusions

The relationship between structure and properties has been studied for glasses in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ where the Li_2O content remains constant and aluminum is substituted for boron, phosphorus, or both oxides. Aluminium is present in three coordination polyhedra, IV, V and VI, and P-O-Al bonds are formed for increased alumina contents. The introduction of Al_2O_3 into the glass with composition $50\text{Li}_2\text{O}.15\text{B}_2\text{O}_3.35\text{P}_2\text{O}_5$ induces the conversion of BO_4 groups to BO_3 ones, and an increase in the former character of alumina through the formation of a bigger amount of AlO_4 tetrahedra. A small amount of alumina gives rise to an increase in T_g of the glasses, while further addition does not produce any change. The ionic conductivity of the lithium alumino-borophosphate glasses remains constant in the series $50\text{Li}_2\text{O}.x\text{Al}_2\text{O}_3.(15-x)\text{B}_2\text{O}_3.35\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 3 - 10$ mol %) and decreases sharply when Al_2O_3 is substituted for P_2O_5 , mainly due to a decrease in the absolute amount of BO_4 groups. In the last case, a higher amount of B_2O_3 in the glasses and a decreasing connectivity of the phosphorus and boron networks via P-O-B bonds, which become mostly P-O-Al for high alumina contents, are responsible for an enhanced phase separation that further deteriorates the ionic conductivity of the glasses.

Capítulo 5



Sustitución de oxígeno por nitrógeno
en vidrios de fosfatos de litio

Capítulo 5: Sustitución de oxígeno por nitrógeno en vidrios de fosfato de litio.

Los vidrios de fosfato de litio nitrurados presentan mejoras notables en sus propiedades debido a la introducción de nitrógeno [62, 63, 74, 75, 132, 133]. Varios autores han estudiado el comportamiento químico y eléctrico de estos materiales en función del nitrógeno introducido, aunque no existen referencias para vidrios con bajo contenido de litio.

En vidrios con composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$, donde $x \geq 0.5$ [63], se ha indicado que la sustitución de oxígeno por nitrógeno aumenta la conductividad iónica debido al incremento del contenido de oxígenos no puente, así como al aumento de la conectividad de la red del vidrio mediante la formación de enlaces P-N y P=N, que tienen un carácter más covalente comparado con el enlace P-O. Además, se ha demostrado que la conductividad no presenta un comportamiento lineal con el aumento del contenido de nitrógeno. La conductividad iónica aumenta con la nitruración hasta un valor máximo como consecuencia de la disminución de oxígenos puente al introducirse nitrógeno. Sin embargo, para altos contenidos de nitrógeno, la conductividad se mantiene casi constante, habiendo diferentes efectos que pueden contrarrestar el aumento de la conductividad, siendo el más importante el relacionado con el cambio de entorno del litio, observado mediante RMN del núcleo de ^6Li [63].

Este capítulo recoge un amplio estudio, tanto estructural como de propiedades eléctricas, térmicas y químicas, en fosfatos con diferentes contenidos de litio y nitrógeno, intentando dilucidar el efecto del litio y el nitrógeno en el mecanismo de conducción y su relación con la estructura de los materiales.

5.1 Procedimiento experimental

Los vidrios de fosfato de litio pertenecientes al sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ se prepararon por fusión (Fig. 5.3a) a partir de mezclas de Li_2CO_3 (99 % ACS. Reagent, Aldrich) y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99 % ACS. Reagent, Merck), que se calcinan en un horno eléctrico a 400°C durante un día, y se funden durante 2 horas a temperaturas comprendidas entre 800 y 850°C , dependiendo de la composición del vidrio final. Los vidrios se cueban sobre placas de latón y se recuecen durante 30 minutos a una temperatura levemente superior a su T_g , que se determina mediante análisis térmico diferencial (ATD). El vidrio de composición

$60\text{Li}_2\text{O} \cdot 40\text{P}_2\text{O}_5$ desvitrifica durante el proceso de fusión, por lo que es necesario utilizar una ruta alternativa que se mostrará más adelante.

Los vidrios se nitruran a 750°C durante diferentes tiempos (2, 4 y 7 horas), bajo un flujo de amoníaco anhidro [63, 132]. Este procedimiento se basa en la sustitución de oxígeno por nitrógeno siguiendo la siguiente reacción:



La muestra en masa se coloca en un crisol de grafito, figura 5.1. En el crisol a) se colocan entre 25 y 30 g de muestra, y en el crisol b) se puede introducir 3-4g en cada compartimento.

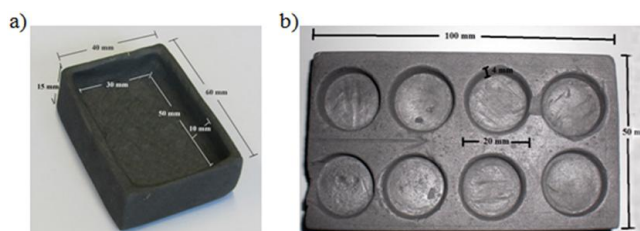


Figura 5.1.- Crisol de grafito con un único compartimento a), y con varios b).

El crisol de grafito con las muestras se introduce en el horno tubular (fig. 5.2 a) y se somete al tratamiento ilustrado en la figura 5.2 b). El tratamiento térmico consiste en tres pasos: calentamiento hasta la temperatura de nitruración bajo flujo de nitrógeno; alcanzada esta temperatura se cambia el flujo de N_2 por amoníaco anhidro y se mantiene esa temperatura durante el tiempo de nitruración; por último, se vuelve a cambiar el flujo, y se deja enfriar. Las muestras nitruradas son transparentes y en algunos casos presentan burbujas, probablemente de N_2 , NH_3 o H_2O ocluidos durante el enfriamiento.

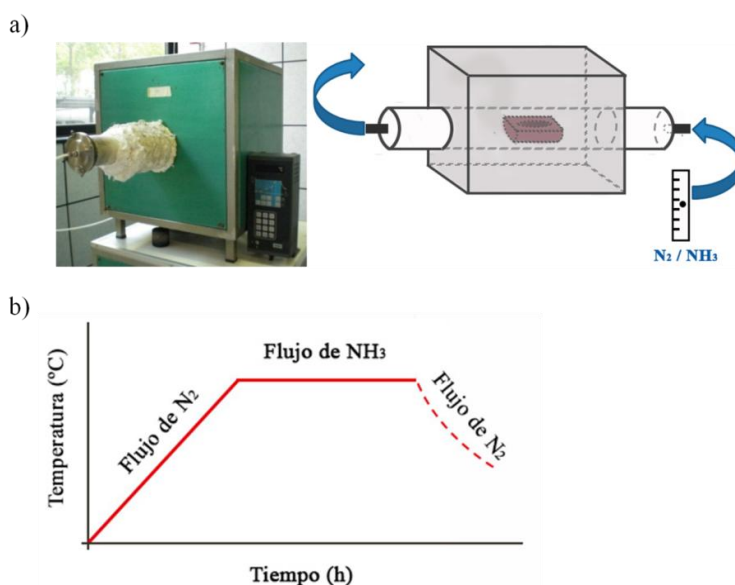


Figura 5.2.- El horno tubular y un dibujo del mismo a) y el tratamiento térmico para llevar a cabo la nitruración b).

El vidrio de composición $60\text{Li}_2\text{O} \cdot 40\text{P}_2\text{O}_5$ y sus correspondientes composiciones nitruradas se preparan mediante una nueva ruta que implica una doble fusión. Para ello, se funde un vidrio de composición $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$ y se nitrura durante diferentes tiempos mediante el proceso descrito previamente. A continuación, los vidrios nitrurados se vuelven a fundir a $900\text{ }^\circ\text{C}$ junto con la cantidad necesaria de carbonato de litio para obtener la composición final de 60 % molar de Li_2O , bajo un flujo de N_2 para evitar pérdidas de nitrógeno, siguiendo el esquema de la figura 5.3 b.

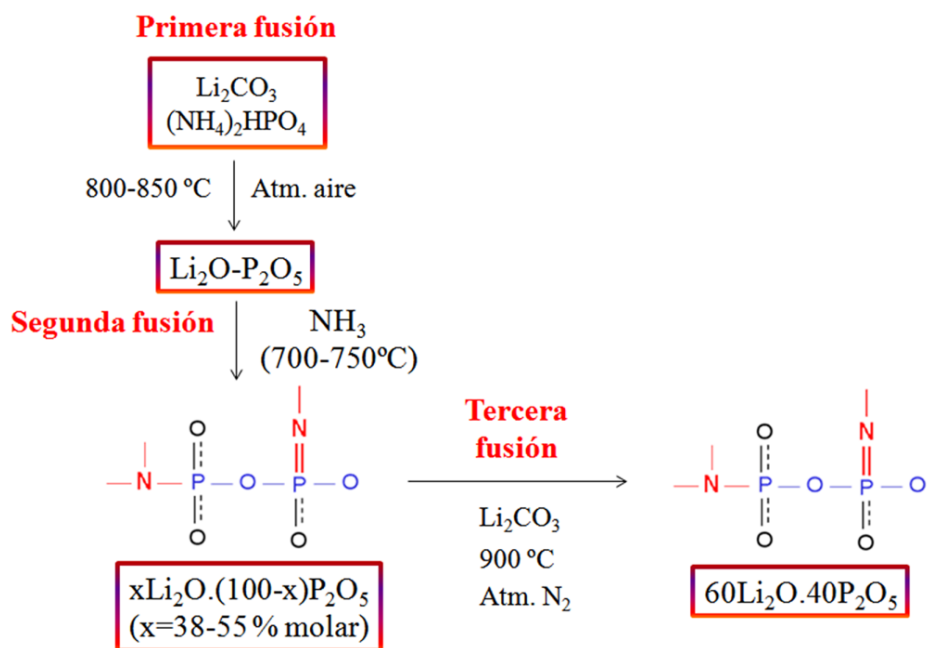


Figura 5.3.- Esquema del procedimiento experimental para la preparación de vidrios de fosfato de litio nitrurados.

5.1.1 Composición de los vidrios

El contenido de litio de los vidrios se analizó mediante fotometría de llama para verificar que no había pérdidas significativas durante la fusión. El % en peso de nitrógeno por LECO. En la tabla 5.1, se indica la nomenclatura utilizada para cada vidrio, el contenido en % en peso de nitrógeno analizado y la fórmula de todos los vidrios. En la nomenclatura empleada se indica la composición del vidrio y las horas de nitruración, por ejemplo, **38/62N4** es el vidrio de composición $38\text{Li}_2\text{O} \cdot 62\text{P}_2\text{O}_5$ y **N4** señala que la muestra se ha nitrurado durante 4 horas.

Tabla 5.1: nomenclatura, % en peso de nitrógeno introducido y fórmula de todos los vidrios estudiados.

$x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($38 \leq x \leq 60$ % molar)					
Vidrios	% peso N ($\pm 0.3\%$)	Fórmula	Vidrios	% peso N ($\pm 0.3\%$)	Fórmula
38/62	0,0	$\text{Li}_{0,61}\text{PO}_{2,81}$	50/50	0,0	$\text{LiPO}_{3,00}$
38/62N2	2,3	$\text{Li}_{0,61}\text{PO}_{2,57}\text{N}_{0,16}$	50/50N2	2,3	$\text{LiPO}_{2,79}\text{N}_{0,14}$
38/62N4	3,4	$\text{Li}_{0,61}\text{PO}_{2,46}\text{N}_{0,24}$	50/50N4	4,2	$\text{LiPO}_{2,62}\text{N}_{0,25}$
38/62N7	4,0	$\text{Li}_{0,61}\text{PO}_{2,40}\text{N}_{0,28}$	50/50N7	5,4	$\text{LiPO}_{2,52}\text{N}_{0,32}$
42/58	0,0	$\text{Li}_{0,72}\text{PO}_{2,86}$	55/45	0,0	$\text{Li}_{1,22}\text{PO}_{3,11}$
42/58N2	2,2	$\text{Li}_{0,72}\text{PO}_{2,64}\text{N}_{0,15}$	55/45N2	3,0	$\text{Li}_{1,22}\text{PO}_{2,85}\text{N}_{0,17}$
42/58N4	3,3	$\text{Li}_{0,72}\text{PO}_{2,53}\text{N}_{0,22}$	55/45N4	4,0	$\text{Li}_{1,22}\text{PO}_{2,78}\text{N}_{0,22}$
42/58N7	4,0	$\text{Li}_{0,72}\text{PO}_{2,46}\text{N}_{0,26}$	55/45N7	4,9	$\text{Li}_{1,22}\text{PO}_{2,70}\text{N}_{0,27}$
45/55	0,0	$\text{Li}_{0,82}\text{PO}_{2,91}$	60/40	0,0	$\text{Li}_{1,5}\text{PO}_{3,25}$
45/55N2	1,7	$\text{Li}_{0,82}\text{PO}_{2,75}\text{N}_{0,11}$	60/40N2	0,8	$\text{Li}_{1,5}\text{PO}_{3,18}\text{N}_{0,04}$
45/55N4	3,2	$\text{Li}_{0,82}\text{PO}_{2,60}\text{N}_{0,21}$	60/40N4	2,9	$\text{Li}_{1,5}\text{PO}_{3,02}\text{N}_{0,15}$
45/55N7	4,2	$\text{Li}_{0,82}\text{PO}_{2,51}\text{N}_{0,27}$	60/40N7	5,4	$\text{Li}_{1,5}\text{PO}_{2,83}\text{N}_{0,28}$

El diagrama de la figura 5.4 muestra la región en la que se sitúa las composiciones de los vidrios estudiados.

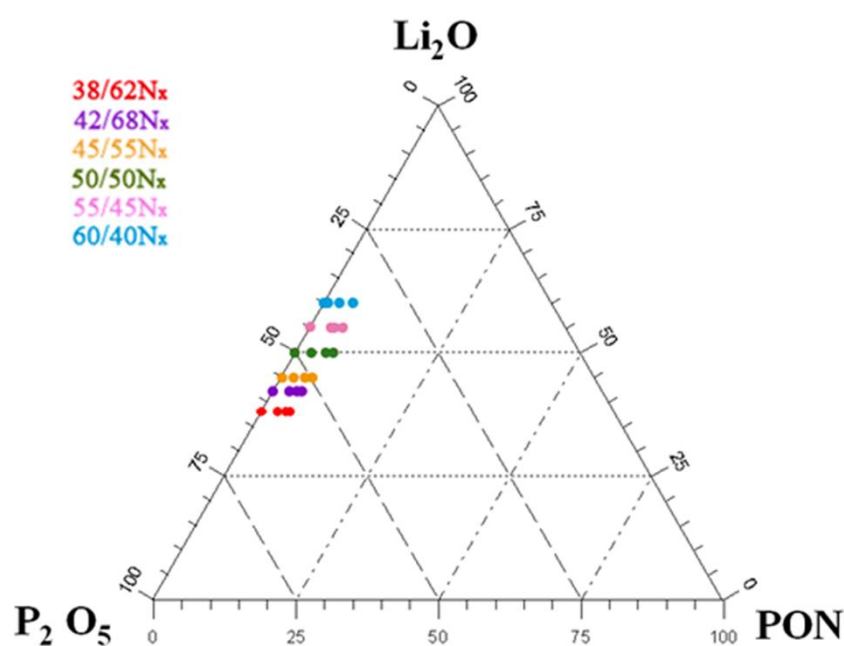


Figura 5.4.- Composición de los vidrios de fosfato de litio nitrurados.

En la figura 5.5 se representa el contenido de nitrógeno en función del tiempo de nitruración para todos los vidrios. El vidrio 60/40 no se ha representado ya que se prepara a partir del vidrio de 55 % molar Li_2O , por lo que su contenido de nitrógeno viene determinado por el vidrio de 55/45Nx ($x=2, 4, 7$ h), descontadas las pequeñas pérdidas durante la fusión. En todos los vidrios, al aumentar el tiempo de nitruración aumenta el contenido de nitrógeno, siendo los vidrios con mayores contenidos de Li_2O los que muestran el mayor contenido de nitrógeno. Este comportamiento se justifica por la disminución de la viscosidad del fundido para vidrios con altos contenido de litio, lo cual permitiría una mayor introducción de nitrógeno, como anteriormente se observó en vidrios de fosfato de alcalinos y plomo nitrurados [182].

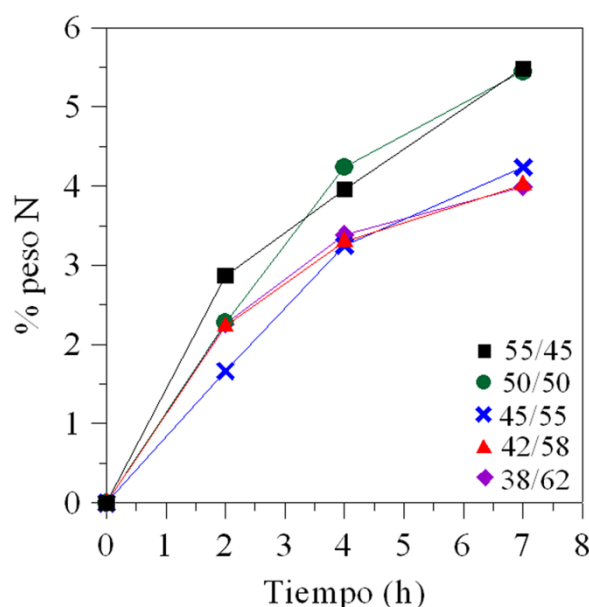


Figura 5.5.- Contenido de nitrógeno en % en peso en función del tiempo de nitruración para los vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($38 \leq x \leq 55$ % molar).

5.2 Caracterización estructural

Los cambios estructurales producidos por la introducción de nitrógeno han sido estudiados por diferentes técnicas, como Raman, XPS y RMN. El empleo de estas técnicas ha permitido un completo estudio estructural de los vidrios de fosfato con diferente contenido de litio y nitrógeno.

5.2.1 Espectroscopia Raman

Los vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno ($x=38, 45$ y 55 en % molar) se han estudiado mediante espectroscopia Raman para seguir la relación de los modos de vibración con la introducción de litio y nitrógeno. La tabla 5.2 muestra los picos asignados por otros autores para los espectros Raman de fosfatos de litio con y sin nitrógeno.

Tabla 5.2: Desplazamiento Raman de vidrios de $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ y LiPON

Asignación	Desplazamiento Raman (cm^{-1})	Referencia
P-N<(P) ₂	601-625	[183]
P-O-P	677-777	[184]
P-N=P	802	[183]
P ₂ O ₇ ⁴⁻	1019	[103]
O-P-O	1148	[103]
P=O	1280-1390	[184]

En la figura 5.6 se representan los espectros de Raman de los vidrios con 55 % molar de Li_2O , que revelan varios modos de vibración de enlaces fósforo-oxígeno [103, 184, 185] y fósforo-nitrógeno [74, 186, 187].

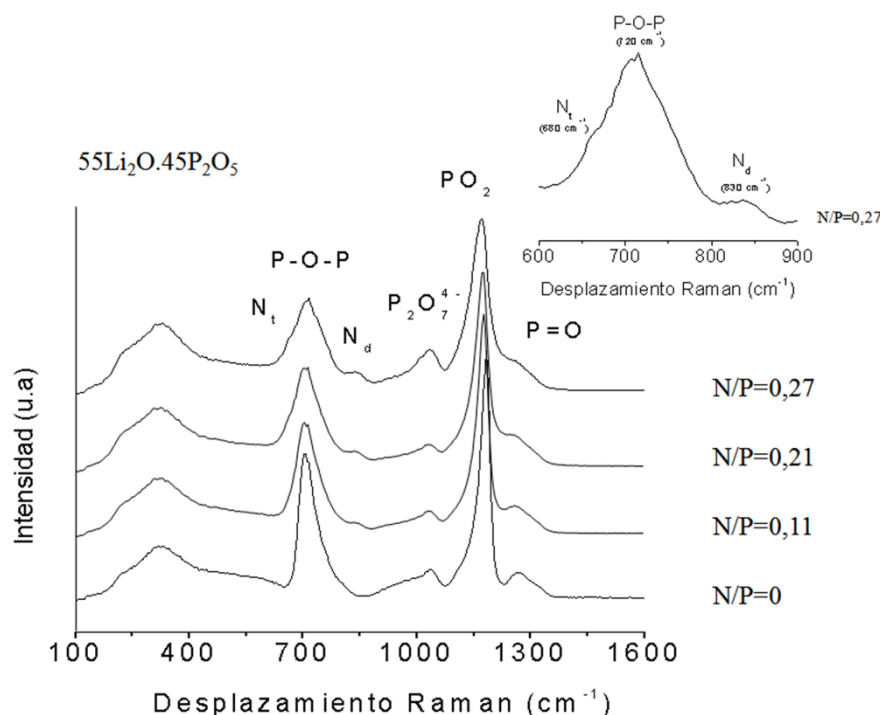


Figura 5.6.- Espectros Raman de vidrios de la serie $55\text{Li}_2\text{O}.45\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno, junto a la ampliación de la región entre 600 y 900 cm^{-1} .

Las bandas correspondientes a los enlaces P-O-P , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_2 y P=O aparecen a 735, 1020, 1170 y 1250 cm^{-1} , respectivamente. En los vidrios nitrurados, aparecen dos nuevas bandas a 630 y 830 cm^{-1} que corresponden a enlaces de nitrógeno tri-coordinado ($\text{P-N} < (\text{P})_2$) y di-coordinado (P-N=P), respectivamente [183]. En fosfatos de litio y sodio [74], la introducción de nitrógeno produce el desplazamiento de la banda P=O hacia menores desplazamientos Raman (cm^{-1}) debido a la sustitución de oxígeno por un átomo menos electronegativo como el nitrógeno. Sin embargo, la posición de la banda de PO_2 se mantiene en el mismo desplazamiento, lo cual sugiere que la incorporación de nitrógeno no afecta a esta banda para estas composiciones [74], ocurriendo lo mismo en los vidrios nitrurados con 38 y 45 % molar de Li_2O (Fig. 5.7 a y b). Sin embargo, para vidrios con alto contenido de litio, 55 % molar de Li_2O , se observa también un ligero desplazamiento de la banda de PO_2 hacia menores desplazamientos Raman (cm^{-1}) al aumentar el contenido de nitrógeno. El desplazamiento de las bandas P=O y P-O-P entre los vidrios base y sus correspondientes nitrurados con el mayor contenido de nitrógeno es de unos 5 cm^{-1} .

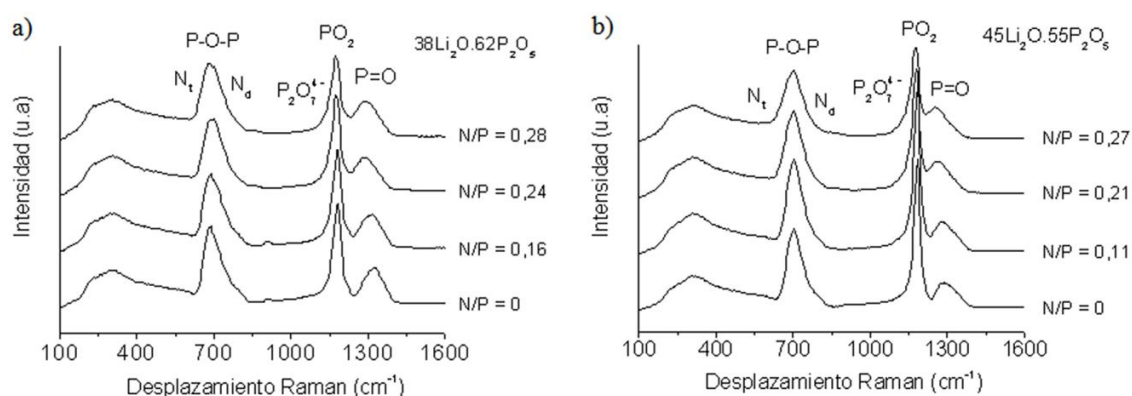


Figura 5.7.- Espectros Raman de los vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=38$ a) y 45 b) % molar) + nitrógeno.

A partir de la descomposición de los espectros Raman se puede calcular de forma semi-cuantitativa la variación de los distintos enlaces con la relación N/P. La figura 5.8 muestra el porcentaje de enlaces P-O-P y de grupos $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$; observándose que el aumento del contenido de nitrógeno produce la disminución de enlaces P-O-P y el aumento de $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, como previamente mostró Le Sauze en vidrios de LiNaPON y NaPON [188].

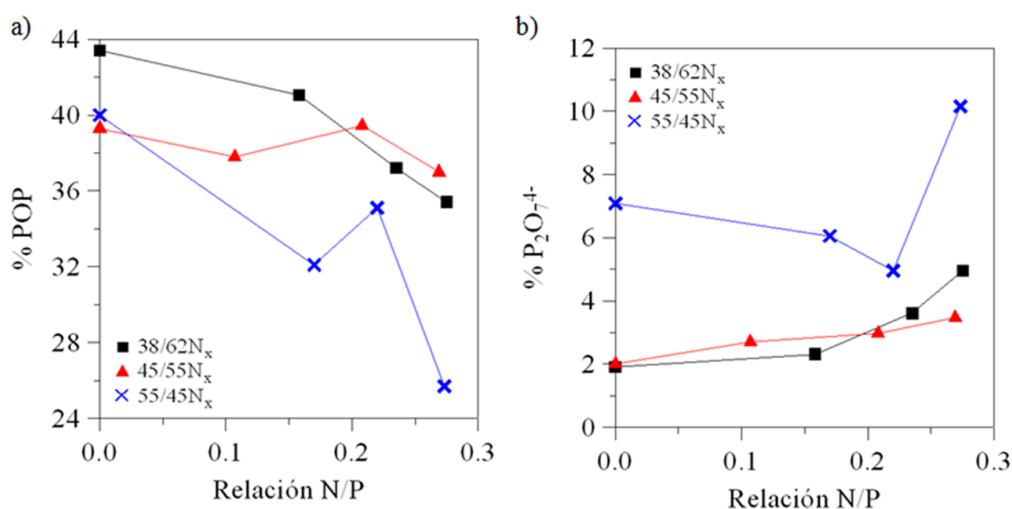


Figura 5.8.- Porcentaje de enlaces P-O-P a) y de grupos $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ b), en función de la relación N/P para vidrios nitrados con 38, 45 y 55 % molar de Li_2O .

5.2.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

5.2.2.1 XPS de O_{1s}

Los espectros de XPS de O_{1s} permiten determinar el porcentaje de oxígenos puente (OP) y no puente (ONP) presente en los vidrios. En este apartado, se han estudiado las series con 45, 50 y 55 % molar de Li_2O . La figura 5.9 presenta los espectros de XPS en la región de energías de enlace del pico de O_{1s} para los vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno ($x=45, 50$ y 55 % molar).

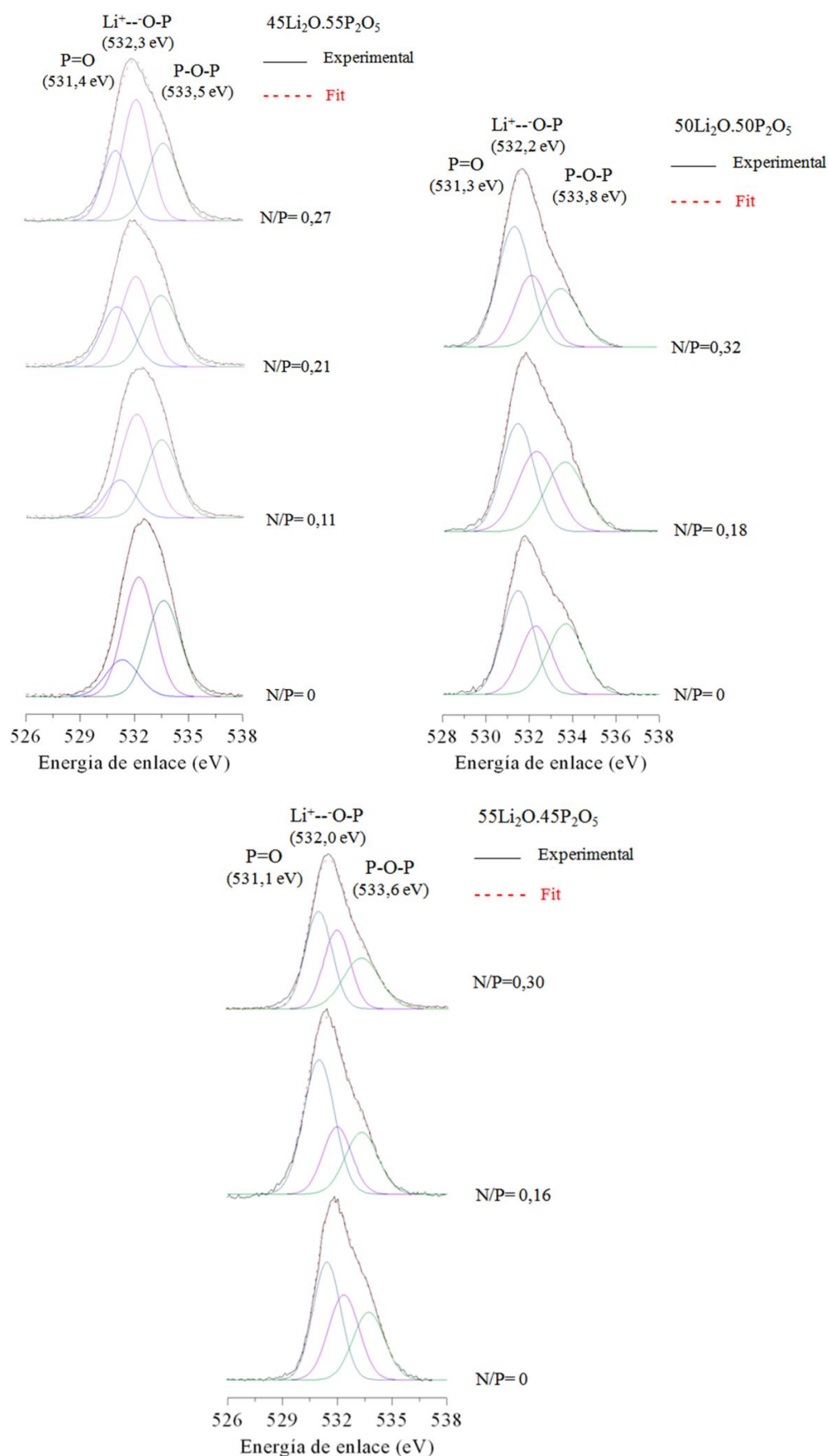


Figura 5.9.- Espectros de XPS en la región de energía de enlace del pico de O_{1s} para los vidrios de composición $xLi_2O.(100-x)P_2O_5$ + nitrógeno ($x=45, 50$ y 55 % molar).

La descomposición de los espectros en una mezcla de componentes de tipo Gaussiana-Lorenciana permite calcular el porcentaje de los dos tipos de oxígeno, puente y no puente. Dos de las componentes se atribuyen a oxígenos no puente (ONP), $P=O$ y $Li^+ \cdots O-P$, a 531,4 y 532,3 eV, respectivamente, y la otra componente a oxígenos puente (OP) a 533,5 eV, de acuerdo con el modelo de Brückner [189]. En la figura 5.10, se representa la relación OP/ONP obtenida a partir de la descomposición de los espectros en tres componentes en función de la relación N/P. Se observa una disminución de la relación OP/ONP con el aumento del contenido de nitrógeno; siendo mayor la disminución para los vidrios con menor contenido de litio. Sin embargo, en los vidrios con 55 % molar de Li_2O , la relación OP/ONP es casi constante.

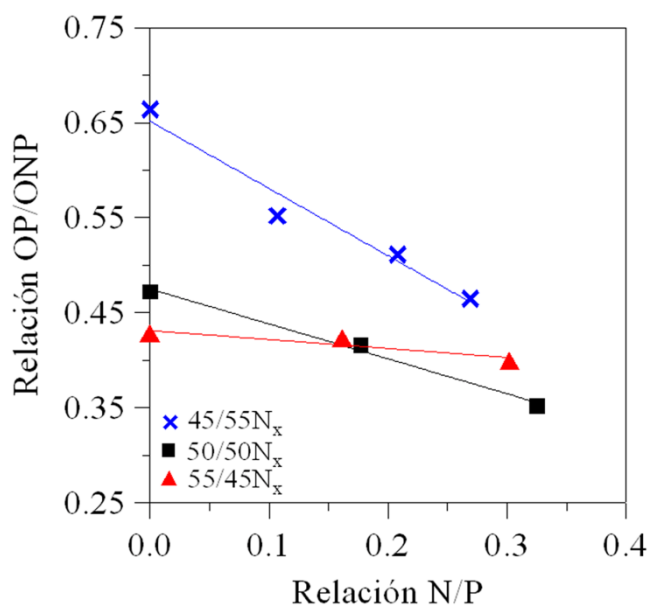


Figura 5.10.- Relación OP/ONP en función de la relación N/P para vidrios de composición $xLi_2O.(100-x)P_2O_5$ + nitrógeno ($x=45, 50$ y 55 % molar).

Para mostrar más claramente la diferencia entre la relación OP/ONP para el vidrio con $N/P=0,25$ y la de los vidrios con $N/P=0$ en función del % molar de Li_2O se ha representado dicha relación frente al % Li_2O (figura 5.11). Se observa una disminución lineal de la relación OP/ONP con el contenido de litio.

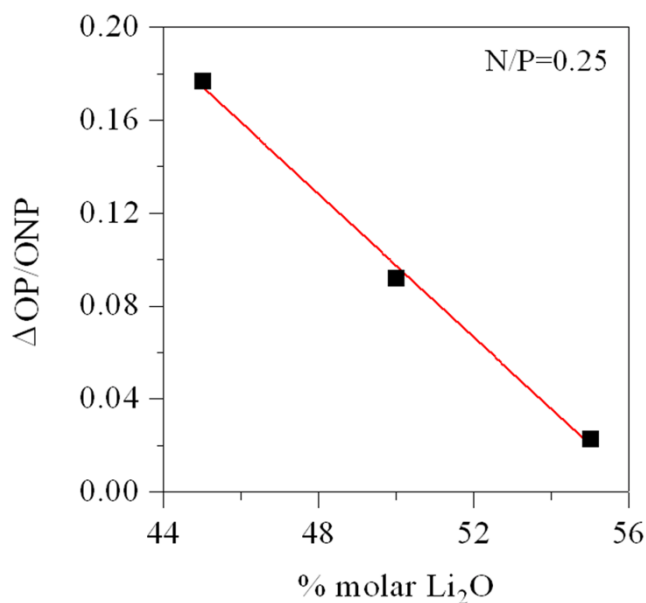


Figura 5.11.- Diferencia entre la relación OP/ONP para los vidrios con $N/P=0,25$ y sus correspondientes vidrios base en función del contenido de Li_2O .

Los espectros de XPS del pico O_{1s} permiten, por tanto, determinar la relación entre OP y ONP que disminuye al aumentar el contenido de nitrógeno, como se esperaba [138, 139]. Pero la magnitud de esta disminución depende del contenido de litio (Fig. 5.11), verificándose que a mayor contenido de litio menor será la disminución de la relación OP/ONP con el contenido de nitrógeno.

5.2.2.2 XPS de N_{1s}

Los espectros de XPS en la región de energías de enlace del pico N_{1s} permiten determinar el porcentaje de cada tipo de nitrógeno, di-coordinado (N_d) y tri-coordinado (N_t). La importancia de esta técnica radica en que es una de las pocas que permite calcular de forma cuantitativa la proporción de N_d y N_t . Mediante resonancia magnética nuclear de ^{31}P es posible identificar el porcentaje total de nitrógeno, con espectroscopia Raman la medida es semi-cuantitativa, y con RMN de ^{15}N es posible determinar la relación N_t/N_d ; pero para ello es necesario enriquecer la muestra con ^{15}N .

La figura 5.12 presenta los espectros de XPS en la región de energías de enlace del pico N_{1s} de los vidrios nitrurados con porcentajes molares de Li_2O de 45, 50 y 55. La descomposición de los espectros consta de dos componentes Gaussiana-Lorenciana que corresponden a dos enlaces diferentes del átomo de nitrógeno [62, 136, 137, 190]. En el primero (N_d) el nitrógeno está unido a dos átomos de fósforo (P-N=P) y aparece a 397,7

eV; mientras que el segundo (N_t) está enlazado a tres átomos de fósforo, $P-N<(P)_2$, situándose a 399,9 eV. El aumento del contenido de nitrógeno produce la disminución de N_t , y en el caso de la serie de 45 % molar de Li_2O , N_t casi desaparece para el mayor contenido de nitrógeno ($N/P=0,27$).

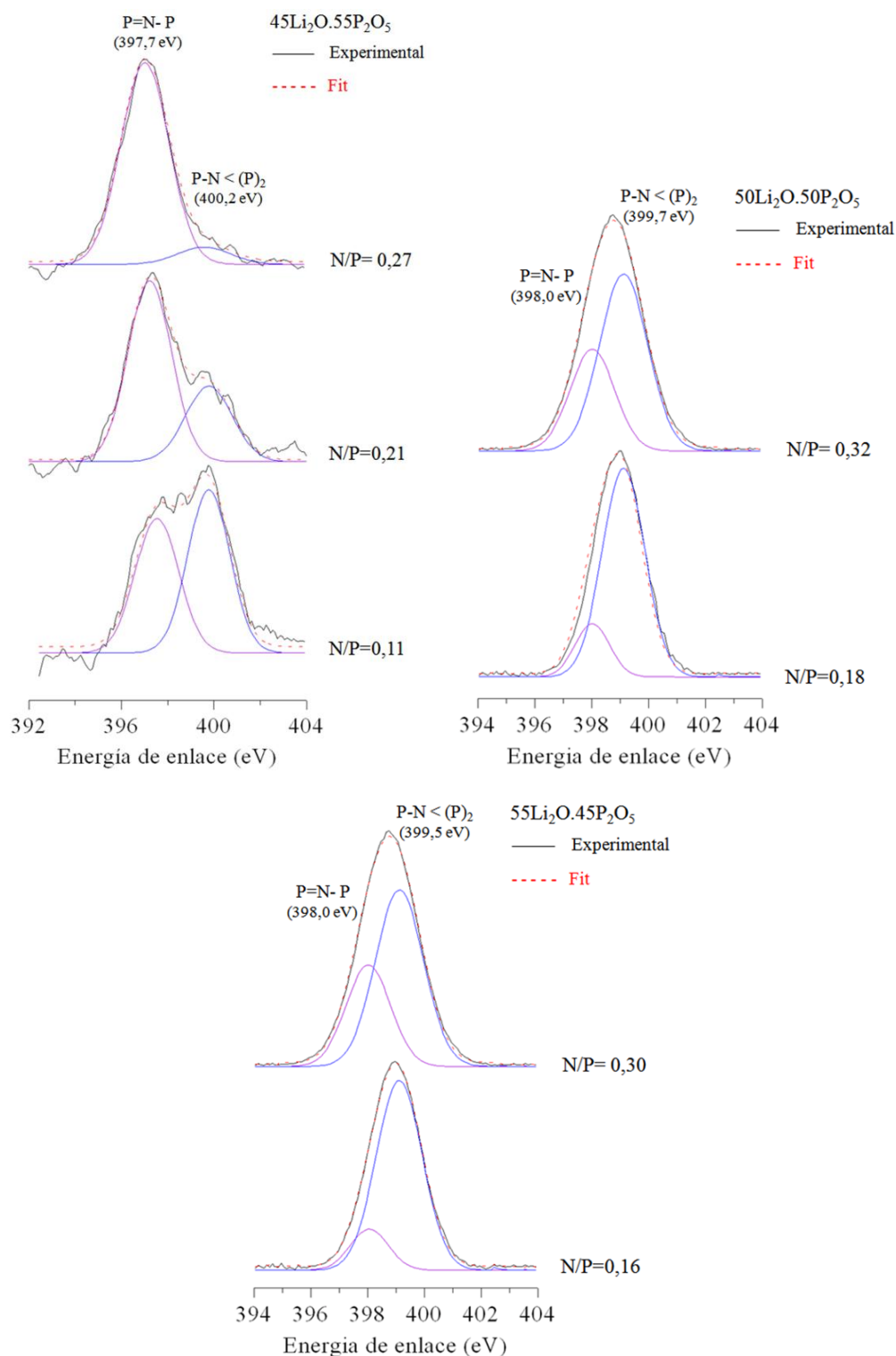


Figura 5.12.- Espectros de XPS en la región de enlaces del pico de N_{1s} para vidrios de composición $xLi_2O \cdot (100-x)P_2O_5$ + nitrógeno ($x=45, 50$ y 55 % molar).

A partir de la descomposición de los espectros, se ha determinado la relación N_t/N_d , que se representa en función de la relación N/P en la figura 5.13. Se observa una disminución de la relación N_t/N_d con el aumento del contenido de nitrógeno, siendo la disminución de esta relación más importante en vidrios con alto contenido de litio. El nitrógeno tri-coordinado es máximo en vidrios con alto contenido de litio y bajo de nitrógeno.

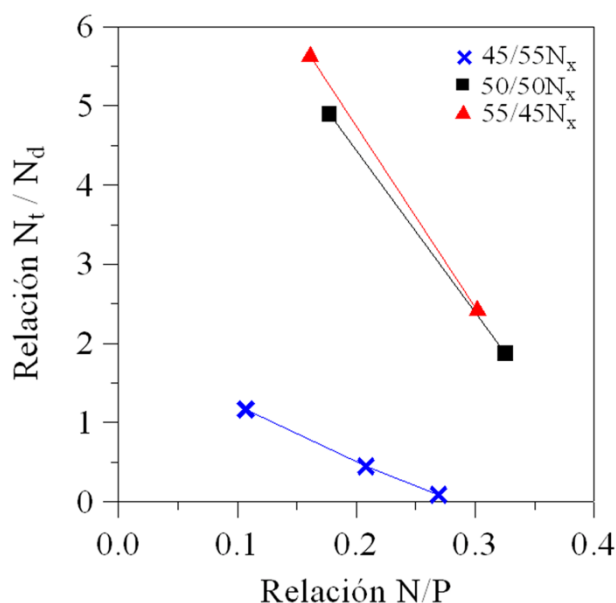


Figura 5.13.- Relación N_t/N_d en función de la relación N/P para los vidrios de composición $xLi_2O.(100-x)P_2O_5$ + nitrógeno ($x = 45, 50$ y 55 % molar).

La formación de especies N_t o N_d depende básicamente de la distribución inicial de oxígenos puente (OP) y no puente (ONP). Esta variación de N_t/N_d se explica a partir de las reglas de Marchand [137], que se establecen mediante las siguientes ecuaciones:

$$N_t = 3/2OP \quad (5.1)$$

$$N_d = 1ONP + 1/2OP \quad (5.2)$$

Los vidrios base con bajo contenido de litio presentan mayor porcentaje de oxígenos puente respecto a los de alto contenido de Li (Fig. 5.10). Al introducirse nitrógeno, el contenido de OP disminuye en todos los vidrios, pero en mayor proporción en los vidrios con bajo contenido de litio. Si se tiene en cuenta las ecuaciones de Marchand (5.1 y 5.2), esta disminución de los OP da lugar a un menor porcentaje de nitrógeno tricoordinado, como se observó en la Fig. 5.13. Por tanto, los vidrios con alto contenido de litio, donde la disminución de los oxígenos puente es menor, presentan mayores porcentajes de N_t (Fig. 5.13).

5.2.3 Resonancia magnética nuclear

Los experimentos de resonancia magnética nuclear con rotación en el ángulo mágico (RMN MAS) de ^{31}P dan información de los grupos de fósforo (Q^n) [91] y de las especies con nitrógeno [134, 187] que aparecerán en los vidrios de fosfato de litio nitrurados. Sin embargo, para profundizar en el estudio estructural mediante RMN es necesario recurrir a experimentos bidimensionales, que darán información sobre la conectividad y el desplazamiento químico de dichas especies en la red vítrea de fosfato.

Los experimentos de 1D RMN (Fig. 5.14) se han llevado a cabo en vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno ($x=38$ a), 42 b), 45 c), 50 d) y 55 e) % molar). Se han analizado 20 vidrios para obtener la proporción de cada especie con el fin de relacionar los cambios estructurales producidos por la introducción de litio y nitrógeno con las propiedades de estos vidrios.

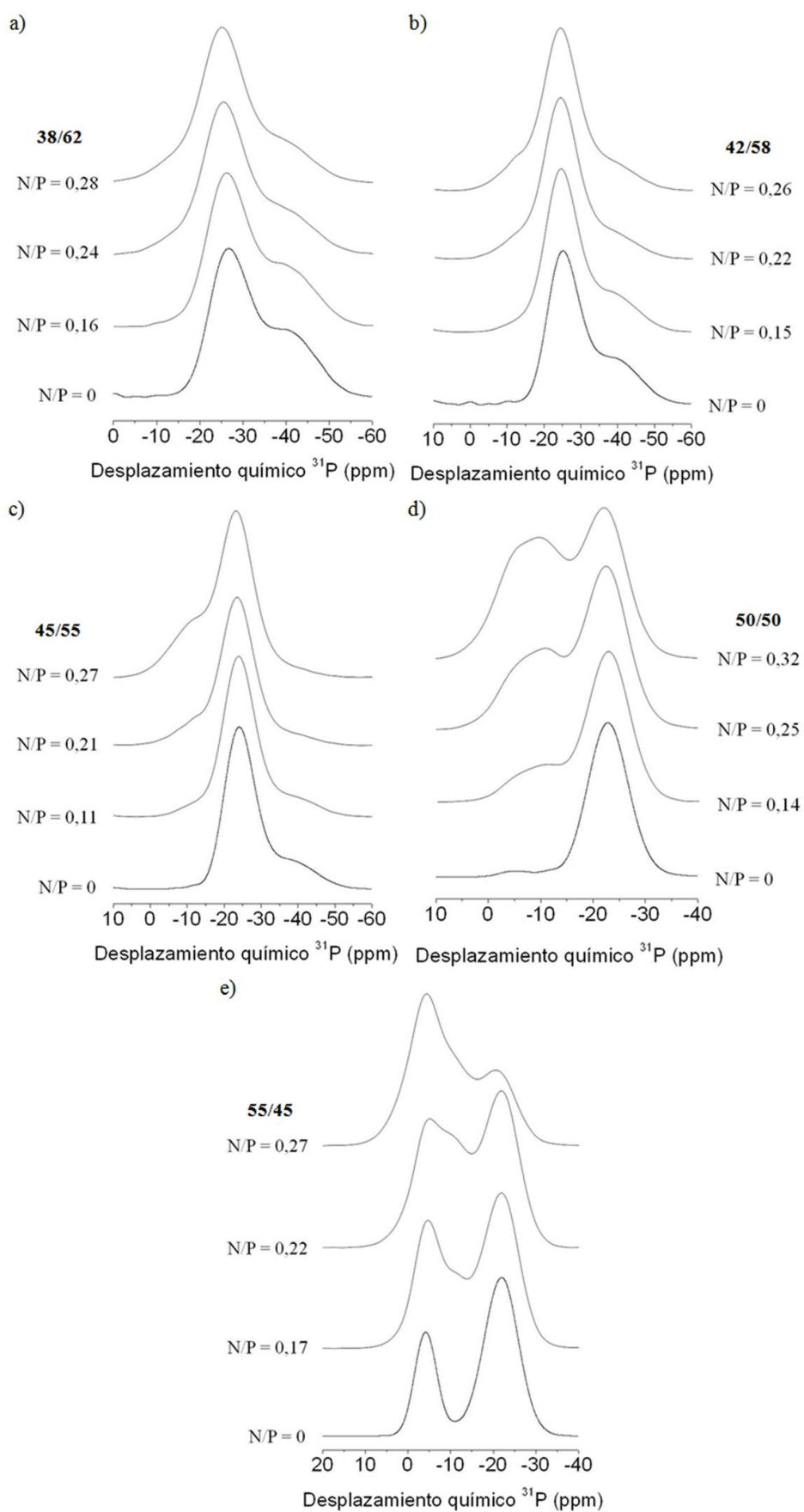


Figura 5.14.- Espectros de 1D RMN de ^{31}P de vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno, donde x es 38 a), 42 b), 45 c), 50 d) y 55 e), en % molar.

Para realizar una correcta descomposición de los espectros monodimensionales de RMN de ^{31}P de la figura 5.15 es necesario realizar previamente los experimentos bidimensionales. Se estudiaron vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno ($x=38, 45, 50$ y 55 % molar), de los que sólo se muestran los espectros de los vidrios base de 38 (Fig. 5.15a) y 55 % molar de Li_2O (Fig. 5.15c), junto con los correspondientes vidrios nitrurados durante 7 horas, 38/62N7 (Fig. 5.15b) y 55/45N7 (Fig. 5.15d).

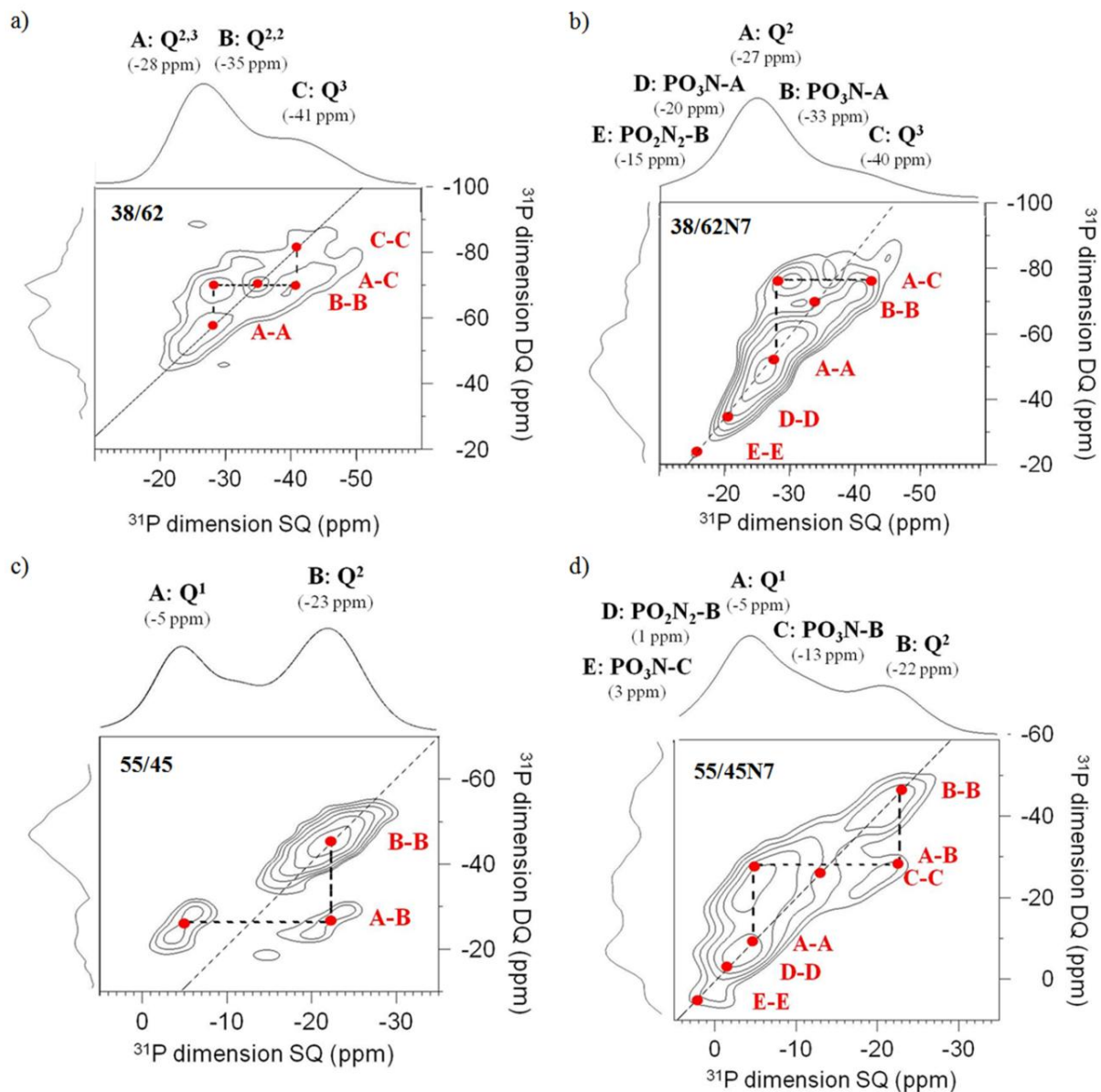


Figura 5.15.- Espectros de DQ RMN MAS de ^{31}P de los vidrios 38/62 a), 38/62N7 b), 55/45 c) y 55/45N7 d), junto a las posibles correlaciones. El espectro de RMN del núcleo de ^{31}P o la dimensión MAS en el eje horizontal, y la proyección o dimensión DQ en el eje vertical.

El espectro del vidrio base de 38 % molar de Li_2O (Fig. 5.15a) presenta dos tipos de grupos Q^2 ($\text{Q}^{2,2}$ y $\text{Q}^{2,3}$) y el grupo Q^3 . El $\text{Q}^{2,2}$ corresponde a grupos Q^2 sólo unidos al otro

tipo de Q^2 , y el $Q^{2,3}$ corresponde a grupos Q^2 que se enlazan a grupos Q^2 y Q^3 . Por tanto, se pueden observar cuatro correlaciones, $Q^{2,3}$ - $Q^{2,3}$ (A-A), $Q^{2,2}$ - $Q^{2,2}$ (B-B), $Q^{2,3}$ - Q^3 (A-C) y Q^3 - Q^3 (C-C). En el vidrio nitrurado (Fig. 5.15b) aparecen nuevas bandas correspondientes a especies de fósforo unidos a uno o dos nitrógenos, que se muestran en detalle en la figura 5.15a. El espectro del vidrio base de composición $55Li_2O.45P_2O_5$ (Fig. 5.15c) muestra dos únicas correlaciones pertenecientes al grupo Q^2 consigo mismo (Q^2 - Q^2) y a los grupos Q^2 - Q^1 , es decir unidades Q^2 enlazados a grupos terminales Q^1 . Sin embargo, el vidrio nitrurado con 55 % molar de Li_2O (Fig. 5.15d) revela un espectro más complejo en el que aparecen nuevas especies de nitrógeno, junto a nuevas correlaciones, como cabría esperar, ya que al introducir nitrógeno se produce un aumento de la reticulación de la red de fósforo, que se muestra en la figura 5.16b.

En la Fig. 5.16 se realiza un estudio más detallado, extrayendo los espectros monodimensionales del núcleo de ^{31}P a partir de los espectros bidimensionales para poder asignar los desplazamientos químicos a cada especie, y para conocer las correlaciones presentes. Para determinar cuántas especies y de qué tipo aparecen en los vidrios se tienen en cuenta las siguientes consideraciones. Todos los vidrios base con contenidos inferiores al 50 % molar de Li_2O presentan tres bandas correspondientes a grupos de fósforo; una para las unidades Q^3 y dos para los Q^2 , y para vidrios con altos contenidos de litio (>50 % molar) aparece dos bandas asignadas a los grupos Q^2 y Q^1 . A medida que el contenido de nitrógeno aumenta, aparecen una, dos, tres o cuatro bandas de resonancia nuevas correspondientes a nuevos grupos de fósforo con nitrógeno, PO_3N y/o PO_2N_2 con distinto número de oxígenos puente y no puente. Esta hipótesis se basa en los trabajos previos de Brow para vidrios sin nitrógeno [91], y de Le Sauze, Bünker y Muñoz para vidrios de metafosfato nitrurados [134, 140, 187]. Además, hay que tener en cuenta que no se ha encontrado referencias sobre vidrios nitrurados con composición inferior o superior al 50 % molar de óxido de litio. Si se considera que el nitrógeno puede sustituir a oxígenos puente en los diferentes grupos Q^n podrían aparecer las siguientes especies:

- A. Grupos PO_3N y PO_2N_2 formados a partir de unidades Q^3 .
- B. Grupos PO_3N y PO_2N_2 formados a partir de unidades Q^2 .
- C. Grupos PO_3N formados a partir de unidades Q^1 .

Para este estudio se han seleccionado los vidrios 38/62N7 y 55/45N7 (Fig. 5.16 a y b).

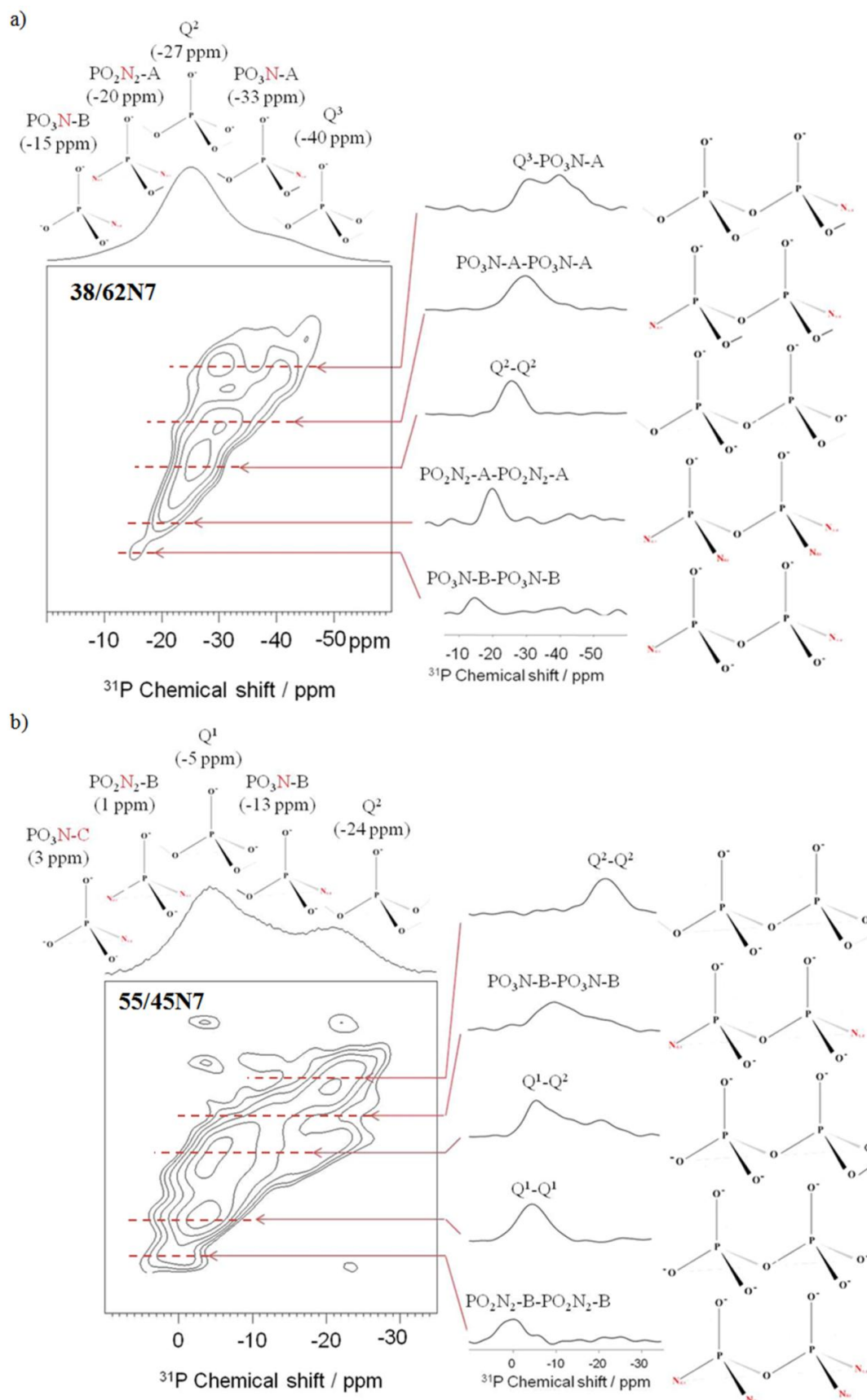


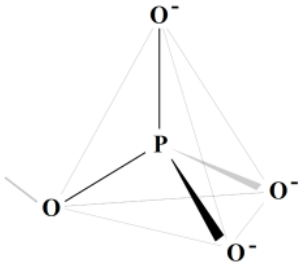
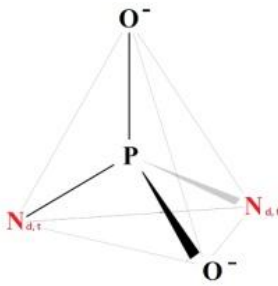
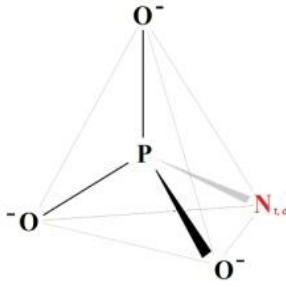
Figura 5.16.- Espectros DQ RMN MAS de ^{31}P de los vidrios 38/62N7 a) y 55/45N7 b) con los espectros monodimensionales de ^{31}P extraídos, y junto a una representación de las estructuras a las que corresponde.

Teniendo en cuenta los espectros bidimensionales y las anteriores consideraciones, en la tabla 5.3 se representan, a modo de resumen, las posibles especies que pueden aparecer en los vidrios dependiendo de la composición y de su desplazamiento químico.

Tabla 5.3: Posibles especies, desplazamiento químico y observaciones de los vidrios estudiados, clasificados según su composición.

Composición	Posibles especies	δ (ppm)	Observaciones
$x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 38, 42$ y 45 % molar)		~ -39	Fósforo unido a 3 OP y 1 ONP [91] (Q³)
		~ -30	Fósforo unido a 2 OP, 1 ONP y un N (Nd o Nt) (PO₃N-A)
		~ -24	Fósforo unido a 2 OP y 2 ONP [91] (Q²)
		~ -19	Fósforo unido a 1 OP, 1 ONP y 2 N (Nd o Nt) (PO₂N₂-A)
		~ -13	Fósforo unido a 1 OP, 2 ONP y 1 N (Nd o Nt) [187] (PO₃N-B)

Composición	Posibles especies	δ (ppm)	Observaciones
$x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 50$ % molar)		~ -22	Fósforo unido a 2 OP y 2 ONP [91] (Q²)
		~ -12	Fósforo unido a 1 OP, 2 ONP y 1 N (N _d o N _t) [187] (PO₃N-B)
		~ -2	Fósforo unido a 0 OP, 2 ONP y 2 N (N _d o N _t) [134] (PO₂N₂-B)
$x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x > 50$ % molar)		~ -22	Fósforo unido a 2 OP y 2 ONP [91] (Q²)
		~ -11	Fósforo unido a 1 OP, 2 ONP y 1 N (N _d o N _t) [187] (PO₃N-B)

Composición	Posibles especies	δ (ppm)	Observaciones
$x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x > 50$ % molar)		~ -5	Fósforo unido a 1 OP y 3 ONP [91] (Q^1)
		~ -2	Fósforo unido a 0 OP, 2 ONP y 2 N (N_d o N_t) [134] ($\text{PO}_2\text{N}_2\text{-B}$)
		~ 5	Fósforo unido a 0 OP, 3 ONP y 1 N (N_d o N_t) ($\text{PO}_3\text{N-C}$)

Considerando estas posibles especies, se ha realizado la descomposición de los espectros monodimensionales (Fig. 5.14). A modo de ejemplo, se presentan los espectros de los vidrios de las series de 38 y 55 % molar de Li_2O en la figura 5.17.

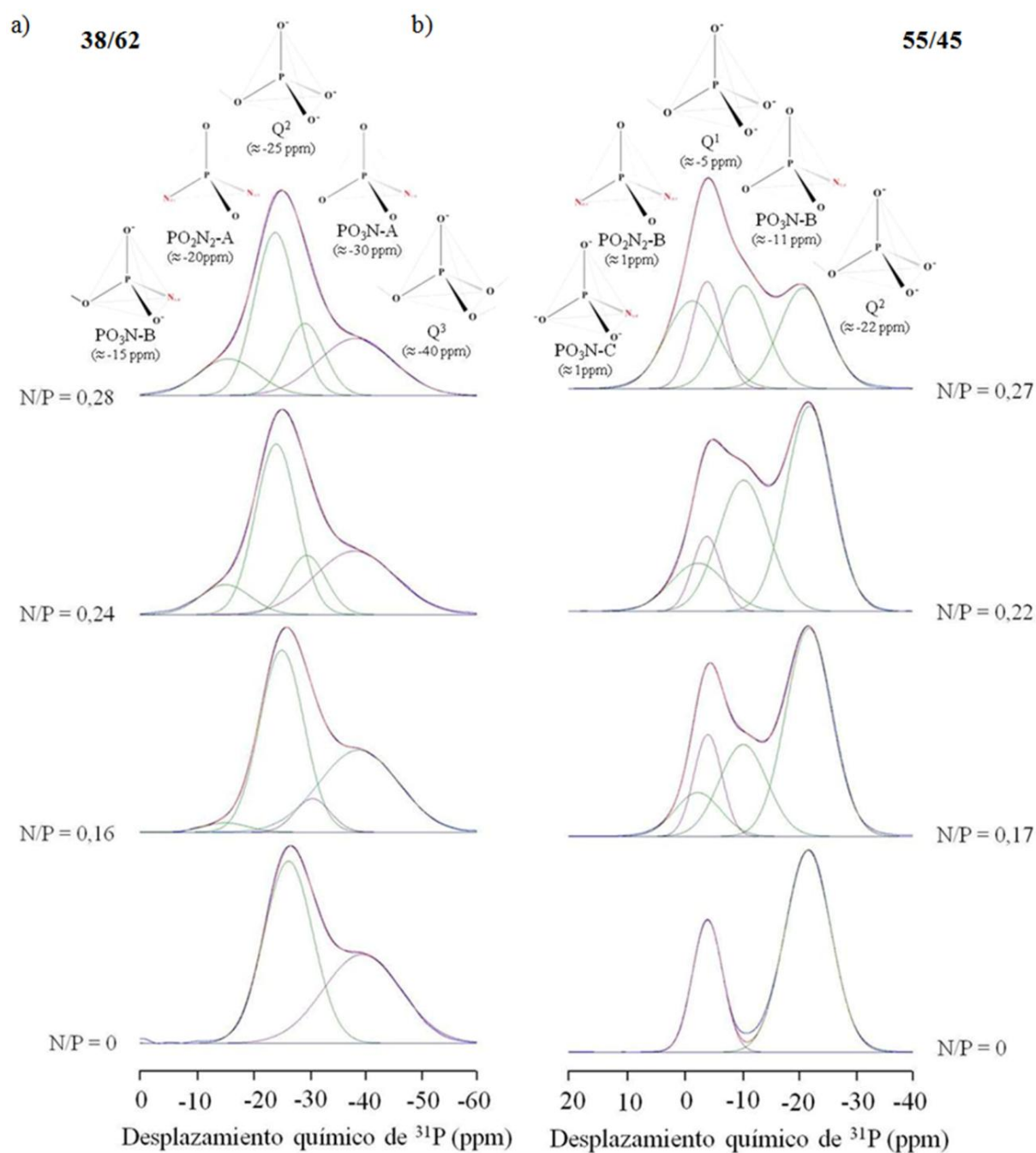


Figura 5.17.- Espectros de 1D RMN de ^{31}P para los vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno, donde x es 38 a) y 55b), en % molar.

La figura 5.17a muestra los espectros de RMN de ^{31}P de los vidrios de composición $38\text{Li}_2\text{O} \cdot 62\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno. Los espectros revelan dos bandas centradas en -25 y -39 ppm correspondientes a los grupos Q^2 y Q^3 [91], respectivamente. Para la descomposición del vidrio base se utilizan dos componentes de tipo gaussiana, una para el grupo Q^3 y otra que engloba los dos tipos de grupos Q^2 observados en la figura 5.14. Los vidrios con nitrógeno revelan tres nuevas bandas correspondientes a grupos de fósforo con nitrógeno a -29, -20 y

-13 ppm aproximadamente que se han asignado a $\text{PO}_3\text{N-A}$, $\text{PO}_2\text{N}_2\text{-A}$ y $\text{PO}_3\text{N-B}$ (ver tabla 5.3). En el caso de las especies $\text{PO}_2\text{N}_2\text{-A}$ y $\text{PO}_3\text{N-B}$ se utiliza una única componente de tipo gaussiana al encontrarse ambas bandas muy próximas, y por lo tanto, aparecen solapadas. Los espectros de RMN MAS de ^{31}P de los vidrios de composición $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno (fig. 5.17b), muestran dos bandas centradas en -4 y -22 ppm correspondientes a los grupos Q^1 y Q^2 [91], respectivamente. Para el vidrio base se emplea una única componente de tipo gaussiana para cada una de las especies de fósforo. Con la introducción de nitrógeno, tres nuevas componentes aparecen a -10, -2 y 5 ppm correspondientes a las especies $\text{PO}_3\text{N-B}$ [187], $\text{PO}_2\text{N}_2\text{-B}$ [134] y $\text{PO}_3\text{N-C}$, respectivamente (ver tabla 5.3). En el caso de las especies $\text{PO}_2\text{N}_2\text{-B}$ y $\text{PO}_3\text{N-C}$ se utiliza una única componente de tipo gaussiana al encontrarse ambas bandas solapadas. Para estos vidrios, al igual que para todos los estudiados en este apartado, se observa que al aumentar el contenido de nitrógeno el desplazamiento químico de todas las especies es cada vez más positivo, es decir, se desplazan hacia campo más bajo.

La descomposición de todos los espectros permite obtener la proporción de cada especie de fósforo y nitrógeno presentes en los vidrios. En la figura 5.18, se representa el porcentaje de cada especie P(O,N)_4 en función de la relación N/P para todos los vidrios analizados por RMN (ver tabla 5.3).

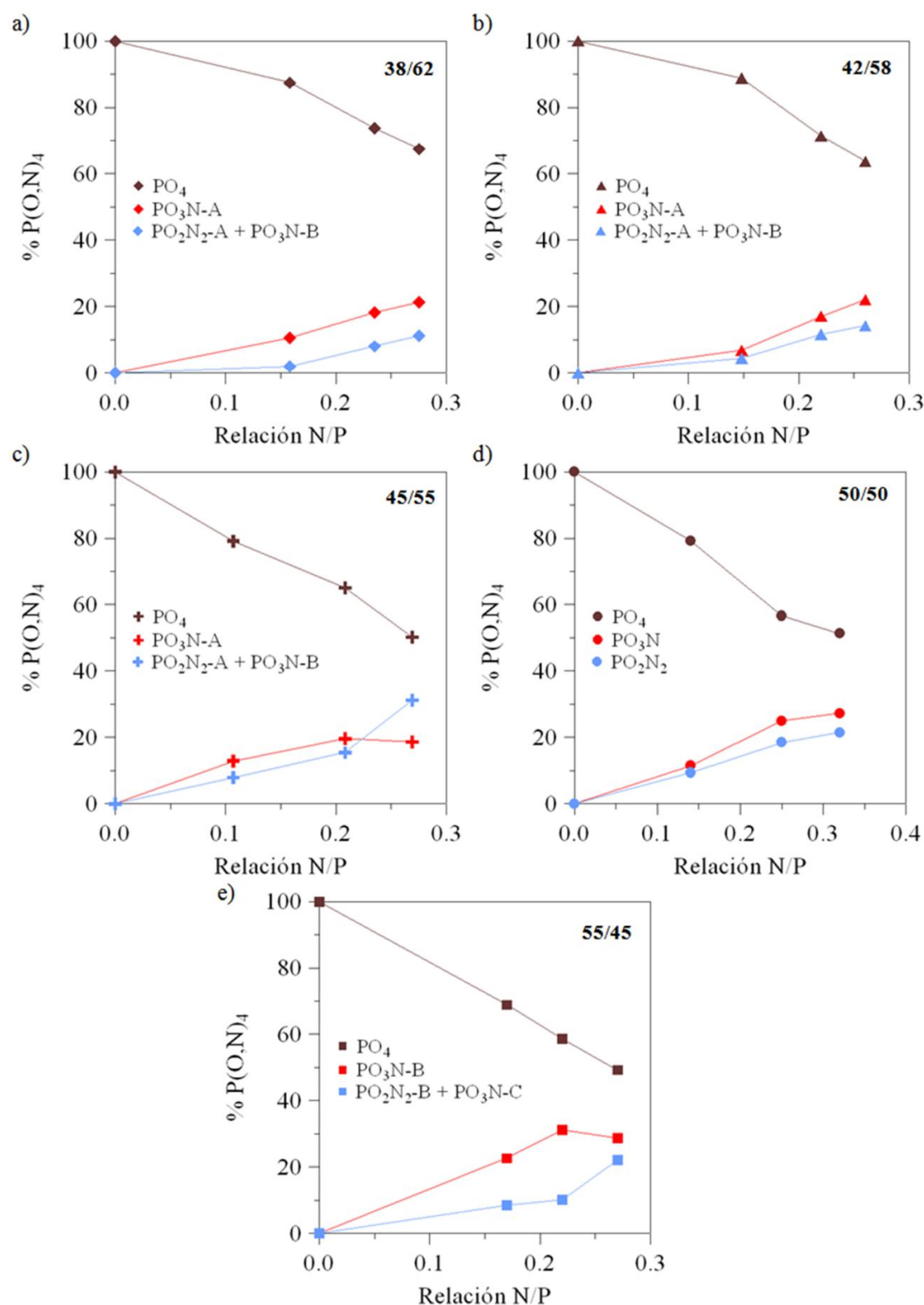


Figura 5.18.- Porcentaje de especies $P(O,N)_4$ en función de la relación N/P para los vidrios de composición $xLi_2O.(100-x)P_2O_5$ + nitrógeno, donde x es 38 a), 42 b), 45 c), 50 d) y 55 e), en % molar.

Como cabría esperar, la introducción de nitrógeno produce el aumento del porcentaje de especies de fósforo unido a uno y dos nitrógenos y la disminución de las especies de

fósforo, PO_4 . En la figura 5.19 se representa la suma de los porcentajes de las especies que contienen nitrógeno en función de la relación N/P para todos los vidrios analizados por RMN.

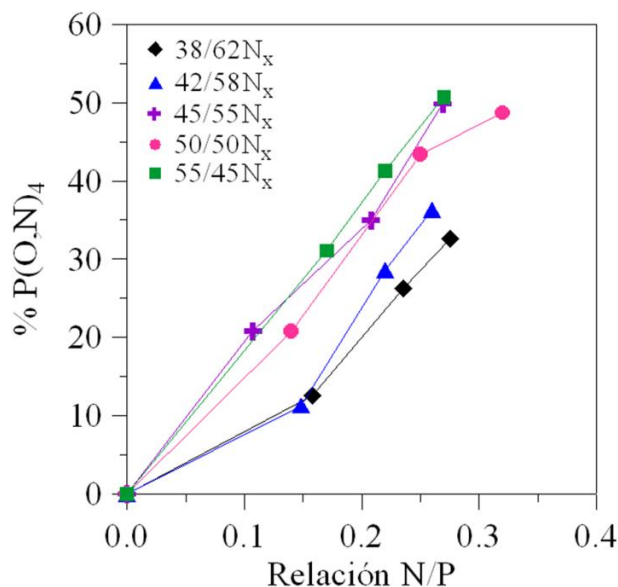


Figura 5.19.- % total de $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ en función de la relación N/P para los vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno, donde x es 38 a), 42 b), 45 c), 50 d) y 55 e), en % molar.

El aumento de los grupos PO_3N y PO_2N_2 es mayor cuanto mayor es el contenido de óxido de litio en los vidrios. Para determinar la diferencia del porcentaje de cada especie $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ entre el vidrio base y su correspondiente vidrio nitrurado, se fija un N/P de 0,25 (Figura 5.20).

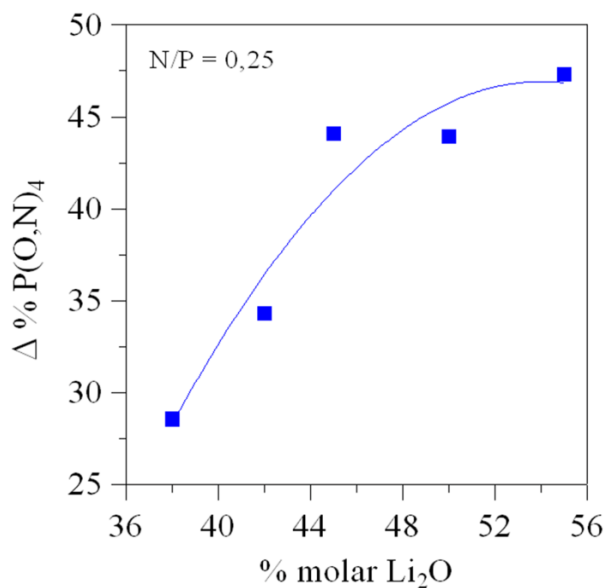


Figura 5.20.- Diferencia entre el porcentaje del total de especies de fósforo con nitrógeno del vidrio base y el vidrio nitrurado con N/P=0,25 en función del % molar de Li_2O .

La menor o mayor diferencia de especies de fósforo con nitrógeno se puede relacionar con el porcentaje de nitrógenos tri-coordinados. Es decir, cuanto mayor es el contenido de litio, mayor es el porcentaje de N_t (Fig. 5.12), y por tanto mayor es el porcentaje de fósforos por cada nitrógeno.

5.3 Caracterización de las propiedades

Las propiedades de los vidrios de fosfato de litio nitrurados analizados son la temperatura de transición vítrea, volumen molar, durabilidad química y conductividad iónica. El cambio de estas propiedades, en particular el aumento de la durabilidad química y la conductividad iónica son objetivos esenciales de este trabajo para obtener materiales vítreos adecuados para su aplicación como electrolitos sólidos.

5.3.1 Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g) se ha determinado mediante análisis térmico diferencial (ATD). La figura 5.21 ilustra la curva del vidrio 50/50, observándose que la T_g se determina mediante la intersección de dos rectas.

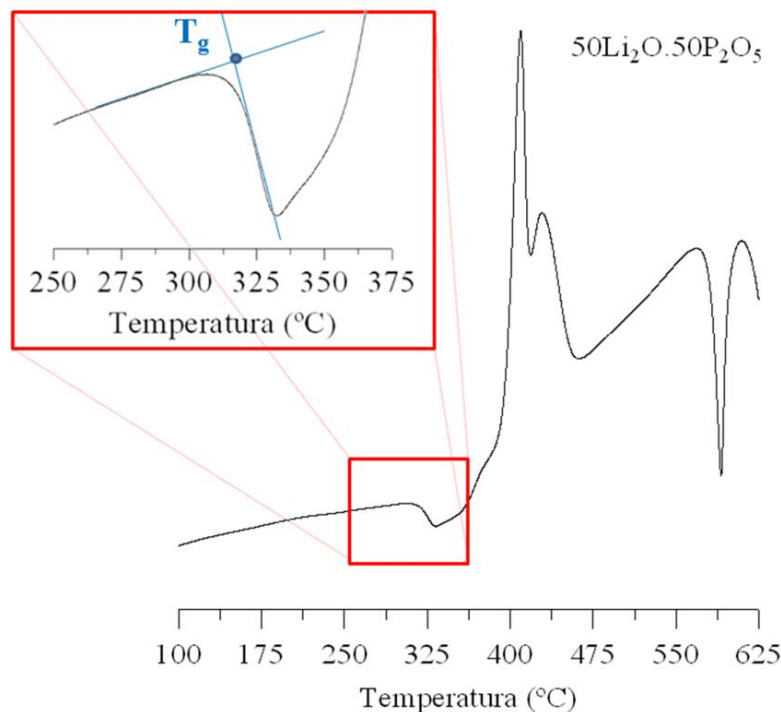


Figura 5.21.- Análisis térmico diferencial, ATD, del vidrio 50Li₂O.50P₂O₅, junto a una ampliación de la región comprendida entre 250 y 375 °C.

En la figura 5.22 se representa la temperatura de transición vítrea en función del contenido de litio para los vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 38, 45, 50$ y 55 , en % molar) a) y la relación N/P para vidrios con diferente contenido de litio b).

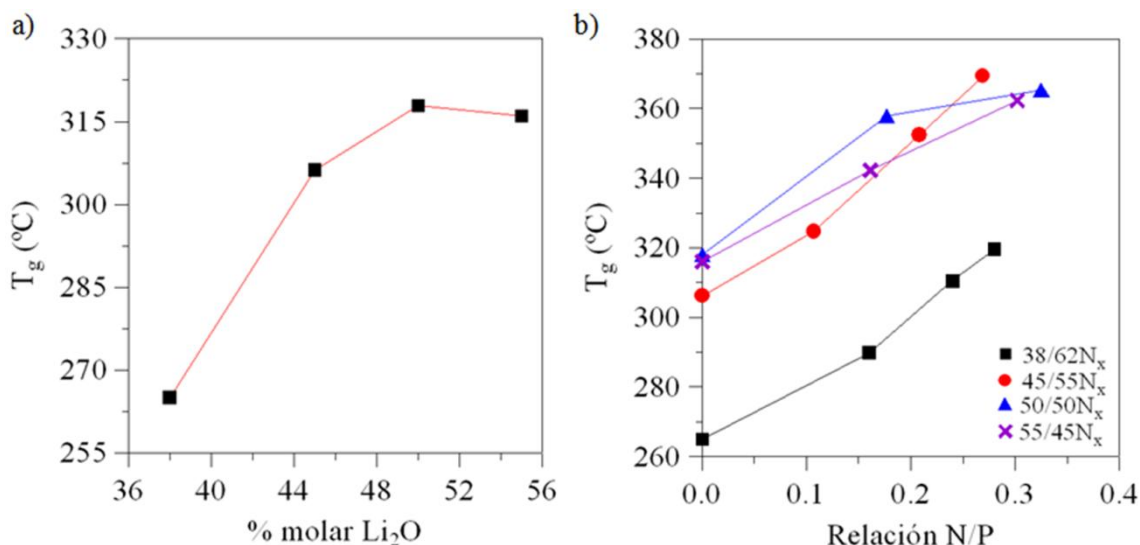


Figura 5.22.- Temperatura de transición vítrea en función del porcentaje molar de litio para los vidrios base de 38, 45, 50 y 55 % molar de Li_2O a), T_g en función de la relación N/P para los vidrios nitrurados de las mismas series b).

Para las composiciones entre 38 y 50 % molar de Li_2O , T_g aumenta con el aumento del contenido de litio debido al aumento de conectividad mediante los enlaces covalentes O-Li-O que contrarresta el efecto que ejerce la transformación de los grupos Q^3 a Q^2 , como mostraron otros autores [185, 191]. El máximo de la T_g se alcanza para vidrios de metafosfato; sin embargo, para vidrios con contenidos de litio mayores al 50 % molar, la T_g se mantiene casi constante, probablemente debido a una despolimerización por la transformación de unidades Q^2 en Q^1 (Fig. 5.22a) que pasa a ejercer mayor efecto. La introducción de nitrógeno produce el aumento de T_g como consecuencia del aumento del número de enlaces y la mayor covalencia de los enlaces P-N con respecto a los P-O. Los vidrios con menor contenido de litio muestran el mayor aumento de T_g con el nitrógeno (Fig. 5.22b).

5.3.2 Volumen molar

El volumen molar (V_m) se determina a partir de la densidad, obtenida mediante el método de Arquímedes, y la masa molar del vidrio. En la tabla 5.4 se recogen los valores de densidad, masa y volumen molar de los vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno ($x = 38, 45$ y 55 , en % molar).

Tabla 5.4: Masa molar, densidad y volumen molar de los vidrios estudiados, con errores de $\pm 0,01$.

Vidrios	Masa molar (g/mol)	Densidad (g/cm³)	Volumen molar (cm³/mol)
38/62	99,32	2,32	42,78
38/62N2	97,42	2,32	42,00
38/62N4	96,63	2,30	42,09
38/62N7	96,14	2,34	41,12
45/55	91,55	2,33	39,28
45/55N2	90,42	2,32	38,98
45/55N4	89,33	2,32	38,49
45/55N7	88,67	2,33	38,04
55/55	80,28	2,36	34,07
55/45N2	78,68	2,35	33,51
55/45N7	77,98	2,36	33,05

En la figura 5.23, se representa el volumen molar en función de la relación N/P de los vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno ($x = 38, 45$ y 55 , en % molar). Se observa una disminución acusada del volumen molar al aumentar el contenido de litio en los vidrios base, mientras que la introducción de nitrógeno solo produce una ligera disminución de V_m en las tres series. El aumento del contenido de litio produce un aumento en la conectividad de la red de fosfato [185, 191], debido a la formación de enlaces O-Li-O que darán lugar a una disminución del volumen molar. De la misma forma, la introducción de nitrógeno aumenta la conectividad mediante la formación de enlaces más covalentes P-N, por lo que el V_m también disminuirá.

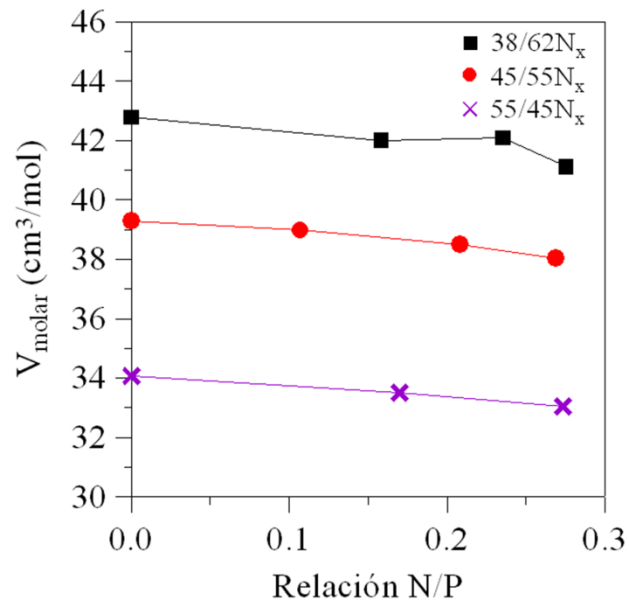


Figura 5.22.- Volumen molar en función de la relación N/P de los vidrios base y nitrurados de las serie de 38, 45 y 55 % molar de Li_2O .

5.3.3 Durabilidad química

La durabilidad química se ha determinado para los vidrios de las series de 38, 45 y 55 % molar de Li_2O mediante el método de inmersión en agua a 95 °C. La figura 5.24 muestra la pérdida de peso para los vidrios indicados en función del tiempo.

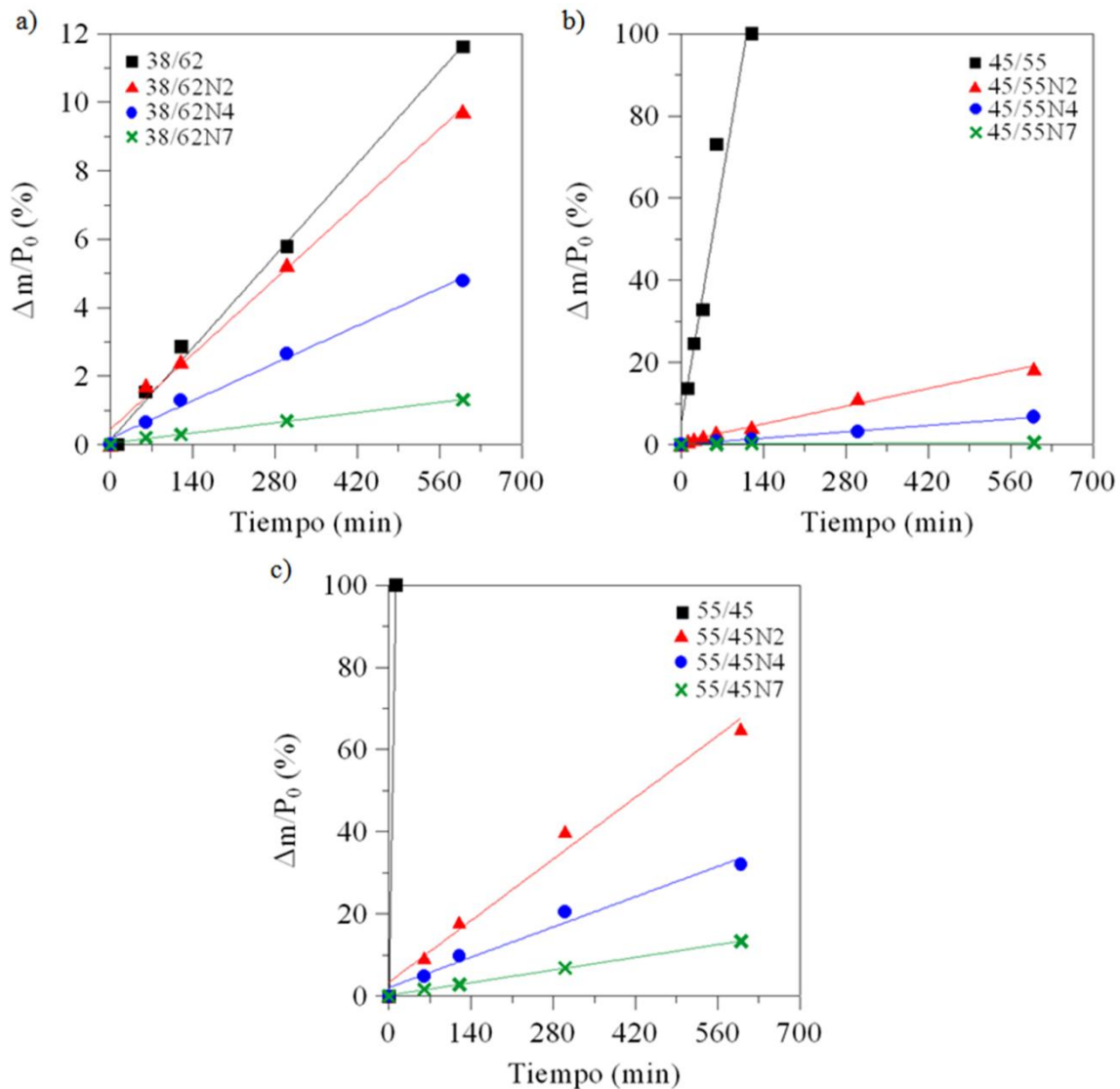


Figura 5.24.- Porcentaje de pérdida de peso en función del tiempo para los vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno donde x es 38 a), 45 b) y 55 c), en % molar.

Se observa que la pérdida de masa disminuye con la introducción de nitrógeno para el mismo tiempo de ataque en todas las composiciones. Por otro lado, los vidrios base con menor contenido de litio presentan menores pérdidas para cualquier tiempo, necesitándose varios días para su disolución completa, mientras que la muestra con 55 % molar de Li_2O se disuelve completamente en solo 12 minutos.

A partir del ajuste de las tres series a líneas rectas, se puede obtener la velocidad de disolución en función de la relación N/P, que se representa en la figura 5.25. La introducción de nitrógeno en todas las series reduce significativamente velocidad de disolución, dando lugar a una importante mejora de la durabilidad química de los vidrios.

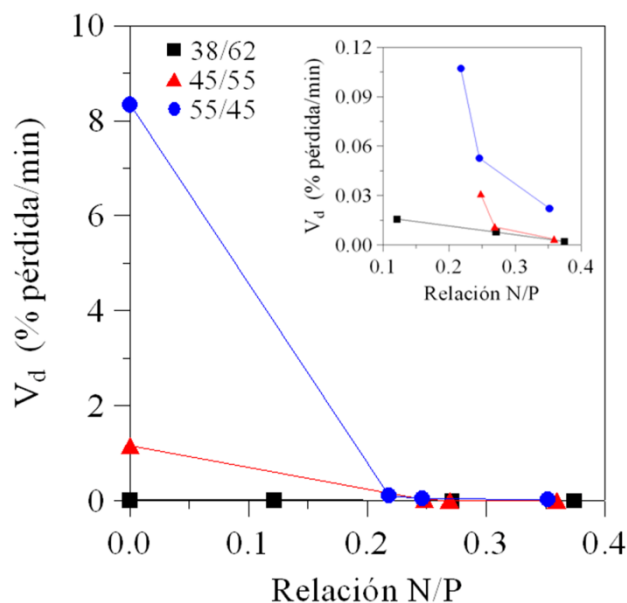


Figura 5.25.- Velocidad de disolución en función de la relación N/P para los vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno donde x es 38, 45 y 55, en % molar. En la parte superior derecha se ha representado la zona ampliada correspondiente a la relación N/P entre 0,1 y 0,4.

De acuerdo con otros autores [192-194], la reacción entre los vidrios de fosfato y el agua tiene lugar en dos etapas (figura 5.26). En la primera, se produce el intercambio iónico entre el Li^+ próximo a los oxígenos no puente y los protones del agua. La segunda etapa consiste en la hidrólisis de la red de fosfato como consecuencia del ataque de los protones y de las moléculas de agua a los enlaces P-O-P.

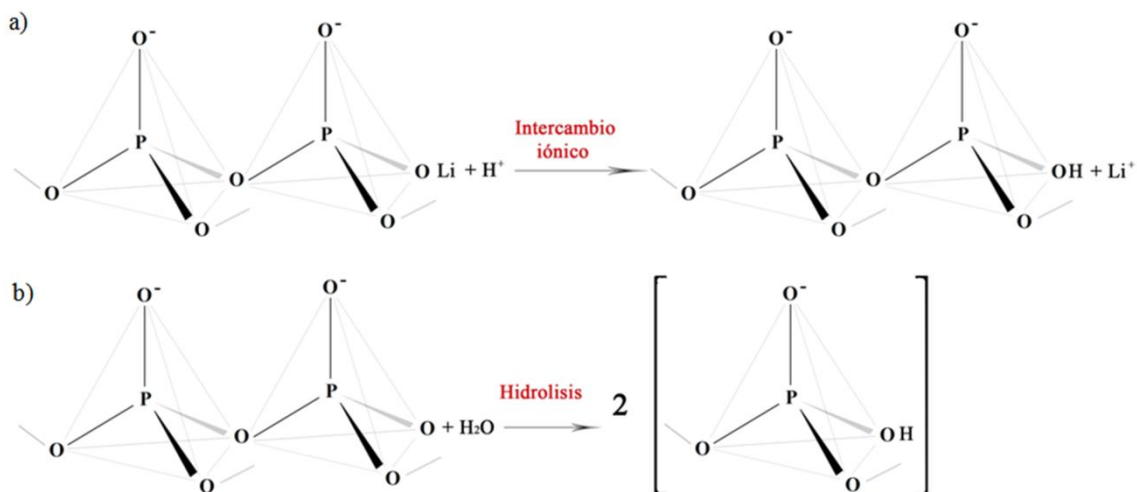


Figura 5.26.- Etapas del mecanismo de disolución de la red de fosfato: reacción de hidratación a) y ruptura de los enlaces P-O-P b).

En los vidrios nitrurados hay un aumento de la durabilidad química como consecuencia de la introducción de nitrógeno, que aumenta la conectividad de la red de fosfato y limita, por tanto, la difusión de los iones de litio hacia el exterior. Además, la mayor covalencia de los enlaces P-N también limita la hidrólisis de las cadenas de fosfato. Sin embargo, como se observa en la Fig. 5.25, la eficacia de esta mejora por la introducción de nitrógeno disminuye con el aumento del contenido de nitrógeno; por lo que la velocidad de disolución no es lineal con dicho contenido.

Para conocer el efecto del litio en la durabilidad química, se representa la velocidad de disolución de los vidrios base en función del contenido molar de óxido de litio, figura 5.27.

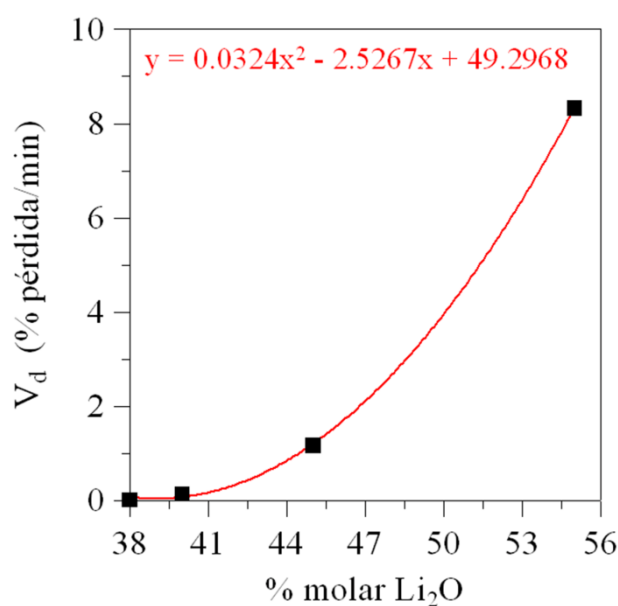


Figura 5.27.- Velocidad de disolución en función del porcentaje de óxido de litio para los vidrios base de 38, 40, 45 y 55 % molar de Li_2O .

Está claro que la introducción de litio en los vidrios de fosfato de litio produce el deterioro de su durabilidad química, observándose que el vidrio de 55 % molar de Li_2O presenta una velocidad de disolución 80 veces mayor que la de los vidrios con contenidos en óxido de litio inferiores o iguales al 40 % molar.

Se ha demostrado, por tanto, que la introducción de litio produce un deterioro de las propiedades químicas, pero la adición de nitrógeno da lugar a un significativo aumento de la durabilidad de estos vidrios; aunque esta mejora no es lineal con el nitrógeno (Fig. 5.25).

5.3.4 Conductividad iónica

La conductividad iónica se ha medido mediante espectroscopia electroquímica de impedancia para todos los vidrios. Los valores de conductividad iónica y energía de activación se obtienen a partir de los diagramas Nyquist, que permiten determinar la resistencia de la muestra para diferentes temperaturas. Aplicando la ecuación $\sigma = 1/R$, en la figura 5.28 se representa la conductividad iónica a diferentes temperaturas para todos los vidrios estudiados, y los puntos se ajustan a una ecuación de tipo Arrhenius.

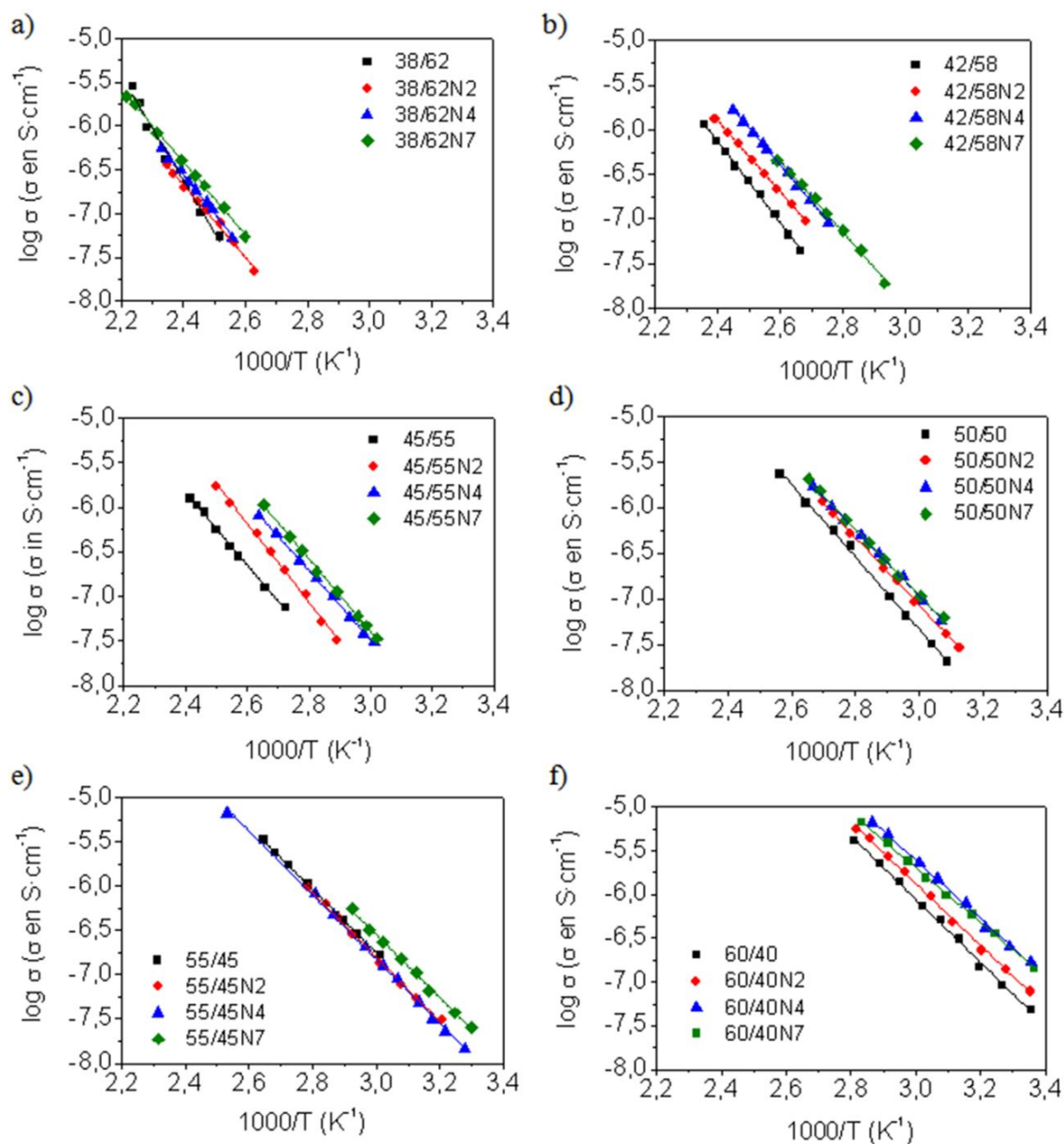


Figura 5.28.- Gráficas de Arrhenius para la conductividad de los vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno ($x=38, 42, 45, 50, 55$ y 60 , en % molar). Los puntos se ajustan a líneas rectas.

La figura 5.29 muestra el logaritmo de la conductividad iónica a temperatura ambiente, obtenida a partir de la figura 5.28, en función del contenido de litio para los vidrios base. El logaritmo de $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ aumenta con el aumento del contenido de óxido de litio, siendo este resultado similar al observado por Martin et al. [195].

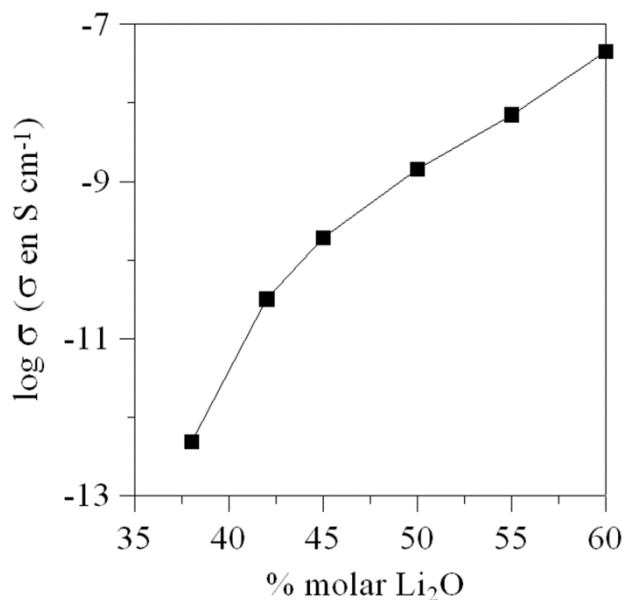


Figura 5.29.- Logaritmo de la conductividad iónica a temperatura ambiente en función del contenido de óxido de litio para los vidrios base de 38, 42, 45, 50, 55 y 60 % molar de Li_2O .

El aumento del logaritmo de la conductividad iónica no es lineal para todo el rango de composiciones estudiadas. Se observan dos tramos de conducción, el primero entre 38 y 45 % molar de Li_2O y el segundo entre 45 y 60 % molar. La conductividad depende del número de portadores de carga, es decir, del número de iones Li^+ que intervienen en la conducción. El hecho de que la conductividad no sea lineal en todo el intervalo de concentraciones de litio, indica que para contenidos superiores a 45 % molar de Li_2O (segundo tramo), el número efectivo de portadores de carga disminuye, lo cual podría explicarse por la formación de agrupados (clusters) que actúan como único portador o la formación de regiones con diferente concentración de iones litio que reduzcan la velocidad de movilidad de los iones.

La introducción de nitrógeno produce un aumento de la conductividad iónica en todos los vidrios como se observa en la figura 5.30 y tabla 5.5.

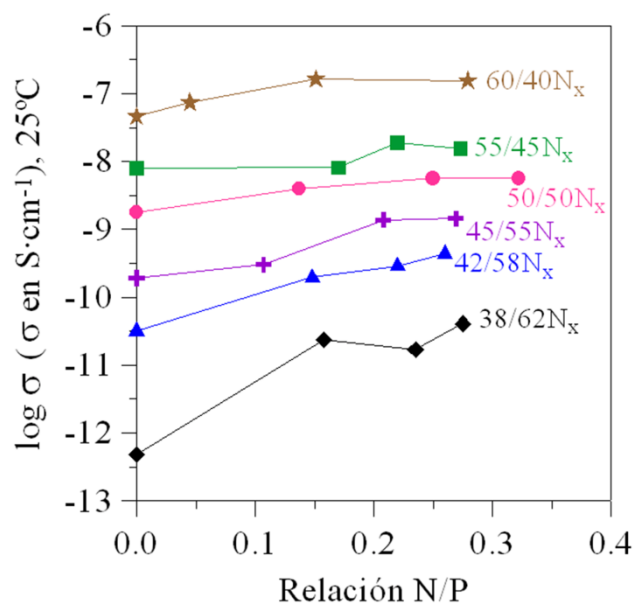


Figura 5.30.- Logaritmo de la conductividad iónica a temperatura ambiente en función del contenido de óxido de litio para los vidrios de composición $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno ($x = 38, 42, 45, 50, 55$ y 60 , en % molar).

Tabla 5.5.- Conductividad iónica a temperatura ambiente y energía de activación de todos los vidrios estudiados.

$x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($38 \leq x \leq 60$ % molar)					
Vidrios	$\text{Log } \sigma_{25^\circ\text{C}}$ (σ en $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)	Vidrios	$\text{Log } \sigma_{25^\circ\text{C}}$ (σ en $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)
38/62	-12,32	1,18	50/50	-8,75	0,79
38/62N2	-10,63	0,82	50/50N2	-8,4	0,74
38/62N4	-10,77	0,88	50/50N4	-8,25	0,72
38/62N7	-10,39	0,83	50/50N7	-8,25	0,72
42/58	-10,5	0,91	55/45	-8,1	0,75
42/58N2	-9,71	0,79	55/45N2	-8,09	0,72
42/58N4	-9,54	0,83	55/45N4	-7,72	0,73
42/58N7	-9,36	0,79	55/45N7	-7,81	0,70
45/55	-9,72	0,81	60/40	-7,34	0,72
45/55N2	-9,52	0,88	60/40N2	-7,13	0,70
45/55N4	-8,86	0,77	60/40N4	-6,79	0,66
45/55N7	-8,84	0,81	60/40N7	-6,81	0,62

Es evidente de la figura 5.30 que el aumento en la conductividad iónica de los vidrios nitrurados respecto a los originales depende del contenido de litio. Para vidrios con bajo contenido de litio, el aumento en la conductividad es más significativo, aunque obviamente, los vidrios con un 60 % molar de Li_2O presentan la mayor conductividad iónica debido a la alta cantidad de portadores de carga (iones Li^+). En todas las series se observa que a partir de un N/P de alrededor 0,25 la conductividad permanece prácticamente constante al aumentar el contenido de nitrógeno. Esto puede deberse a un cambio de coordinación del litio para altos contenidos de nitrógeno, como demostraron Muñoz et al. [63].

Para determinar la influencia del nitrógeno en función del contenido de litio, se ha fijado una relación N/P de 0,25. La figura 5.31 representa la diferencia entre el logaritmo de $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ del vidrio nitrurado con N/P=0,25 y su correspondiente vidrio base. Para los vidrios con mayor contenido de litio el aumento de conductividad inducido por el nitrógeno es solo de 0,55 órdenes de magnitud, mientras que para los vidrios con 38 % molar de Li_2O , el aumento de la conductividad es casi de dos órdenes de magnitud. El aumento en los vidrios nitrurados de 60 % molar de Li_2O , mayor que para el de 55 % molar, podría deberse a que estos vidrios fueron preparados siguiendo un proceso de fusión diferente, que podría resultar en diferencias en el contenido de litio.

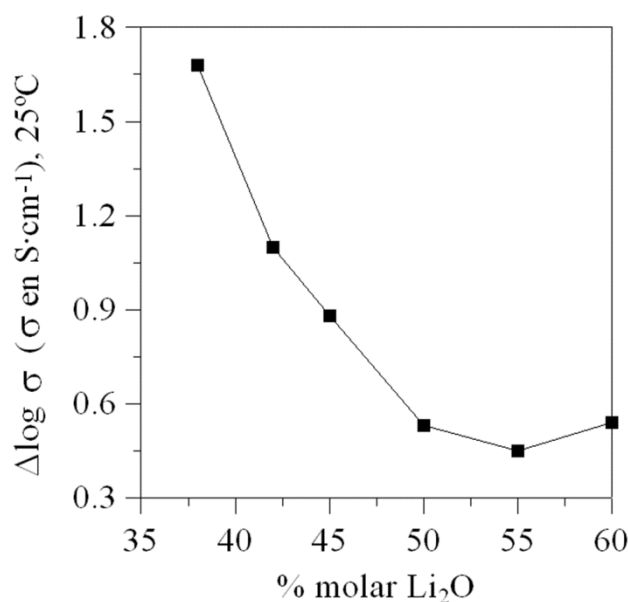


Figura 5.31.- Variación del aumento del logaritmo de la conductividad iónica a temperatura ambiente en los vidrios nitrurados con una relación fija N/P de 0,25 con respecto al valor de conductividad en los vidrios base, $x\text{Li}_2\text{O}\cdot(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, en función de $x = \text{Li}_2\text{O}$, donde $x = 38$ -60.

A partir de las gráficas de Arrhenius (Fig. 5.28), se ha calculado la energía de activación (E_a), tabla 5.5. De forma general, el aumento del contenido de nitrógeno conduce a la disminución de la energía de activación, siendo esta disminución más significativa en vidrios con menor contenido de litio y nitrógeno. El modelo de Anderson y Stuart [196] establece que la energía de activación para la conducción depende de dos términos, la energía de tensión de la red y la energía electrostática. De acuerdo con este modelo, se puede pensar que el aumento de la densidad de enlaces y la reticulación de la red causada por la formación de enlaces P-N sería la fuente del aumento del término relacionado con la energía de tensión de red, es decir, el aumento de la energía de activación. Sin embargo, se observa una disminución de la E_a con el aumento del contenido de litio, y en particular para altos contenidos de nitrógeno (Tabla 5.5). Como propuso Wang [62], la sustitución de enlaces P-O por enlaces P-N, que son más covalentes, podría causar la disminución de la energía electrostática contrarrestando al aumento de la energía de tensión de red, y dando lugar a una disminución neta de E_a .

5.4 Relación estructura-propiedades

Los experimentos de XPS y de RMN ofrecen un estudio estructural muy amplio, permitiendo establecer una relación entre las propiedades y estructura de los vidrios de fosfato de litio nitrurados.

A partir de los espectros de XPS en la región del pico O_{1s} , se ha demostrado que la relación entre oxígenos puente (OP) y no puente (ONP) disminuye con el aumento del contenido de nitrógeno [138, 139], que conduce a un aumento de la conductividad iónica. Sin embargo, la velocidad de disminución depende del contenido de litio (Figs. 5.10 y 5.11). Para los vidrios con composiciones comprendidas entre 45 y 55 % molar de Li_2O la conductividad iónica aumenta de forma lineal con la introducción de litio (Fig. 5.28), y se observa una disminución lineal de la relación OP/ONP (Figs. 5.11).

Los espectros de XPS del pico de N_{1s} permiten conocer la variación de la relación N_t/N_d en función del nitrógeno introducido. En estudios previos con capas delgadas [90] se relaciona el aumento de N_t con el aumento de la conductividad iónica, lo cual no se observa en este trabajo. En vidrios de fosfato con alto contenido de Li_2O , el N_t es predominante y disminuye al aumentar el contenido de nitrógeno. Pero los vidrios que muestran una menor disminución de la relación N_t/N_d son los que registran un mayor incremento de los oxígenos

no puente, así como un mayor aumento de la conductividad iónica con el aumento de la relación N/P (Fig. 5.30 y 5.31).

El estudio estructural mediante resonancia magnética nuclear, tanto mono como bidimensional, ha permitido obtener una relación entre las especies de nitrógeno con la conductividad iónica, como se indica en la figura 5.32.

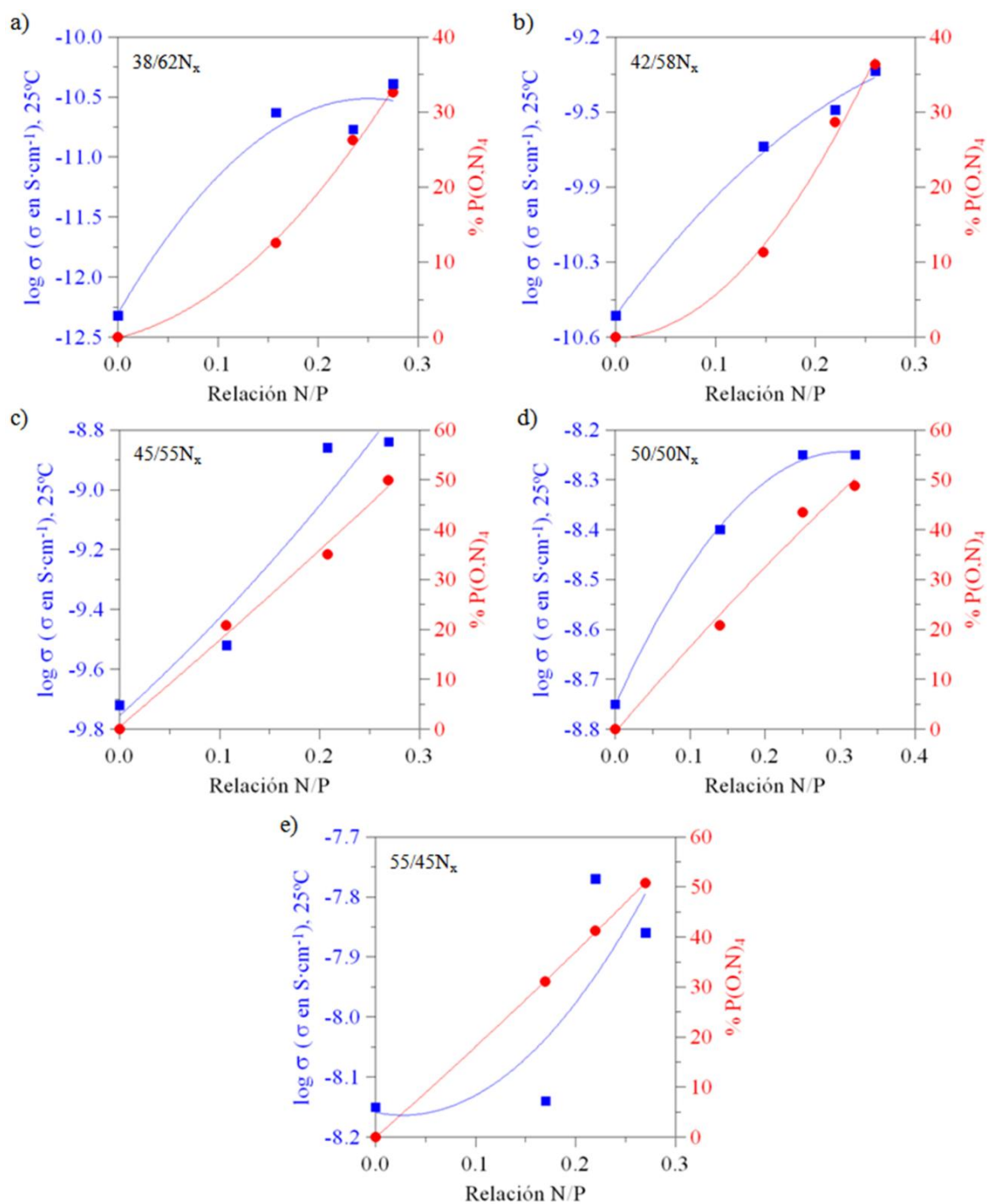


Figura 5.32.- Conductividad iónica y porcentaje de especies $P(O,N)_4$ en función de la relación N/P para los vidrios con 38 a), 42 b), 45 c), 50 c) y 55 d) % molar de Li_2O .

La conductividad iónica de todos los vidrios aumenta con el aumento del porcentaje de especies de fósforo con nitrógeno, PO_3N y PO_2N_2 . Sin embargo, este aumento no es igual para todos los contenidos de litio. En la figura 5.33 se muestra la variación de la conductividad y del % de especies $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ con el porcentaje molar de Li_2O para un N/P fijo de 0,25.

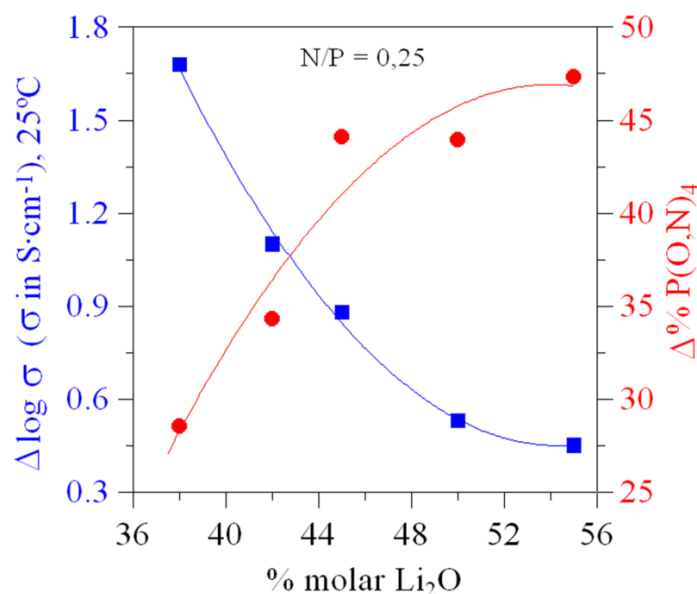


Figura 5.33.- Diferencia del porcentaje de especies $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ y conductividad iónica entre los vidrios base y sus correspondientes nitrurados con $\text{N/P}=0,25$, en función del % molar de Li_2O .

La figura anterior muestra un pronunciado aumento de la conductividad iónica cuanto menor es la variación del porcentaje total de especies de fósforo con nitrógeno. Esta evolución de la conductividad con el contenido de nitrógeno se relaciona directamente con el contenido de litio de los vidrios.

Por tanto, el uso combinado de las técnicas de XPS y RMN, permite establecer una relación entre la conductividad iónica y los cambios estructurales generados al introducir litio y nitrógeno en la red de fosfato.

Además, se pueden relacionar otras propiedades como la durabilidad química con los cambios estructurales. Un aumento de las especies $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ dan lugar a una disminución de V_d , y por tanto la durabilidad química aumenta.

A partir de estos resultados se pueden relacionar la conductividad y la durabilidad química en función de la relación N/P, Fig. 5.34. La introducción de nitrógeno en la red de fosfato induce un aumento de la conductividad iónica, menor cuanto mayor es el contenido de nitrógeno, y un fuerte incremento de la durabilidad química mayor cuanto mayor es el contenido de Li_2O .

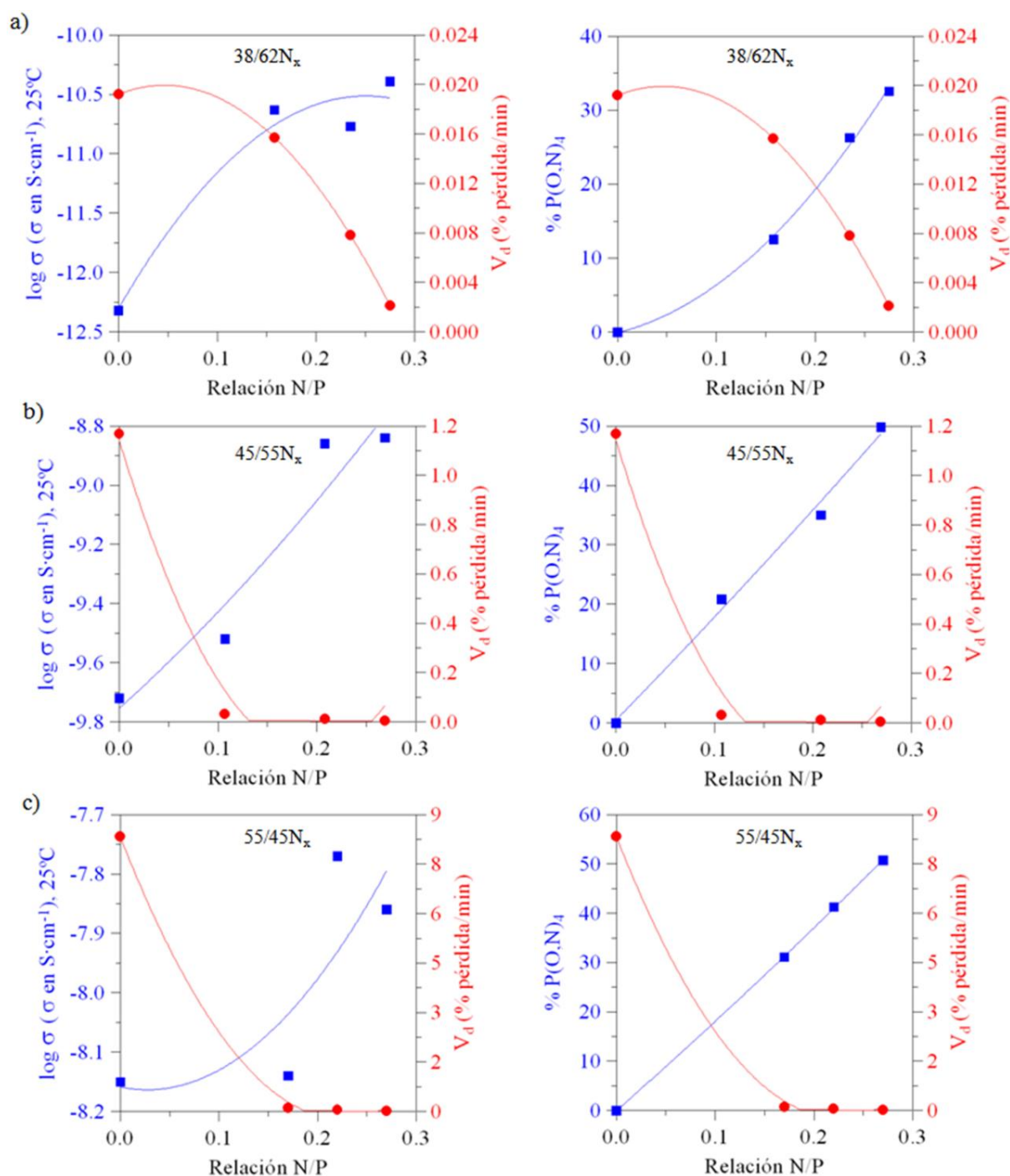
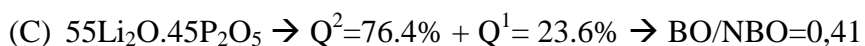
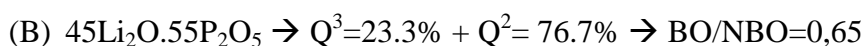
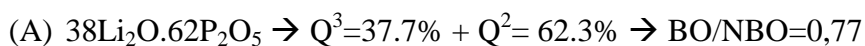


Figura 5.34.- Conductividad iónica y velocidad de disolución frente a la relación N/P para los vidrios nitrurados con 38 a), 45 b) y 55 c) % molar de Li_2O .

Otro parámetro estructural que explica el comportamiento de la durabilidad química con el aumento del contenido de litio (Fig. 5.27) es la relación OP/ONP. Mediante el estudio de RMN (5.2.3) se establece el porcentaje de grupos Q^n , y considerando que $\text{Q}^3=3/2\text{BO}+1\text{NBO}$, $\text{Q}^2=1\text{BO}+2\text{NBO}$ y $\text{Q}^1=1/2\text{BO}+3\text{NBO}$, se obtiene los valores de OP/ONP de los vidrios de fosfato:



La introducción de litio da lugar a un aumento de los oxígenos no puente que conduce a una despolimerización de la red de fosfato que podría ser el responsable de la disminución de la durabilidad química. Sin embargo, la diferencia de OP/ONP entre los vidrios con 38 y 45 % molar de Li_2O es mayor que la de los vidrios con composiciones entre 45 y 55 % molar de Li_2O , mientras que la diferencia de la velocidad de disolución es menor en los vidrios con menor contenido de litio ($38 \leq x \leq 45$ % molar Li_2O). Así pues, esta explicación del comportamiento no lineal de la resistencia química debe complementarse con el estudio del porcentaje y el tipo de Q^n presentes en los vidrios. En vidrios con composiciones hasta el 45 % molar Li_2O , la red de fosfato se construye a partir de unidades de Q^3 y Q^2 (composiciones A y B), y éstos presentan una mayor conectividad y número de oxígenos puente que los vidrios con mayor contenido de litio (> 55 % molar de óxido de litio) donde aparecen grupos Q^2 y Q^1 (composición C). Por lo tanto, los vidrios con menor contenido de litio y menor número de oxígenos no puente son los menos sensibles a la hidrólisis, dando lugar a una menor V_d en este rango de composición.

Para concluir este apartado, en la figura 5.35, se muestra una representación de la posible estructura de un vidrio LiPON. Esta representación se ha llevado a cabo teniendo en cuenta todos los resultados que se han indicado a lo largo del capítulo y es cuantitativa en cuanto a iones P, O y N; pero no lo es respecto a iones Li^+ .

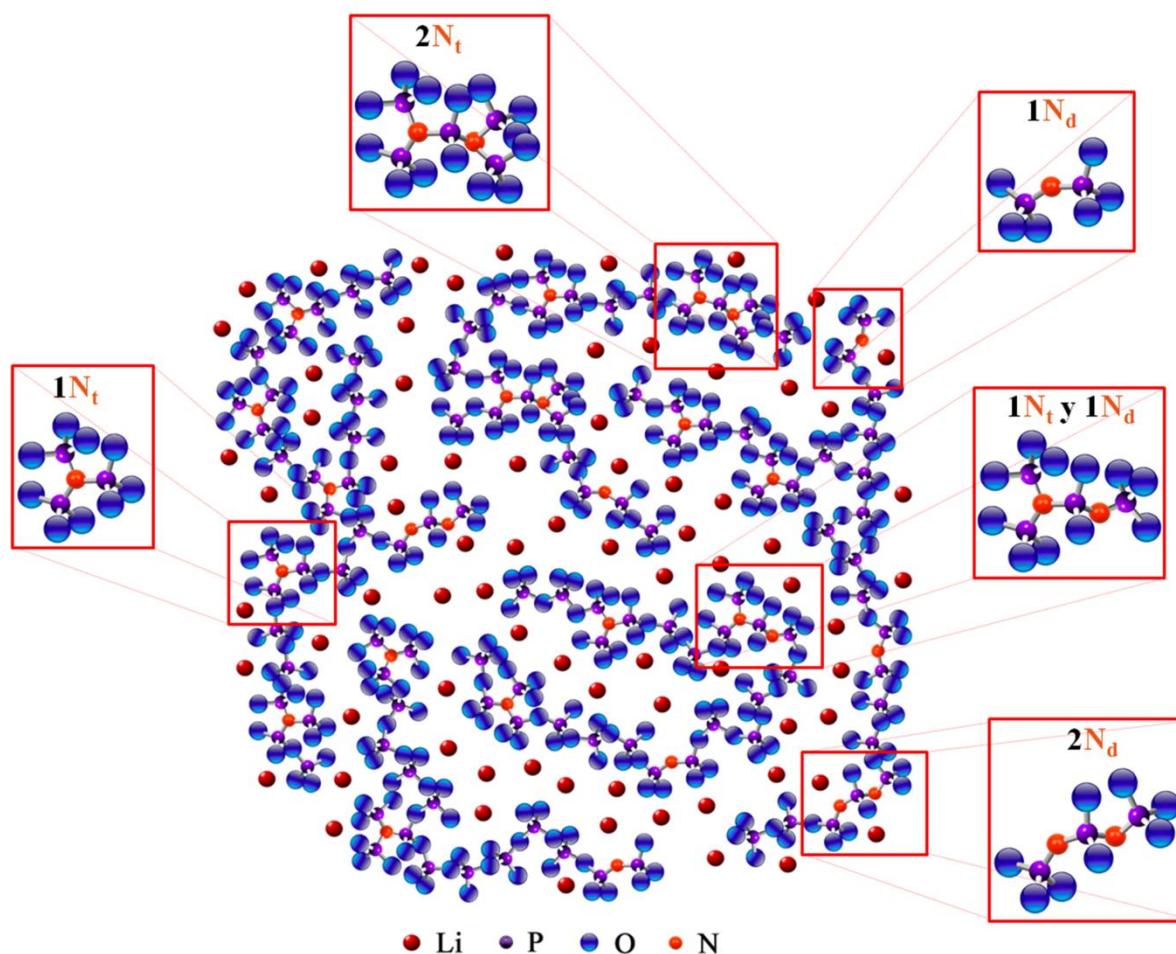


Figura 5.35.- Representación de la posible estructura de un fosfato de litio nitrurado (55/45N7) con ampliaciones de las especies de fósforo unido a uno o dos nitrógenos.

5.6 Executive summary and conclusions

The influence of lithium and nitrogen in the properties of lithium phosphorus oxynitride glasses with composition $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 38-60$ mol.%) has been studied.

The introduction of lithium and nitrogen in the phosphate glass network leads to an increase of the glass transition temperature and the decrease of molar volume (Fig. 5.20 and 5.21). T_g increases with increasing lithium content (Fig. 5.20 a) due to the augment of the connectivity through covalent bonds O-Li-O, as shown other authors [185, 191]. However, for glasses with lithium contents higher than 50 mol. %, T_g is almost constant, likely due to a higher depolymerisation by the transformation from Q^2 to Q^1 . This could be also the reason for the decrease of the chemical durability (Fig. 5.25) when lithium is introduced. In the case of the addition of nitrogen, T_g and chemical durability (Figs. 5.20 b and 5.23)

increase as a consequence of an increase of bond density and a higher connectivity of the phosphate network through the formation of new P-N bonds, as expected [75, 133, 197].

The introduction of lithium produces a non-linear augment of the ionic conductivity in all the range of composition. Two linear sections are observed (Fig. 5.29), for the glasses between 38 and 45 mol. % Li_2O , and the second section for glasses with composition between 45 and 60 mol. % Li_2O . The ionic conductivity depends on the number of charge carriers, i.e. the number of Li^+ cations which joins in the conduction. The non-linear conductivity indicates that for glasses with lithium contents higher than 45 mol. % Li_2O (second section), the effective number of charge carriers decreases may due to the formation of clusters which acts as single carrier or the formation of regions with different concentration of Li^+ ions that decrease the mobility rate of the ions.

The nitrogen introduction leads to an increase of the ionic conductivity and decrease of activation energy in all the glasses, as observed in Fig. 5.30 and Table 5.5. The model of Anderson and Stuart [196] establishes that the activation energy of conduction depends on two terms, i.e the network strain energy and the electrostatic energy change. According to this model, the increase of bonding density and network reticulation caused by the formation of P-N bonds could explain the increase of the term related to network strain energy, i.e. the increase of activation energy. However, a decrease of E_a is observed with increasing lithium content, and for lower amounts of nitrogen, in particular (Fig. 5.30). As proposed by Wang [62], the replacement of P-O bonds by the more covalent P-N ones may cause a decrease in the electrostatic activation energy that could counteract the increase of network strain energy, leading to an effective decrease of E_a .

The presence of these new P-N bonds was verified by Raman spectroscopy and by the binding energies of N_{1s} peak, as shown Figs. 5.5, 5.6 and 5.12. The introduction of nitrogen in glasses with different lithium content produces the decrease of the percentage of P-O-P bonds, with an increase of $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (Fig. 5.7). These results confirm those of Le Sauze in LiNaPON and NaPON glasses, relating the increase of $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ to an increase of nitrogen content [188].

The O_{1s} and N_{1s} core-level spectra permit a detailed study of the glass structure, allowing a deeper knowledge of the changes of ionic conduction. In all the series, an increase of nitrogen content produces an increase of ionic conductivity; however, in glasses with lower lithium content, this increase is around two orders of magnitude, being of only 0.55 orders of magnitude for the glass with 55 mol. % of Li_2O . From the O_{1s} core-level

spectra, the relationship between BO and NBO is shown to decrease with increasing nitrogen content, as expected [138, 139], the decreasing rate depending on the lithium content (Fig. 5.9 and 5.10). This decreasing rate may be related to the magnitude of the decrease of BO/NBO ratio between a nitride glass related to oxide glass. The Fig. 5.10 shows the difference between the BO/NBO ratio for the glasses with $N/P=0.25$ and that of glasses with $N/P=0$ as a function of the mol % Li_2O . It is observed that the higher the lithium content the lower is the decrease of the BO/NBO ratio with nitrogen. A good correlation can be established between the decrease of the BO/NBO ratio and the ionic conductivity in the three oxynitride series of glasses. Indeed, the conductivity increases with the decreasing BO/NBO ratio as previously proposed Muñoz et al. [139].

The variation of the N_t/N_d ratio as a function of introduced nitrogen was studied from the N_{1s} core-level spectra. In the phosphate base glasses, the N_t is predominant and decreases with increasing nitrogen content. However, glasses showing a slighter decrease of N_t/N_d ratio present higher increase of NBO, as well as bigger increase of ionic conductivity with increasing N/P ratio. The formation of a higher amounts of N_t , or N_d , depend basically on the initial distribution of oxygens in BO and NBO. This variation of N_t/N_d is explained from Marchand rules [137] that establish the equations 5.1 and 5.2. The three-coordinated nitrogen is formed from bridging oxygens, so for glasses with lower lithium content a decrease of BO/NBO and N_t/N_d ratios is observed, also confirming the direct relationship between ionic conductivity and glass structure.

To complete the study of glass structure, 1D and 2D Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra were performed. 1D spectra (Fig. 5.15) reveal that the base glasses with lithium contents lower than 50 mol. % Li_2O present two resonance bands corresponding to Q^3 and Q^2 , and for glasses with Li_2O contents ≥ 50 mol. %, Q^2 and Q^1 . The introduction of nitrogen produces the appearance of new resonance bands corresponding to phosphorus groups with one or two nitrogen, PO_3N and PO_2N_2 . The table 5.3 indicates the possible species which could appear in the glasses depending on the composition and chemical shift that could present. This hypothesis is based on previous works by Brow for glasses without nitrogen [91], Le Sauze and Bünker for oxynitride glasses [134, 187], and besides it is taken in account that for oxynitride glasses with lithium content lower 50 mol. % Li_2O there are not any references until this moment, therefore from the 2D spectra (Figs. 5.13 and 5.14), the possibility of these new species (PO_3N -A, PO_2N_2 -A, PO_3N -C) has been considered. From the deconvolution of all the 1D spectra, the percentage of each

phosphorus group with or without nitrogen is determined. Figure 5.31 demonstrates that the ionic conductivity decreases with increasing $P(O,N)_4$, this being directly related to the lithium content into the glasses. The use of both techniques, XPS and NMR, has permitted to explain the conductivity behavior through the structural changes. The highest decrease of BO/NBO and N_t/N_d ratio, and the lowest percentage of $P(O,N)_4$ groups produces the highest ionic conductivity.

Figure 5.35 represents a structural model has been derived from the results obtained by NMR and XPS.

Capítulo 6



Sustitución de oxígeno por flúor y
nitrógeno en vidrios de fosfato de litio

Capítulo 6: Sustitución de oxígeno por flúor y nitrógeno en vidrios de fosfato de litio.

Una posible vía para aumentar la conductividad iónica de los vidrios de fosfato de litio es mediante la introducción de fluoruro de litio. La sustitución aniónica de flúor por oxígeno debería aumentar la conductividad iónica, ya sea por la incorporación de elevadas cantidades de litio ($> 26,1$ % molar), que no es posible mediante un proceso convencional de fusión a partir de las materias primas, Li_2CO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, como se mostró en el capítulo 1 – apartado 1.2.1; o bien por la adición de flúor, ya que algunos autores indican que la ruptura de las cadenas de fosfato permite una mayor movilidad de los iones Li^+ [65, 146-149]. Sin embargo, la incorporación de flúor dará lugar a un deterioro de la red vítrea, y por tanto a una disminución de la durabilidad química del material [198, 199]. Para evitar la degradación de estos vidrios de fluorofosfato se plantea una doble sustitución aniónica, O/F y O/N, ya que la introducción de nitrógeno mejora sustancialmente la durabilidad química (capítulo 5 – apartado 5.3.3).

Hasta el momento se han estudiado vidrios de fosfato en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MeF-AlN}$ (Me = Ba,Na) [131] que se preparan usando nitruros como fuente de nitrógeno (AlN), con un contenido máximo de N en el vidrio final de sólo el 0,72 % en peso, así como vidrios de silicato Ca-Si-Al-O-N-F [200] y Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F [130] preparados por fusión a partir de Si_3N_4 , y capas delgadas de Si-O-N-F obtenidas por sol-gel [201].

Varios autores han propuesto la introducción de fluoruro de litio como vía para el aumento de la conductividad iónica [65, 146-149], llegando en algunos casos al resultado contrario, es decir, disminución de la conductividad [106, 150]. La justificación de ambos comportamientos se relaciona con la estructura, estudiada por RMN y XPS.

En este capítulo se diseña un nuevo método de síntesis que permite la combinación del nitrógeno y flúor para estudiar los efectos de ambos elementos en las propiedades y estructura de los vidrios. Otro elemento determinante en estas propiedades es la introducción de litio, demostrándose la importante participación que tiene en el aumento de la conductividad y disminución de la durabilidad.

Para el estudio estructural se ha recurrido a técnicas de resonancia magnética nuclear complejas, como es el CP-HETCOR (Polarización cruzada heteronuclear), y espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X, que confirmarán la sustitución de oxígeno por flúor, la posible formación de especies de fósforo unido a nitrógeno y flúor, las relaciones de oxígenos

punto/oxígenos no punto (OP/ONP) y nitrógeno tri-coordinado/nitrógeno di-coordinado (N_t/N_d), así como los diferentes tipos de entorno del flúor.

6.1 Procedimiento experimental

El empleo de un método convencional de fusión en un paso, descrito en el apartado 6.1.1 da lugar a la obtención de vidrios con contenidos bajos de flúor, y durante la nitruración de los mismos se produce la pérdida total de flúor. Debido a la baja cantidad de flúor introducida y para lograr vidrios donde se combina el flúor y el nitrógeno, se ha diseñado una innovadora ruta de síntesis por fusión en dos pasos (6.1.2 y 6.1.3), con la cual se consigue esta combinación además de una mayor introducción de flúor y litio.

6.1.1 Preparación de vidrios de fluorofosfato (LiPOF) mediante un proceso convencional de un paso y su nitruración.

Los vidrios del sistema $(55-x/2)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{LiF} \cdot (45-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 10, 20, 25, 30$ % molar), nombrados como 10FA, 20FA, 25FA, 30FA, se preparan por fusión de las mezclas de Li_2CO_3 (99 % ACS Reagent, Aldrich), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99 % ACS Reagent, Merck) y LiF (99 %, Merck). Estas mezclas se calcinan en crisoles de porcelana en un horno eléctrico hasta 400 °C durante 1 día, después se funden a 800 °C durante 2 h, y los vidrios se obtienen por colado sobre una placa de latón. En un proceso separado, estos vidrios de fluorofosfato se nitruran a 700 °C durante 5 horas siguiendo el proceso descrito en el capítulo 5 – apartado 5.1. Se selecciona una temperatura de nitruración más baja que la empleada en los vidrios LiPON (capítulo 5) para minimizar las pérdidas de flúor.

Como se observa en la tabla 6.1, la nitruración de los vidrios de fluorofosfato da lugar a la pérdida total de flúor, independientemente de la temperatura de nitruración empleada.

Tabla 6.1: % molar de litio, flúor y nitrógeno, nominal y analizado de todos los vidrios.

Vidrios	$Li_{nominal}$ (% molar)	$F_{nominal}$ (% molar)	$F_{analizado}$ (± 0.02 % molar)	$N_{analizado}$ (± 0.3 % molar)	$F_{analizado}/F_{nominal}$
$(55-x/2)Li_2O.xLiF.(45-x/2)(P_2O_5)$ ($10 \leq x \leq 30$) (proceso de un paso)					
55/45	22,9	-	-	-	-
A: 10FA	24,4	2,1	0,10	-	0,05
B: 20FA	25,4	3,9	0,20	-	0,05
C: 25FA	26,4	5,9	0,35	-	0,06
D: 30FA	27,4	7,9	0,40	-	0,05
$(55-x/2)Li_2O.xLiF.(45-x/2)(P_2O_5)$ ($10 \leq x \leq 30$) (nitruración)					
10FNA	24,4	2,1	0	6,3	-
20FNA	25,4	3,9	0	5,3	-
25FNA	26,4	5,9	0	5,6	-
30FNA	27,4	7,9	0	5,5	-

Los análisis químicos revelan que los vidrios de fluorofosfato antes de nitrurar presentan bajos contenidos de flúor, con pérdidas del 95%. La nitruración da lugar a la pérdida total de flúor (tabla 6.1), que se confirma por análisis de resonancia magnética nuclear de ^{19}F , donde el espectro no muestra ninguna señal (Fig. 6.1). Por esta razón, se ha diseñado la nueva ruta de síntesis que permite la coexistencia de nitrógeno y flúor en el vidrio.

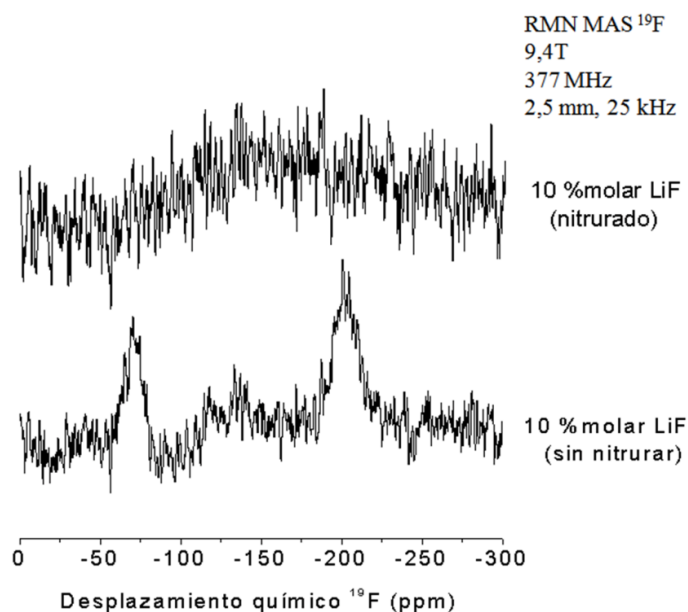


Figure 6.1.- Espectros de RMN de ^{19}F del vidrio $50Li_2O.10LiF.40P_2O_5$ sin nitrurar y nitrurado.

6.1.2 Preparación de vidrios de fluorofosfato (LiPOF) por fusión en dos pasos

Los vidrios del sistema $(55-x/2)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{LiF} \cdot (45-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 10, 20, 25, 30$ % molar %), nombrados como 10FB, 20FB, 25FB, 30FB, se preparan mediante un proceso de dos pasos. Este proceso comienza a partir del vidrio base de composición $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$ que se obtiene por fusión de la mezcla de Li_2CO_3 (99 % ACS. Reagent, Aldrich) y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99 % ACS. Reagent, Merck), calcinada a 400°C durante 1 día, y fundida durante 2 h a 850°C . El vidrio se obtiene por colado sobre una placa de latón.

En el segundo paso, se preparan los vidrios de Li-P-O-F mediante una segunda fusión del vidrio base ($55\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$) con diferentes cantidades de LiF (99%, Merck). Las mezclas se funden en crisoles de porcelana en horno eléctrico (Fig. 6.2) bajo flujo de nitrógeno a 800°C durante una hora y se cuela sobre una placa de latón. Como se mostrará más adelante (tabla 6.2), este proceso permite introducir mayor contenido de flúor en comparación con la utilización de un proceso de un paso (tabla 6.1).

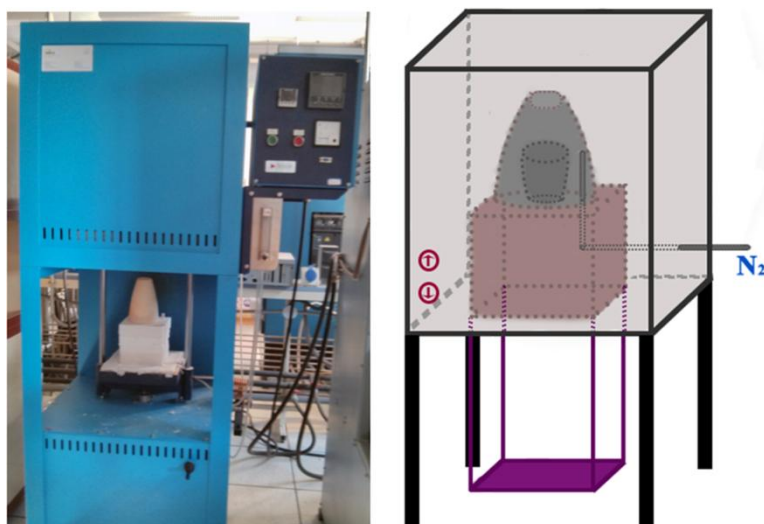


Figure 6.2.- Horno eléctrico equipado con un sistema de paso de gas de nitrógeno.

6.1.3 Preparación de vidrios de fluorofosfato nitrurados (LiPOFN) mediante fusión en dos pasos.

En el primer paso del proceso, se nitrura el vidrio base ($55\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$) a 700°C durante 5 horas, tiempo suficiente para tener un contenido de nitrógeno a partir del cual la conductividad es prácticamente constante. A continuación el vidrio nitrurado se mezcla con diferentes contenidos de fluoruro de litio y se vuelve a fundir para obtener vidrios de

fluorofosfato nitrurados del sistema $(55-x/2)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{LiF} \cdot (45-x/2)(\text{P}_2\text{O}_5\text{-PON})$ ($x = 10, 20, 25, 30$ % molar), que se nombrarán como 10FNB, 20FNB, 30FNB and 40FNB.

La tabla 6.2 presenta la composición de los vidrios de fluorofosfato con y sin nitrógeno preparados mediante este proceso innovador en dos pasos. En los vidrios de LiPOF se observa una pérdida de flúor del 75 %, que se reduce hasta 50-55 % para los vidrios que contienen ambos elementos, flúor y nitrógeno. Por tanto, los vidrios nitrurados permiten una introducción de casi el doble de contenido de flúor, mientras hay una pequeña pérdida de nitrógeno durante la segunda fusión.

Tabla 6.2: Porcentaje molar de litio, flúor y nitrógeno, nominal y analizado, así como la relación entre el % nominal y analizado de flúor y nitrógeno.

Vidrios	Li_{nominal} (mol. %)	F_{nominal} (mol. %)	$F_{\text{analizado}}$ (± 0.02 mol. %)	$N_{\text{analizado}}$ (± 0.3 mol. %)	$F_{\text{analizado}}/F_{\text{nominal}}$	$N_{\text{analizado}}/N_{\text{nominal}}$
$(55-x/2)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{LiF} \cdot (45-x/2)(\text{P}_2\text{O}_5)$ ($10 \leq x \leq 30$) (proceso en dos pasos)						
55/45	22,9	-	-	-	-	-
E: 10FB	24,4	2,1	0,4	-	0,24	-
F: 20FB	25,4	3,9	0,9	-	0,23	-
G: 25FB	26,4	5,9	1,9	-	0,32	-
H: 30FB	27,4	7,9	1,9	-	0,25	-
$(55-x/2)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{LiF} \cdot (45-x/2)(\text{P}_2\text{O}_5) + \text{nitrógeno}$ ($10 \leq x \leq 30$) (proceso en dos pasos)						
55/45N	22,9	-	-	5,2	-	-
I: 10FNB	24,4	2,1	0,9	4,9	0,43	0,94
J: 20FNB	25,4	4,0	1,4	5,0	0,35	0,96
K: 25FNB	26,4	5,9	2,5	4,6	0,42	0,88
L: 30FNB	27,4	7,8	3,9	4,5	0,50	0,86

A modo de resumen, en la figura 6.3 se representa un esquema de los pasos seguidos para la preparación de los vidrios de fluorofosfato de litio nitrurados.

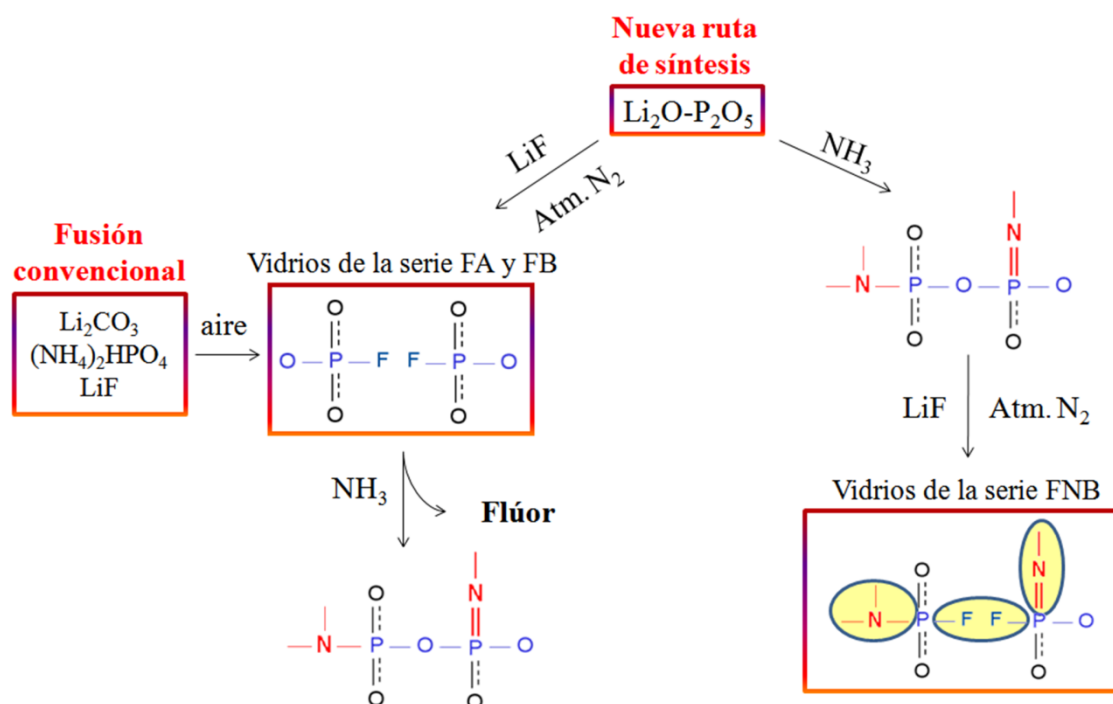


Figure 6.3.- Esquema de los métodos de fusión en uno y dos pasos.

En los apartados siguientes sólo se analizarán los resultados de los vidrios de LiPOF y LiPOFN preparados mediante el proceso en dos pasos, ya que mediante el proceso convencional hay una elevada pérdida de flúor. Además, como el vidrio 30FB presenta la misma cantidad de flúor que el vidrio 25FB, sólo se indicarán las propiedades y la estructura del vidrio 25FB.

El siguiente diagrama (Fig. 6.4) indica la composición de los vidrios preparados mediante el proceso en dos pasos. Los vidrios marcados en rojo presentan un contenido de nitrógeno de alrededor 5 % en peso de nitrógeno (tabla 6.2).

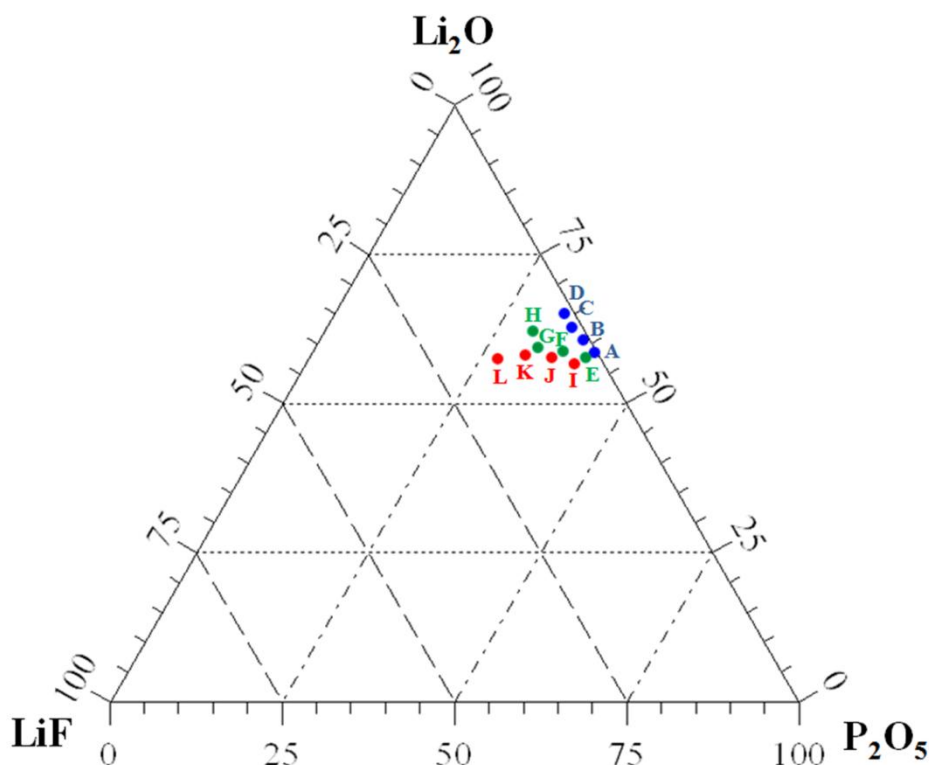


Figure 6.4.- Composición de los vidrios LiPOF y LiPOFN de la tabla 6.2.

6.2 Caracterización estructural de los vidrios Li-P-O-F-(N)

La evolución de la estructura de los vidrios de fluorofosfato sin nitrurar y nitrurados ha sido estudiada mediante técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) mono- y bi-dimensional, así como por espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS), en función del contenido de fluoruro de litio introducido.

Los espectros de RMN monodimensional de los núcleos ^{19}F y ^{31}P darán información del tipo y porcentaje de los enlaces F-Li, F-P [202, 203], de los grupos Q^n [91] y de las especies de fósforo unido a nitrógeno [134, 187]. Sin embargo, la conectividad o proximidad de las especies presentes en el vidrio no puede determinarse mediante ensayos monodimensionales; por lo que se ha empleado una técnica más compleja como la correlación heteronuclear mediante polarización cruzada de los núcleos ^{19}F y ^{31}P (CP-HETCOR).

Los ensayos de XPS permiten identificar los picos de O_{1s} , N_{1s} y F_{1s} , a partir de los cuales se obtienen las relaciones de los oxígenos puente y no puente, y de los nitrógenos di- y tri-coordinados, así como el tipo de entorno del flúor.

6.2.1 RMN MAS de ^{19}F

La figura 6.5 muestra los espectros de RMN del núcleo ^{19}F de los vidrios de LiPOF y LiPOFN con composición $(55-x/2)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{LiF} \cdot (45-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 10 - 30$) + nitrógeno. Los espectros revelan tres señales isotrópicas a -75, -169 y -198 ppm, acompañados por bandas de rotación (denotadas con *).

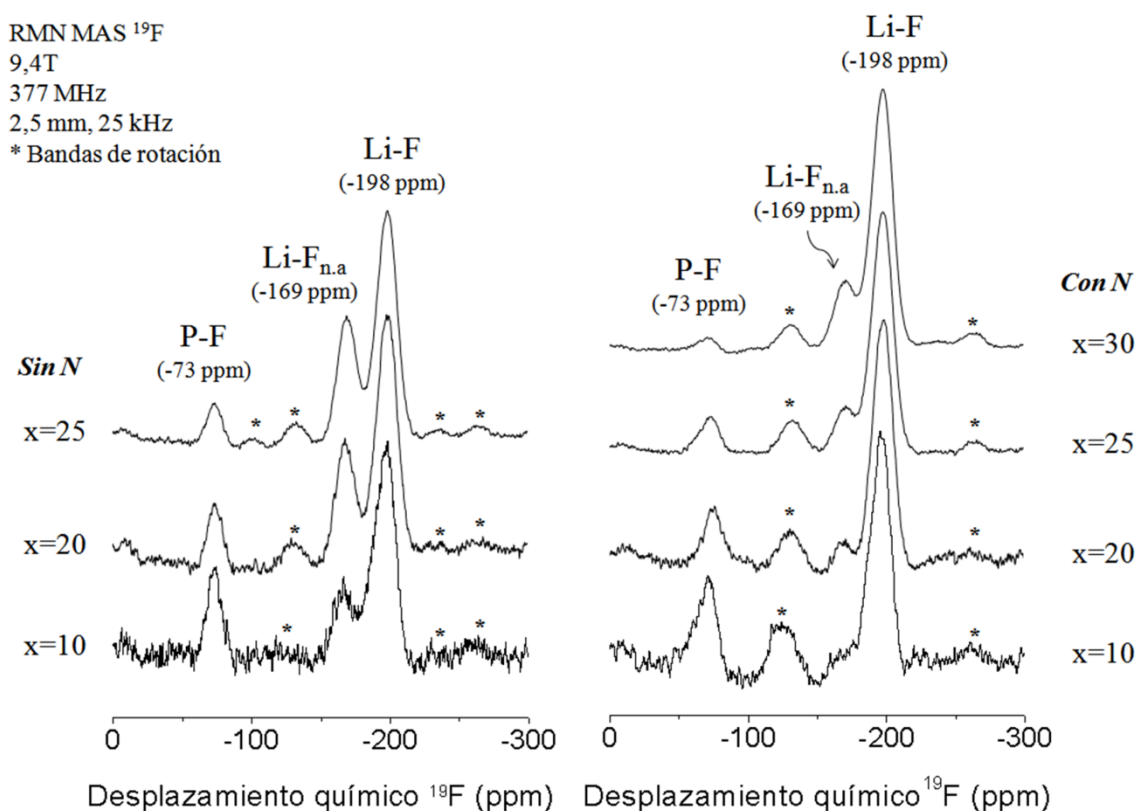


Figure 6.5.- Espectros de RMN MAS de ^{19}F de vidrios $(55-x/2)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{LiF} \cdot (45-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$, con $x=10$, 20 y 25, sin nitrurar (izquierda) y nitrurados (derecha). *Bandas de rotación.

Dos de las señales isotrópicas han sido asignadas en trabajos previos, y corresponden a enlaces F-P con desplazamiento químico de -73 ppm y a enlaces F-Li a -198 ppm [202, 203]. Sin embargo, no hay evidencias previas de la tercera banda de resonancia encontrada a -169 ppm en los vidrios de fluorofosfato nitrurado y sin nitrurar. A partir de las dos primeras resonancias se verifica claramente que hay dos tipos de átomos de flúor, con y sin litio. Mediante la descomposición de los espectros de RMN de ^{19}F en 3 bandas de tipo Gaussiana, se puede obtener el porcentaje de cada uno de los enlaces, F-Li_{n.a}, F-Li y F-P (tabla 6.3). Se observa que al aumentar el contenido de flúor hay un aumento del porcentaje total de enlaces F-Li y una disminución del enlace P-F. La banda de resonancia no asignada se vuelve más intensa con la introducción de LiF en los vidrios de LiPOF, siendo casi constante en los vidrios de LiPOFN.

Tabla 6.3.- Porcentajes de enlaces $F-Li_{n.a}$, $F-Li$ y $P-F$ obtenidos a partir de la descomposición de los espectros de ^{19}F (Figura 6.5) con errores de $\pm 0.1\%$.

Vidrio	% $F-Li_{n.a}$	% $F-Li$	% $F-Li_{total}$	F-P
10FB	26,9	49,3	76,2	23,8
20FB	22,0	62,6	84,4	15,6
25FB	39,6	46,6	86,2	13,8
10FNB	8,6	61,3	69,9	30,1
20FNB	15,8	57,8	73,6	26,4
25FNB	22,1	63,9	86,0	14,0

Para explicar la banda no asignada se propone que a otro tipo de enlace $F-Li$ donde el entorno del flúor es diferente, como en las especies de PO_3F y PO_2F_2 donde los átomos de flúor están unidos a iones de litio. Esta proposición está basada en los resultados obtenidos por XPS y RMN que se mostrarán más adelante.

6.2.2 RMN MAS de ^{31}P

La figura 6.6 ilustra los espectros de RMN MAS del núcleo ^{31}P de los vidrios 25FB y 25FNB, ya que el resto de los vidrios presentan bandas de resonancia similares.

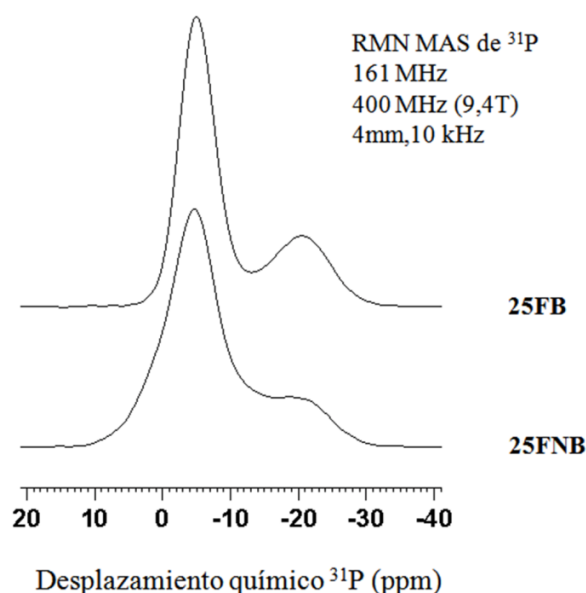


Figure 6.6.- Espectros de RMN MAS de ^{31}P de los vidrios 25FB y 25FNB.

El espectro de la muestra 25FB muestra dos máximos a -20 y -4 ppm correspondientes a los grupos Q^2 y Q^1 [91], que aparecen también en el espectro de la muestra 25FNB. De acuerdo con el estudio de Brow et al. [141], los grupos que contienen flúor deberían

aparecer a un desplazamiento químico de aproximadamente -11 ppm para estas composiciones, que en este caso estará superpuesta a las bandas de resonancia de los grupos Q^n . En el vidrio con ambos elementos, flúor y nitrógeno, podrían aparecer otras especies tales como los PO_3N y PO_2N_2 [134, 187] a -10 y 2 ppm, respectivamente. Pero el análisis de los espectros monodimensionales no permite la identificación de cada una de las especies. Por lo tanto, se recurre a experimentos bidimensionales que faciliten la asignación de cada grupo de fósforo unido a flúor y/o nitrógeno con su correspondiente desplazamiento químico, así como la correlación entre las diferentes especies dentro de la red vítrea.

6.2.3 RMN MAS CP-HETCOR de $^{31}P\{-^{19}F\}$

La figura 6.7 muestra el espectro de RMN MAS CP-HETCOR de $^{31}P\{-^{19}F\}$ del vidrio 25FB. El mapa 2D, construido con los espectros de RMN MAS de ^{19}F y ^{31}P en las dimensiones indirecta (eje vertical) y directa (eje horizontal), indica la proximidad espacial entre los grupos de fosfato y los sitios de flúor. Las bandas de rotación relacionadas con la señal del enlace F-Li en la dimensión del núcleo ^{19}F están denotadas con * (destacando que la banda de rotación a -250 ppm en dicha dimensión es en realidad una señal doblada).

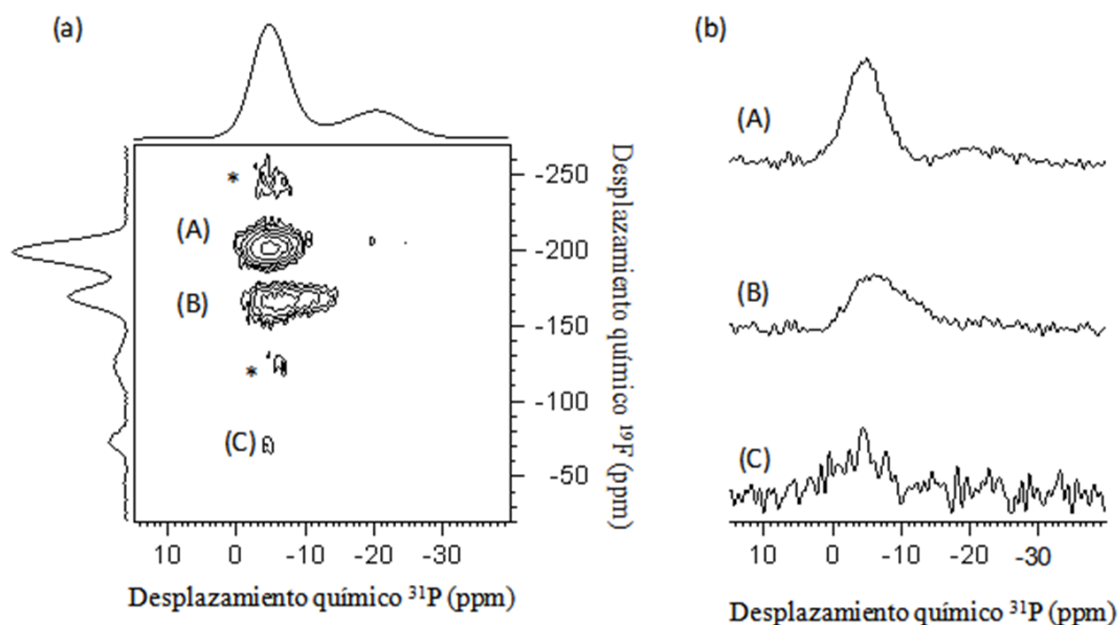


Figure 6.7.- Espectro bidimensional CP-HETCOR de $^{31}P\{-^{19}F\}$ del vidrio 25FB (a) y los espectros 1D extraídos de los espectros 2D, mostrando el P unido a sitios de flúor a -196 (A), -169 (B) y -71 (C) ppm (b). * Bandas de rotación.

La principal información que se extrae a partir de este experimento es que las tres especies de flúor están predominantemente unidas a sitios Q^1 ($-OP(O^-)_2F$), habiendo una

pequeña participación con los grupos Q^2 ($-\text{O}_2\text{PO}^-\text{F}^-$), identificado como una señal con baja intensidad (señal A). Esto sugiere que el sitio de flúor a -198 ppm puede estar implicado en la correlación de los enlaces F-P con los grupos Q^2 , aunque principalmente con los Q^1 . Además, como el ensayo CP-HETCOR está basado en una transferencia magnética a través del espacio, la señal con muy baja intensidad puede venir también de que los sitios de F y P no están directamente conectados sino que están separados por una distancia muy corta.

El espectro 2D indica que la estructura del vidrio de fluorofosfato de litio es mucho más compleja que la estimada mediante el análisis monodimensional. Por un lado, parece que las unidades de fosfato correlacionadas con los sitios de flúor a -169 y -198 ppm (señales A y B, respectivamente) son diferentes, como se observa en los espectros de RMN de ^{31}P extraídos del mapa 2D (Fig. 6.7b). Y por otro, los sitios Q^1 observados en el espectro 1D provienen de la superposición de las diferentes señales, como consecuencia de la formación de diferentes especies.

Para estudiar lo que ocurre al introducir LiF a un vidrio previamente nitrurado, se ha empleado la misma técnica para la muestra 25FNB (Fig. 6.8). Al tratarse de un vidrio nitrurado, se espera la presencia de especies de fósforo unido a un nitrógeno, PO_3N , o a dos nitrógenos, PO_2N_2 , a desplazamientos químicos de -11 y 0 ppm [134, 187], respectivamente.

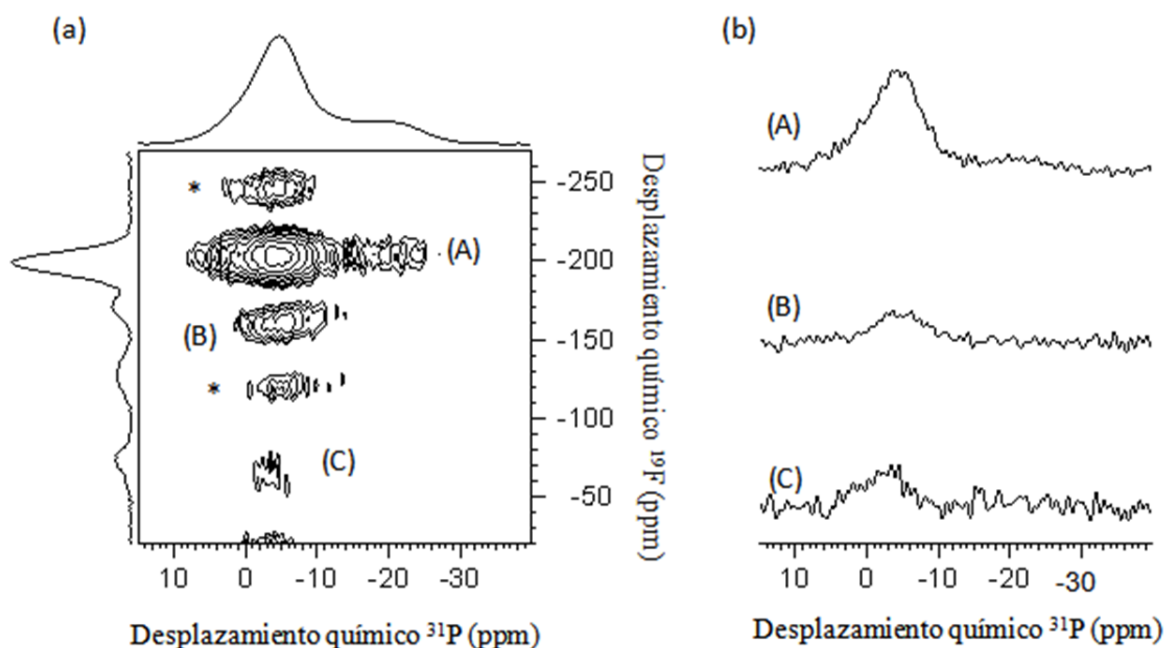


Figure 6.8.- Espectro 2D de RMN MAS CP-HETCOR de $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ del vidrio 25FNB (a) y los espectros 1D extraídos del mapa 2D, mostrando la correlación de los sitios de P con los de F a -198 (A), -169 (B) y -73 (C) ppm (b). * Bandas de rotación.

La presencia de flúor y nitrógeno en la red de fosfato hace que la interpretación de la estructura mediante RMN sea muy compleja. No obstante, el espectro 2D (Fig. 6.8) confirma que los tres sitios del flúor están predominantemente unidos a unidades Q^1 de fosfato; incluso se observa una señal con baja intensidad que correlaciona los grupos Q^2 con el enlace F-Li a -198 ppm.

Hay algunas diferencias estructurales entre el vidrio 25FB y el 25FNB que se pueden analizar a partir de los espectros 2D y sus correspondientes espectros 1D extraídos de la proyección 2D. En primer lugar, la señal (A) (Fig. 6.8a) es mucho más ancha que la correspondiente señal de la muestra 25FB (Fig. 6.8a), lo que sugiere que se podrían distinguir al menos dos especies en el vidrio que contiene nitrógeno. Dado que la parte izquierda de esta señal no se observa en el vidrio 25FB, se puede suponer que esa parte, centrada a 2 ppm, implica enlaces P/N, y se asume que podrían corresponder a especies de fósforo unidos tanto a flúor como a nitrógeno, PO_2FN . En segundo lugar, la amplitud de la señal (B) es menor en el caso de la muestra LiPOF (Fig. 6.7b y 6.8b), interpretándose que esta evolución podría estar también relacionada con la presencia de nitrógeno en la estructura del vidrio nitrurado base. Pero los experimentos presentados en este apartado no permiten una comprensión clara y total de la evolución estructural, por lo que se recurra a ensayos de XPS que se muestran a continuación.

En resumen, gracias a los experimentos de RMN se puede demostrar la conectividad del flúor con la red de fosfato, es decir, que la sustitución aniónica de flúor y nitrógeno ocurre simultáneamente. Esta afirmación está de acuerdo con los siguientes resultados. Los espectros de RMN de ^{19}F revelan tres bandas, dos de ellas han asignadas previamente [202, 203], pero la tercera no ha sido asignado. En este capítulo, hemos propuesto que esta nueva resonancia podría corresponder a otro tipo de enlace F-Li donde el entorno de flúor es diferente, como en las especies PO_3F y PO_2F_2 , donde los átomos de flúor están unidos a los iones de litio.

En principio, el flúor podría sustituir a los oxígenos puente en cualquiera de los grupos Q^2 o Q^1 , formando Q^1 o Q^0 , respectivamente. Sin embargo, no se han encontrado evidencias de los grupos Q^0 en los vidrios (Fig. 6.6), por lo cual el flúor debe sustituir sólo a los oxígenos de los grupos Q^2 , dando lugar a especies $[-OP(O^-)_2F]$ y $[-(O^-)_2PF_2]$. En el caso del vidrio que contiene sólo flúor, no hay evidencias de la conectividad entre los grupos Q^1 y PO_2F_2 , que deberían aparecer a mayor desplazamiento químico, alrededor de 0 – 5 ppm (Fig. 6.7). Por otro lado, en el vidrio de fluorofosfato nitrurado, el flúor podría

sustituir al oxígeno de los grupos Q^2 o del PO_3N , formando las especies PO_3F , PO_2F_2 o PO_2FN (Fig. 6.8). La conectividad de las especies P-F-Li en PO_3F observada en la figura 6.7 no aparece en este sistema nitrurado. En ambos espectros 2D (Figs. 6.7 y 6.8), las bandas de resonancia de los enlaces F-Li y F-P están unidas a los grupos Q^1 y Q^2 , es decir, el flúor forma parte de la red de fosfato.

6.2.4 XPS de F_{1s}

El pico de F_{1s} da información sobre el tipo de entorno del flúor, permitiendo obtener los porcentajes de cada uno. El flúor del enlace F-Li aparece entre 684,5 y 684,9 eV, y el del enlace F-P entre 687,0 y 687,9 eV [65, 150, 204], en vidrios de fosfato de litio y boratos de litio-sodio. Chowdari et al. [65] indicaron que el aumento del contenido de flúor da lugar al aumento de la banda correspondiente al flúor en F-Li, y por tanto, la relación F-Li/F-P aumenta. Sin embargo, como ningún autor ha identificado la banda que aparece en RMN de ^{19}F (Fig. 6.5) y que se asignó a otro tipo de enlace F-Li, no existen referencias de la energía de enlace de esta banda. Se asume por tanto que esta banda debería presentar una energía de enlace similar al del otro tipo de enlace F-Li. En los espectros de XPS del F_{1s} de los vidrios 10FB, 30FB, 10FNB y 30FNB, se tendrán en cuenta las tres bandas, dos correspondientes a los dos tipos del enlace F-Li a ~ 684 y ~ 685 eV, y otra al enlace F-P a ~ 687 eV (Fig. 6.9).

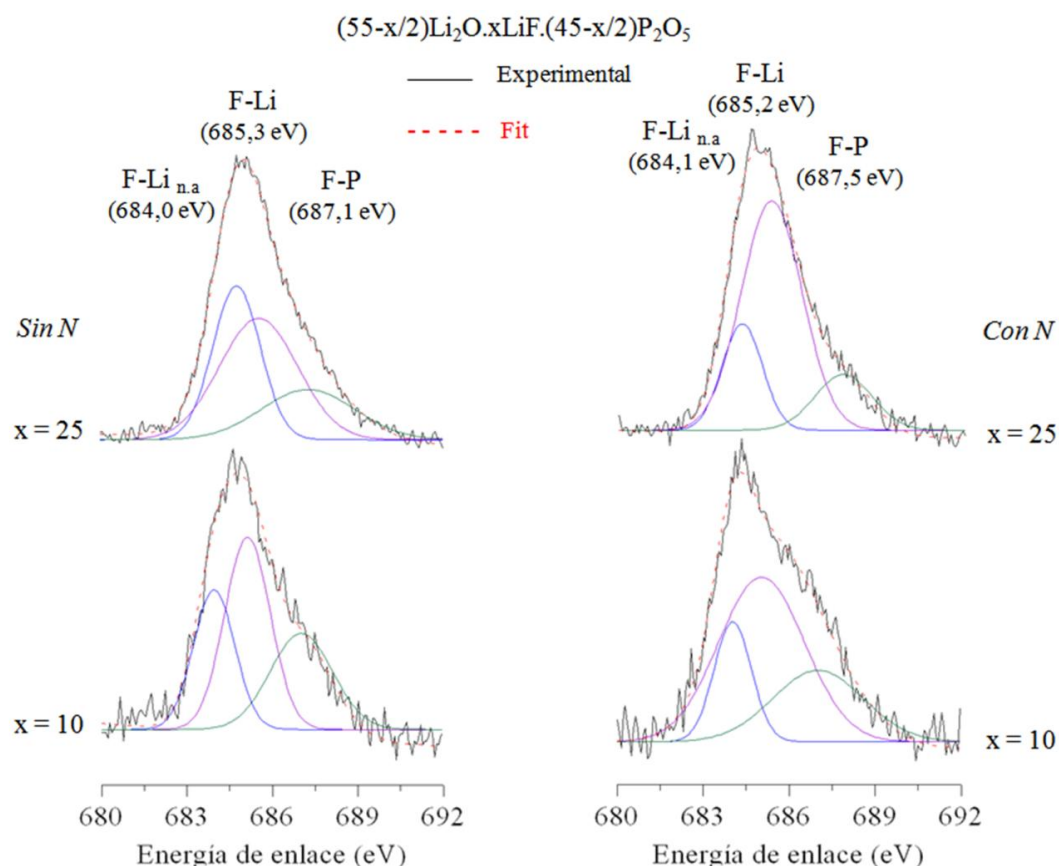


Figura 6.9.- Espectros de XPS en la región de energía de enlace del pico de O_{1s} para los vidrios $(55-x/2)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{LiF} \cdot (45-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$, donde x es 0, 10 y 25, sin nitrurar los del lado izquierdo y nitrurados los del lado derecho.

A partir de la descomposición de los espectros de XPS del pico F_{1s} en tres bandas de tipo Gausiana-Lorenciana, se puede obtener el porcentaje de cada tipo de enlace de flúor, así como la relación entre los enlaces F-Li y F-P (Tabla 6.5). Además, comparando el porcentaje obtenido por las dos técnicas, RMN (tabla 6.3) y XPS (tabla 6.4), se puede asignar el enlace $\text{F-Li}_{n.a}$ a la banda de $\sim 684,0$ eV, ya que presentan porcentajes similares en ambos casos.

Tabla 6.4.- Porcentaje de enlace $\text{F-Li}_{n.a}$, F-Li y P-F con errores de $\pm 0,1$ %, y relación F-Li/F-P obtenidos a partir de la descomposición de los espectros de XPS del pico de F.

Vidrio	% $\text{F-Li}_{n.a}$	% F-Li	% $\text{F-Li}_{\text{total}}$	F-P	F-Li/F-P
10FB	28,1	42,7	70,8	29,2	2,42
25FB	33,9	44,2	78,1	21,9	3,57
10FNB	17,9	56,2	74,16	25,8	2,87
25FNB	20,0	65,1	85,1	14,9	5,71

Como cabría esperar, la introducción de flúor da lugar al aumento de la relación F-Li/F-P en ambos sistemas, siendo mayor para el sistema nitrurado.

6.2.5 XPS de O_{1s}

La introducción de fluoruro de litio debe producir una disminución del número de oxígenos puente como consecuencia de la incorporación de litio, como se demostró en el capítulo 5, y de flúor, ya que éste produce la disminución del grado de polimerización de la red de fosfato, es decir, aumento del número de oxígenos no puente. La figura 6.10 muestra los espectros de XPS de O_{1s} de los vidrios 10FB, 25FB, 10FNB y 25FNB.

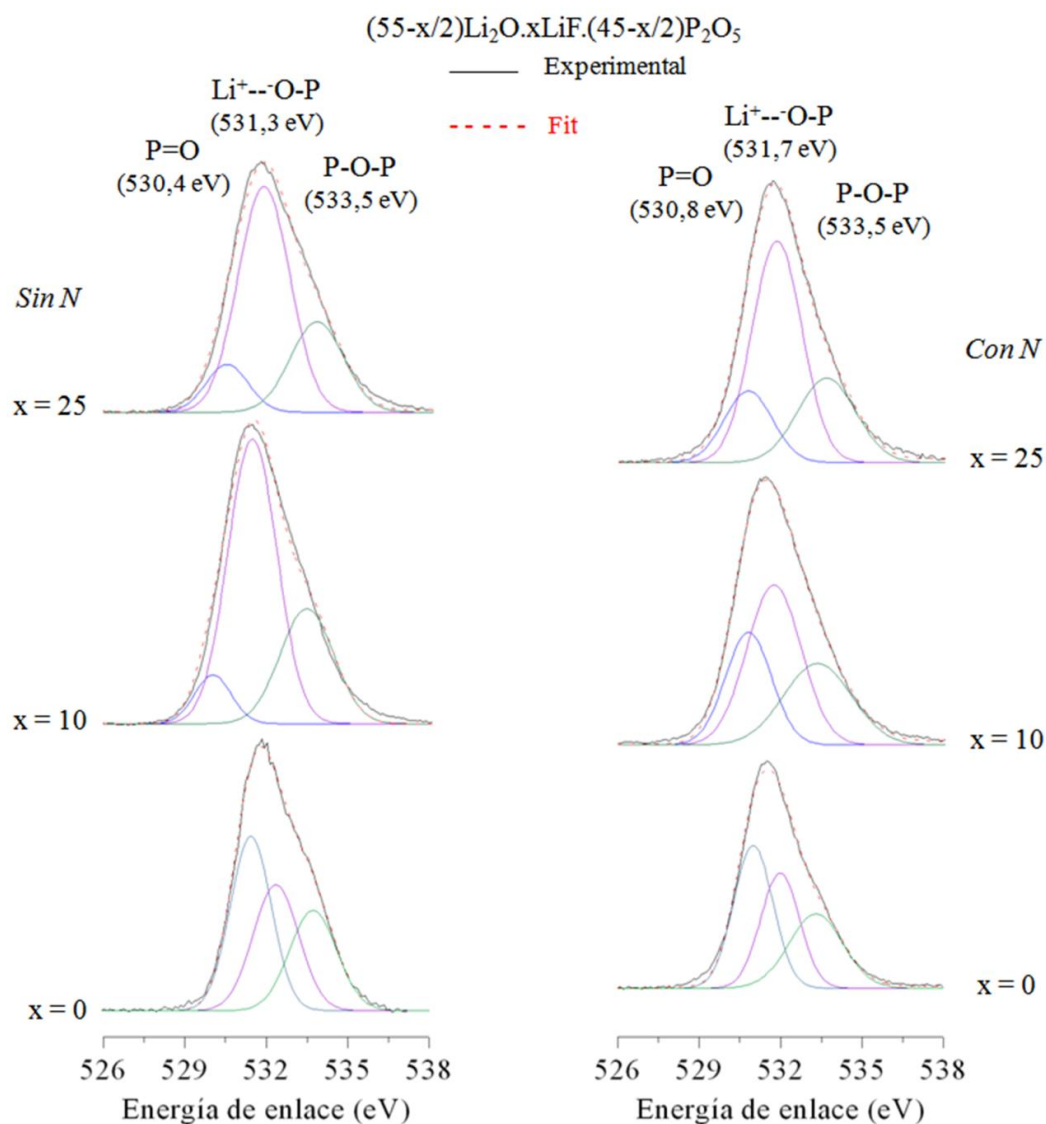


Figura 6.10.- Espectros de XPS en la región de energía de enlace del pico de O_{1s} para los vidrios $(55-x/2)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{LiF} \cdot (45-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$, donde x es 0, 10 y 25, sin nitrurar los del lado izquierdo y nitrurados los del derecho.

A partir de la descomposición de los espectros del pico O_{1s}, como se describió en el capítulo 5 – apartado 5.2.2, se puede obtener el porcentaje de cada tipo de oxígeno, OP y ONP, para determinar la relación entre ambos (Fig. 6.11).

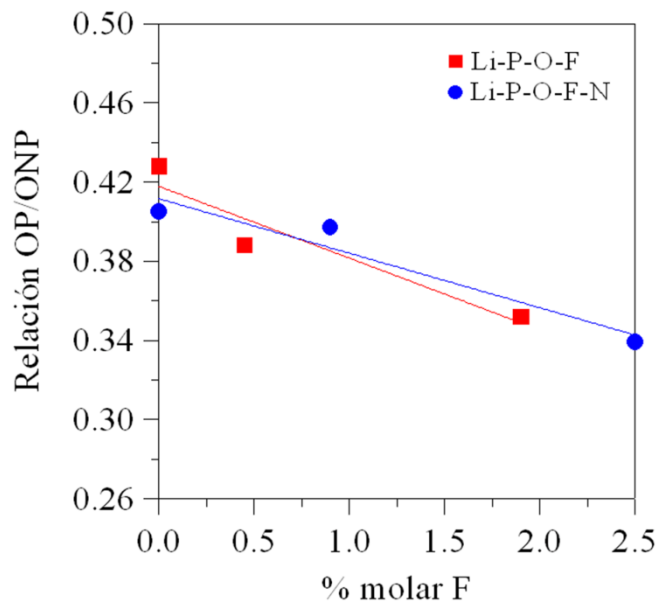


Figura 6.11.- Relación OP/ONP en función de la relación N/P para los vidrios de las series LiPOF y LiPOFN.

Como se esperaba [65], la introducción de LiF produce una disminución de la relación oxígenos puente/oxígenos no puente. Esta relación de OP/ONP va a depender del contenido de litio y nitrógeno, como se observó en el capítulo 5, así como del flúor. Para determinar cuál de estos elementos es el responsable de esta disminución se realiza un estudio del efecto de cada elemento por separado.

A partir de los resultados de XPS de los vidrios de fosfato de litio (capítulo 5), se puede determinar cómo disminuye la relación OP/ONP en función del contenido de litio que se va incorporando al introducir LiF (tabla 6.2). En la figura 6.12 se muestra la relación OP/ONP en función del % molar de litio en vidrios de fosfato de litio sin nitrógeno, y en el caso de vidrios con contenidos de Li_2O iguales a 22,9 % molar (55 % molar Li_2O), la relación OP/ONP es prácticamente constante para cualquier contenido de nitrógeno, siendo este valor de 0,40; por lo que se asume que para contenidos superiores al 22,9 % esta relación también es constante.

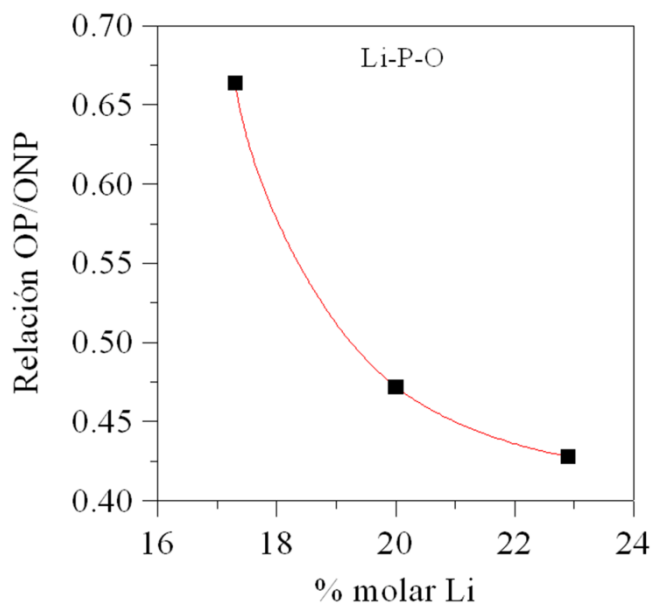


Figura 6.12.- Relación de OP/ONP en función del contenido molar de litio para los vidrios de fosfato de litio sin nitrógeno (capítulo 5).

Teniendo en cuenta el contenido de litio que se introduce durante la segunda fusión (tabla 6.2), se calcula la relación OP/ONP que deberían presentar los vidrios de fluorofosfato de litio sin nitrógeno (Fig. 6.13a) y con nitrógeno (~5 % en peso) (Fig. 6.13b).

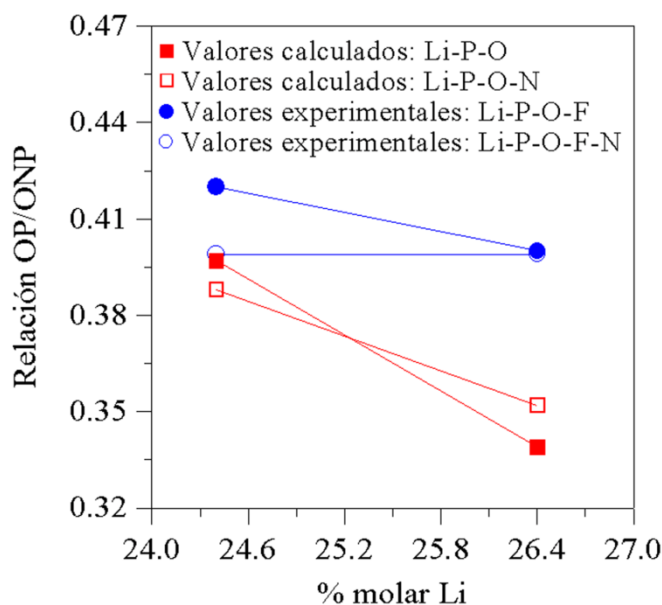


Figura 6.13.- Relación OP/ONP calculados y experimentales, en función del contenido molar de litio.

Se observa que en los vidrios sin nitrógeno, la relación OP/ONP calculada es siempre superior a la experimental lo que demuestra que la introducción de flúor da lugar a una mayor disminución de los oxígenos puente. En el caso de los vidrios nitrurados, para bajos

contenidos de flúor la disminución OP/ONP es debida exclusivamente al litio, aunque al aumentar el contenido de flúor, éste contribuirá a la disminución de OP.

6.2.6 XPS de N_{1s}

El contenido de nitrógeno en los vidrios de fluorofosfato de litio viene determinado por el contenido que presenta el vidrio base nitrurado, ya que hay una mínima pérdida de nitrógeno durante la segunda fusión (tabla 6.2). Por tanto, cabe esperar que la relación de nitrógeno di- y tri-coordinado sea muy similar en todos los vidrios estudiados. Los espectros de XPS de N_{1s} se muestran en la figura 6.14, junto a su descomposición en dos bandas de tipo Gausiana-Lorenciana [62, 136, 137, 190] (capítulo 5 – apartado 5.2.3).

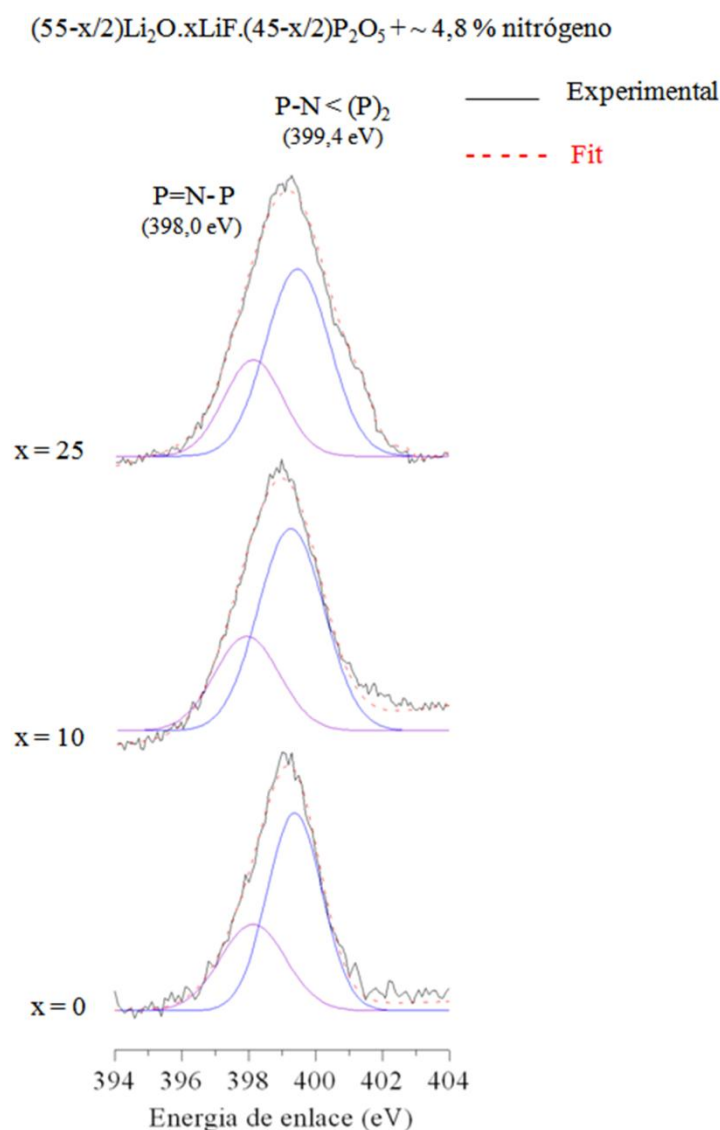


Figura 6.14.- Espectros de XPS en la región de energía de enlace del pico de O_{1s} para los vidrios nitrurados $(55-x/2)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{LiF} \cdot (45-x/2)\text{P}_2\text{O}_5 + 4,8\%$ en peso de N, donde x es 0, 10 y 25.

A partir de la descomposición en dos componentes, se obtiene que los valores de la relación N_t/N_d (tabla 6.5) son similares para los tres vidrios, como se comentó anteriormente.

Tabla 6.5: Porcentaje de nitrógeno di- y tri-coordinado con errors de $\pm 0.1\%$ y relación entre ambos para los vidrios 0FNB, 10FNB y 25FNB.

Vidrio	% N_t	% N_d	N_t/N_d
0FNB	69,3	30,7	2,26
10FNB	68,6	31,4	2,19
25FNB	67,8	32,2	2,11

Teniendo en cuenta los resultados de XPS y RMN se ha representado la estructura correspondiente al vidrio 25FNB. Se muestran ampliaciones de las especies de flúor que podrían aparecer.

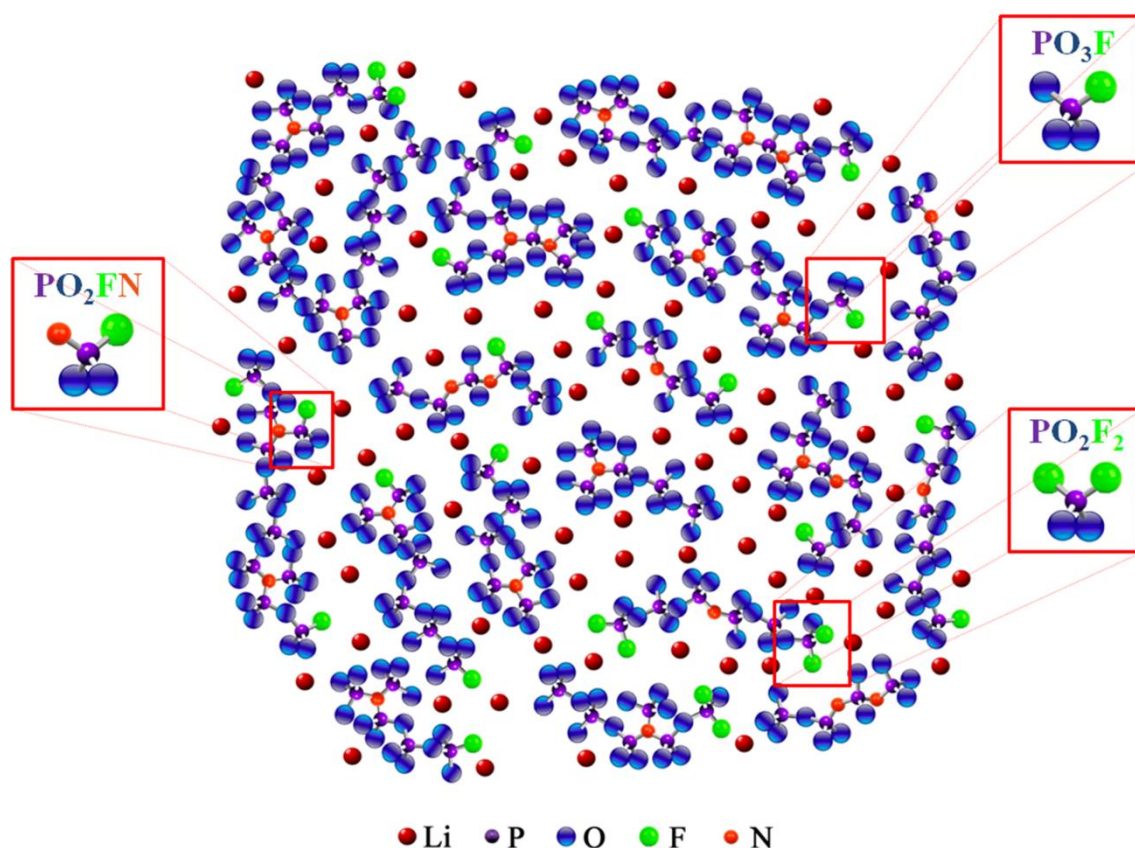


Figura 6.15.- Representación de la estructura del vidrio 25FNB. Sólo los iones litio no son representativos cuantitativamente.

6.3 Caracterización de las propiedades de los vidrios Li-P-O-F-(N)

Las propiedades de los vidrios tales como la transición vítrea, la durabilidad química y la conductividad iónica se han estudiado mediante análisis térmico diferencial, análisis de durabilidad y espectroscopía de impedancia, respectivamente.

6.3.1 Temperatura de transición vítrea (T_g)

La figura 6.16 representa la evolución de la temperatura de transición vítrea en función del contenido de flúor en los vidrios que contienen sólo flúor y en los que coexisten ambos elementos, flúor y nitrógeno.

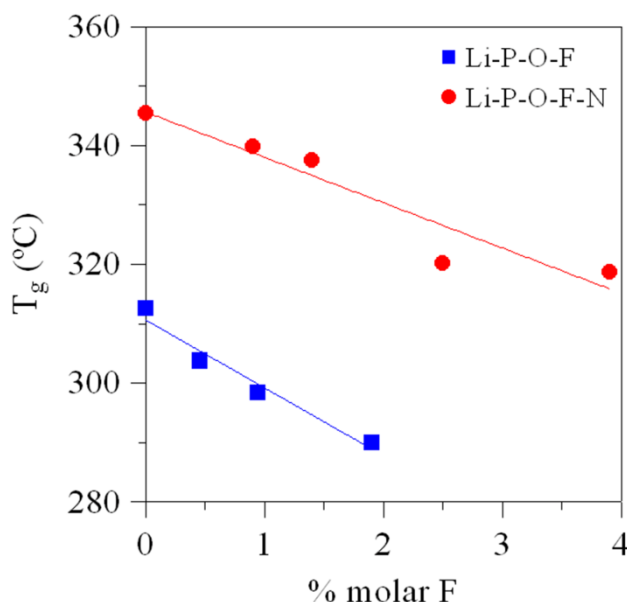


Figure 6.16.- T_g en función del % molar de flúor. Las líneas dibujadas son guías para los ojos.

La adición de flúor provoca la disminución de la temperatura de transición vítrea en todos los vidrios estudiados, como consecuencia de la despolimerización de la red de fosfato por la transformación de grupos Q^2 por grupos de fosfato con flúor ($[-OP(O^-)_2F]$ y $[-(O^-)_2PF_2]$) [65, 141, 144], también verificada en el apartado de RMN (6.2.3). Los vidrios que contienen nitrógeno presentan mayor T_g debido a la sustitución de oxígeno por nitrógeno, formándose enlaces P-N y P=N [141, 200] que son más covalentes que los enlaces P-O. La incorporación de nitrógeno contribuye al aumento de la densidad de enlaces y a la reticulación de la red vítrea.

6.3.2 Durabilidad química

La durabilidad química mejora con la introducción de nitrógeno, como se observó en el capítulo 5 y en otros trabajos [75, 133, 197]. Sin embargo, la introducción de flúor da lugar al efecto contrario debido a que produce la ruptura de las cadenas de fosfato, permitiendo un mayor ataque del agua. La durabilidad química podría también depender de la adición de litio, como se observó en el capítulo 5.

En este apartado se mostrará el efecto de cada uno de los elementos, litio, flúor y nitrógeno sobre esta propiedad. Los vidrios estudiados en este capítulo presentan altos contenidos de litio que produce un elevado deterioro de las propiedades químicas, así que se han preparado otros vidrios con menor contenido de litio (tabla 6.3) por el mismo método de dos pasos descrito en los apartados 6.1.2 y 6.1.3; para estudiar el efecto de cada uno de los elementos en un intervalo mayor de composiciones.

Tabla 6.6: Composición molar de los vidrios preparados para estudiar la durabilidad química.

Vidrios	$Li_{nominal}$ (mol. %)	$F_{nominal}$ (mol. %)	$F_{analizado}$ (± 0.02 mol. %)	$N_{analizado}$ (± 0.3 mol. %)	$F_{analizado}/F_{nominal}$	$N_{analizado}/N_{nominal}$
$(40-x/2)Li_2O.xLiF.(60-x/2)(P_2O_5)$ ($10 \leq x \leq 30$) (proceso de dos pasos)						
40/0F	15,3	-	-	-	-	-
40/10F	16,2	2,2	0,34	-	0,15	-
40/20F	17,8	4,6	0,99	-	0,22	-
40/30F	19,6	7,4	1,40	-	0,19	-
$(40-x/2)Li_2O.xLiF.(60-x/2)(P_2O_5) + Nitrogen$ ($10 \leq x \leq 30$) (proceso de dos pasos)						
40/0FN2	15,3	-	-	3,90	-	-
40/10FN2	16,2	2,2	0,46	3,75	0,21	0,96
40/30FN2	19,6	7,4	0,98	3,53	0,13	0,91
40/0FN5	15,3	-	-	6,10	-	-
40/10FN5	16,2	2,2	1,65	5,82	0,75	0,95
40/30FN5	19,6	7,4	1,85	5,70	0,25	0,93

Los vidrios con 15,3 % molar de litio (40 % molar de Li_2O) preparados para los ensayos de durabilidad presentan pérdidas de flúor del 80 % aproximadamente, excepto el vidrio 40/10FN5 que tiene una pérdida del 25%. Los vidrios nitrurados durante 5 horas, 40/10FN5 y 40/30FN5, tienen un contenido de flúor similar por lo que sólo se estudiará el de 40/10FN5, al presentar una menor pérdida durante la segunda fusión. Es posible que los

vidrios de fosfato de litio tengan un límite en el contenido de flúor, al igual que ocurre con el nitrógeno, a partir del cual el vidrio cristaliza o desvitrifica; de ahí que el vidrio 40/30FN5 presente un contenido similar al 40/10FN5, ocurriendo lo mismo en los vidrios 25F y 30F, como se observa en la tabla 6.2.

La figura 6.17 muestra la pérdida de peso en tanto por ciento en función del tiempo de inmersión de agua a 95°C para los vidrios de fluorofosfato sin nitrógeno (Fig. 6.17a) y con nitrógeno (Fig. 6.17b).

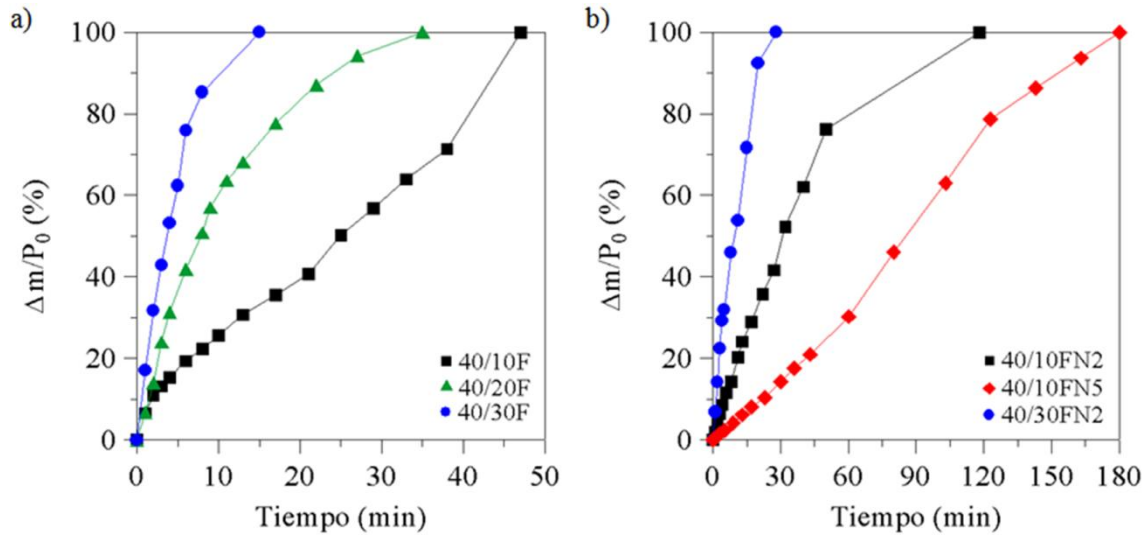


Figure 6.17.- Porcentaje de la pérdida de peso en función del tiempo de ataque para los vidrios sin nitrurar a) y nitrurados durante 2 y 5 horas b).

La introducción de fluoruro de litio produce una disminución de la durabilidad química para todos los vidrios estudiados. En el caso del sistema sin nitrurar, los vidrios se disuelven en tiempos comprendidos entre 15 y 50 minutos. Sin embargo, la introducción de nitrógeno mejora mucho las propiedades químicas (Fig. 6.17b), llegando a triplicar el tiempo de disolución de las muestras nitruradas. A partir del ajuste de la figura anterior, teniendo en cuenta el primer tramo lineal, se puede obtener la velocidad de disolución en función del contenido de flúor o nitrógeno (Fig. 6.18). Se observa que un mayor contenido de flúor da lugar a una mayor velocidad de disolución, pero que esta velocidad disminuye al introducirse nitrógeno.

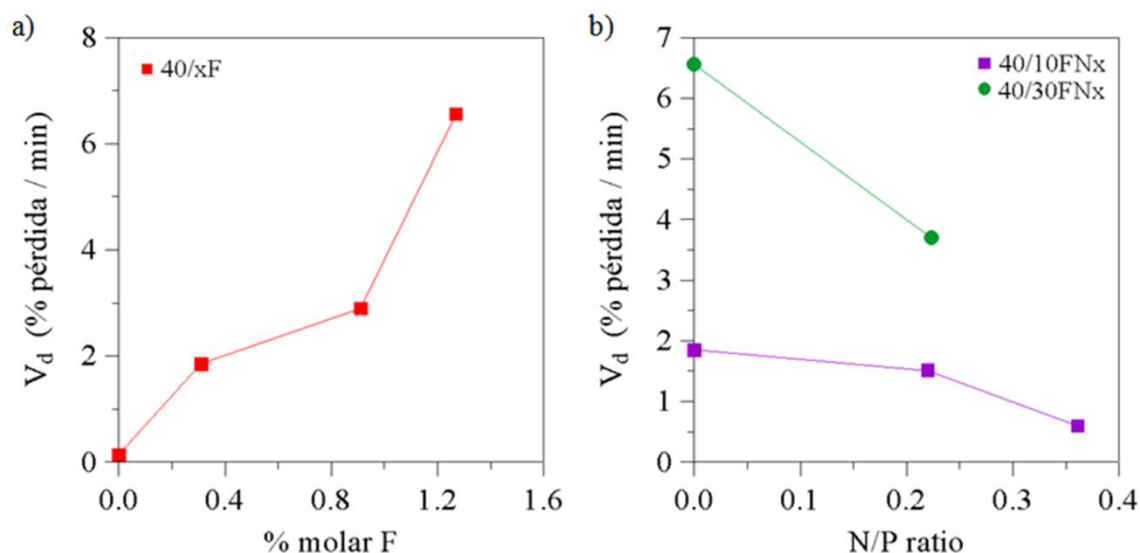


Figura 6.18.- Velocidad de disolución en función del contenido de flúor a) y de la relación N/P b) para los vidrios estudiados.

Durante la segunda fusión para obtener los vidrios de LiPOF o LiPOFN, se añade fluoruro de litio, por tanto, hay un aumento del contenido de litio que también afecta a la durabilidad química. Para determinar que ión es el responsable de la disminución de la resistencia química, se recurre al estudio de los vidrios de LiPO y LiPON con composiciones entre 17,3 y 22,9 % molar de litio (38 y 55 % molar Li_2O). A partir de la figura 6.19 (capítulo 5) es posible extrapolar la velocidad de disolución que deberían presentar estos vidrios al añadirle el contenido de litio mostrado en la tabla 6.6, para poder separar el efecto del flúor y el litio.

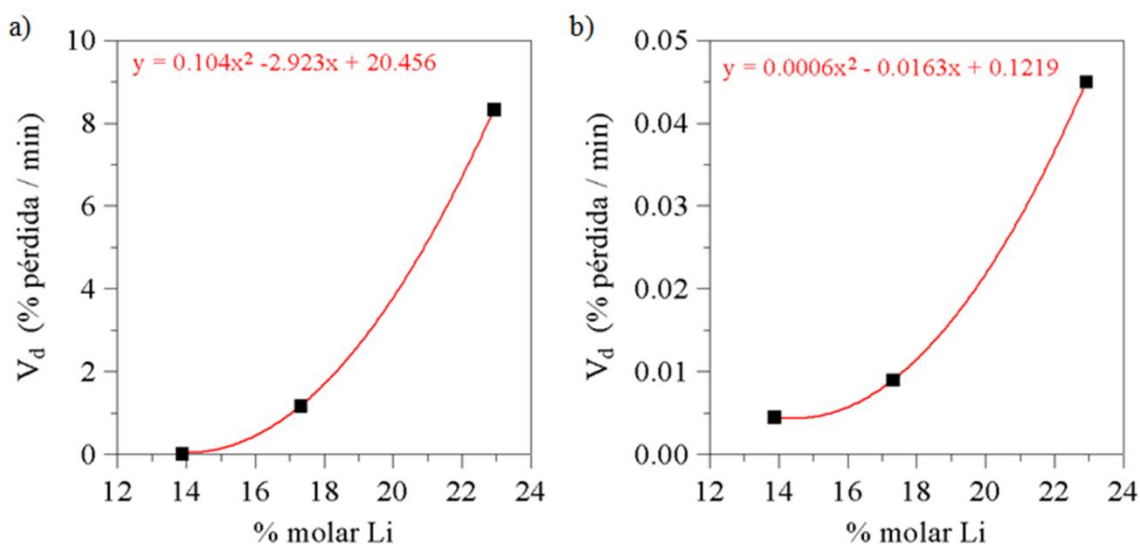


Figure 6.19.- Velocidad de disolución en función del contenido de litio (en % molar) de los vidrios de fosfato de litio (Capítulo 5) sin nitrógeno a) y con un 4,8 % en peso de nitrógeno b).

En la figura 6.20 se representan las velocidades de disolución obtenidas experimentalmente y las calculadas a partir de la figura 6.19.

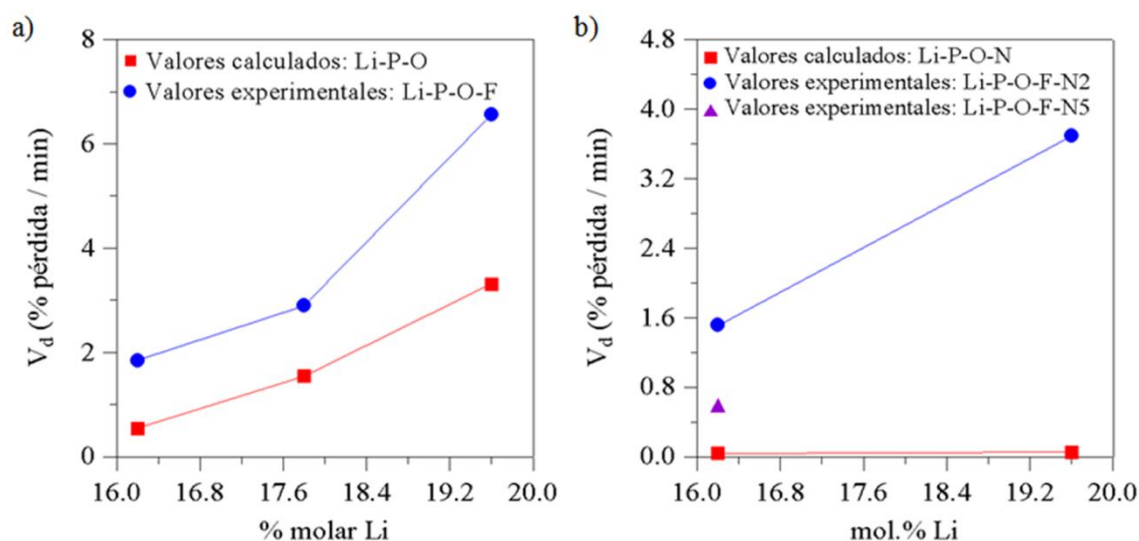


Figura 6.20.- Velocidad de disolución en función del % molar de litio, para los vidrios LiPOF a) y LiPOFN b). Los valores calculados se muestran en ambas gráficas, teniendo en cuenta el efecto en la durabilidad química al introducir litio (Figura 6.19a) y cuando se incorporan el litio y nitrógeno (Figura 6.19b).

Se observa que para ambos sistemas, LiPOF y LiPOFN, los valores de velocidad de disolución son mayores a los valores calculados, lo que indica que la introducción de flúor ejerce un efecto negativo en la durabilidad química, es decir, se ha demostrado que la adición de fluoruro de litio produce un deterioro de las propiedades químicas del material, donde ambos elementos, litio y flúor, contribuyen a la disminución de la durabilidad química. Sin embargo, la introducción de nitrógeno mejora en gran medida dichas propiedades químicas.

6.3.3 Conductividad iónica

Dependiendo de los autores, se interpreta que la introducción de flúor produce un aumento [65, 146-149] o disminución de la conductividad iónica. [106, 150]. Sin embargo, en ninguno de los casos, los autores hacen referencia al aumento del contenido de litio al introducir LiF.

En este apartado se mostrará el efecto del flúor en la conductividad iónica en vidrios de fosfato y la importancia de la introducción de litio adicionado. La figura 6.21 representa el logaritmo de la conductividad iónica a temperatura ambiente en función del contenido de flúor analizado.

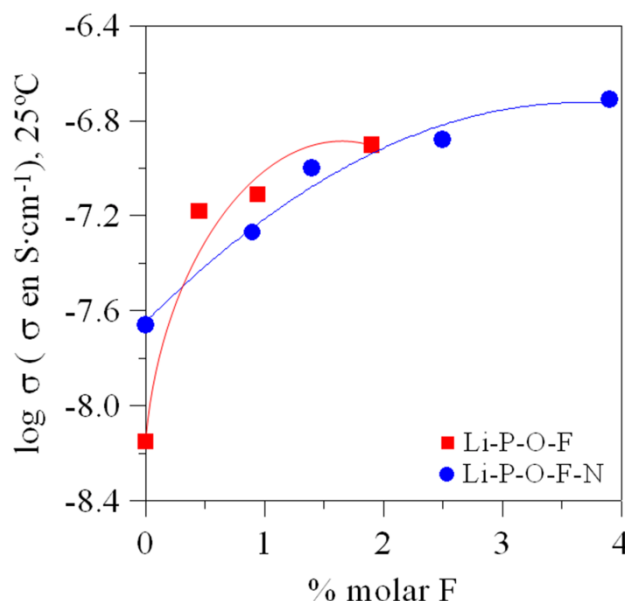


Figure 6.21.- Logaritmo de la conductividad iónica a temperatura ambiente en función del contenido de flúor (en % molar). Las barras de error son del tamaño de los símbolos.

La conductividad iónica aumenta con el aumento del contenido de fluoruro de litio para todos los vidrios estudiados, pudiéndose diferenciar tres zonas. Para bajos contenidos de flúor, el aumento de la conductividad es mayor para los vidrios de LiPOF; al introducirse mayores cantidades de F, el aumento de la conductividad de ambos sistemas es prácticamente el mismo. Por último para altos contenidos de flúor (> 3 % en peso) que sólo se consigue en los vidrios previamente nitrurados, es donde se alcanza el máximo de la conductividad iónica ($1,6 \cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Al igual que en el apartado de durabilidad química, para determinar que ión es el responsable del aumento general de la conductividad iónica, se revisa el estudio de conductividad de los vidrios de fosfato de litio nitrurados con composiciones comprendidas entre 17,3 y 26,1 % molar de litio (capítulo 5). Para separar el efecto del flúor y del litio, es posible extrapolar la conductividad de los vidrios LiPO(N) en función del contenido de litio. La figura 6.22a representa el logaritmo de la conductividad a temperatura ambiente en función del contenido de litio para los vidrios sin nitrógeno, y la figura 6.22b presenta el $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$ vs el contenido de litio para los vidrios con un contenido de nitrógeno fijo ($\sim 4,8$ % en peso) que es similar al porcentaje que presentan los vidrios de LiPOFN. Ambos sistemas tienen un contenido máximo de litio del 26,1 % molar.

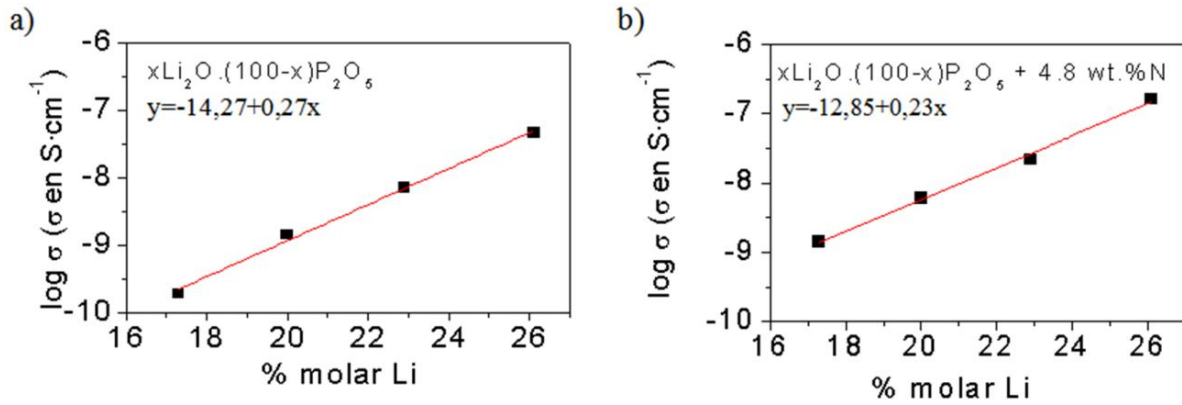


Figure 6.22.- Logaritmo de la conductividad iónica a temperatura ambiente en función del contenido de litio (en % molar) de los vidrios de fosfato de litio (capítulo 5) sin nitrógeno a) y con un 4,8 % en peso de nitrógeno b). Las líneas corresponden al ajuste a una recta de los datos experimentales.

La figura 6.23 a y b muestra el logaritmo de la conductividad a 25 °C en función del % molar de litio en vidrios sin nitrógeno a) y con nitrógeno b), donde se puede observar el elevado contenido de litio que se introduce mediante este método de síntesis innovador.

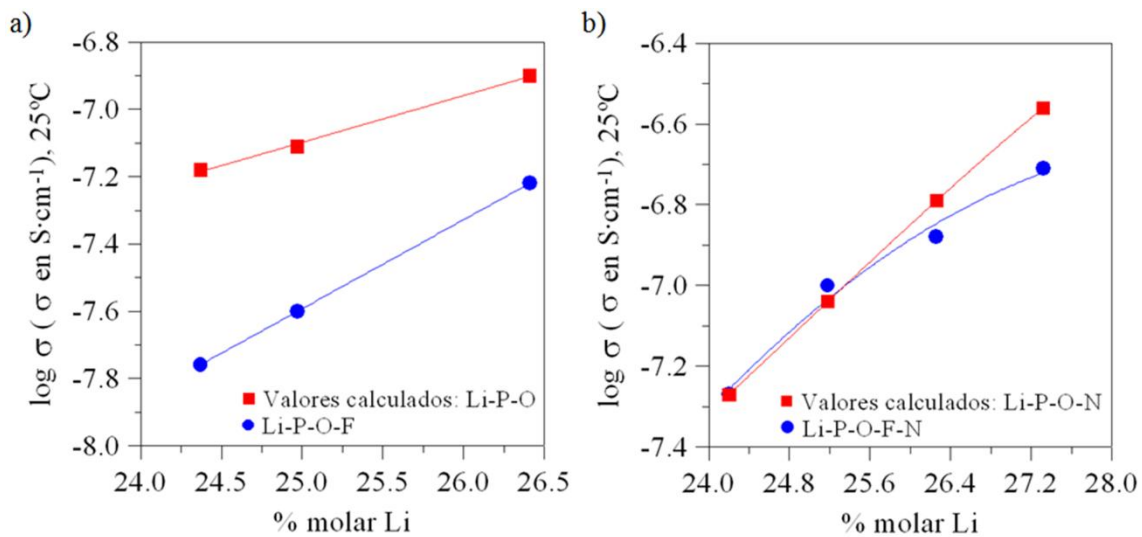


Figure 6.23.- Logaritmo de la conductividad iónica a temperatura ambiente en función del contenido de litio (en % molar) para los vidrios Li-P-O-F a) y Li-P-O-F-N b). Los valores calculados se muestran en ambas gráficas, teniendo en cuenta el efecto en la conductividad iónica cuando se introduce litio (Fig. 6.22a) y cuando se incorpora litio y (Fig. 6.22b). Las barras de error son del tamaño de los símbolos.

Los cuadrados corresponden a los valores extrapolados a partir de las figuras 6.23 a y b, respectivamente, y los círculos son los valores experimentales de los vidrios de fluorofosfato sin y con nitrógeno. La figura 6.23a muestra que los valores calculados de la conductividad de los vidrios de fosfato son mayores que los de los fluorofosfatos, indicando que la introducción de flúor produce una disminución neta de la conductividad iónica. Sin

embargo, en el caso de los vidrios con flúor y nitrógeno (Fig. 6.23b), para bajos contenidos de flúor, el aumento de la conductividad inducida por el litio y nitrógeno es similar a los obtenidos en los vidrios de LiPOFN. Para altos contenidos de flúor, la conductividad comienza a disminuir.

Reau et al. [149] indicaron que los iones de litio y flúor pueden ser ambos portadores de carga, aunque para altos contenidos de Li^+ , el anión flúor no sería el responsable de la conductividad iónica debido a que sólo una pequeña cantidad de flúor sería móvil. Otros autores proponen que la introducción de flúor induce la creación de sitios de alta energía potencial con fuertes interacciones entre el catión Li^+ y las cadenas de fosfato, que darían lugar a la disminución de la conductividad iónica [106, 150]. Chowdari et al. [65] comentaron que los sitios de flúor deberían tener alta densidad de carga y por tanto, habría una fuerte atracción entre los iones litio y la red de fosfato con flúor. Así pues, la movilidad de los cationes Li^+ que residen en los sitios de flúor con una alta energía potencial sería menor que la de los iones Li^+ cercanos a los sitios de oxígeno.

En los vidrios estudiados en este trabajo, la introducción de LiF produce un aumento general de la conductividad iónica (Fig. 6.21), en los vidrios con y sin nitrógeno. Sin embargo, como se observa en la figura 6.23, el aumento de la conductividad por la adición de LiF no es debido al flúor. En ambos sistemas, la introducción de fluoruro de litio da lugar a un aumento del contenido total de litio (tabla 6.1), siendo éste el responsable del aumento de la conductividad iónica, como indicó Reau et al. [149]. En este sentido, gracias al estudio detallado del efecto de ambos portadores de carga, litio y flúor, se ha demostrado que el verdadero responsable del aumento general de la conductividad es el litio (figs. 6.21-6.23). Además, en los vidrios sin nitrógeno, el flúor produce un fuerte efecto negativo, dando lugar a un menor aumento de la conductividad iónica que el que le correspondería teniendo en cuenta el % total de litio que se ha introducido (fig. 6.23a). En los vidrios con ambos elementos, flúor y nitrógeno, el efecto negativo del flúor es menor (fig. 6.23b). La introducción de nitrógeno no sólo permite bloquear el efecto negativo del flúor en la conductividad sino que proporciona estabilidad química por la formación de enlaces más covalente, P-N y P=N, y por el aumento de la densidad de enlaces.

6.5 Executive summary and conclusions

Phosphate based glasses containing simultaneously fluorine and nitrogen in significant amounts have been prepared according to a new synthesis route described in this chapter. The results obtained on glass series based on 55Li₂O.45P₂O₅ composition (mol %), allows for the first time, the investigation of the effect of fluorine introduction on lithium phosphate and lithium phosphorous oxynitride glasses. New structural features were derived from 1D ¹⁹F and ³¹P solid state NMR essays, including the presence of an unreported fluorine site and a change in the ratio Q² groups/fluorinated species that depends on the lithium fluoride content. Distinction between pure phosphate and fluorinated phosphate groups was established using the 2D ³¹P{¹⁹F} CP-HETCOR experiments.

On the other hand, independently of the effect of fluorine, increase [65, 146-149] or decrease of ionic conductivity [106, 150], it could be expected that nitridation of glasses containing fluorine will show higher increase of conductivity with increasing nitrogen content, justifying the importance of obtaining glasses where both fluorine and nitrogen may coexist. The effect of fluorine, lithium and nitrogen in the electrical and chemical properties and structural changes has been studied.

The use of a conventional one-step melting process based on one-step process, described in the section 6.1.1, leads to glasses with very low fluorine contents, the nitridation of these fluoro-phosphate glasses producing the total loss of fluorine. Thus, the design of an innovative synthesis route (section 6.1.2 and 6.1.3) was the main aim, as well as obtaining glasses with higher ionic conductivity and enough chemical stability through the combination of fluorine and nitrogen into lithium phosphate glasses.

The evolution of the glass structure has been studied through 1D and 2D Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) techniques as a function of the LiF content. XPS essays allow the study of O_{1s}, N_{1s} and F_{1s} peak, and from their deconvolutions, it is possible to determine the ratio of bridging and non-bridging oxygens and nitrogen di- and tri-coordinated, as well as the type of fluorine environment. 1D NMR spectra of ¹⁹F and ³¹P nucleus will give information about the type and percentage of F-Li and F-P bonds [202, 203], Qⁿ groups [91] and phosphorus species linked to nitrogen [134, 187]. However, the connectivity or proximity of the species presented on the glass cannot be determined through 1D essays; thus, a more complex technique is used such as heteronuclear correlation by cross polarization of ¹⁹F and ³¹P nucleus (CP-HETCOR).

The 1D spectra of LiPOF and LiPOFN glasses reveal two isotropic signals which have already been assigned in previous works, corresponding to P-F bonds at a chemical shift of -75 ppm and at -200 ppm from F-Li bonds [202, 203]. However, there is no previous evidence of the third resonance found at -165 ppm in fluorophosphates glasses. We propose that this unassigned resonance could correspond to another type of Li-F bonds where the environment of fluorine is different, such as in PO_3F and PO_2F_2 arrangements, where fluorine atoms are bonded to lithium ions.

For ^{31}P nucleus, the spectrum of the 25F sample shows two broad resonance bands at -20 and -4 ppm corresponding to Q^2 and Q^1 groups [91]. The same signals are presented in the spectrum of the sample 25FN accompanied by a third resonance centered at 2 ppm. According to Brow et al. [141], the fluorinated groups expected from this composition give rise to a ^{31}P resonance at ca. -11 ppm. In the glass with both fluorine and nitrogen, other species could appear such as the PO_3N and PO_2N_2 [134, 187]. But the analysis of the 1D spectrum does not allow identifying such species. The application of correlation NMR permits a more detailed analysis of the phosphate structure.

The 2D map, sketched with ^{19}F and ^{31}P MAS NMR spectra in the indirect (vertical axis) and direct (horizontal axis) dimensions, traces the spatial proximity between the phosphate and the fluorine sites. The 2D indicates a much more complex structure than that inferred from the 1D analysis. It appears that the phosphate units attached to the fluorine sites at -169 and -198 ppm (signals A and B, respectively) are different, as shown by the extracted slices (Figs. 6.7b and 6.8b). Therefore, the Q^1 site observed in the 1D comes from the superposition of the different signals coming from different species. The main information extracted from these experiments (Figs. 6.7 and 6.8) are that the three fluorine species are mainly attached to Q^1 sites. Only a low intensity signal involving the Q^2 moieties can be observed in the A signal, suggesting that the fluorine site at -198 can be implicated in P-F linkages with Q^2 . Furthermore, as CP-HETCOR is based on through-space magnetization transfer, the very low intensity signal can also come from F and P that are not directly connected but which are separated by a short distance.

In the case of LiPOFN glasses where the starting glass is a lithium phosphorus oxynitride glass, there are some structural differences. First, the signal (A) (Fig. 6.8b) is much broader than the corresponding signal of sample 25F (Fig. 6.7b), suggesting that at least two species could be distinguished in the glass containing nitrogen. Since the left part of this signal was not observed in the 25F glass, we can assume that this moiety, centered at

2 ppm involves P/N linkages, i.e. PO_2FN species could be related to this signal. Second, the width of signal (B) is smaller than in case of the pure fluorinated sample (Figs 6.7b and 6.8b). Thus, we assume that this evolution could also be related to the presence of nitrogen in the base glass structure but the experiments presented here do not allow any definitive understanding of that structural evolution.

From these NMR experiments, the connectivity of fluorine with the phosphate network is demonstrated, i.e. the anionic substitution is simultaneously occurring through both elements nitrogen and fluorine. Besides, in principle, fluorine could substitute for bridging oxygens in either Q^2 or Q^1 phosphate groups, forming Q^1 or Q^0 , respectively. However, no evidence of Q^0 groups has been found in the glasses as shown in Fig. 6.6, so the fluorine must substitute the oxygens in only Q^2 groups, giving rise to the fluorinated species $[-\text{OP}(\text{O}^-)_2\text{F}]$ and $[-(\text{O}^-)_2\text{PF}_2]$. In the case of glasses containing only fluorine, there is no evidence of the connectivity between Q^1 groups and PO_2F_2 , which should appear at higher chemical shifts, around 0-5 ppm (Fig. 6.7). On the other hand, in lithium phosphorus oxynitride glasses, the fluorine could substitute for Q^2 or PO_3N , thus forming PO_3F , PO_2F_2 or PO_2FN species (Fig. 6.8), and the connectivity of the species P-F-Li in PO_3F observed in Fig. 6.7 do not appear in this system. In both spectra (Figs. 6.7 and 6.8), the F-Li and P-F resonances would be linked to Q^1 and Q^2 .

XPS essays allow the study of O_{1s} , N_{1s} and F_{1s} peaks, and consequently, the ratios of bridging and non-bridging oxygens (BO/NBO ratio), nitrogen di- and tri-coordinated (N_t/N_d ratio), as well as the type of fluorine environment can be obtained [150, 204].

As previously commented, there are two types of F-Li bonds, one of them not assigned, so there are not references about the bridging energy of $\text{F-Li}_{n.a.}$. We assumed that this bond should appear at similar bridging energy than other F-Li bonds. XPS spectra of F_{1s} (Fig. 6.9) are deconvoluted in three bands, two of them corresponding to F-Li bonds at 684 and 685 eV, and another corresponding to F-P bonds at 687 eV. The increase of fluorine content produces the increase of total percentage of F-Li bonds and the decrease of the % P-F (table 6.4).

The introduction of lithium fluoride should produce a decrease of BO as a consequence of fluorine incorporation, which leads to a depolymerization of phosphate glasses, e.i. an increase of NBO. The deconvolution of O_{1s} XPS (Fig. 6.10) allows determining the BO/NBO ratio, obtaining a decrease of this ratio with increasing fluorine content (Fig.

6.11), as expected [65]. The effect of both lithium and fluorine in this decrease of BO/NBO has been demonstrated in Figure 6.15.

In the case of LiPOFN system, the nitrogen content is practically the same that the base oxynitride glass (0FNB). Thus, the N_t/N_d ratio should be very similar in all the studied glasses. This affirmation is confirmed by the study of XPS spectra of N_{1s} (Fig. 6.14).

The glass properties studied in these glasses are glass transition temperature, chemical durability and ionic conductivity, using differential thermal, analysis durability essays and impedance spectroscopy, respectively.

The addition of fluorine causes the decrease of glass transition temperature in all studied glasses (Fig. 6.10), as a consequence of the depolymerisation of the phosphate network by transformation from Q^2 to phosphate groups with fluorine ($[-OP(O^-)_2F]$ and $[-(O^-)_2PF_2]$) [65, 141, 144]. Glasses containing nitrogen present higher T_g due to nitrogen substitution for oxygen, forming more covalent P-N and P=N bonds [141, 200], thus increasing the bonding density and reticulation of the network. The chemical durability decreases with increasing lithium fluoride by the effect of both lithium and fluorine; however, the addition of nitrogen enhances the chemical properties.

Following the literature, the ionic conductivity could increase [65, 146-149] or decrease [106, 150] with fluorine introduction. In our glasses, the introduction of LiF produces a general increase of ionic conductivity (Fig. 6.11), either with or without nitrogen presence. On the other side, the introduction of lithium fluoride in both systems leads to an increase of the total lithium content (Table 6.1), this increasing of the amount of lithium being the responsible for the augment of the ionic conductivity, as indicated by *Reau et al.* [149]. The detailed study of the effect of both carriers, lithium and fluorine, (Figs. 6.21-6.23) has demonstrated that lithium is the responsible of the general increase in conductivity. Moreover, in glasses without nitrogen, the fluorine produces a strong negative effect, leading to these ionic conductivity values corresponding to the total amount of lithium in the glasses (Fig. 6.23a). In glasses with both elements, fluorine and nitrogen, the negative effect of fluorine is counteracted by the positive effect of nitrogen (Fig. 6.23b).

In summary, a new synthesis process, which is based on a second melting of lithium phosphorus oxynitride glasses with lithium fluoride under nitrogen atmosphere, allowed preparing glasses with higher lithium content, where nitrogen and fluorine can anionically substitute oxygen simultaneously. The introduction of lithium fluoride produces the decrease of glass transition temperature as a consequence of the depolymerization of

phosphate network. In glasses with fluorine and nitrogen, T_g is higher than in glasses with only fluorine, due to the additional formation of more covalent P-N and P=N bonds. The addition of LiF produces the decrease of chemical durability by the effect of both lithium and fluorine; however, the nitrogen introduction improves substantially the chemical properties.

In $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ glasses, the oxygen substitution by nitrogen and fluorine, or only fluorine, conducts to a general increase of ionic conductivity. It has been demonstrated that the responsible of this increase is the higher final lithium content, while fluorine atoms produce an opposite effect. Besides, through NMR heteronuclear, it has been observed that there is connectivity between the species of phosphorus linked to fluorine and nitrogen with the phosphate network, i.e., both fluorine and nitrogen participating in the glass network. A relationship between ionic conductivity and structure has been established by XPS, observing that the decrease of BO/NBO ratio, by the introduction of lithium and fluorine, produces the increase of the ionic conductivity.

Capítulo 7



Sustitución de oxígeno por azufre y
nitrógeno en vidrios de fosfato de litio

Capítulo 7: Sustitución de oxígeno por azufre y nitrógeno en vidrios de fosfato de litio

Los materiales amorfos que contienen Li_2S presentan los mayores valores de conductividad iónica publicados hasta el momento y son muchos los autores que han estudiado estos materiales en forma de capa delgada [87, 88, 205-207], en polvo [67, 79, 81, 82, 208] y en masa [80, 207, 209, 210]. Por lo general, estos estudios se basan en la preparación de materiales que no contienen oxígeno, donde se introduce como elemento formador de red GeSi , GeS_2 , GeSe_2 , Ga_2S_3 o SiS_2 ; obteniéndose valores muy elevados de conductividad ($<10^{-4}$ S/cm). Sin embargo, la principal desventaja de los materiales con Li_2S es su baja durabilidad química, que produce una alta degradación en aire. Minami y Ohtomo [78, 211] demostraron que la introducción de P_2O_5 y Li_2O en el sistema de $\text{Li}_2\text{S}.\text{P}_2\text{S}_5$ produce un aumento de la conductividad iónica, por lo que se espera que la nitruración de los vidrios de tio-fosfato de litio produzca una simultanea mejora de la conductividad y de la durabilidad química que permita su aplicación en baterías de litio.

Hasta ahora, el estudio de estos materiales se ha enfocado básicamente en las propiedades eléctricas y electroquímicas, sin hacer hincapié en la estructura. En esta tesis, se ha intentado por primera vez preparar vidrios de fosfato de litio con azufre y nitrógeno, en masa y polvo, con el objetivo de mejorar las propiedades químicas y eléctricas y conocer los detalles de su estructura. En primer lugar, se preparó un vidrio de LiPOSN mediante fusión en colaboración con la Universidad de Ehime en Japón. A continuación, se prepararon materiales amorfos del sistema $\text{Li}_2\text{S}.\text{Li}_2\text{O}.\text{(P}_2\text{O}_5\text{-PON)}$ mediante mecanoquímica (*Mechanochemical milling*) durante una estancia breve en la Universidad de Osaka Prefecture. Se ha realizado una caracterización estructural completa de todos los vidrios preparados en ambos procesos en los dos laboratorios mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS), y se han estudiado las propiedades eléctricas y térmicas mediante espectroscopia electroquímica de impedancia, análisis térmico diferencial y Calorimetría diferencial de barrido (en inglés DSC).

7.1 Procedimiento experimental

Como ocurre en los vidrios de fluorofosfato de litio (capítulo 6), la introducción de nitrógeno en los vidrios de sulfofosfato ($\text{Li}_2\text{S}.\text{P}_2\text{O}_5$) usando un método de fusión convencional, conduce a la pérdida total de azufre. Se han utilizado por dos procedimientos

alternativos, una fusión en dos etapas, y la molienda mecanoquímica para evitar las pérdidas de nitrógeno y azufre durante la segunda fusión o molienda de alta energía.

7.1.1 Preparación del vidrio de tiofosfato de litio nitrurado mediante un proceso de fusión de dos pasos.

Un vidrio de composición $45\text{Li}_2\text{O} \cdot 20\text{Li}_2\text{S} \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5 + 5,8 \%$ molar de nitrógeno, y nombrado como 20SN, se preparó mediante una segunda fusión del vidrio nitrurado al cual se agrega Li_2S . El proceso comienza con la preparación del vidrio base con 55 % molar de Li_2O y su nitruración a 750°C durante 5 horas (proceso descrito en el capítulo 6). Este vidrio nitrurado se mezcla con Li_2S (99%, Merck) y se funde en una segunda etapa en un crisol de carbón vítreo introducido en un tubo de sílice (Fig. 7.1a) bajo flujo de nitrógeno a 650°C y durante 30 minutos. Por último se rompe el crisol para obtener la muestra, Fig. 7.1b.

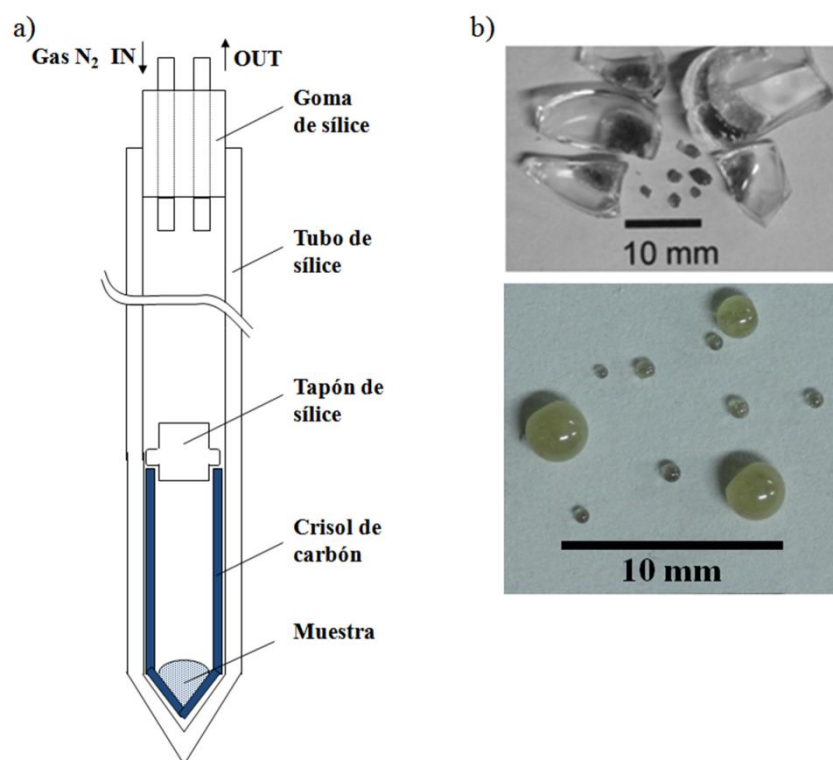


Figure 7.1.- Esquema del montaje a) y vidrio de tiofosfato de litio nitrurado b).

El porcentaje de azufre y nitrógeno se analiza mediante análisis elemental usando un equipo LECO CHNS (Tabla 7.1). El nitrógeno de partida permanece casi constante en el vidrio y hay una pérdida de azufre del 50 %.

Tabla 7.1: Porcentajes molares de litio, azufre y nitrógeno del vidrio preparado mediante fusión.

Vidrios	% $Li_{nominal}$	% $S_{nominal}$	% $S_{analizado}$ ($\pm 0,2$ %)	$S_{analizado}/S_{nominal}$	% $N_{analizado}$ ($\pm 0,3$ %)	$N_{analizado}/N_{nominal}$
55/45N	22,9	-	-	-	5,8	-
20SN	28,0	3,5	1,8	0,51	5,4	0,93

7.1.2 Preparación de materiales amorfos de tiofosfato de litio nitrurado (Li_2S -LiPON) mediante molienda mecanoquímica

La molienda de alta energía o proceso mecanoquímico es un método conocido de síntesis en estado sólido que se utiliza para preparar una gran variedad de materiales. Las reacciones mecanoquímicas se promueven por la transferencia de energía entre las bolas y el polvo molido. La principal dificultad reside en la optimización de los parámetros de molienda para obtener el material deseado. Varios trabajos estudian los diversos parámetros (Fig. 7.2) como el número, composición y diámetro de las bolas, velocidad de rotación, tiempo de molienda, etc. [212-214]. Durante el funcionamiento del equipo de molienda, una fracción de la energía cinética de las bolas se transfiere a la muestra en polvo, conociéndose como energía de impacto de la bola. Por lo cual es esencial relacionar los parámetros con la energía de impacto, y con la frecuencia de colisión de las bolas con el vial.

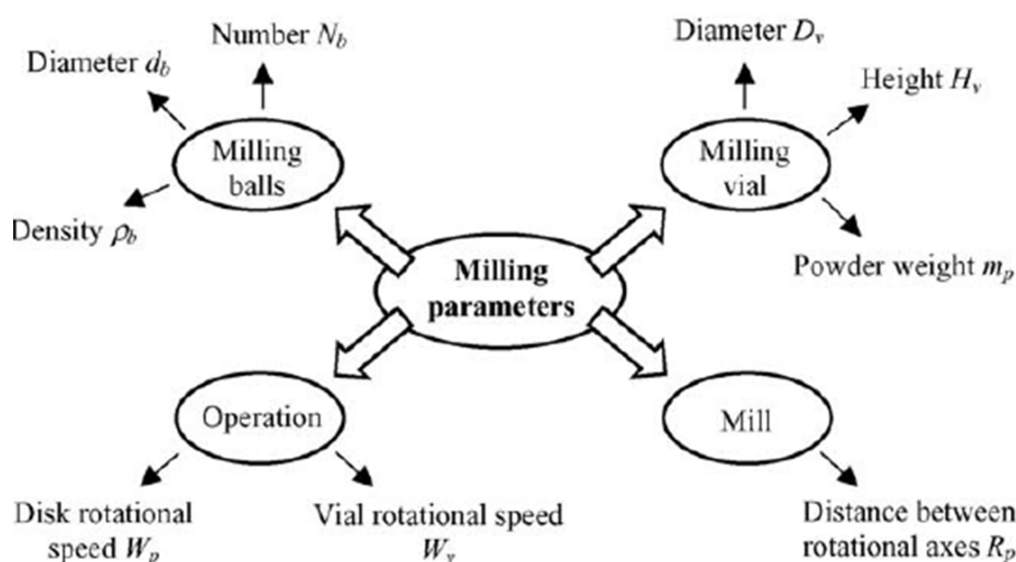


Figura 7.2.- Parámetros de molienda mecanoquímica.

Todos los parámetros indicados en la figura 7.2 se han optimizado en el grupo del Prof. Tatsumisago del departamento de Química Aplicada de la Universidad de Osaka

Prefecture. Para la preparación de todos los vidrios de Li_2S -LiPON (Figura 7.3), se utiliza un molino de atrición (Fritsch Pulverisette 7) colocado en una caja seca con gas Ar, con mortero de ZrO_2 de 45 mL y 500 bolas de ZrO_2 con un diámetro de 4 mm. La velocidad de rotación es de 510 rpm y los tiempos de molienda para conseguir materiales completamente amorfos varían de 7 a 20 horas, dependiendo de la composición de las muestras. La amorfización del material se controla mediante DRX.

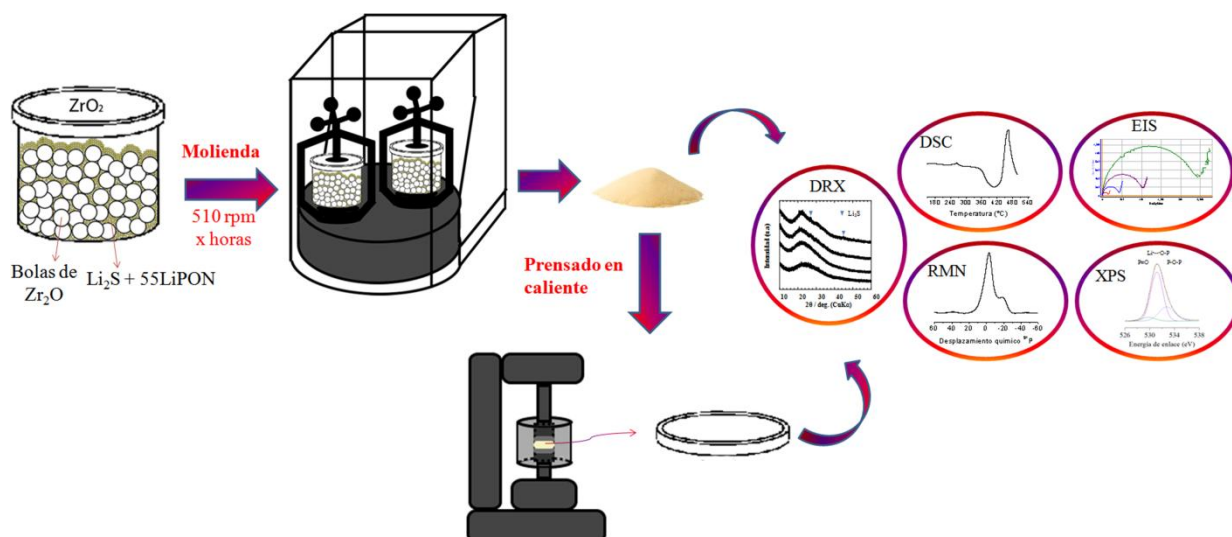


Figura 7.3.- Esquema del procedimiento experimental seguido para la preparación y caracterización de los vidrios de tio-fosfato de litio nitrurados.

La mezcla de polvo que se introduce en el mortero con las bolas de ZrO_2 está compuesta por Li_2S y vidrio de fosfato de litio nitrurado durante 5 horas, con composición $55\text{Li}_2\text{O}.45\text{P}_2\text{O}_5$, llamado 55LiPON, preparados previamente mediante el procedimiento experimental del capítulo 5. En la tabla 7.2 se muestra el porcentaje molar de azufre y nitrógeno analizados con un LECO CHNS y el porcentaje nominal de litio de las muestras de $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)(55\text{Li}_2\text{O}.45\text{P}_2\text{O}_5 + \text{N})$ variando el contenido de Li_2S entre 5 y 95 % preparadas por mecanoquímica.

Tabla 7.2: Porcentajes molares de litio, azufre y nitrógeno de las muestras $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)(55\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5 + \text{N})$

Vidrio	55LiPON	x = 5	x = 10	x = 30	x = 45	x = 90	x = 95
% $\text{Li}_{\text{nominal}}$	22,9	24,3	25,5	32,2	37,7	60,1	63,3
% $\text{N}_{\text{nominal}}$	-	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
% $\text{N}_{\text{analizado}}$ ($\pm 0,3$ %)	6,6	6,6	6,6	4,4	4,0	-	-
————	-	1,00	1,00	0,69	0,61	-	-
% $\text{S}_{\text{nominal}}$	-	1,1	2,2	7,0	11,3	28,3	30,7
% $\text{S}_{\text{analizado}}$ ($\pm 0,2$ %)	-	1,0	2,1	6,8	11,1	-	-
————	-	0,91	0,95	0,97	0,98	-	-

Las muestras con un 90 y 95 % de Li_2S no resultaron amorfas después de 80 horas de molienda, debido posiblemente al excesivo contenido de litio, por lo cual no se caracterizaron. En el intervalo de composiciones entre 5 y 30 % molar se consiguió preparar muestras completamente amorfas (Fig. 7.4); en el caso de la muestra con 45 % molar de Li_2S aparecen picos muy pequeños correspondientes a la fase cristalina de Li_2S , indicando que esta composición es el límite de contenido de Li_2S que se puede introducir en los vidrios de fosfato de litio nitrurados.

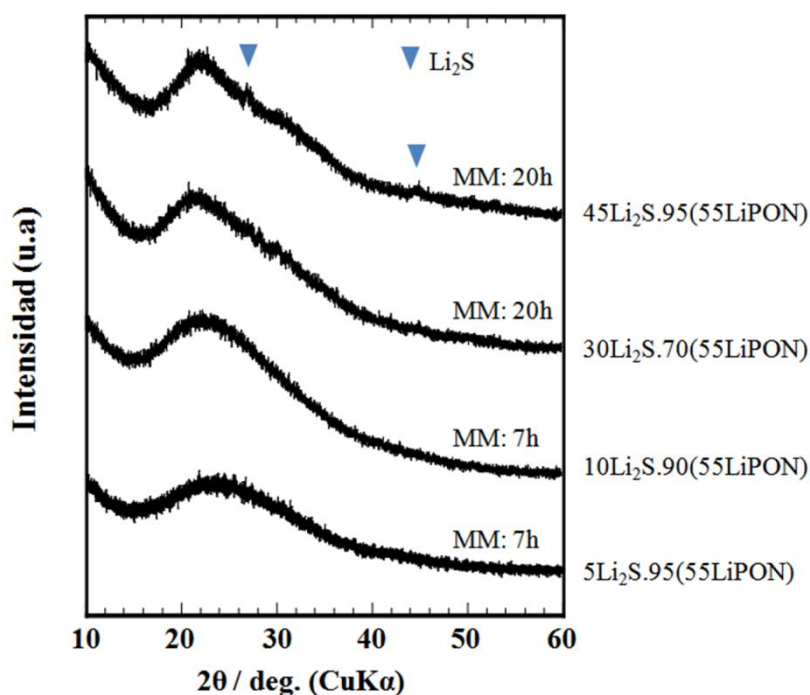


Figura 7.4.- Difractogramas de Rayos X de los vidrios $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)(55\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5 + \text{N})$ preparados mediante un proceso mecanoquímico de entre 7 y 20 horas.

Los dos procesos de síntesis, fusión y mecanoquímica, permiten la existencia simultánea de nitrógeno y azufre en el vidrio de fosfato (Tablas 7.1 y 7.2), junto con la introducción de altos contenidos de litio, imposibles de obtener mediante un proceso de fusión convencional. En los materiales amorfos preparados mediante mecanoquímica hay pequeñas pérdidas de azufre del 2 al 10 %, manteniéndose el contenido de nitrógeno en los vidrios con 5 y 10 % molar de Li_2S , y con una pérdida de nitrógeno del 30-40 % en las muestras con 30 y 45 % molar de Li_2S .

7.2 Caracterización estructural

Se ha caracterizado la estructura de todos los vidrios preparados en ambos laboratorios mediante RMN de ^{31}P y XPS. En el caso del vidrio en masa 20SN se ha estudiado mediante RMN bidimensional de ^{31}P para confirmar la presencia del azufre en la red de fosfato.

En los materiales del sistema $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ que no contienen oxígeno [215], se ha observado que la introducción de Li_2S produce la disminución del grado de polimerización de la red vítrea, transformando secuencialmente Q^4 (SiS_4) a Q^3 (SiS_3S^-), Q^2 ($\text{SiS}_2\text{S}_2^{2-}$), Q^1 (SiSS_3^{3-}) y Q^0 (SiS_4^{4-}), al aumentar el sulfuro de litio. En los vidrios de silicatos y fosfatos con azufre, se ha demostrado la presencia de grupos PO_3S , PO_2S_2 , POS_3 y PS_4 mediante RMN MAS de ^{31}P [152, 216, 217]. La resonancia cercana a 84 ppm se asigna a los grupos PS_4^{3-} y PS_3O^{3-} que se encuentran superpuestos, y las señales próximas a 65, 34 y 8 ppm a grupos $(\text{PS}_2\text{O}_2)^{3-}$, $(\text{PSO}_3)^{3-}$ y PO_4^{3-} , respectivamente [56, 67, 216, 217].

Los espectros de RMN MAS de ^{31}P de los vidrios de fosfato de litio nitrurados revelan la presencia de grupos de fósforo, Q^n [91], junto con especies de fósforo unidas a un nitrógeno, PO_3N [187], o a dos nitrógenos, PO_2N_2 [134], aunque todas estas especies o grupos aparecen a desplazamientos muy próximos. La introducción de azufre en fosfatos de litio sin nitrurar conduce a la formación de nuevos grupos de fósforo unidos a azufre, $(\text{PS}_{4-n}\text{O}_n)^{3-}$, en el intervalo de desplazamientos químicos de 84 y 34 ppm, como indicaron varios autores [67, 216-219].

La técnica de XPS se ha utilizado en todos los vidrios para determinar las relaciones de oxígeno puente/oxígeno no puente (OP/ONP), azufre puente/azufre no puente (SP/SNP), y nitrógeno di- y tri-coordinado (N_t/N_d) [134, 220, 221].

7.2.1 RMN MAS de ^{31}P del vidrio en masa $45\text{Li}_2\text{O} \cdot 20\text{Li}_2\text{S} \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5$

La figura 7.5 presenta el espectro de RMN de ^{31}P del vidrio 20SN realizado a una velocidad de rotación de 10 kHz. La resonancia de los grupos de fósforo con azufre aparecen en el mismo rango de desplazamiento químico que las bandas de rotación señaladas con * y enmarcadas en rojo.

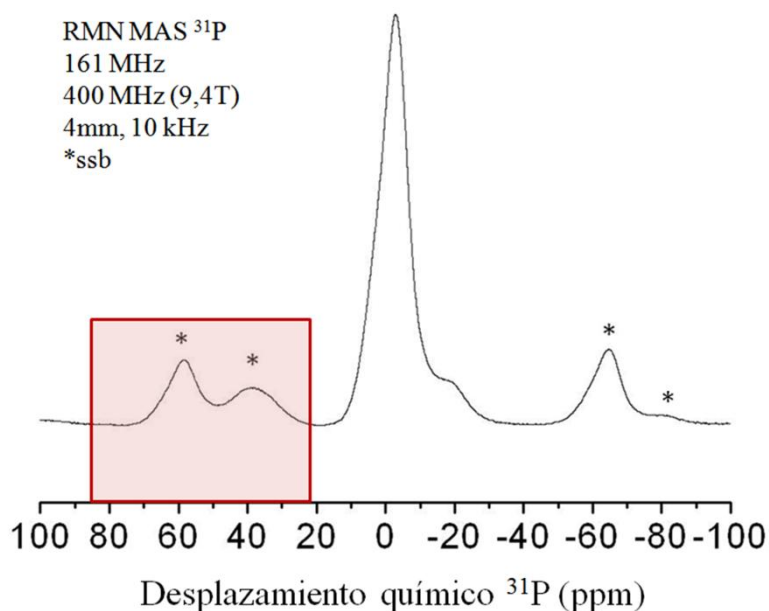


Figure 7.5.- Espectro de RMN MAS de ^{31}P del vidrio 20SN. *ssb son las bandas de rotación (spinning sidebands) y el rectángulo rojo enmarca la región donde deberían aparecer las especies $(\text{PS}_{4-n}\text{O}_n)^{3-}$.

Para separar las bandas de rotación de las bandas correspondientes a las especies con azufre, se realizaron otros dos experimentos de RMN de ^{31}P con velocidades de rotación de 13 y 15 kHz (Fig. 7.6).

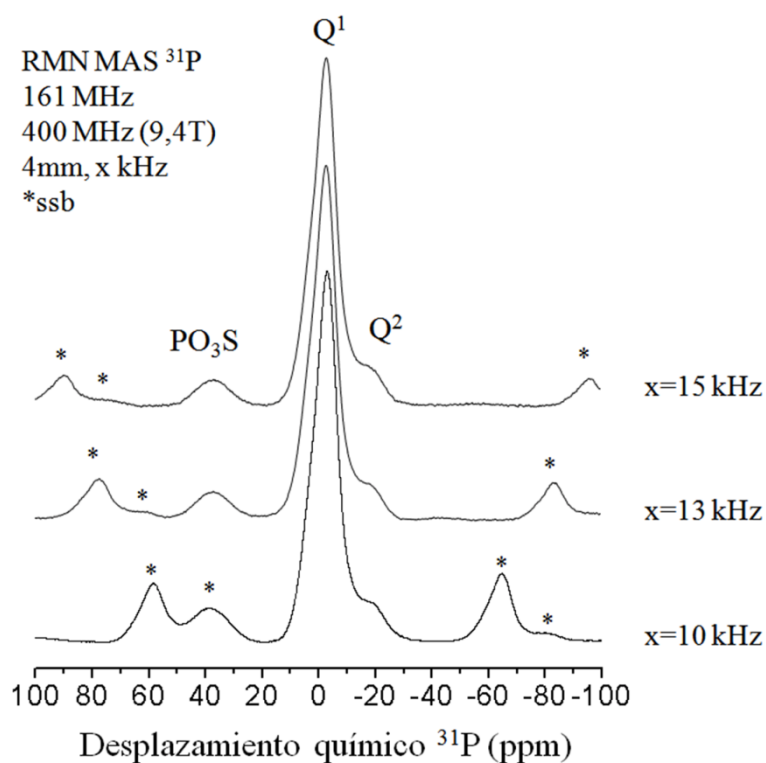


Figure 7.6.- Espectro de RMN MAS de ^{31}P del vidrio 20SN realizado a 10, 13 y 15 kHz. *Bandas de rotación.

Los espectros a diferentes velocidades de rotación, 10, 13 y 15 kHz, muestran dos máximos a -19 y 2 ppm correspondientes a los grupos Q^2 y Q^1 [91]. La tercera resonancia está superpuesta a las bandas de rotación (*) en el espectro realizado a 10 kHz, pero aparece claramente en los espectros obtenidos a 13 y 15 kHz. De acuerdo con Larink et al. [219], esta banda situada a 35 ppm corresponde a la especie $(\text{PO}_3\text{S})^{3-}$. Como el vidrio está nitrurado, podrían aparecer otras especies, tales como PO_3N [187] y PO_2N_2 [134] alrededor de -11 y 5 ppm, respectivamente. Sin embargo, los espectros monodimensionales no permiten la identificación de estas especies, por lo que se llevó a cabo un experimento bidimensional que permite además verificar la presencia del azufre en la red de fosfato.

7.2.1.1 RMN MAS DQ de ^{31}P

El espectro bidimensional del vidrio 20SN (Fig. 7.7) muestra en el eje vertical la dimensión indirecta (proyección) del espectro de RMN MAS de ^{31}P , y el eje horizontal corresponde a la dimensión directa.

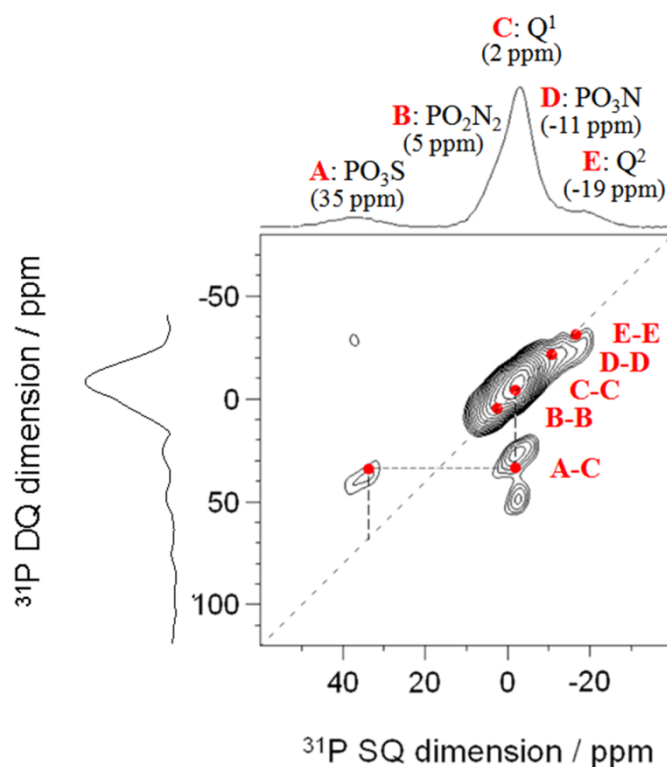


Figura 7.7.- RMN MAS DQ de ^{31}P del vidrio 20SN, junto con las correlaciones de las especies.

En el espectro bidimensional se observan enlaces $\text{Q}^1\text{-Q}^1$ (C-C), $\text{Q}^2\text{-Q}^2$ (E-E), $\text{PO}_3\text{N-PO}_3\text{N}$ (D-D) y $\text{PO}_2\text{N}_2\text{-PO}_2\text{N}_2$ (B-B). Además, los grupos Q^1 están unidos a especies de fósforo con azufre, habiendo una correlación $\text{Q}^1\text{-PO}_3\text{S}$ (A-C).

A partir de este espectro 2D, se demuestra la existencia de conectividad entre el azufre y la red de fosfato, confirmando la sustitución aniónica del nitrógeno y azufre por oxígeno, sustituciones O/N y O/S.

7.2.2 RMN MAS de ^{31}P de los materiales amorfos $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{55LiPON}$ preparados por molienda

Los experimentos de RMN de las muestras en polvo se realizaron a una velocidad de 14 kHz para evitar el solapamiento de las bandas de rotación de los grupos Q^n con las bandas asignadas a especies de fósforo con azufre. Se ha seleccionado una velocidad de rotación intermedia de 14 kHz respecto a las usadas para el vidrio en masa (13 y 15 kHz). La figura 7.8 muestra los espectros de RMN de ^{31}P de los vidrios de tio-fosfato de litio nitrurados.

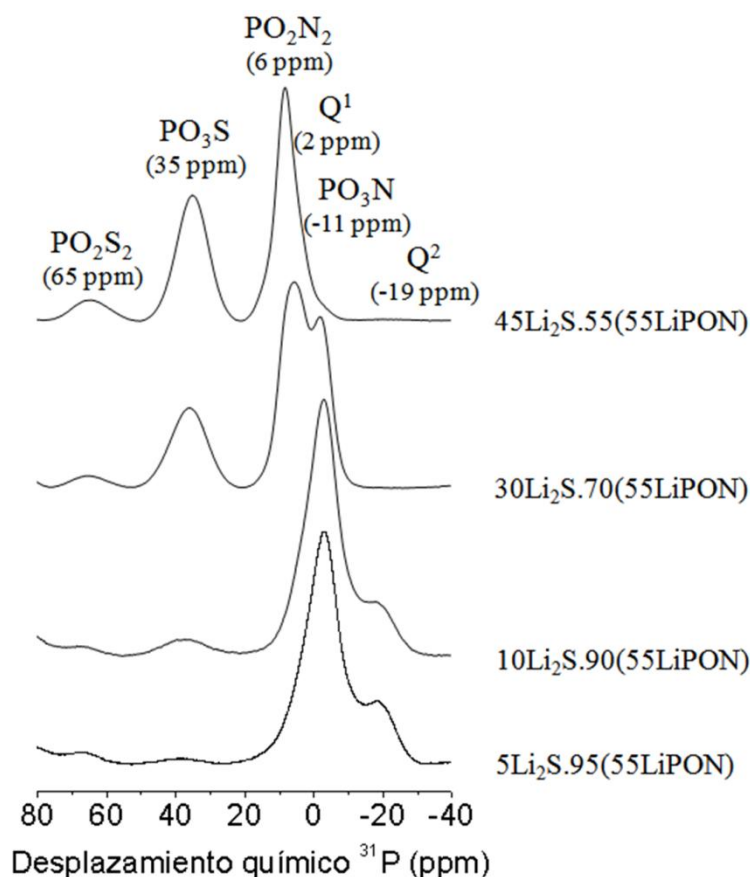


Figura 7.8.- Espectros de RMN MAS de ^{31}P de los vidrios en polvo de tiofosfato de litio nitrurados

Los espectros de RMN de ^{31}P de todos los vidrios revelan cuatro bandas de resonancia. De acuerdo con otros trabajos [67, 216-218], las resonancias que aparecen a 35 y 65 ppm se asignan a unidades PO_3S y PO_2S_2 , respectivamente. Para contenidos de sulfuro de litio hasta el 10 % molar, aparecen dos máximos a -19 ppm y 2 ppm que corresponden a grupos Q^2 y Q^1 [91]. Estos vidrios contienen nitrógeno y por tanto podrían aparecer otras especies, como PO_3N [187] y PO_2N_2 [134] a alrededor de -11 y 6 ppm, respectivamente. Al aumentar el contenido de Li_2S , la banda asignada a los grupos Q^2 desaparece, indicando que la introducción de azufre y litio conduce a la transformación de los grupos Q^2 a Q^1 . La banda ancha que aparece en el rango de desplazamiento químico de entre 6 y -11 ppm podría corresponder a varias bandas superpuestas. Estas bandas pueden asignarse a grupos Q^1 a 2 ppm [91], y a especies de fósforo con nitrógeno, PO_3N y PO_2N_2 , a -11 y 6 ppm [134, 187]. Se observa que las muestras con una composición superior al 10 % molar de Li_2S , la banda de PO_2N_2 aumenta, siendo mayoritaria en los materiales con un 45 % molar de Li_2S .

7.2.3 XPS de los vidrios preparados en ambos laboratorios

7.2.3.1 XPS de N_{1s}

La figura 7.9 presenta los espectros de XPS de N_{1s} de todos los vidrios de tio-fosfato de litio en polvo y masa. Los espectros se descomponen en dos componentes de tipo Gaussiana-Lorenciana atribuidos a dos estados de enlace diferentes de los átomos de nitrógeno [62, 136, 137, 190]. La primera componente corresponde al nitrógeno di-coordinado (N_d) a $\sim 398,2$ eV, y la segunda al nitrógeno tri-coordinado (N_t) a $\sim 399,5$ eV.

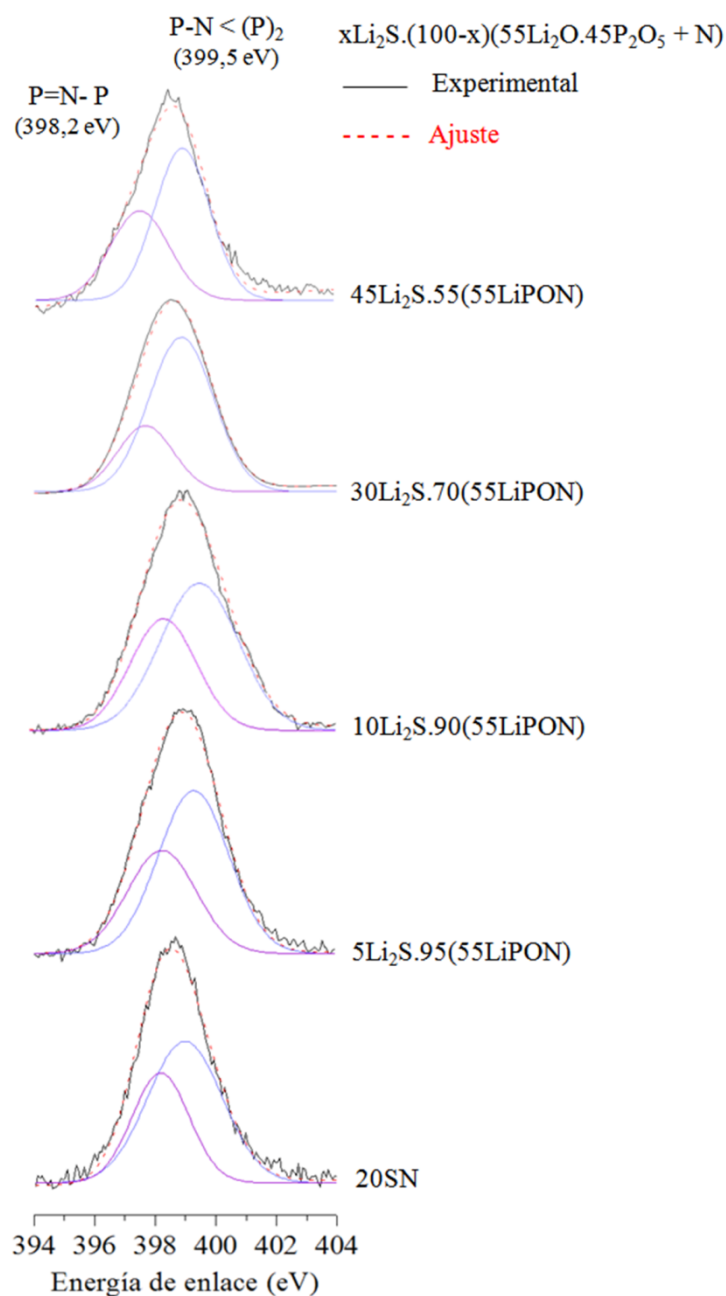


Figura 7.9.- Espectros de XPS de N_{1s} de los vidrios de tio-fosfato de litio en polvo y en masa.

A partir de las descomposiciones de los espectros de XPS de N_{1s} (Fig. 7.9) se obtienen los valores de N_t/N_d que se recopilan en la tabla 7.3, verificándose lo expuesto anteriormente.

Tabla 7.3.- Relación N_t/N_d de los vidrios nitrurados de tio-fosfato, con un error de ± 0.05 .

Vidrio	Relación N_t/N_d	Vidrio	Relación N_t/N_d
55LiPON	1,76	10Li₂S.90(55LiPON)	1,57
20SN	1,69	30Li₂S.70(55LiPON)	2,57
5Li₂S.95(55LiPON)	1,62	45Li₂S.55(55LiPON)	2,45

El contenido de nitrógeno de las muestras en masa y en polvo con 5 y 10 % de Li_2S es muy parecido al del vidrio de partida de fosfato de litio nitrurado (tablas 7.1 y 7.2), por lo que se esperan valores similares de N_t/N_d .

Sin embargo, los vidrios con 30 y 45 % molar de Li_2S presentan una mayor relación de N_t/N_d con respecto al vidrio de partida que puede estar relacionado con su menor contenido de nitrógeno, que teniendo en cuenta el estudio de XPS de N_{1s} de los vidrios de fosfato de litio nitrurados (capítulo 5), a menores contenidos de nitrógeno mayor es la relación N_t/N_d de estos vidrios.

7.2.3.2 XPS de O_{1s}

La figura 7.10 muestra los espectros de XPS de O_{1s} de todos los vidrios estudiados. Se utilizan tres componentes de tipo Gaussiana-Lorenciana para la descomposición de los espectros. Dos de las componentes se atribuyen a dos tipos de oxígenos no puente (ONP), $P=O$ a $\sim 530,7$ eV y $Li^+ \dots -O-P$ a $\sim 531,6$ eV, y la otra a oxígenos puente (OP) a $\sim 533,5$ eV [189].

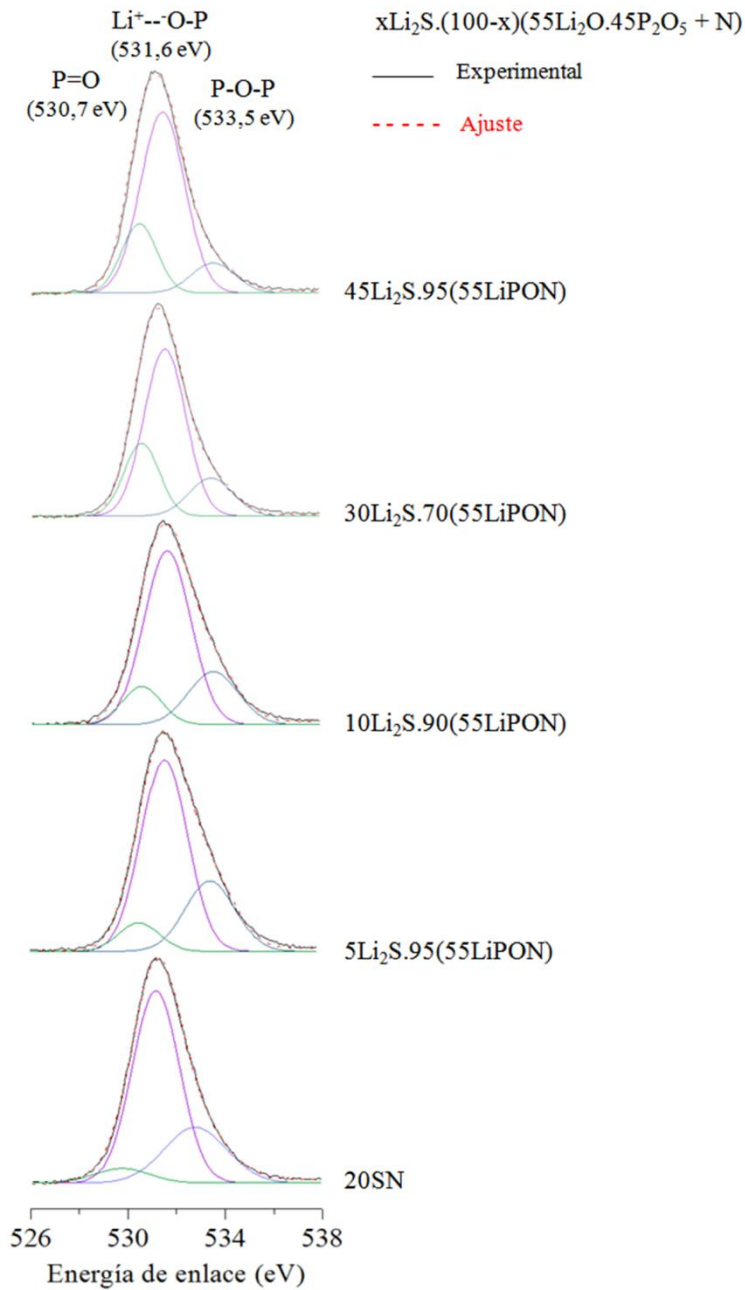


Figura 7.10.- Espectros de XPS de O_{1s} de los vidrios de tio-fosfato de litio en polvo y en masa.

A partir de la descomposición de los espectros de XPS de O_{1s} , se calcula la relación de OP/ONP en función del contenido de azufre introducido en los vidrios de fosfato de litio nitrurados, figura 7.11.

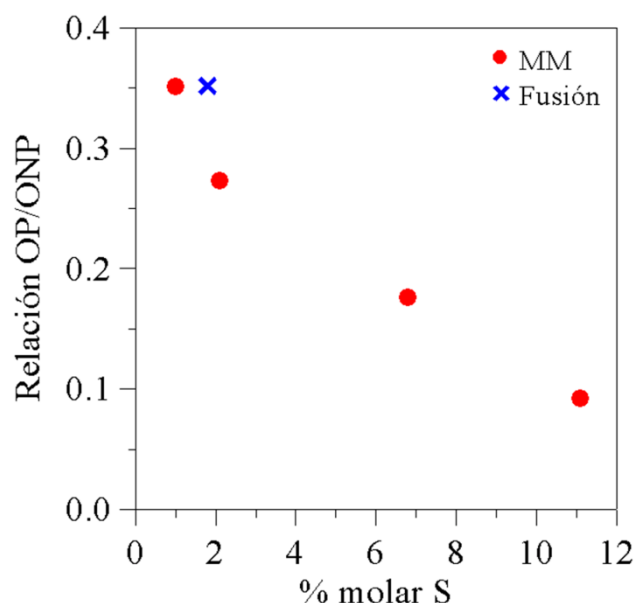


Figura 7.12.- Relación OP/ONP en función del contenido molar de azufre de los vidrios de tio-fosfato de litio nitrurado.

El aumento del contenido de sulfuro de litio en los vidrios de fosfato de litio produce la disminución del número de oxígenos puente. Esta reducción de los OP puede deberse a la introducción de litio que produce la ruptura de las cadenas de fosfato, como se observó en el capítulo 5, y/o a la sustitución de oxígenos puente por azufre.

7.2.3.3 XPS del pico S_{2p}

Los espectros de la figura 7.13 se descomponen en dos componentes de tipo Gaussiana-Lorenciana atribuidas a azufres no puente (SNP) a $\sim 162,0$ eV y puente (SP) a $\sim 163,8$ eV. En este caso, solo se puede descomponer en dos componentes debido a la baja sensibilidad del equipo de XPS para bajas energías de enlace, aunque este tipo de espectros de S_{2p} suele descomponerse en 4 componentes Gaussiana-Lorenciana, dos asignadas a SP y las otras dos a SNP [220].

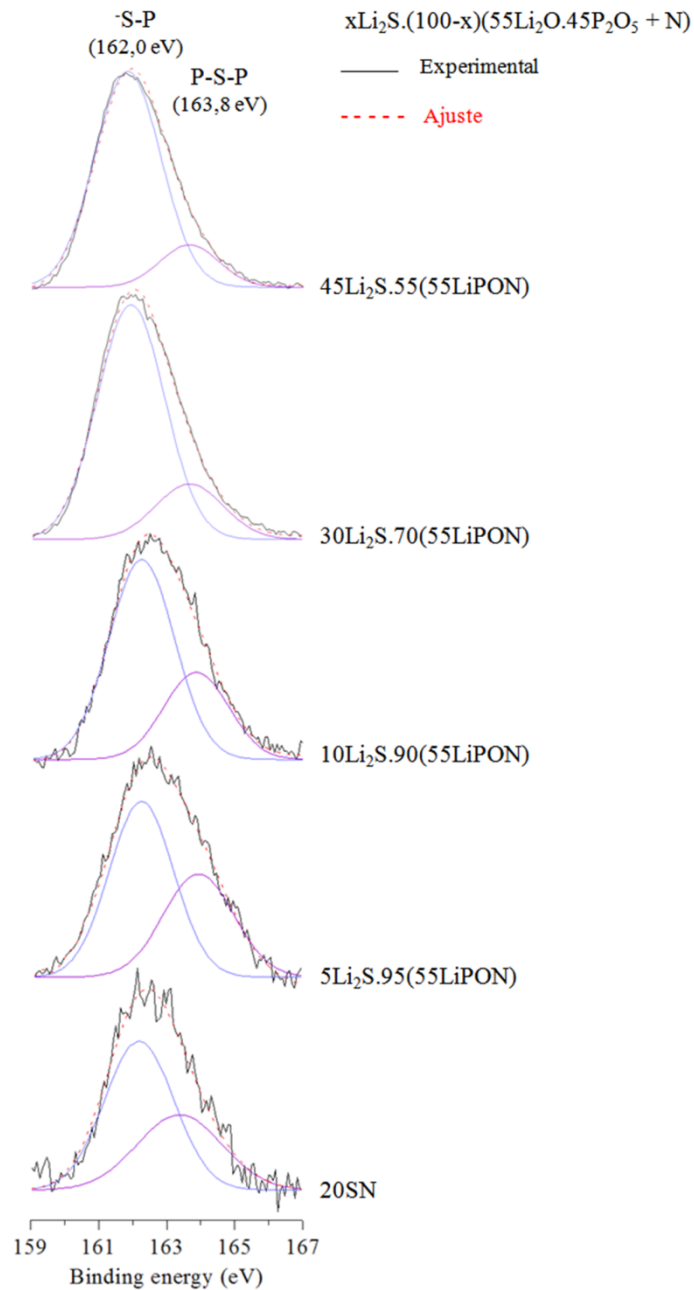


Figura 7.13.- Espectros de XPS de S_{2p} de los vidrios de tio-fosfato de litio en polvo y en masa.

En la figura 7.14 se muestra la relación de SP/SNP obtenida a partir de los espectros de XPS de S_{2p} , en función del contenido de azufre introducido en los vidrios de fosfato de litio nitrurados.

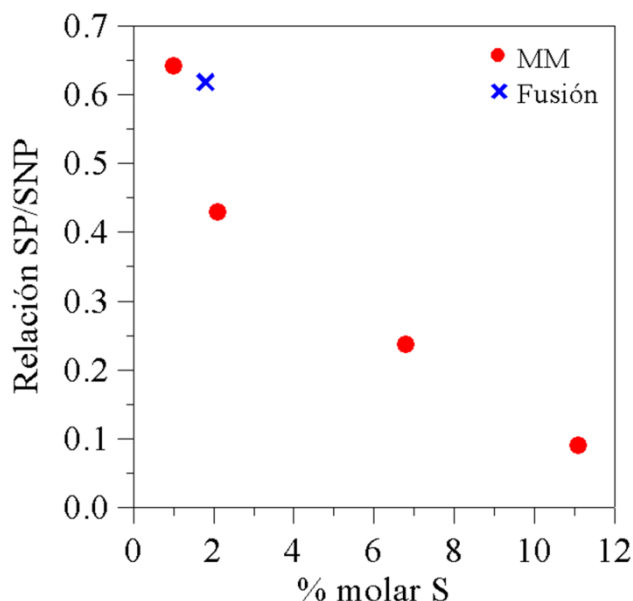


Figura 7.14.- Relación SP/SNP en función del contenido molar de azufre de los vidrios de tio-fosfato de litio nitrurado.

El azufre sustituye oxígenos de la red de fosfato para dar lugar a azufres puente (P-S-P) o no puente (S-P). Al aumentar el contenido de Li_2S aumenta el porcentaje de azufres no puente.

7.2.4 Interpretación estructural

La interpretación estructural se deriva de la información obtenida de las técnicas de XPS y RMN:

- El aumento del porcentaje molar de Li_2S da lugar a la disminución de las relaciones OP/ONP y SP/SNP (Figs. 7.12 y 7.14). Para la muestra con 45 % molar de Li_2S , el porcentaje de oxígenos y azufres puente es del 10 % de cada uno.
- La introducción de litio y azufre conduce a la transformación de grupos Q^2 a Q^1 ; para altos contenidos de Li_2S (30 y 45 % molar) los grupos Q^2 desaparecen (Fig. 7.8).
- La relación $\text{PO}_3\text{N}/\text{PO}_2\text{N}_2$ disminuye al aumentar el contenido de azufre. En las muestras con 30 y 45 % molar de sulfuro de litio, la especie PO_2N_2 es muy mayoritaria (Fig. 7.8).
- El porcentaje de especies de PO_3S y PO_2S_2 aumenta al aumentar el contenido de sulfuro de litio, sobre todo a partir de 30 % molar de Li_2S (Fig. 7.8).
- Las muestras 20SN, 5 Li_2S .95LiPON y 10 Li_2S .90LiPON presentan una relación $\text{N}_\text{t}/\text{N}_\text{d}$ de alrededor de 1,6, mientras que en las muestras en polvo con mayor contenido de azufre y menor cantidad de nitrógeno la relación $\text{N}_\text{t}/\text{N}_\text{d}$ es aproximadamente 2,5.

La estructura de las muestras $5\text{Li}_2\text{S} \cdot 95\text{LiPON}$ y $10\text{Li}_2\text{S} \cdot 90\text{LiPON}$ se asemeja a la del vidrio 20SN , donde el azufre sustituye al oxígeno para formar especies PO_3S y PO_2S_2 y, como consecuencia, disminuye el número de oxígenos puente pero se mantiene el porcentaje de N_t . La relación de grupos Q^2/Q^1 disminuye ligeramente con respecto al vidrio base nitrurado $55/45\text{N}$.

En las muestras $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 70\text{LiPON}$ y $45\text{Li}_2\text{S} \cdot 55\text{LiPON}$ hay un 80-90 % de oxígenos y azufres no puente, ausencia de grupos Q^2 y un porcentaje significativo de unidades PO_3S y PO_2S_2 . Estos resultados sugieren la existencia de estructuras de tipo iónico con grupos aislados y zonas donde grupos de fósforo con o sin azufre se conectan casi exclusivamente mediante los nitrógenos tri- y di-coordinados de las especies PO_3N y PO_2N_2 .

Estas estructuras no son asimilables a la estructura de ningún tipo de vidrio, lo que nos lleva a proponer que son materiales amorfos pero no necesariamente vidrios.

La confirmación de las características estructurales y la naturaleza vítrea de estos materiales se resolverá al estudiar las muestras consolidadas mediante prensado en caliente.

En las figura 7.15 y 7.16 se representan las estructuras propuestas para el vidrio $45\text{Li}_2\text{O} \cdot 20\text{Li}_2\text{S} \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5 + \text{nitrógeno}$ y el material amorfo de $45\text{Li}_2\text{S} \cdot 55\text{LiPON}$, con ampliaciones de las especies de fósforo con azufre que podrían aparecer.

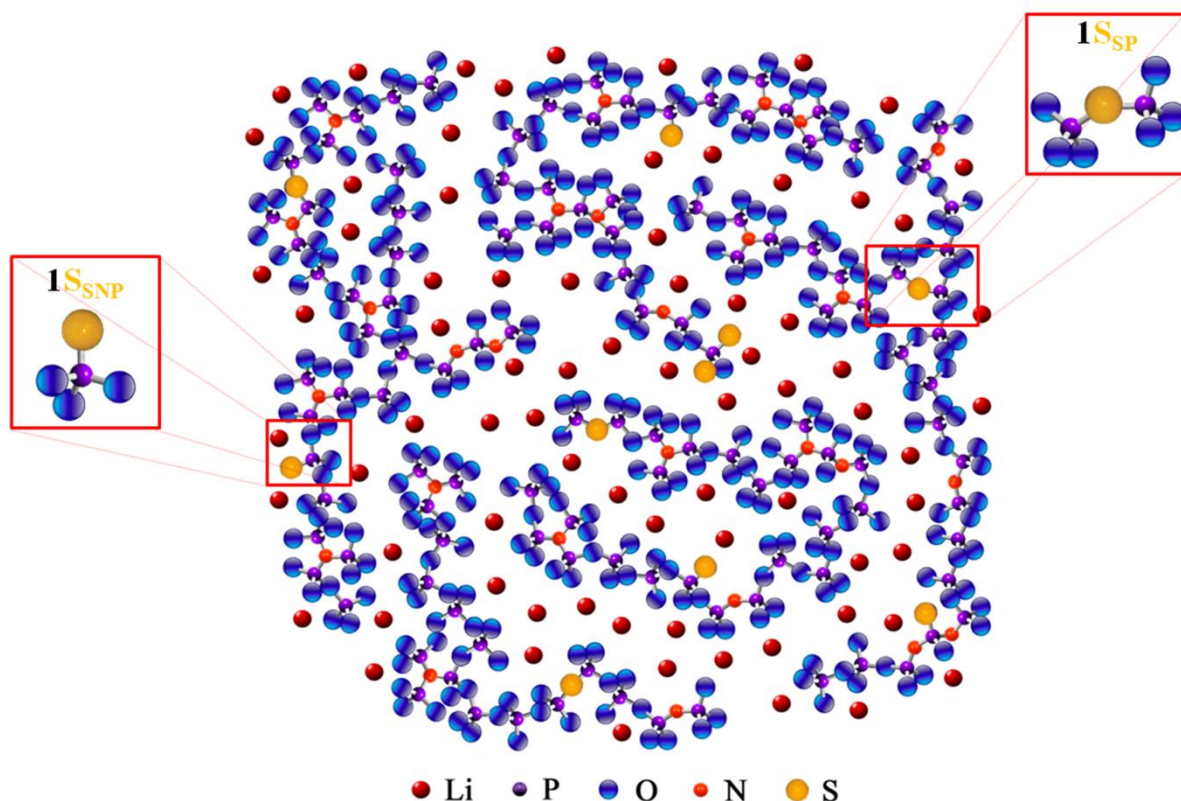


Figura 7.15.- Esquema de la estructura propuesta para el vidrio $45\text{Li}_2\text{O} \cdot 20\text{Li}_2\text{S} \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5 + \text{nitrógeno}$. Los iones litio no son representativos cuantitativamente.

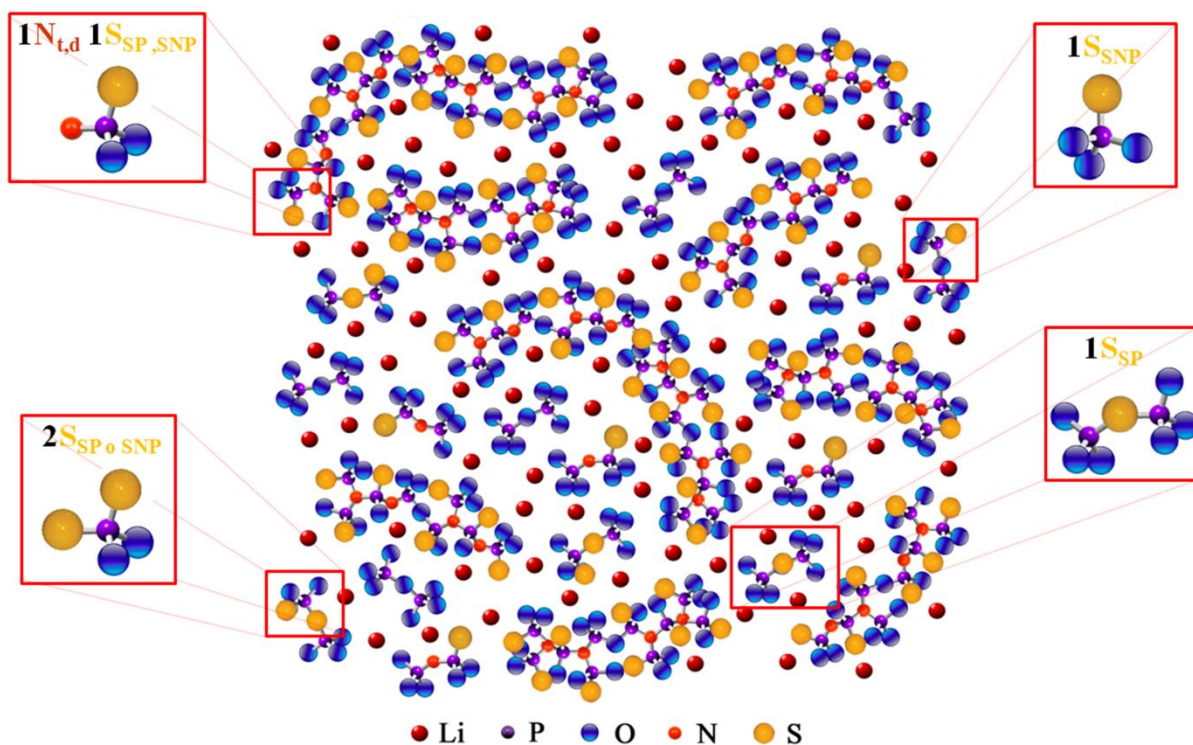


Figura 7.16.- Esquema de la estructura propuesta para el material amorfo $10\text{Li}_2\text{S}.90(55\text{LiPON})$. Los iones litio no son representativos cuantitativamente.

7.3 Caracterización de las propiedades

Se han determinado la temperatura de transición vítrea (T_g) y la conductividad iónica (σ) de todos los vidrios mediante análisis térmico diferencial o calorimetría de diferencial de barrido, ATD o DSC, y espectroscopia de impedancia. En el caso de las muestras en polvo, es necesario conocer la temperatura de transición vítrea para densificar las pastillas prensadas de los materiales amorfos y así minimizar el efecto de los bordes de grano en la resistencia del material.

7.3.1 Temperatura de transición vítrea

7.3.1.1 T_g del vidrio en masa 20SN

La temperatura de transición vítrea del vidrio en masa, determinado por ATD, disminuye al introducir azufre (figura 7.17), con una diferencia de 20°C entre el vidrio base nitrurado y el vidrio 20SN obtenido a partir del mismo.

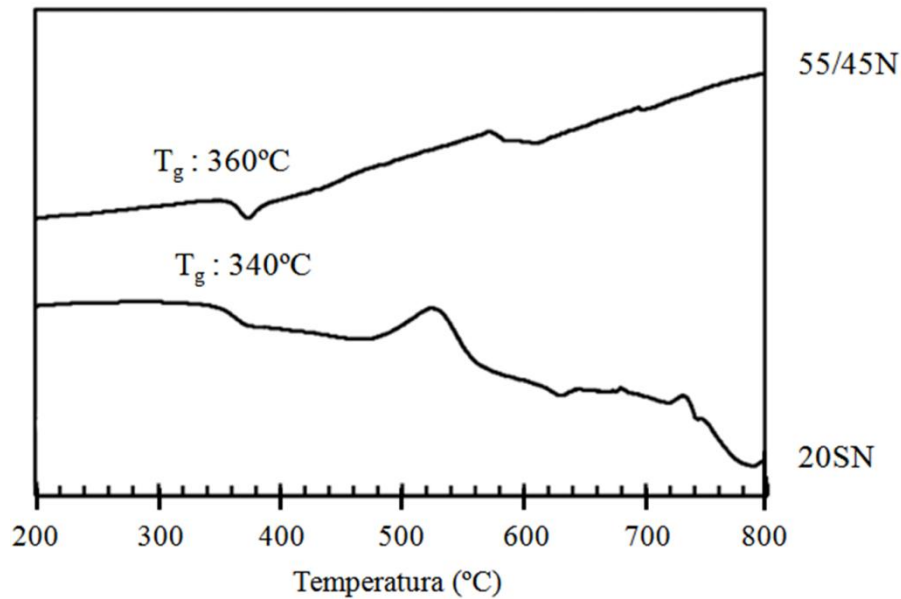


Figure 7.17.- Curvas de ATD de los vidrios $45\text{Li}_2\text{O}.20\text{Li}_2\text{S}.35\text{P}_2\text{O}_5 + 5,4\%$ molar de nitrógeno y $55\text{Li}_2\text{O}.45\text{P}_2\text{O}_5 + 5,8\%$ molar de nitrógeno.

7.3.1.2 T_g de los vidrios en polvo $x\text{Li}_2\text{S}.(100-x)\text{LiPON}$

El análisis de las muestras en polvo mediante ATD no permite determinar correctamente la temperatura de transición vítrea, por lo que se recurre a la calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry o DSC*). La diferencia entre las técnicas de ATD y DSC reside en la magnitud que permanece constante durante los experimentos, el flujo calorífico para el ATD y la temperatura para el DSC. La figura 7.18 muestra las curvas DSC de los vidrios en polvo.

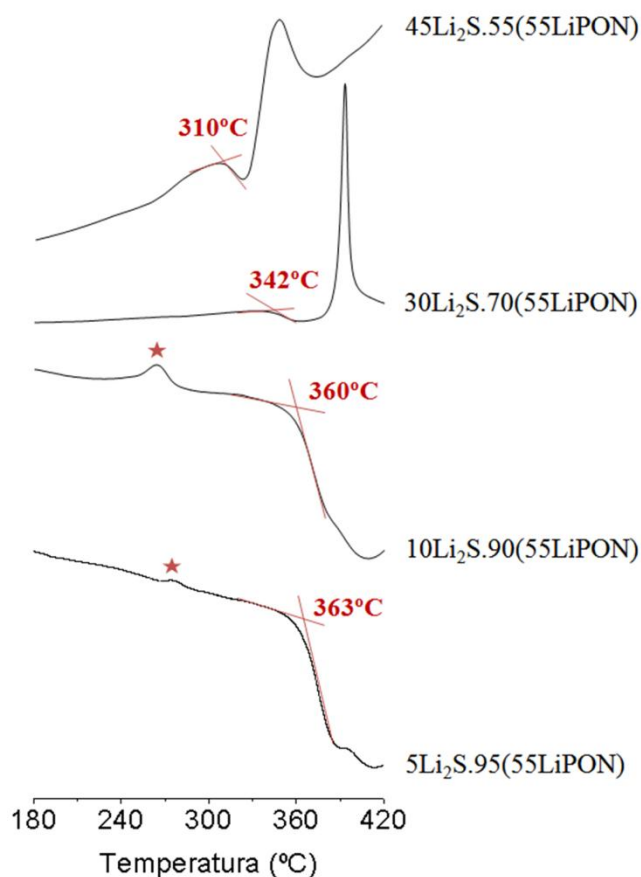


Figure 7.18.- Curvas de DSC de los vidrios $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)55\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrógeno, donde x es 5, 10, 30 y 45 % molar.

Las curvas de DSC permiten medir de forma aproximada la temperatura transición vítrea. T_g disminuye al aumentar el contenido de azufre, con una reducción de 50 °C para el 45 % molar de Li_2S . Se observa que las muestras de 5 y 10 % molar de Li_2S presentan un pico exotérmico a 270 °C (marcado con una estrella roja) que puede deberse a un pico de cristalización.

7.3.2 Conductividad iónica

En los vidrios de fosfato de litio, la introducción de nitrógeno produce el aumento de la conductividad iónica, y en vidrios de silicato y fosfato de litio [56, 78, 80, 209, 210, 218, 222], la adición de azufre también da lugar a un aumento de la conductividad. Por tanto, se espera que la combinación de ambos elementos, azufre y nitrógeno, produzca un aumento de la conductividad, y una mejora de las propiedades químicas respecto a los vidrios de tiofosfato por efecto de la introducción de nitrógeno, como se demostró en el capítulo 5 y en otros trabajos [75, 133, 197].

7.3.2.1 Conductividad iónica del vidrio en masa 20SN

A partir del diagrama de Nyquist del vidrio 20SN (Fig. 7.19), se puede obtener la resistencia a diferentes temperaturas, y aplicando la ecuación de Arrhenius, $\log \sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/KT)$ se calculan la conductividad iónica y la energía de activación.

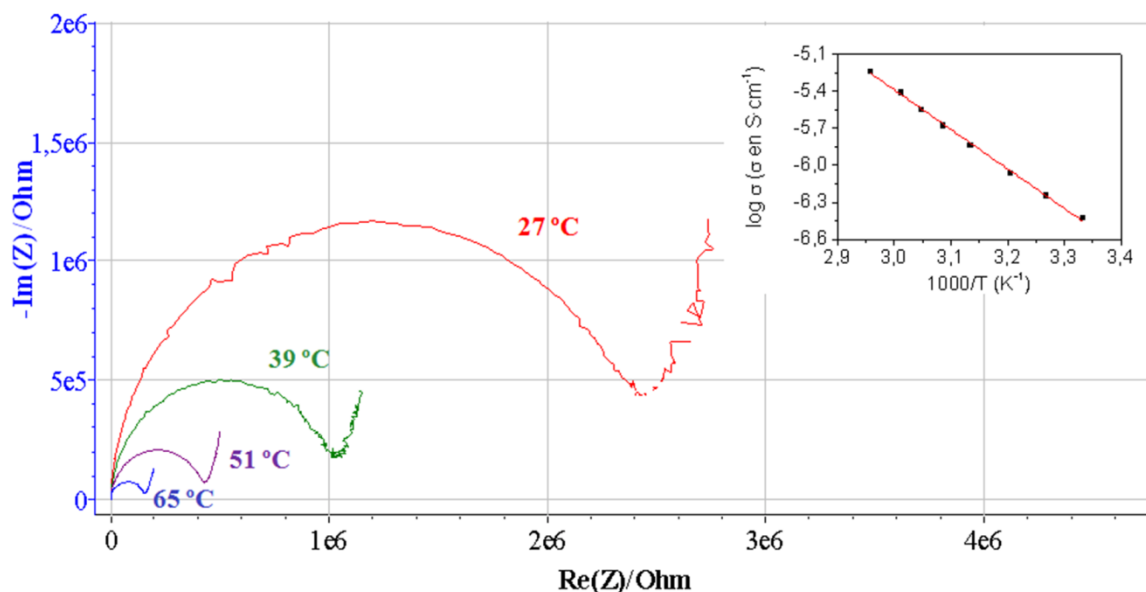


Figure 7.19.- Diagrama de Nyquist del vidrio 20SN a diferentes temperaturas (27, 39, 51 y 65 °C), junto a la gráfica de Arrhenius.

La conductividad iónica a temperatura ambiente de la muestra 20SN es de $2,95 \cdot 10^{-7}$ S/cm, 1,5 y 1,1 órdenes de magnitud mayor que los valores del vidrio base de fosfato ($7,94 \cdot 10^{-9}$ S/cm) y nitrurado ($1,55 \cdot 10^{-8}$ S/cm), respectivamente. La energía de activación del vidrio 20SN es de 0,64 eV, menor que las del vidrio 55/45N (0,71 eV) y 55/45 (0,79 eV).

Como ocurre en los vidrios de fluorofosfato de litio (capítulo 6), el cambio de la conductividad iónica podría depender tanto del aumento del contenido de litio como del nitrógeno. El contenido de nitrógeno es el mismo en el vidrio nitrurado de partida (55/45N) y en el vidrio de tio-fosfato (20SN), por lo que el nitrógeno no afectará a la conductividad. A partir del estudio de conductividad de los vidrios de fosfato nitrurados (capítulo 5), se pueden separar el efecto del litio y del azufre. Para ello se representa el logaritmo de la conductividad iónica a temperatura ambiente en función del contenido de litio para los vidrios con un contenido de nitrógeno fijo de 5,4 % molar (Fig. 7.20).

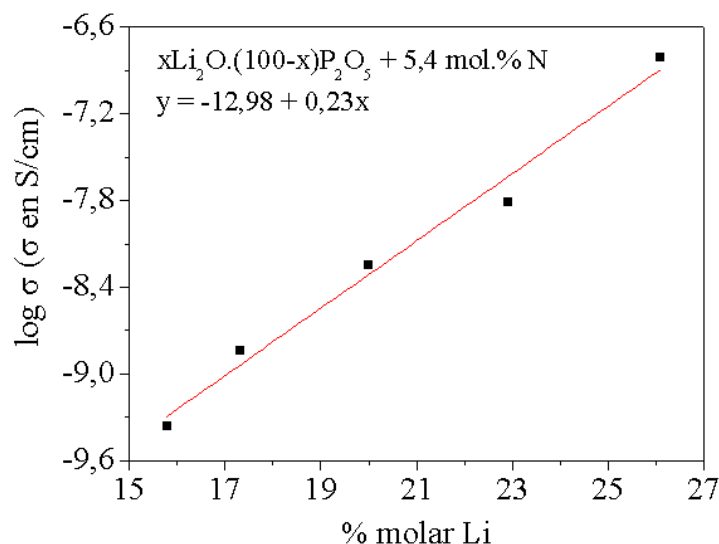


Fig. 7.20.- Logaritmo de la conductividad iónica a temperatura ambiente en función del contenido de litio (en % molar) de los vidrios de fosfato de litio con un 5,4 % molar de nitrógeno. La línea roja corresponde al ajuste a una recta de los datos experimentales.

El valor de la conductividad iónica que debería presentar el vidrio al incorporar litio mediante la adición de Li_2S (tabla 7.1) se extrapola a partir de la figura 7.20, resultando $5,56 \cdot 10^{-7}$ S/cm. Este valor esperado de conductividad es algo superior al que presenta el vidrio 20SN ($2,88 \cdot 10^{-7}$ S/cm), de lo cual se deriva que el responsable del aumento general de la conductividad iónica es el litio y no el azufre, como ocurre en los vidrios LiPOFN (capítulo 6).

7.3.2.2 Conductividad iónica de los vidrios en polvo $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{55LiPON}$

Para medir la conductividad iónica de las muestras en polvo, se siguió un procedimiento distinto al descrito en el capítulo de técnicas:

- 1) Se prensan 150 mg de carbón en polvo (que se emplea como colector) a 135 MPa durante 1 minuto.
- 2) Se añaden, sobre la pastilla de carbón, 100 mg del vidrio en polvo y el conjunto se prensa durante 1 minuto a 300 MPa.
- 3) Se añaden otros 150 mg de carbón en polvo sobre la bi-capa.
- 4) El compuesto carbón-electrolito-carbón se prensa a temperatura ambiente durante 5 minutos a 360 MPa (Fig. 7.21).

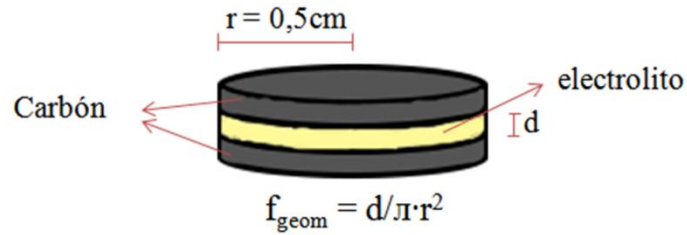


Figura 7.21.- Esquema de la pastilla preparada para medir impedancia. Las muestras tienen un radio de 0,5 cm.

Las medidas de impedancia se realizaron a temperatura ambiente en todas las muestras (Fig. 7.22). El espesor de las muestras, d, se obtuvo a partir de microscopia electrónica de barrido (MEB).

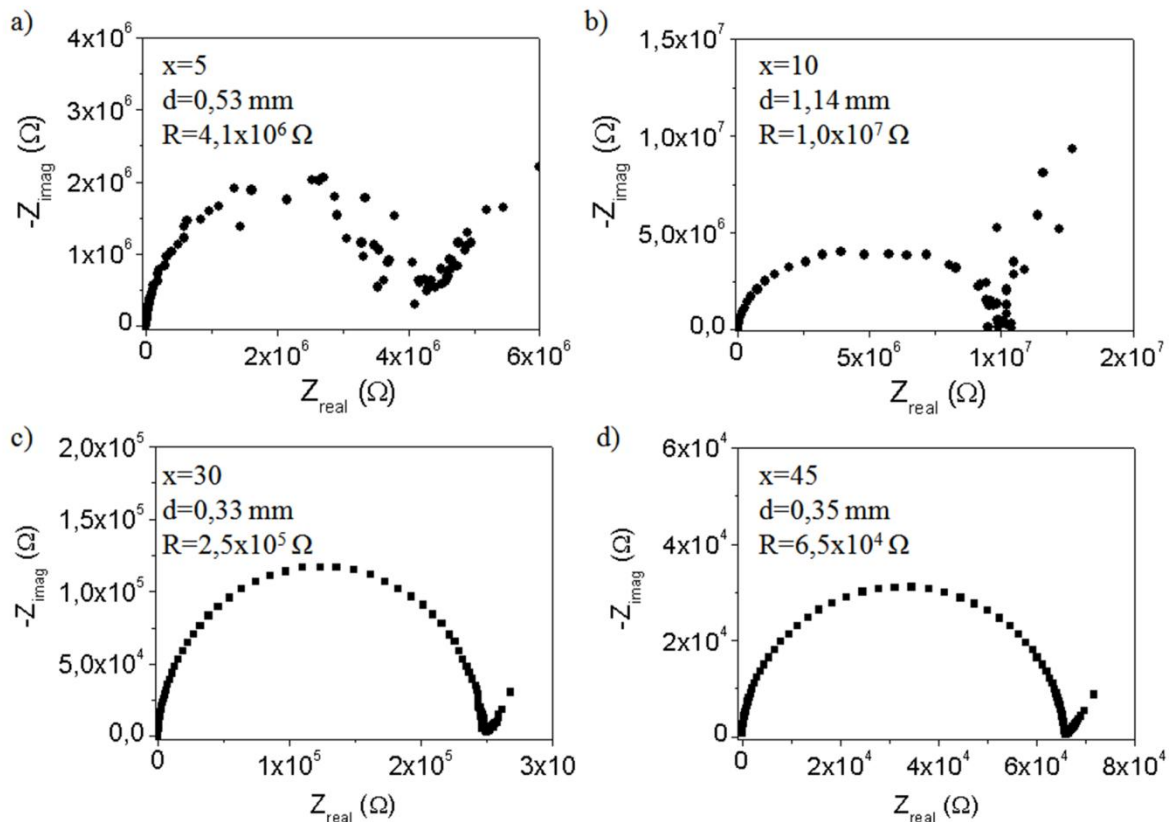


Figura 7.22.- Diagramas de Nyquist a temperatura ambiente de los vidrios en polvo $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, donde x es 5 a), 10 b), 30 c) y 45 d), en % molar.

Se realizaron también medidas de impedancia a diferentes temperaturas en las muestras de 5 y 10 % molar de Li_2S (Fig. 7.23), observándose que la conductividad iónica aumenta con la temperatura, como cabría esperar.

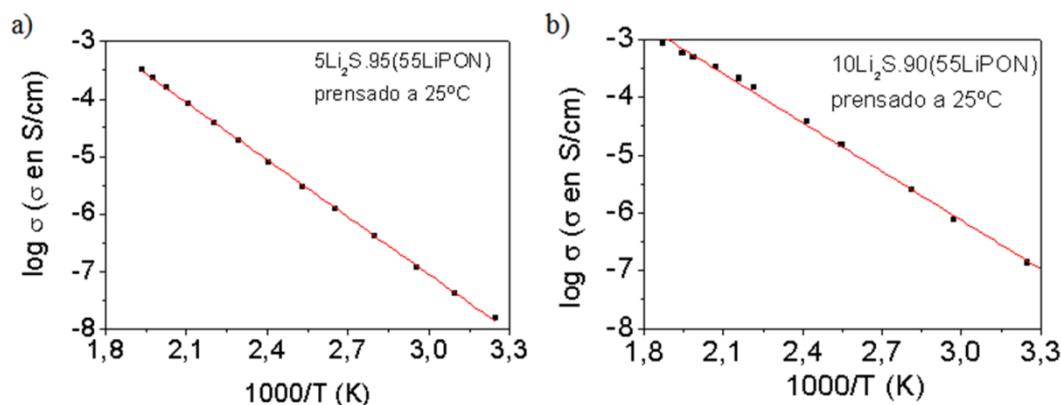


Figura 7.23.- Gráficas de Arrhenius de los vidrios con 5 y 10 % molar de Li_2S .

A partir de los diagramas de Nyquist a temperatura ambiente de la Fig. 7.22, se calculan los valores de conductividad iónica que se presentan en la tabla 7.4.

Tabla 7.4.- Conductividad iónica a temperatura ambiente de los vidrios en polvo.

Vidrios	$\text{Log } \sigma_{25^\circ\text{C}}$ (σ en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
55LiPON	-7,80
5Li ₂ S.95(55LiPON)	-7,99
10Li ₂ S.90(55LiPON)	-7,84
30Li ₂ S.70(55LiPON)	-6,77
45Li ₂ S. 55(55LiPON)	-6,17

La introducción de sulfuro de litio en los vidrios de fosfato de litio nitrurados produce un aumento pronunciado de la conductividad iónica, con una diferencia de conductividad de 1,8 órdenes de magnitud entre el vidrio con 5 % molar de Li_2S y el de 45 %. Se debe tener en cuenta que la referencia 55LiPON es un vidrio obtenido por fusión, mientras que los materiales con Li_2S son muestras obtenidas a partir de polvos por prensado.

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) de las muestras prensadas a temperatura ambiente obtenidas muestran que no son densas, por lo que los vidrios en polvo presentarán dos tipos de conducción, a través del borde de grano y en el interior de grano. La resistencia en el borde de grano es muy elevada comparada con la que presenta en el interior de grano, decreciendo la conductividad iónica total de forma significativa. Lo que explica que el vidrio en masa 55LiPON presente mayor conductividad que las muestras de 5 y 10 % molar de Li_2S .

Para minimizar el efecto del borde de grano en la conductividad iónica, se seleccionaron los vidrios con 5 y 10 % molar de Li_2S . Ambas muestras se prensaron siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, la composición con 5 % molar de Li_2S durante 5 horas a 360 °C, que corresponde con la temperatura de transición vítrea (Fig.7.18), y la muestra con 10 % molar de sulfuro de litio se prensó a menor temperatura, 270 °C, y a 360 °C durante 5 horas.

En la figura 7.24 se representan las gráficas de Nyquist de las muestras prensadas en caliente, a partir de las cuales se obtienen las resistencias a temperatura ambiente.

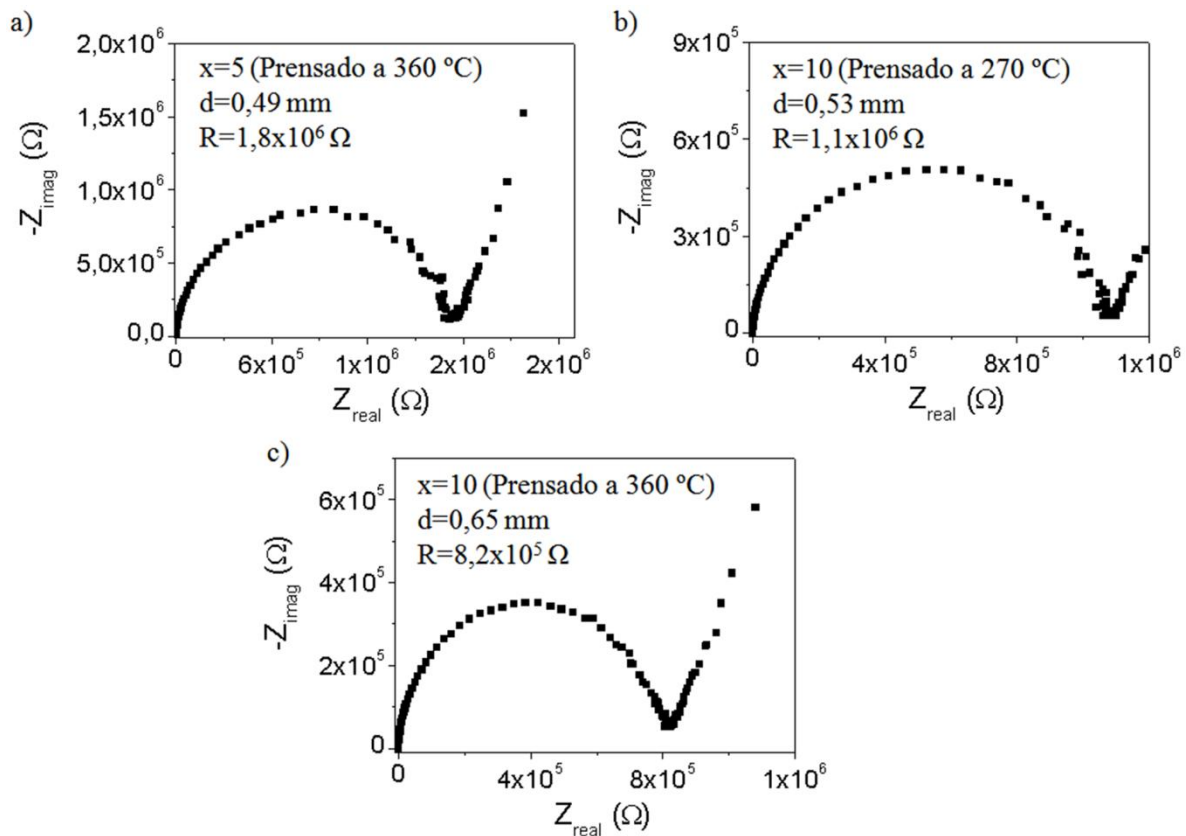


Figura 7.24.- Diagramas de Nyquist a temperatura ambiente de los vidrios en polvo con 5 % molar de Li_2S prensado a 360 a), con 10 % de Li_2S prensado a 270°C b) y 360 °C c).

En la tabla 7.5 se recopilan los valores de conductividad iónica obtenidos a partir de las gráficas anteriores.

Tabla 7.5.- Conductividad iónica a temperatura ambiente de las muestras en polvo prensadas a Tª ambiente y en caliente.

Vidrios	Temperatura de prensado	Log $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ (σ en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
55LiPON	-	-7,80
5Li₂S.95(55LiPON)	25 °C	-7,99
5Li₂S.95(55LiPON)	360 °C	-7,46
10Li₂S.90(55LiPON)	25 °C	-7,84
10Li₂S.90(55LiPON)	270 °C	-7,21
10Li₂S.90(55LiPON)	360 °C	-6,99

Los resultados indican que los tratamientos de prensado en caliente permiten reducir el efecto de borde de grano en la conductividad, que aumenta en 0,5 y 0,9 órdenes de magnitud en los vidrios de 5 y 10 % molar de Li₂S, respectivamente. La temperatura empleada en el prensado influye en la conductividad iónica, observándose que la pastilla de 10 % molar de Li₂S prensada a 270 °C tiene menor conductividad que la prensada a 360 °C, debido a que la temperatura es inferior a la T_g de la muestra y por tanto no se consigue la densificación total de la pastilla.

En las imágenes de MEB se observa que las muestras prensadas a 360 °C son densas (Fig. 7.25 a) y c)), con una pequeña porosidad en la pastilla de 5 % molar de Li₂S que podría explicar el menor aumento de la conductividad respecto de la muestra 10Li₂S.90(55LiPON) prensada a la misma temperatura. Sin embargo, la pastilla de 10 % molar de Li₂S prensada a 270 °C muestra una alta porosidad (Fig. 7.25 b)), por lo que el efecto del borde de grano es mucho mayor en esta muestra que en la de 360 °C.

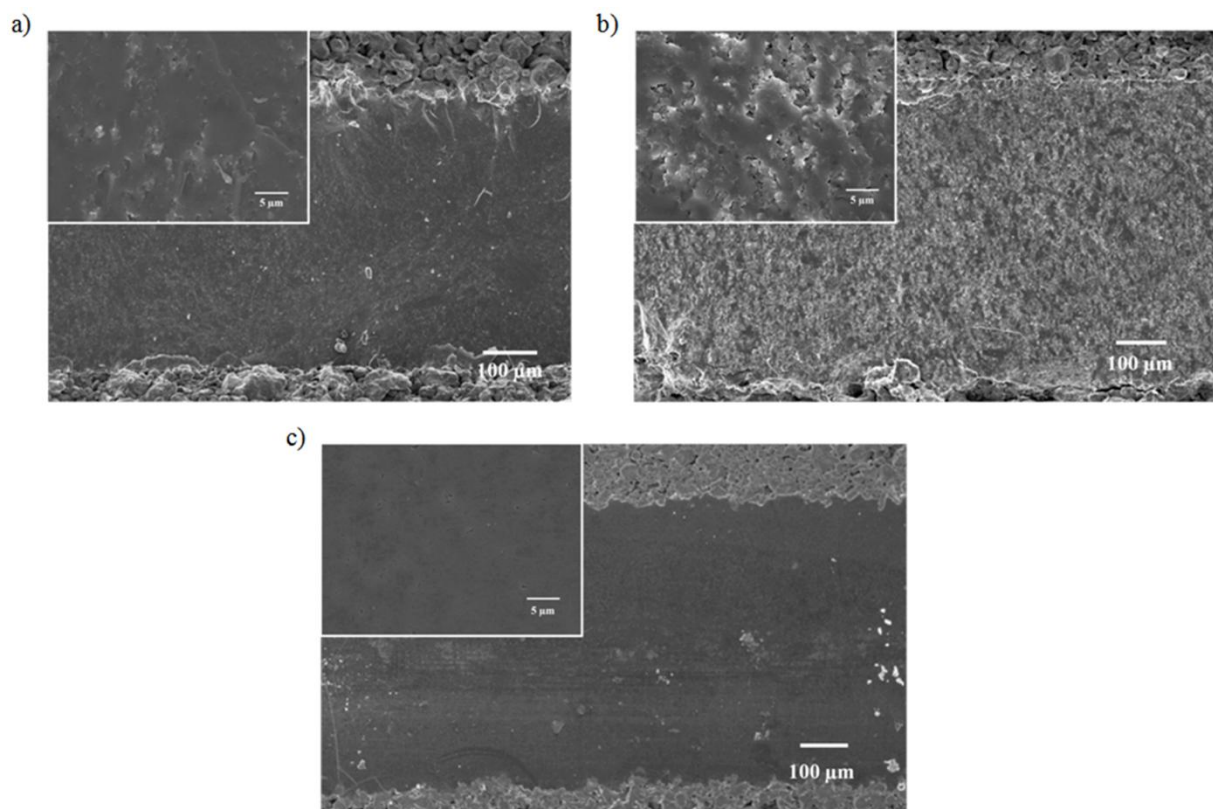


Figura 7.25.- Imágenes de MEB de las pastillas de 5 % molar de Li_2S prensada a 360 °C a), de 10 % molar de Li_2S prensada a 270 °C b) y 360 °C c).

7.4 Relación entre la conductividad y la estructura

El estudio de la estructura de los vidrios de tio-fosfato de litio nitrurados mediante RMN y XPS permite explicar los cambios de la conductividad iónica que se producen al introducir sulfuro de litio.

En el vidrio en masa 20SN, la relación OP/ONP (Figs. 7.11 y 7.12) se reduce hasta 0,35 con respecto al vidrio base nitrurado 55/45N, cuyo valor es de 0,42. Esta disminución de los oxígenos puente da lugar a un aumento de la conductividad iónica, de $1,55 \cdot 10^{-8}$ S/cm a $2,95 \cdot 10^{-7}$ S/cm, un 1,1 órdenes de magnitud.

En los materiales preparados por molienda mecanoquímica, los espectros de XPS de O_{1s} permiten calcular la relación OP/ONP (Fig. 7.11 y 7.12), y relacionarla con la conductividad iónica, figura 7.26.

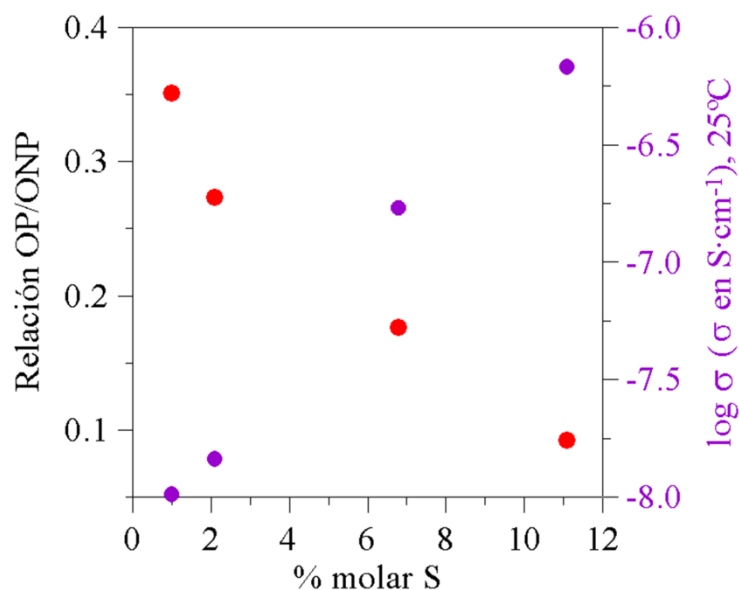


Figura 7.26.- Relación OP/ONP y log de la conductividad a temperatura ambiente, en función del contenido molar de azufre de los vidrios de tiofosfato de litio nitrurados.

La introducción de sulfuro de litio conduce a la ruptura de las cadenas de fosfato por la doble acción del litio, un elemento modificador de red, y por la sustitución de oxígenos puente por azufre. Ambos efectos dan lugar a la disminución de la relación de oxígenos puente/oxígenos no puente, directamente relacionada con el aumento de la conductividad iónica como se ha explicado con anterioridad.

A partir de los espectros de XPS de S_{2p} (Figs. 7.13 y 7.14) se calculan además los porcentajes de azufre puente y no puente y la relación SP/SNP, estrechamente relacionados con la conductividad iónica como se ve en la figura 7.27.

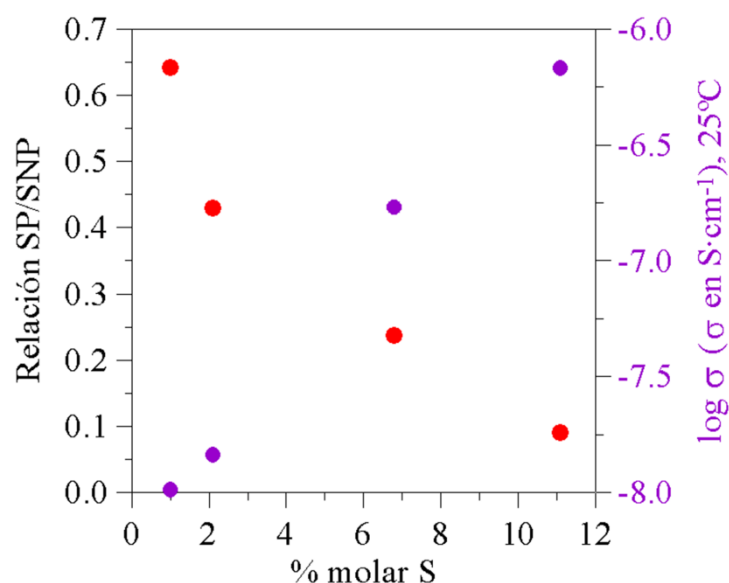


Figura 7.27.- Relación SP/SNP y log de la conductividad a 25 °C, en función del contenido molar de azufre de los vidrios en polvo.

La introducción de un 5 % molar de Li_2S (1 % molar de S) da lugar a la formación de azufres puente y no puente, con un 61% de SNP. Al aumentar el contenido de Li_2S , la proporción de SNP crece hasta el 92%. La fuerte disminución de la relación SP/SNP aparece como causa directa del aumento de la conductividad iónica, que es de 1,8 órdenes de magnitud con respecto al vidrio con menor contenido de azufre.

En las muestras con 30 y 45 % molar de Li_2S , que son las que presentan mayores conductividades iónicas, los resultados de RMN indican la presencia de estructuras de tipo iónico con grupos aislados que pueden mejorar la movilidad de los iones Li^+ , dando lugar al consiguiente aumento de la conductividad.

7.5 Montaje y evaluación de una batería

El objetivo final de este trabajo es el diseño, preparación y medida de la capacidad de una batería con todos sus componentes en estado sólido. El grupo del Prof. Tatsumisago de la Universidad de Osaka Prefecture es pionero en el estudio de baterías en estado sólido donde el electrolito pertenece al sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$. La batería más adecuada por su ciclabilidad y capacidad que se ha construido en este grupo se ha tomado como punto de partida, y se ha sustituido el 50 % de su electrolito sólido, $80\text{Li}_2\text{S}.20\text{P}_2\text{S}_5$, por uno de los electrolitos estudiados en este capítulo, el de composición $10\text{Li}_2\text{S}.90(55\text{Li}_2\text{O}.45\text{P}_2\text{O}_5 + \text{nitrógeno})$. Este electrolito sólido confiere una mayor estabilidad química a la batería al sustituirse parte del azufre por oxígeno y nitrógeno. Para construir la celda (Fig. 7.28), se siguen los pasos descritos a continuación:

- 1) Se colocan 80 mg de electrolito sólido en un tubo de policarbonato con un diámetro de 10 mm. El electrolito sólido está formado por 40 mg de $80\text{Li}_2\text{S}.20\text{P}_2\text{S}_5$ y 40 mg de $10\text{Li}_2\text{S}.90\text{LiPON}$. Cada componente del electrolito se prensa a temperatura ambiente a 60 MPa durante 2 segundos, de tal manera que se forme una bi-capa de electrolito sólido.
- 2) Se añaden 10 mg del electrodo positivo o cátodo sobre el electrolito prensado. El cátodo se prepara a partir de la mezcla de polvos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $80\text{Li}_2\text{S}.20\text{P}_2\text{S}_5$ y negro de acetileno, con una relación en peso de 40:60:4. Se prensa a temperatura ambiente a 360 MPa durante 5 minutos para obtener el compuesto formado por el electrolito y el cátodo.
- 3) Se cortan dos láminas, una de indio (Furuuchi Chem., espesor de 0,3 mm) y otra de litio (Furuuchi Chem., espesor de 0,25 mm) con un diámetro de 10 mm. Se coloca la lámina

de In sobre el electrolito prensado y a continuación la de Li. Siendo el electrodo negativo o ánodo la bi-capa de In-Li.

4) Se prensan los tres componentes, electrolito, cátodo y ánodo, que se encuentran en el interior del tubo de policarbonato, a temperatura ambiente a 120 MPa durante 2 min.

Todo el proceso se realiza en el interior de una caja seca con argón, para evitar la degradación del electrolito sólido y la lámina de litio, que son inestable en aire.

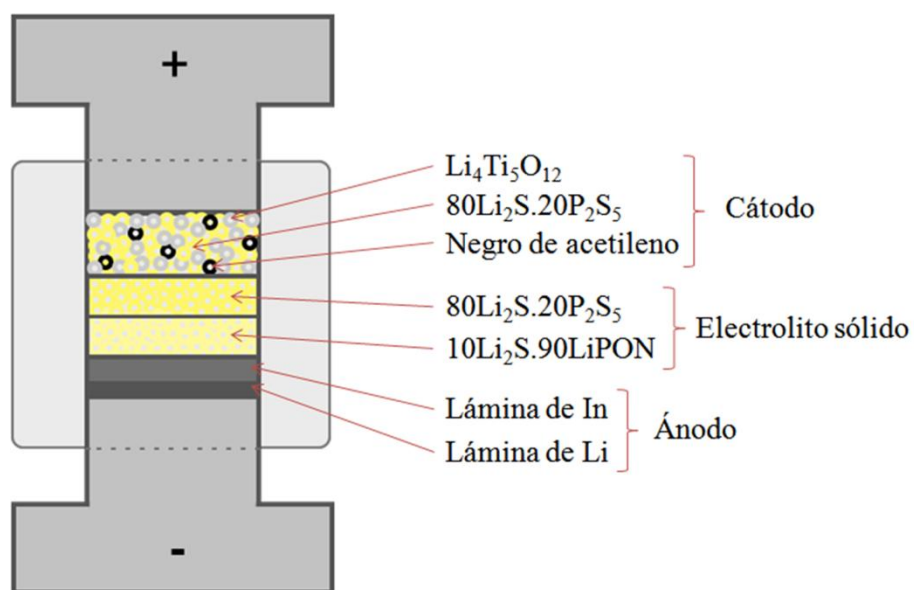


Figura 7.28.- Celda In-Li/electrolito sólido/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:electrolito:negro de acetileno

La batería o celda de In-Li/electrolito sólido/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:electrolito:negro de acetileno se sometió a un ciclo de carga y descarga con una densidad de corriente de $0,013 \text{ mA/cm}^2$, a 100°C y en atmosfera de argón. Se seleccionó esta temperatura debido a que el electrolito sólido presenta una adecuada conductividad iónica a 100°C ($2 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$). La figura 7.29 representa el potencial de la celda frente a la capacidad.

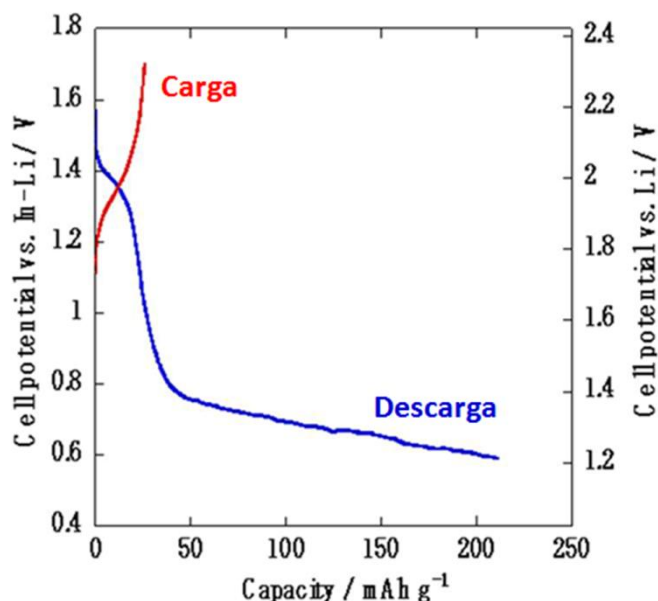


Figura 7.29.- Potencial de la celda con respecto a la bi-capa In-Li y al litio metálico en función de la capacidad. Primer ciclo de carga y descarga.

El primer ciclo muestra que la batería se descarga correctamente, presentando una capacidad de 170 mA·h/g a un potencial respecto al Li metálico de 1,5 V; sin embargo, no se carga. La utilización de una densidad de corriente muy pequeña, 0,013 mA/cm², ha generado un ciclo de descarga sea muy lento (4 o 5 días), con la degradación de la batería impidiendo el posterior proceso de carga.

Este primer ensayo indica que los vidrios estudiados en este capítulo pueden emplearse como electrolitos sólidos en baterías de alta temperatura, pero sería necesario optimizar el montaje de la celda y los diversos parámetros utilizados, en particular la densidad de corriente, para evitar pérdidas de capacidad durante los ciclos de carga-descarga.

7.6 Executive summary and conclusions

Nowadays, Li₂S-P₂S₅-P₂O₅ glasses are the materials with the highest ionic conductivity and better performance to be used as solid electrolytes. Many authors have reported on these materials in thin films [87, 88, 205-207], powders [67, 79, 81, 82, 208] and bulk glasses [80, 209, 210]. Minami and Ohtomo [78, 211] demonstrated that the introduction of P₂O₅ and Li₂O in the system of Li₂S.P₂S₅ produces an increase of the ionic conductivity. The sulphide-based electrolytes generally present lithium ion conductivity higher by several orders of magnitude respecting to oxide-based electrolytes. However, the main disadvantage of Li₂S-materials is their poor chemical durability, which leads to their rapid

degradation in air. One way to improve the durability may be the introduction of nitrogen [74, 133] that also increases the ionic conductivity [62, 63] and thermal stability [74], as confirmed in oxynitride phosphate glasses. Thus, it is expected that phosphate glasses presenting both sulphur and nitrogen in the glass network may give rise to materials with higher ionic conductivity and a suitable chemical durability.

In this chapter, the preparation of bulk and powder glasses with nitrogen has been developed with the aim of improving the chemical durability and ionic conductivity; the work has been carried out in collaboration with Ehime University and Osaka Prefecture University.

A glass with composition $45\text{Li}_2\text{O} \cdot 20\text{Li}_2\text{S} \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrogen, called 20SN, was prepared through a two-steps melting process. This process started from the parent glass $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$, studied in Chapter 5. The glass was nitrified at 750°C during 5 hours. Oxysulphur-nitride glass was prepared by re-melting the oxynitride glass (55/45N) with reagent grade material Li_2S (99%, Merck). The batch was melted in vitreous carbon crucible covered with a silica tube (Fig. 7.1a) under nitrogen flow at 650°C during 30 min. After melting, the crucible is broken to obtain the sample 20SN (Fig. 7.1b).

To prepare the powdered glasses belonging to Li_2S -LiPON system (Fig. 7.3), it was used a planetary ball mill (Fritsch Pulverisette 7) introduced in glove box with Ar gas, with a ZrO_2 pot (volume: 45 cm^3) with 500 ZrO_2 balls (diameter: 4 mm). The spinning rate was 510 rpm with milling time between 7 and 20 hours, depending on the composition. The batches are formed by the mixture of Li_2S and oxynitride glass 55LiPON nitrified during 5 hours and containing 55 mol % Li_2O . The glasses with 90 and 95 % Li_2S were not characterised because the samples were not amorphous after 80 hours of milling.

The molar percentages of nitrogen and sulphur in bulk and powdered glasses were determined using an analyzer LECO CHNS-932, verifying the simultaneous existence of nitrogen and sulphur in the glass (Table 7.1 and 7.2). In bulk glass, there is a sulphur loss of 50%, while nitrogen content is similar to that of parent glass (55/45N). On the contrary, the loss of sulphur is very low, just 2-10 % in powdered glasses, but nitrogen losses increase with increasing Li_2S contents, from 0 % for glasses with 5 and 10 mol. % Li_2S , to 30-40 % for glasses with 30 and 45 % Li_2S .

The structure of all the glasses prepared in both laboratories was studied through ^{31}P MAS NMR and XPS. Bulk 20SN glass has been studied by DQ ^{31}P MAS NMR to confirm the anionic substitution of sulphur in the phosphate network.

The spectra of ^{31}P MAS NMR for $45\text{Li}_2\text{O} \cdot 20\text{Li}_2\text{S} \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5$ + nitrogen glass (Fig. 7.6) was performed at 13 and 15 kHz to avoid overlapping, and show two broad resonance bands at -19 and 0 ppm, corresponding to Q^2 and Q^1 groups respectively [91]. According to Larink *et al.* [219], the third band at 35 ppm corresponds to $(\text{PSO}_3)^{3-}$ species. Besides, as the glass presents nitrogen, other species could appear, such as PO_3N [187] and PO_2N_2 [134, 187] at ca. -11 and 6 ppm, respectively. Nevertheless, the 1D spectrum does not permit the identification of these species. The application of correlation NMR allows obtaining a more detailed analysis of the phosphate structure. The ^{31}P DQ MAS NMR spectrum of glass 20SN presents the on-diagonal signals (B-B, C-C, D-D and E-E) showing the PO_2N_2 , Q^1 , PO_3N and Q^2 auto-correlation; the off-diagonal signal (A-C) suggests that $\text{P}(\text{SO}_3)^{3-}$ groups interact with Q^1 species participating in the phosphate network. The lack of A-A auto-correlation also suggests the absence of $\text{P}(\text{SO}_3)^{3-}$ clustering.

The ^{31}P MAS NMR spectra of powdered glasses obtained by mecanochemical milling reveal four resonance bands (Fig. 7.8). According to literature [67, 216-218] the resonances appearing at 35 and 45 ppm, may be assigned to PO_2S_2 and PO_3S units. For contents of lithium sulphide up to 10 mol.%, the two broad resonances which maxima at -19 and 2 ppm may correspond to Q^2 and Q^1 groups [91]. PO_3N and PO_2N_2 [134, 187] groups could also appear at -11 and 6 ppm, possibly overlapped with other broad resonances. For higher Li_2S contents (30 and 45 mol.%), the band assigned to Q^2 groups disappears, indicating that the sulphur and lithium introduction produces the transformation from Q^2 to Q^1 groups. The broad band situated between 6 and -11 ppm, could correspond to several overlapping resonances assigned to Q^1 groups at 2 ppm [91], and phosphorus species with nitrogen, PO_2N_2 and PO_3N , at -11 and 6 ppm [134, 187]. The ratio $\text{PO}_3\text{N}/\text{PO}_2\text{N}_2$ decreases with increasing sulphur contents, PO_2N_2 being much predominant for samples with 30 and 45 mol.% Li_2S .

XPS of N_{1s} , O_{1s} and S_{2p} allows determining the ratio BO/NBO (bridging oxygens/non-bridging oxygens), N_t/N_d (nitrogen di-coordinated/nitrogen tri-coordinated) and BS/NBS (bridging sulphurs/non-bridging sulphurs)

The nitrogen content of the samples in bulk and powdered with 5 and 10 mol.% Li_2S does not change respecting to base oxynitride glass (Tables 7.1 and 7.2); so, similar values of N_t/N_d are expected. However, glasses with 30 and 45 mol.% Li_2S present lower nitrogen contents. Following the study of N_{1s} XPS of lithium phosphorus oxynitride glasses (Chapter 5), the lower the nitrogen content, the higher will be the N_t/N_d ratio. The ratios N_t/N_d

obtained from the deconvolution of XPS spectra of N_{1s} peak (Fig. 7.9) and collected in Table 7.3, confirm this behaviour.

From the XPS spectra of O_{1s} and S_{2p} peaks (Figs. 7.11 and 7.13), the BO/NBO and BS/NBS ratios are obtained and represented as a function of sulphur content in mol.% (Fig. 7.12 and 7.14). It is observed that the increase of lithium sulphide in phosphate glasses produces the decrease of bridging oxygens, likely related to the breaking of phosphate chains produced by the introduction of lithium as observed in Chapter 5, and to the substitution of bridging oxygens by S, that enters in the phosphate network as BS (P-S-P) and NBS (S-P). Figure 7.14 shows that the increase of Li_2S content leads to an increase of non-bridging sulphurs.

NMR and XPS experiments showed that samples with 30 and 45 mol. % Li_2S present an ionic structure with isolated species and regions with phosphorus groups with or without sulphur connected through di- and tri-coordinated nitrogen of species PO_3N and PO_2N_2 . This structure does not correspond to any glass structure. Up to confirm this type of structure after studying the hot-pressed samples we should consider that these materials are amorphous but not necessarily glasses.

The proposed structures of $45Li_2O.20Li_2S.P_2O_5 + N$ and $45Li_2S.55(55LiPON)$ are represented in Figure 7.15.

Glass transition temperatures obtained through DTA (Fig. 7.17) and DSC (Fig. 7.18) decrease by S-incorporation into the oxynitride glass, likely due to the formation of PO_3S species with low bridging O-atoms and non-bridging S-atoms, as observed by XPS.

In the bulk glass, the ionic conductivity at 25 °C is $2.95 \cdot 10^{-7}$ S/cm, 1.5 and 1.1 orders of magnitude higher than those of the base phosphate ($7.94 \cdot 10^{-9}$ S/cm) and oxynitride phosphate glass ($1.55 \cdot 10^{-8}$ S/cm), respectively. This demonstrates that lithium is the main responsible for the increase of conductivity.

The powdered samples were pressed at room temperature for measuring the impedance (Fig. 7.21). The values of ionic conductivity at room temperature indicate that the introduction of lithium sulphide in lithium phosphorus oxynitride glasses produces a significant increase of this conductivity, with a difference of 1.8 orders of magnitude between glasses with 5 mol.% Li_2S and 45 % (Table 7.4). The images of scanning electron microscopy (SEM) of the pressed samples showed that the pellets are not dense; therefore the powdered glasses present two types of conduction corresponding to the grain boundaries and within the grains. The resistance of grain boundaries is very high compared

to the grain, decreasing the total ionic conductivity of the sample. To monitor and minimise the effect of grain boundaries the glasses with 5 and 10 mol. % Li_2S were selected, to be pressed for 5 hours at 360 °C (corresponding to glass transition temperature (Fig.7.18); the sample with 10 mol% lithium sulphide was also pressed at lower temperature, 270 °C, for 5 hours to observe the effect of the pressing temperature on ionic conductivity.

The ionic conductivity values presented in Table 7.5 indicate that both treatments allow reducing the effect of grain boundary, the total ionic conductivity increasing up to 0.5 and 0.9 orders of magnitude in the glasses with 5 and 10 mol.% Li_2S , respectively. However, the temperature used has a strong influence on the ionic conductivity; indeed, the pellet with 10 mol. % Li_2S pressed at 270 °C has a lower conductivity respecting to that pressed at 360 °C. SEM images show that samples pressed at 360 °C are dense (Fig. 7.25 a and c), with a small porosity on the sample with 5 mol.% Li_2S that could explain the lower increase in conductivity with respect to $10\text{Li}_2\text{S}.90(55\text{LiPON})$. The pellet with 10 mol.% Li_2S pressed at 270 °C shows a high porosity (Fig. 7.25b) and is only dense when pressed at 360°C, where higher ionic conductivity is measured.

The structural study of thio-phosphorus oxynitride glasses (LiPONS) by XPS allows explaining the changes of ionic conductivity produced by the introduction of lithium sulphide. The higher the decrease of BO/NBO and BS/NBS ratios the higher is the increase of ionic conductivity (Figs. 7.26 and 7.27).

The goal of this work was the design, preparation and measurement of the capacity of all solid-state batteries. The group of Prof. Tatsumisago in Osaka Prefecture University is pioneer in the study of solid-state batteries where the electrolyte belongs to $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ system. A suitable battery in capacity and cyclability built in this group was taken as reference, replacing 50 % of the solid electrolyte, $80\text{Li}_2\text{S}.20\text{P}_2\text{S}_5$, by one of electrolytes studied in this chapter, $10\text{Li}_2\text{S}.90(55\text{Li}_2\text{O}.45\text{P}_2\text{O}_5 + \text{N})$. This combined solid electrolyte shows higher chemical stability by the effect of the substitution of sulphur by oxygen and nitrogen.

The all-solid-state cell (Fig. 7.28) was constructed respecting the following steps:

- 1) The glass electrolyte was pressed at room temperature at 60 MPa for 2 seconds.
- 2) The positive composite electrode was prepared by mixing powders of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, solid electrolyte ($80\text{Li}_2\text{S}.20\text{P}_2\text{S}_5$), and acetylene black, with the weight ratio of 40:60:4.

3) A bilayer pellet consisting on the composite electrode (10 mg) and the solid electrolyte (SE) powder (40 mg of $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ and 40 mg of $10\text{Li}_2\text{S} \cdot 90\text{LiPON}$) was obtained by cold pressing under 360 MPa in a polycarbonate tube ($\varnothing=10\text{mm}$).

4) An indium foil (Furuuchi Chem., 0.3 mm in thickness) and lithium foil (Furuuchi Chem., 0.25 mm in thickness) as negative electrodes were attached to the pellet by pressing at room temperature under 120 MPa.

The cell of $\text{In-Li/SE/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{:SE:AB}$ was discharged and charged under a constant current density of 0.01 mA/cm^2 at 100°C in an Ar atmosphere. Fig 7.29 shows that the battery was successfully discharged, having a capacity of $170 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ at around 1.5 V Vs. Li; but it was not able to charge. The use of a very low current density, 0.013 mA/cm^2 , led to a very low discharge (4 or 5 days), producing the deterioration of the battery and thus avoiding the consequent charge process.

As conclusion, it was confirmed that the use of a two-steps melting process and an alternative mechanochemical milling process starting from an oxynitride glass, remelted with lithium sulphide in nitrogen flow, allowed to prepare high lithium containing phosphate glasses containing both S- and N-anions. NMR and XPS demonstrated that both N and S substitute anionic positions in the Li-phosphate glasses. The double substitution of oxygen by nitrogen and sulfur in lithium phosphate glasses leads to a significant increase of the ionic conductivity, together with the increase of the chemical durability by the effect of nitrogen introduction. The first test of charge and discharge cycle in a first solid state battery indicates that the glasses studied in this chapter are promising materials to be used as solid electrolytes in high temperature batteries, but it is necessary to optimise the assembly of the cell and different parameters as current density to prevent the loss of capacity during cycles of charge-discharge.

Capítulo 8



Capas delgadas preparadas a partir de vidrios de fosfato de litio mediante “RF magnetron sputtering”

Capítulo 8: Capas delgadas preparadas a apartir de vidrios de fosfato de litio mediante “RF magnetron sputtering”

En la década de los 80, Bates et al. [73] descubren un material amorfo basado en un fosfato de litio preparado mediante deposición por pulverización catódica con magnetrón (“RF magnetron sputtering”) a partir de un blanco de Li_3PO_4 cristalino en atmósfera de N_2 . Este material, conocido como LiPON, ha sido extensamente estudiado y aplicado como electrolito sólido en microbaterías de litio. Además, este trabajo [73] demostró que la sustitución de oxígeno por nitrógeno causada por la deposición física en atmósfera de N_2 produce un aumento en la conductividad iónica, así como una mejora en la estabilidad electroquímica, química y mecánica de las capas delgadas [73, 103, 223, 224]. Actualmente, los estudios se centran en la mejora de la conductividad iónica de estas capas delgadas de LiPON a través del cambio de las condiciones de deposición y del material de partida o blanco [73, 90, 224-232]. En la deposición con magnetrón y fuente de radiofrecuencias (“RF magnetron sputtering”), cuanto menores son la distancia entre el sustrato y el blanco [226] y la temperatura de deposición [227], y mayores son el flujo de nitrógeno [73, 90, 226, 227, 233] y la potencia de la fuente de RF [225, 227], mayor es la conductividad iónica de las capas delgadas obtenidas. Sin embargo, hay autores que aseguran que el aumento de la potencia de la fuente RF da lugar a capas con menor conductividad iónica [226, 228, 229], y que el aumento del contenido de nitrógeno debido al aumento de la presión del gas produce un aumento de la conductividad, pero hasta un máximo, a partir del cual ésta comienza a disminuir [227]. En general, los blancos se basan en Li_3PO_4 cristalino modificados para estudiar el efecto de los cambios en la conductividad iónica de las capas delgadas. Fleutot et al. utilizan blancos de Li_3PO_4 con diferentes fases [232], Suzuki et al. emplean el Li_3PO_4 sin tratar térmicamente como es habitual en otros trabajos [87, 231] e introducen Li_2O para compensar las pérdidas de litio durante el proceso de deposición [224]. Otro método para evitar pérdidas de litio e introducir nitrógeno sin necesidad de aumentar la presión de gas N_2 es mezclar Li_3PO_4 con Li_3N [225]. Pichonat et al. [230] emplean blancos preparados a partir de mezclas de P_2O_5 y Li_2O en polvo.

A pesar de todos los estudios realizados, no existe una comprensión completa de las relaciones entre la conductividad iónica, la estructura a nivel atómico y la composición de las capas delgadas. Las explicaciones se limitan a relacionar las propiedades de las capas

con el comportamiento de los vidrios de fosfato de litio en masa. Además, indican que hay un aumento de la conductividad iónica inducida por la disminución de la energía de enlace electrostática entre los aniones, oxígeno y nitrógeno, en las capas delgadas LiPON en comparación con el material de partida Li_3PO_4 cristalino [62], o por el aumento de la cantidad de especies de nitrógeno tri-coordinado, N_t ($-N<$) [73, 90]. Por otro lado, estos autores, que obtienen conductividades similares en las capas delgadas, nunca utilizan vidrios de fosfato de litio en masa como blanco. Por tanto, las explicaciones no son correctas al asumir que la estructura del material de partida (material cristalino) es como la de un vidrio.

En el capítulo 5, se ha estudiado la relación entre la conductividad iónica y la estructura de los vidrios LiPON. En este capítulo, se amplía el estudio de estos materiales a la preparación de las capas a partir de vidrios de fosfato de litio mediante deposición con el fin de mejorar la conductividad iónica, demostrar el efecto de los materiales de partida (con y sin nitrógeno) y el gas empleado (Ar y N_2) sobre la conductividad iónica, y lograr una buena comprensión de la correlación entre la estructura y conductividad de las capas delgadas.

8.1 Procedimiento experimental

Las capas delgadas se prepararon mediante deposición física usando dos pasos previos: la preparación de los blancos y de los sustratos. La deposición con magnetrón está basada en un proceso físico donde la vaporización de los átomos del material sólido, llamado blanco, se produce por bombardeo de iones energéticos sobre la superficie del blanco. El uso de un magnetrón, que es un dispositivo que produce energía electromagnética a partir de energía eléctrica, permite la generación de un flujo helicoidal de iones extraídos del blanco para conducirlo hacia el sustrato, evitándose así la dispersión de los iones en el plasma, Figura 8.1.

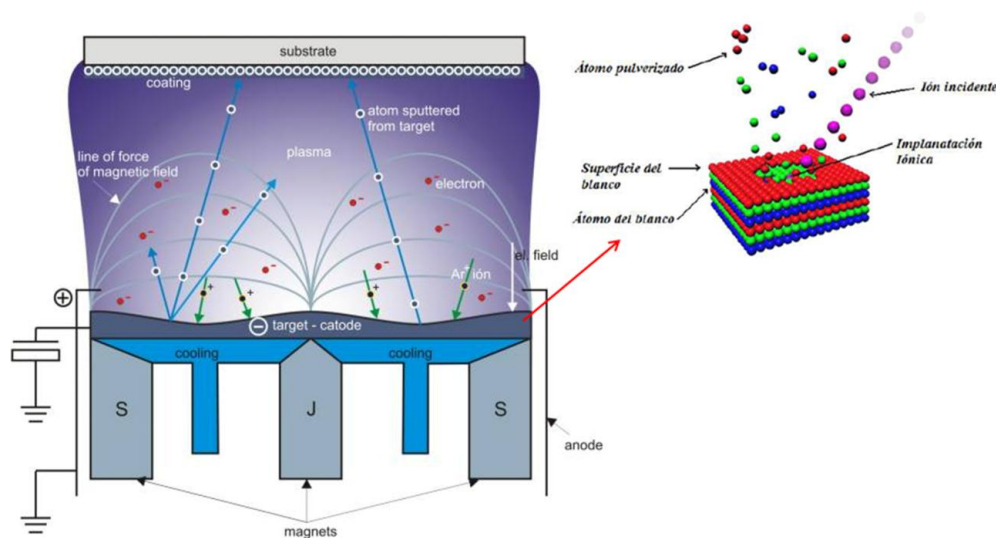


Figure 8.1.- Esquema de la deposición con RF magnetron, junto con una ampliación de la superficie del blanco bombardeado.

Los imanes se colocan de tal manera que un polo se sitúa en el eje central del blanco, y un segundo polo se coloca en un anillo alrededor del borde exterior del blanco. En la figura 8.2, se muestra un esquema del magnetron.

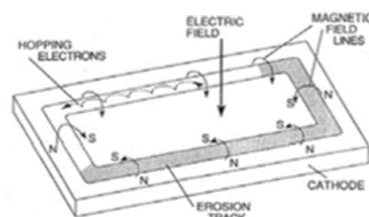


Figure 8.2.- Esquema de un magnetron [234].

Esta configuración crea unos campos E y B cruzados, donde los electrones se dirigen perpendicularmente a ambos campos de acuerdo con $vH = E/B$. Si los imanes están dispuestos de tal manera que se crean regiones de conducción cerrada, los electrones quedan atrapados y la probabilidad de ionización aumenta en varios órdenes de magnitud. Los iones también se someten a la misma fuerza, pero debido a su mayor masa los radios de Larmor a menudo superan las dimensiones del plasma. Aunque, en general, se acepta que los iones no se producen en configuración directa, sí existe confinamiento indirecto, ya que al atraparse los electrones, se debe mantener la cuasi-neutralidad del plasma. Los electrones atrapados y los iones creados en un plasma denso, que a su vez conduce a un mayor bombardeo de iones del blanco, dan mayores velocidades de deposición. El confinamiento de los electrones también permite, gracias al magnetron, funcionar a voltajes mucho más bajos en comparación con la deposición física básica (~ 500 V en vez de 2-3 kV) y a menores presiones (típicamente en la región de los 0,1 Pa). Esto es una ventaja al

producirse una menor pérdida del material en las paredes de la cámara de deposición o en el blanco ya que impide que los iones vuelvan tras la descarga del gas. El blanco se erosiona eficientemente cuando las líneas del campo magnético son paralelas a su superficie, creándose una huella de erosión (Fig.8.3).

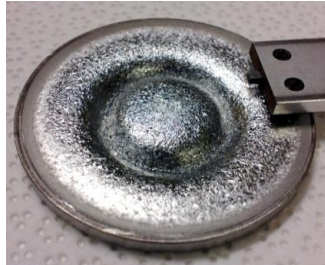


Figure 8.3.- Blanco de hierro después de la deposición [235].

La optimización de este proceso, así como la caracterización de las capas delgadas resultantes, se ha realizado en la Universidad del estado de Iowa (ISU), en Estados Unidos, durante una estancia de 3 meses. Una vez optimizado el proceso y seleccionadas las capas más prometedoras, se ha continuado el estudio en el Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (ICMSe). Los dos equipos utilizados para la preparación de todas las capas se muestran en la figura 8.4.

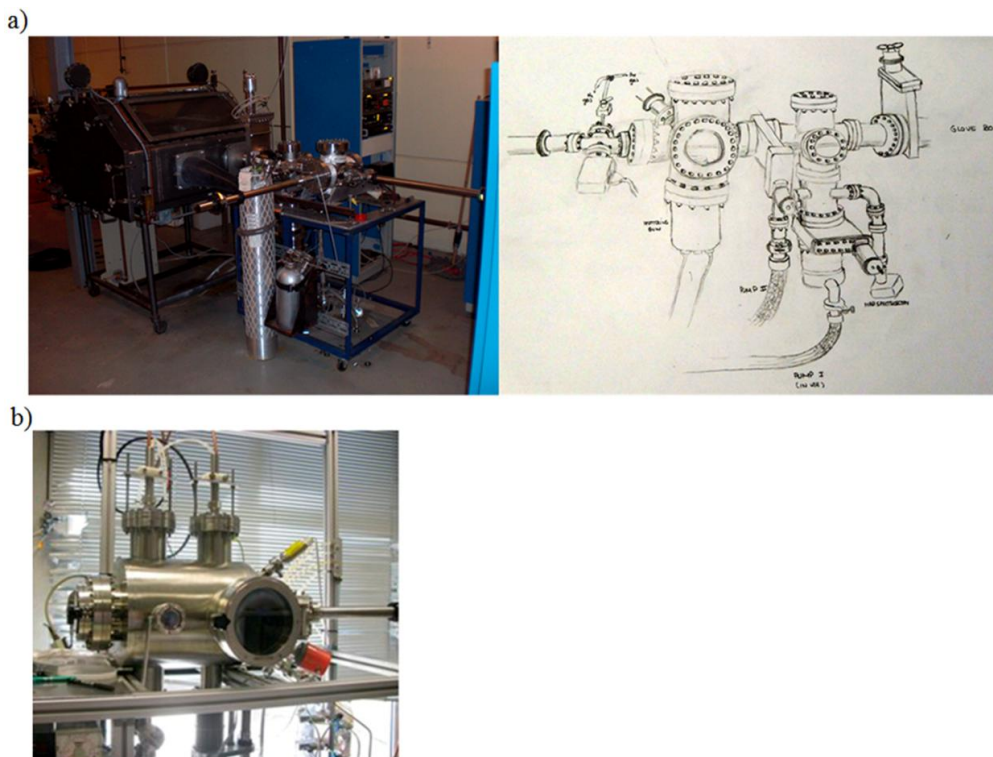


Figure 8.4.- Equipos de “RF magnetron sputtering”: a) construido en el departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería de la Universidad del estado de Iowa (ISU), y b) perteneciente al Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (ICMSe-CSIC).

8.1.1 Preparación de capas en la Universidad de Iowa

8.1.1.1 Blancos de polvo de vidrio prensado

A partir del estudio de los vidrios de fosfato de litio nitrurados (capítulo 5), se han seleccionado seis vidrios con las mayores conductividades iónicas como materiales de partida. Tres vidrios que contienen 50 % molar de Li_2O con diferentes contenidos de nitrógeno (nitrurados 2 y 7 horas) y otros tres con 55 % molar de Li_2O y diferentes cantidades de nitrógeno (nitrurados 2 y 7 horas). Los 6 vidrios se preparan siguiendo el procedimiento experimental descrito en el capítulo 5, apartado 5.1.

La tabla 8.1 muestra el contenido de nitrógeno, en % molar, determinado con el analizador LECO de N_2/O_2 , el tiempo de nitruración y la fórmula del vidrio de partida. Para una temperatura constante de nitruración de 750 °C, el contenido de nitrógeno en los vidrios aumenta con el aumento del tiempo de nitruración.

Tabla 8.1.- Vidrio de partida (blanco), tiempo de nitruración, % molar de nitrógeno y fórmula.

Vidrio de partida			
Vidrios	Tiempo de nitruración (h)	% molar N	Fórmula
50N0	0	0	LiPO_3
50N2	2	2,4	$\text{LiPO}_{2,79}\text{N}_{0,14}$
50N7	7	5,4	$\text{LiPO}_{2,52}\text{N}_{0,32}$
55N0	0	0	$\text{Li}_{1,22}\text{PO}_{3,11}$
55N2	2	3,0	$\text{Li}_{1,22}\text{PO}_{2,85}\text{N}_{0,17}$
55N7	7	4,9	$\text{Li}_{1,22}\text{PO}_{2,70}\text{N}_{0,27}$

Cada blanco se prepara a partir de 15 gramos de vidrio, que se muele previamente en un molino vibracional con un contenedor de acero con una bola durante 15 minutos (Fig. 8.5a), y después se prensa en un troquel de grafito de 5,1 cm de diámetro, lubricado con nitruro de boro (Fig. 8.5b). El troquel se coloca en una prensa uniaxial y se somete a una presión de 10.000 lb (69 MPa) durante toda la noche. Transcurrido ese tiempo, la muestra prensada se sinteriza entre 325-500 °C y 9-15 horas, dependiendo de la composición, es decir, cuanto mayor sea el contenido de nitrógeno, mayor será la temperatura y tiempo de sinterización. Las muestras sinterizadas se unen con pasta de plata a una placa de cobre de 5,1 cm de diámetro y 0,3 cm de espesor (Fig. 8.5c). La placa de cobre se refrigera con agua durante el proceso de deposición para evitar el sobrecalentamiento del blanco.

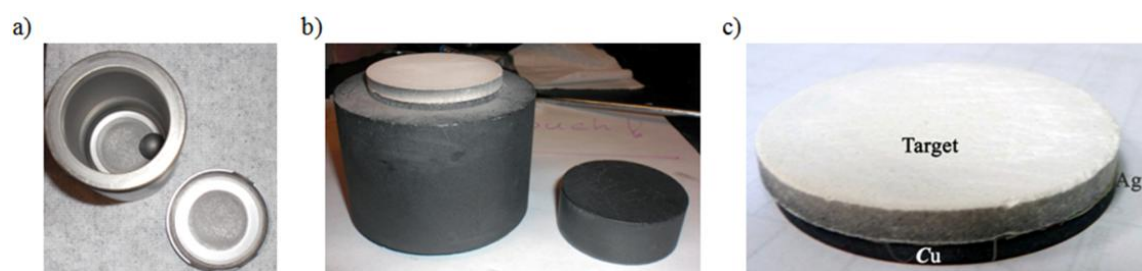


Figure 8.5.- Contenedor de acero con una bola para la molienda de la muestra a), troquel de grafito con la muestra prensada b), y la muestra unida a una placa de cobre usando pasta de Ag c).

8.1.1.2 Preparación de los sustratos

Los sustratos de silicio y de Al_2O_3 monocristalino, sobre los cuales se depositan las capas delgadas, se cortan en cuadrados de 0,8 x 0,8 cm y 2 x 2 cm, respectivamente. Los sustratos se limpian en una solución piraña ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$) durante toda la noche, después en ultrasonidos con acetona durante 20 minutos, en etanol durante 20 minutos y en agua desionizada durante otros 20 minutos. Se secan con gas N_2 y finalmente se colocan en una estufa a 100 °C durante toda la noche.

Los sustratos de alúmina monocristalina, que son aislantes eléctricos, se utilizan para las medidas de conductividad iónica debido a su bajo coste y su superficie lisa. Los electrodos de oro se depositan sobre estos sustratos de Al_2O_3 (Fig. 8.6a) mediante deposición d.c. usando el esquema mostrado por Seo et al. [88]. Sobre los sustratos de silicio se depositó una capa de níquel (Fig. 8.6b) por d.c para evitar la reacción entre la capa depositada y el silicio, y para realizar las medidas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

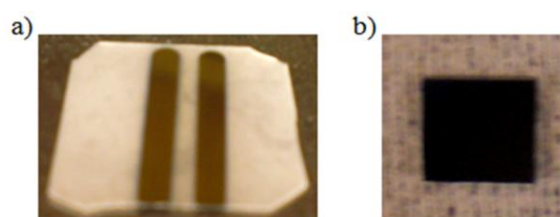


Figure 8.6.- Sustratos de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a) y Ni/Si b).

8.1.1.3 Preparación de las capas delgadas

El blanco se une a la pistola de deposición (Fig. 8.7a) y el montaje se coloca en el sistema de deposición y se evacua a 1×10^{-6} Pa. La cámara de deposición (Fig. 8.7b) se calienta durante toda la noche con calentadores ajustables para eliminar el agua que pudiera quedar en el sistema. Los sustratos, que se encuentran en la caja seca acoplada al equipo de

deposición, se introducen en la cámara de deposición a través de un sistema de bloqueo de carga con deslizador y se vuelve a evacuar la cámara.

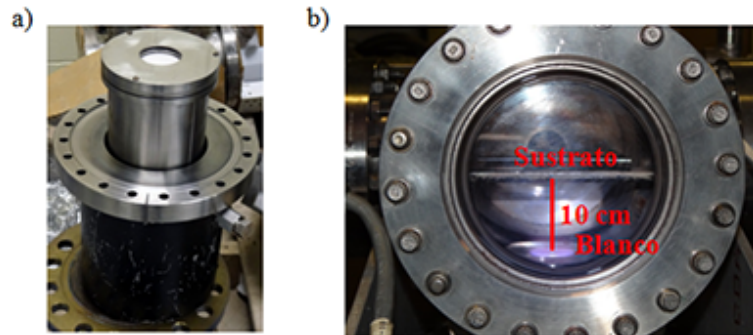


Figure 8.7.- Blanco unido a la pistola de deposición a) y la cámara de deposición donde el sustrato y el blanco están separados 10 cm b).

Las capas delgadas se depositan usando dos tipos de gas, argón y nitrógeno. Antes de preparar las capas, se debe realizar una pre-deposición durante 30 minutos sobre el blanco sin el sustrato para limpiar la superficie del blanco de posibles impurezas. Para ello, se llena la cámara con Ar o N₂ de alta pureza con un flujo de 13,3 Pa, y se activa el plasma al encender la fuente de radiofrecuencias.

Después de la pre-deposición y de diversas pruebas para optimizar los parámetros, los sustratos de Au/Al₂O₃ o Ni/Si se exponen al plasma y se ajustan las condiciones óptimas de deposición. Los valores de potencia de la fuente de radiofrecuencias se mueven entre 40 y 50 W, la presión de gas de 6,7 a 13,3 Pa y los tiempos de deposición entre 1 y 2,5 horas. La tabla 8.2 indica la nomenclatura empleada para las capas delgadas y las condiciones óptimas de deposición.

Tabla 8.2.- La nomenclatura de las capas delgadas, sustratos, potencia de la fuente de radiofrecuencias (RF), presión de gas y tiempo de deposición.

Capas delgadas	Sustrato	Potencia fuente RF (W)	Presión de gas (Pa)	Tiempo de deposición
50-Ar	Ni/Si	50	4,7	2h 30´
50-Ar	Au/Al ₂ O ₃	50	4,7 - 5,3	2h
50-N ₂	Ni/Si	50	10,7 - 13,3	2h 30´
50- N ₂	Au/Al ₂ O ₃	50	10,7 - 13,3	2h
50N2-Ar	Ni/Si	40 - 45	5,3 - 6,0	2h 30´
50N2-Ar	Au/Al ₂ O ₃	40 - 45	4 - 5,3	2h
50N2-N ₂	Ni/Si	40	8 - 13,3	2h 30´
50N2-N ₂	Au/Al ₂ O ₃	45	9,3	1h 30´
50N7-Ar	Ni/Si	50	4,8 - 5,1	1h 30´
50N7-Ar	Au/Al ₂ O ₃	50	4,9 - 5,1	1h
50N7-N ₂	Ni/Si	50	10,0 - 12	1h 30´
50N7-N ₂	Au/Al ₂ O ₃	50	10,0 - 10,3	1h
55-Ar	Ni/Si	50	4,7 - 5,3	2h 30´
55-Ar	Au/Al ₂ O ₃	50	4,7 - 5,3	2h
55-N ₂	Ni/Si	50	10,7 - 13,3	2h 10´
55-N ₂	Au/Al ₂ O ₃	50	10,7 - 12,7	2h
55N2-Ar	Ni/Si	50	4,7 - 5,1	2h 30´
55N2-Ar	Au/Al ₂ O ₃	50	4,8 - 5,2	2h
55N2-N ₂	Ni/Si	50	10,7 - 12,7	2h 30´
55N2-N ₂	Au/Al ₂ O ₃	50	10,7 - 11,3	2h
55N7-Ar	Ni/Si	45 - 50	4,8 - 5,1	1h 40´
55N7-Ar	Au/Al ₂ O ₃	50	4,8 - 5,2	1h 30´
55N7-N ₂	Ni/Si	50	10,0 - 10,7	1h 30´
55N7-N ₂	Au/Al ₂ O ₃	50	10,0 - 10,7	1h 30´

La presión del gas es algo superior a la utilizada habitualmente debido a las limitaciones que presentaba el equipo, donde la generación del plasma dependía de la presión del gas y la potencia de la fuente RF. El tiempo de deposición, variaba dependiendo de la degradación del blanco porque cada porta-muestra permitía un solo tipo de sustrato, por lo que el blanco en algunos casos se estropeaba al colocar el segundo sustrato

Capas delgadas preparadas a partir de vidrios de fosfato de litio mediante “RF magnetron sputtering”

(Au/Al₂O₃) y se debía depositar menos tiempo. El parámetro de distancia sustrato-blanco es fijo, ya que el equipo utilizado en este apartado no permitía su movimiento.

8.1.1.4 Composición de las capas delgadas

La composición de los recubrimientos se obtiene por XPS. La tabla 8.3 presenta la concentración de litio, fósforo, oxígeno y nitrógeno, en % molar, de todas las capas delgadas obtenidas. El contenido de litio medido por XPS tiene un error muy alto, ya que presenta una baja energía de enlace (50-60 eV) y baja sensibilidad, limitando significativamente la cuantificación de este elemento.

Tabla 8.3.- Análisis elemental, en % molar, obtenido por XPS para todas las capas delgadas estudiadas.

Capas delgadas LiPON					
Vidrio de partida	Capa delgada	% mol. Li	% mol. P	% mol. O	% mol. N
50N0	50-Ar	3,5	18,4	78,1	0,0
	50-N ₂	2,0	17,9	67,1	13,0
50N2	50N2-Ar	17,3	15,3	62,1	5,3
	50N2-N ₂	17,2	19,7	36,2	26,9
50N7	50N7-Ar	3,9	19,9	74,8	1,4
	50N7-N ₂	6,7	21,9	60,7	10,7
55N0	55-Ar	2,5	18,5	79,0	0,0
	55-N ₂	4,1	16,9	72,5	6,5
55N2	55N2-Ar	5,7	18,1	73,1	3,1
	55N2-N ₂	7,5	21,8	57,7	13,0
55N7	55N7-Ar	7,2	20,4	70,0	2,4
	55N7-N ₂	10,6	22,4	53,6	13,4

Aunque el proceso de deposición conlleva pérdidas de litio, en la tabla se observa una excesiva deficiencia de litio, por lo que se asume que la cuantificación por XPS no es correcta. En los posteriores análisis no se tiene en cuenta los valores de litio obtenidos por esta técnica. Se observa asimismo que el contenido de nitrógeno en todas las capas delgadas es de 5 a 10 veces mayor que el correspondiente al vidrio de partida cuando la deposición se realiza en atmósfera de N₂.

8.1.2 Preparación de las capas en el Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla

Una vez optimizado el proceso de deposición y caracterizada la conductividad iónica (apartado 8.3), se selecciona el blanco con 50 % molar de Li_2O y sin nitrógeno, por su composición precursora de la capa con mayor conductividad iónica. Sin embargo, el blanco queda inutilizable, por lo que se prueba a un blanco de vidrio en masa.

8.1.2.1 Preparación del blanco de vidrio en masa

El blanco de vidrio en masa presenta una ventaja añadida, y es que su obtención es mucho más sencilla que la del blanco en polvo prensado. La preparación consiste en la fusión y colado del vidrio sobre una placa de latón con un molde especial (Fig. 8.9a), seguido del pulido del vidrio para tener unas dimensiones específicas (46 cm de diámetro y 3 mm de espesor) y posterior unión a una placa de cobre usando una pasta de plata (Fig. 8.9b).

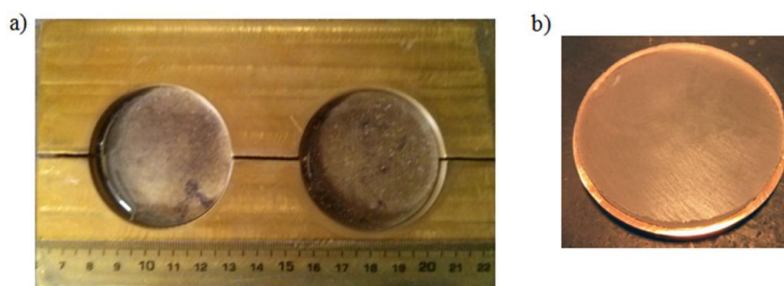


Figure 8.9.-Molde de latón a) y el blanco de vidrio unido a la placa de cobre usando pasta de plata b).

Los sustratos empleados son silicio y vidrio de borosilicato, el primero para realizar las medidas de XPS y el segundo para las medidas de conductividad iónica. El sustrato de vidrio presenta una conductividad muy baja ($\sim 10^{-12}$ S/cm) para que no interfiera con las medidas de impedancia. Para realizar dichas medidas de conductividad es necesario depositar oro sobre el sustrato de vidrio mediante deposición d.c., como se mostró en el apartado 8.1.1.2.

8.1.2.2 Preparación y composición de las capas delgadas

El procedimiento para la obtención de estas capas es similar al desarrollado en Iowa. La diferencia reside en que el equipo del ICMSe (Fig. 8.4b) no tiene acoplado una caja seca, por lo que no es necesario un sistema deslizante para transportar los sustratos de la caja seca a la cámara de deposición. En la pre-deposición en Ar durante 30 minutos se retira el porta-muestras donde se encuentran los sustratos, que a continuación se coloca

adecuadamente con todos los sustratos para la deposición en Ar. Las potencias de la fuente de radiofrecuencias seleccionadas son 30 y 50 W; es decir, una por debajo de la utilizada en Estados Unidos para observar el efecto de la potencia de la fuente RF, y 50 W para comparar las capas delgadas cambiando sólo el tipo de blanco. Como el espesor de la capa depende de la velocidad de deposición, y por tanto, de la potencia y el tiempo de deposición, y estos parámetros son inversamente proporcionales, se emplea menor tiempo de deposición cuanto mayor es la potencia RF. Además, el flujo de Ar es bastante inferior al utilizado en EEUU ya que el plasma se activa para ese valor (4 Pa), y se comprobó que era el valor para el que se obtenía mayor velocidad de deposición. En la tabla 8.4 se recogen las condiciones de deposición y la composición de las capas determinado mediante XPS.

Tabla 8.4.- Parámetros de deposición y composición de las capas.

Capa delgada	Sustrato	Potencia (W)	Presión (Pa)	Tiempo deposición	%mol. Li	%mol. P	%mol. O
50V1-Ar	Si	30	4	3h	12,0	25,8	61,2
50V1-Ar	Au/vidrio	30	4	3h			
50V2-Ar	Si	50	4	2h	15,7	24,4	59,9
50V2-Ar	Au/vidrio	50	4	2h			

El blanco en masa, después de las deposiciones indicadas, se puede utilizar en sucesivos ciclos de deposición (Fig. 8.10b), al presentar una degradación muy inferior a la que experimenta el blanco en polvo para las mismas horas de deposición (Fig. 8.10a).

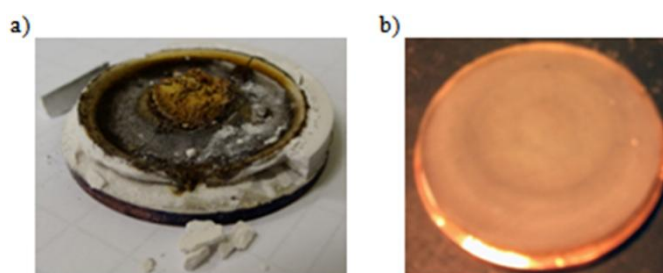


Figure 8.10.- Blanco de vidrio en polvo prensado a) y de vidrio en masa b), después de una deposición de 5 horas.

8.2 Caracterización estructural de las capas delgadas

La estructura de las capas se estudió a través de medidas de XPS, analizándose las capas preparadas a partir de vidrios en polvo (Iowa) y en masa (ICMSe). Las medidas de XPS permiten establecer las relaciones N_t/N_d y OP/ONP , que determina la estructura de las capas.

8.2.1 XPS de N_{1s}

El estudio estructural por XPS de N_{1s} se realiza exclusivamente en las capas delgadas obtenidas en EEUU, ya que las preparadas en España no presentan nitrógeno. Las figuras 8.11 y 8.12 muestran los espectros de XPS en la región de energías del pico N_{1s} de las capas depositadas a partir del blanco de polvo de vidrio con composiciones de 50 y 55 % molar de Li_2O . Los espectros se descomponen en dos componentes del tipo Gaussiana-Lorentziana atribuidos a dos entornos diferentes de enlace del nitrógeno, di- y tri-coordinado, de acuerdo con estudios previos de vidrios nitrurados [62, 136, 137, 190].

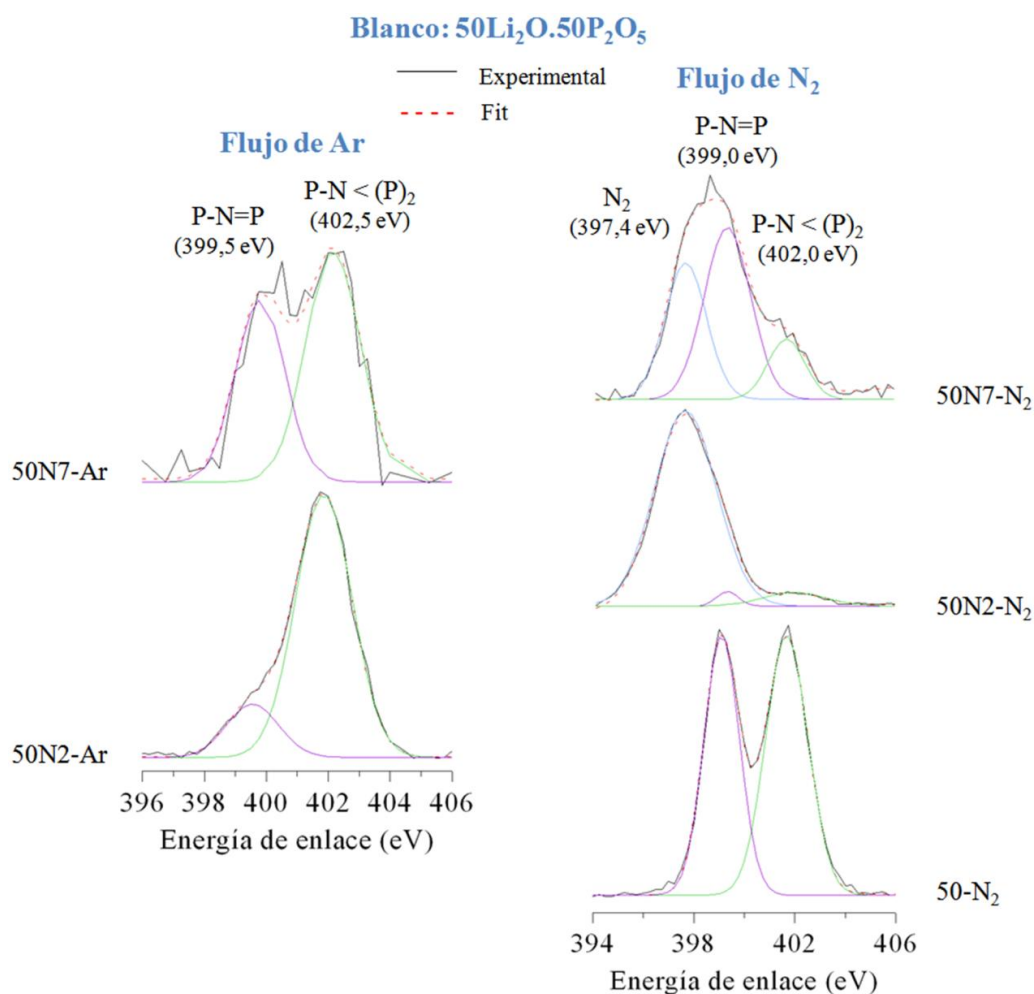


Figure 8.11.- Espectros de XPS del pico N_{1s} de las capas preparadas a partir del vidrio en polvo con 50 % molar de Li_2O bajo atmósfera de argón y nitrógeno.

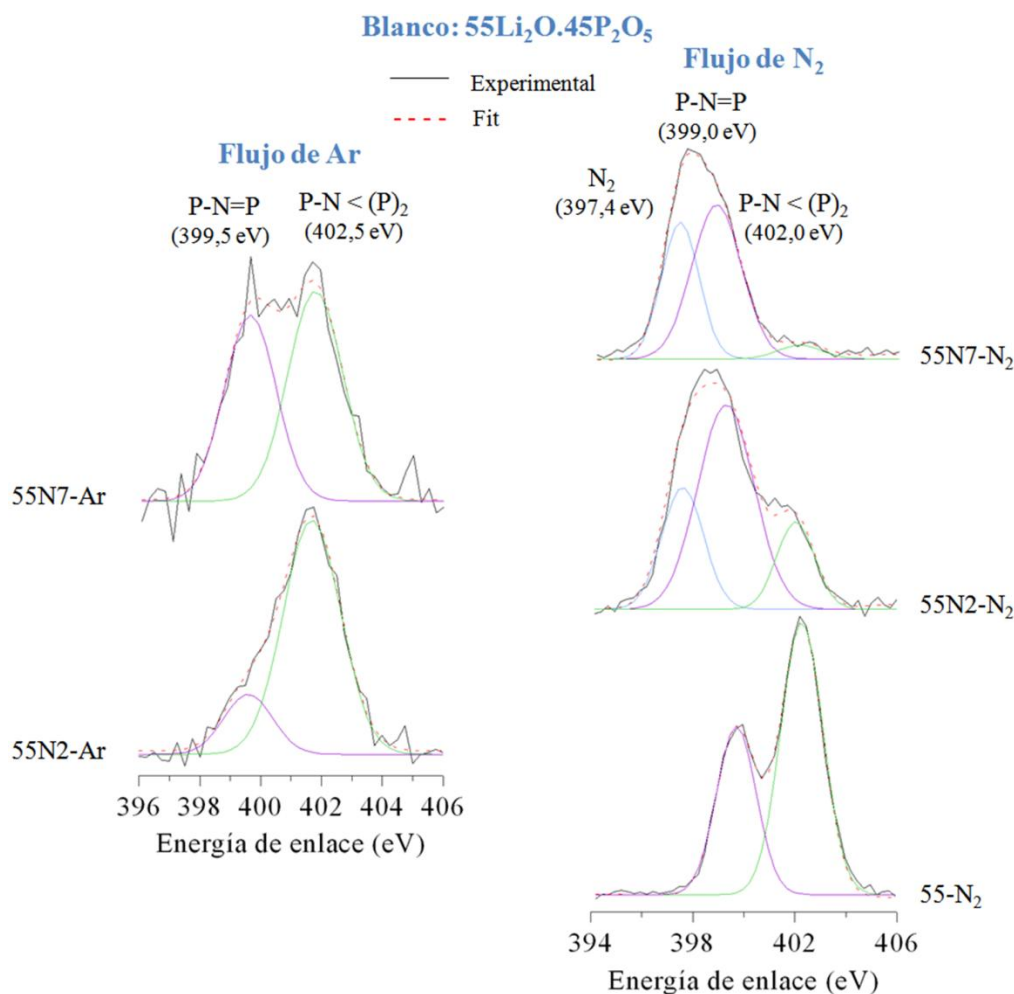


Figure 8.12.- Espectros de XPS del pico N_{1s} de las capas preparadas a partir del vidrio en polvo con 55 % molar de Li_2O en Ar y N_2 .

El primer pico a 399,2 eV se asocia con las especies N_d , mientras que el situado a 402,0 eV con las especies N_t . En el caso de las capas preparadas a partir de vidrios de fosfato de litio nitrurados y bajo un flujo de N_2 , aparece una nueva banda a 397,4 eV, probablemente debido al gas de N_2 adsorbido químicamente sobre la capa de Ni del sustrato Ni/Si, de acuerdo con otros autores que observaron un pico similar a 397,0 eV [236, 237]. Además, Stallworth et al. [238] estudiaron capas delgadas de LiPON mediante RMN de ^{15}N , indicando que una nueva banda, que no se presenta en los vidrios de fosfato de litio, aparece a 290 ppm, y sugirieron que podría tratarse de N_2 molecular atrapado con enlaces dobles o triples.

8.2.2 XPS de O_{1s}

El estudio mediante XPS del pico O_{1s} se realiza para las capas obtenidas en los dos laboratorios.

8.2.2.1 Capas delgadas de la Universidad de Iowa

Las figuras 7.13 y 7.14 muestran los espectros de XPS de la región de energía de enlace del pico O_{1s} de las capas depositadas a partir de blancos de vidrio en polvo con composiciones $50Li_2O.50P_2O_5$ + nitrógeno y $55Li_2O.45P_2O_5$ + nitrógeno. Los espectros se descomponen en tres componentes del tipo Gaussiana-Lorenciana atribuidos a dos tipos de oxígenos no puente (ONP), $P=O$ y $Li^+ \cdots O-P$, a 531,5 y 532,5 eV, respectivamente, y a oxígenos puente (OP) a 534,0 eV, de acuerdo con el modelo de Brückner [189] de vidrios de fosfato.

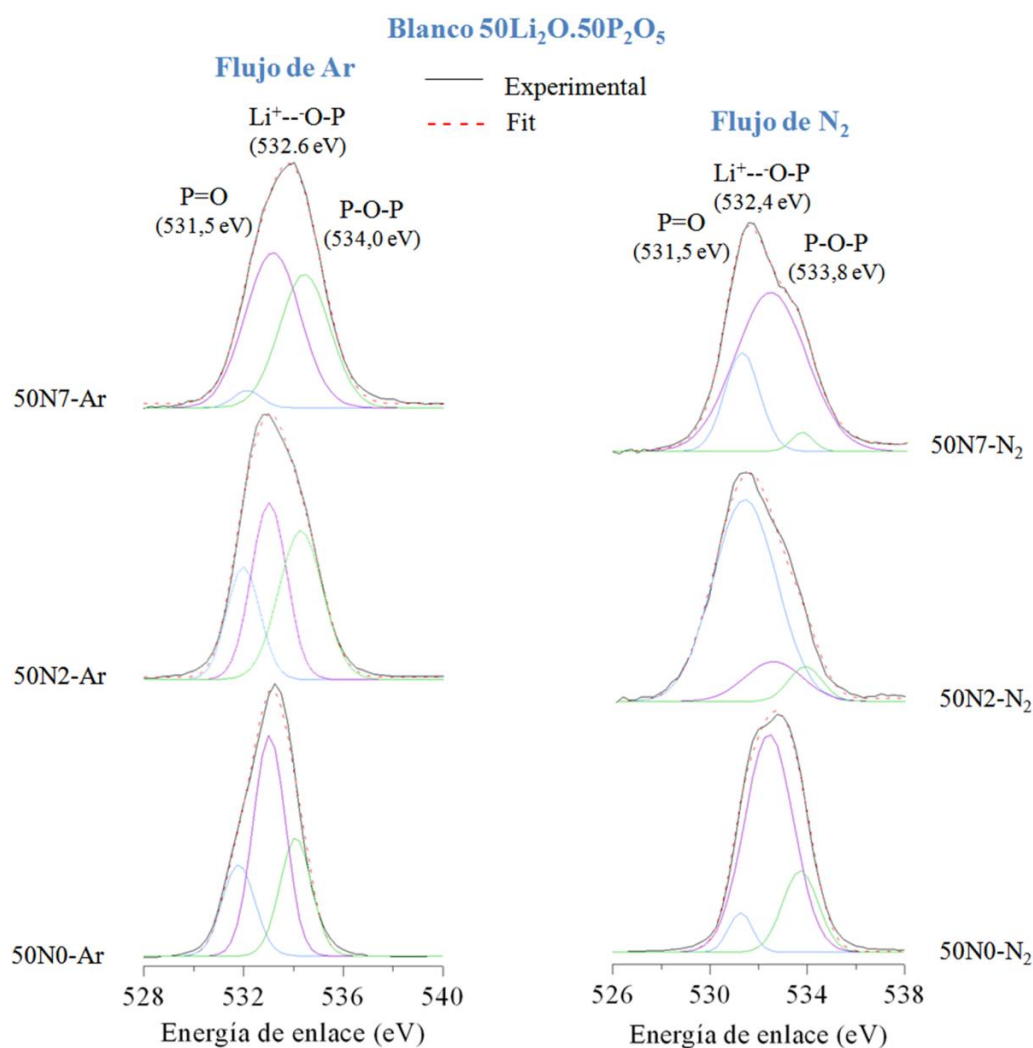


Figure 8.13.- Espectros de XPS del pico O_{1s} de las capas delgadas obtenidas a partir del blanco de vidrio en polvo con 50 % molar de Li_2O en Ar y N_2 .

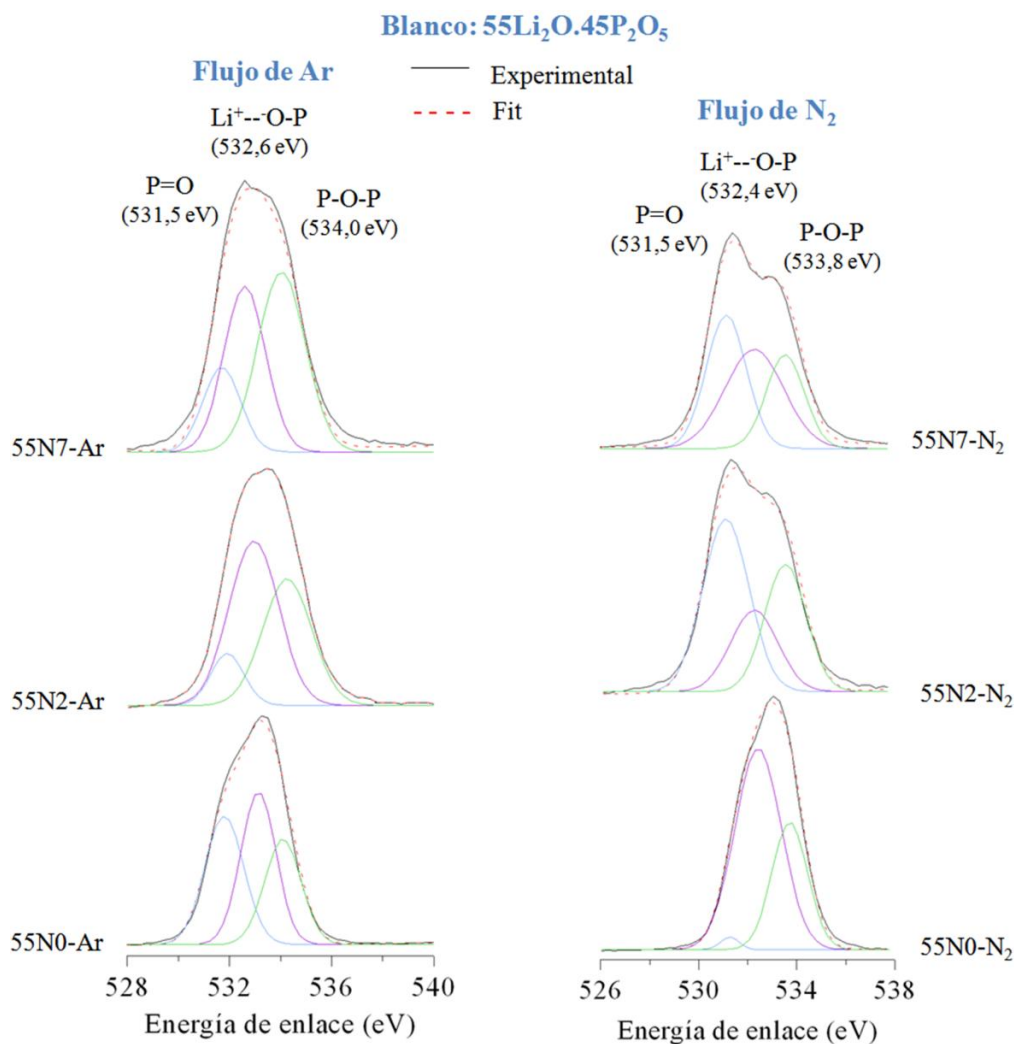


Figure 8.14.- Espectros de XPS del pico O_{1s} de las capas delgadas obtenidas a partir del blanco de vidrio en polvo con 55 % molar de Li_2O en Ar y N_2 .

La variación de los oxígenos puente y no puente dependen del vidrio de partida utilizado para preparar las capas y del flujo de gas empleado. Aquellas capas obtenidas a partir de vidrio sin nitrógeno y en flujo de Ar presentarán menor porcentaje de OP, y a medida que aumente el contenido de nitrógeno en el blanco el porcentaje de oxígenos puente es mayor. En las capas preparadas en N_2 , va a depender del contenido final de nitrógeno que presenten las capas, por tanto, el aumento del contenido de nitrógeno produce el aumento del porcentaje de OP.

8.2.2.2 Capas delgadas del Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla

Los espectros de XPS del pico O_{1s} (Fig. 8.15) de las capas preparadas a partir del blanco de vidrio en masa revelan las mismas bandas antes descritas.

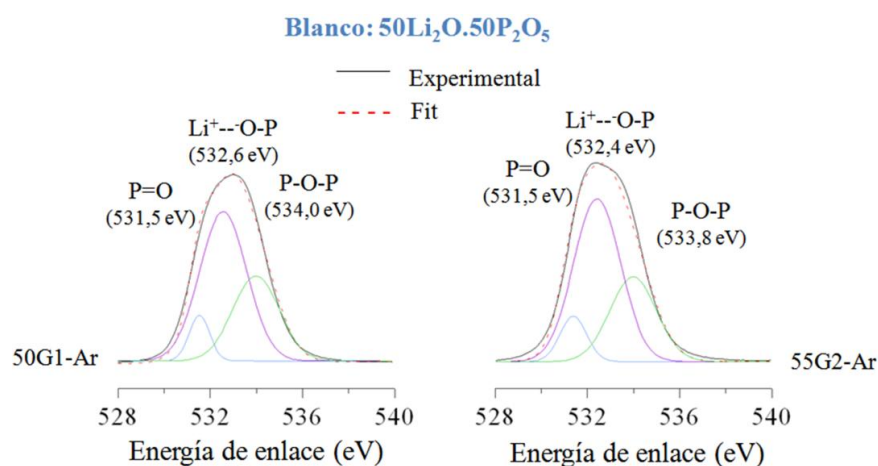


Figura 8.15.- Espectros de XPS del pico O_{1s} de las capas delgadas obtenidas a partir del blanco de vidrio en masa con 50 % molar de Li_2O en atmósfera de argón.

En las figuras 8.11 y 8.12 se observa una banda a 397,4 eV asignada a N_2 adsorbido de forma química en la superficie, por lo tanto no está asociada a la estructura de la capa. Para establecer correctamente la composición y la estructura que presentan las capas delgadas se recalcula el valor del contenido de nitrógeno, así como la relación N_t/N_d en función del porcentaje de N_2 adsorbido y obtenido mediante la descomposición de los espectros de XPS de N_{1s} . En la tabla 8.5 se recopila el contenido molar de nitrógeno, todos los valores de las relaciones N_t/N_d y OP/ONP de las capas preparadas en la Universidad de Iowa y en el Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla.

Tabla 8.5: Porcentaje molar de nitrógeno recalculado, relación N_t/N_d y OP/ONP.

Capa delgada	% molar N	Relación N_t/N_d	Relación OP/ONP
50-Ar	0	0	0,38
50-N ₂	13,0	1,19	0,25
50N2-Ar	5,3	3,94	0,66
50N2-N ₂	2,4	2,74	0,08
50N7-Ar	1,4	1,39	0,75
50N7-N ₂	6,9	0,34	0,03
55-Ar	0	0	0,37
55-N ₂	6,5	1,71	0,11
55N2-Ar	3,1	4,66	0,63
55N2-N ₂	9,7	0,29	0,45
55N7-Ar	2,4	1,2	0,85
55N7-N ₂	9,7	0,10	0,32
50V1-Ar	0	0	0,49
50V2-Ar	0	0	0,29

8.3 Caracterización de las propiedades: conductividad iónica de las capas delgadas

Para medir impedancia, previamente se debe encapsular en un dispositivo las capas delgadas depositadas sobre un sustrato de alúmina monocristalina con electrodos de oro (Fig. 8.16). El primer paso consiste en fijar con pasta de plata un cable de cobre a cada uno de los electrodos de Au, seguido de la soldadura de cada cable con estaño a cada una de las caras de oro del dispositivo, y finalmente el sellado de dicho dispositivo con tornillos.

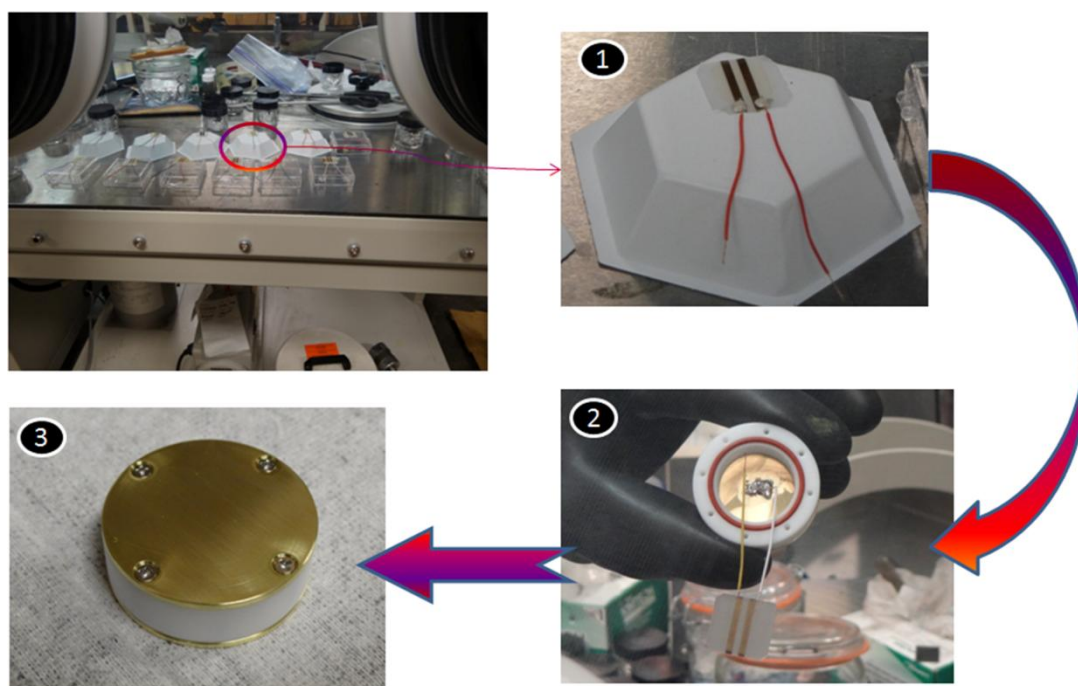


Figura 8.16.- Pasos para el montaje del dispositivo para las medidas de impedancia de las capas delgadas.

Las medidas de impedancia en EEUU se realizaron en un equipo Novocontrol a frecuencias comprendidas entre 10^{-4} y 10 MHz, y temperaturas entre 25 y 100 °C. En el caso de la capa del ICMSe, en un equipo bioLogic VPM3 el rango de frecuencias fue de 1 Hz a 1MHz y la temperatura de 25 °C. Como ejemplo, la figura 8.17 muestra dos diagramas Nyquist de impedancia para las capas delgadas 50-Ar (Fig. 8.17a) y 55N2-Ar (Fig.8.17b) medidas a 50 y 75 °C.

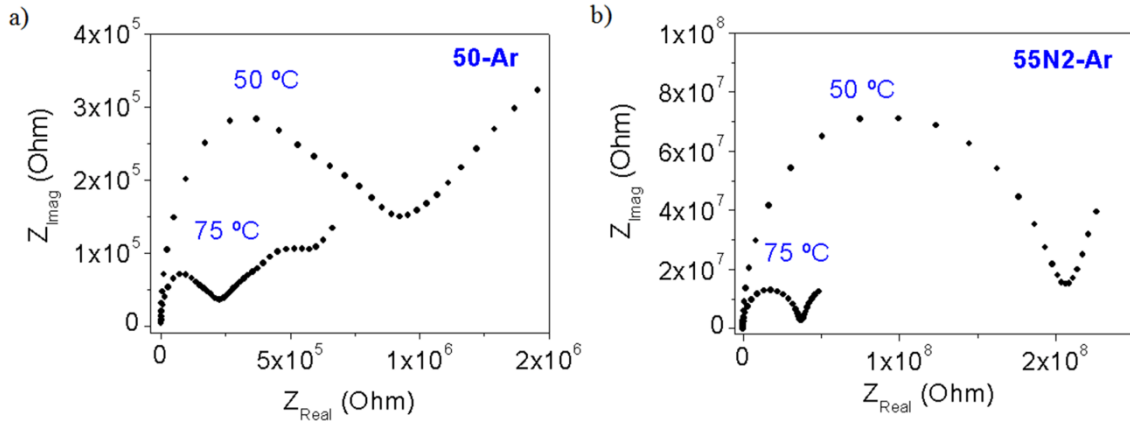


Figure 8.17.- Diagramas Nyquist de las capas delgadas 50-Ar a) y 55N2-Ar b) a 50 y 75 °C.

La gráfica de Nyquist permite determinar la resistencia, R , de las muestras que se obtiene en el punto de intersección con el eje horizontal. La figura 8.18 presenta las gráficas de Arrhenius de la conductividad iónica calculada usando $\sigma = (1/R)/(1/A)$.

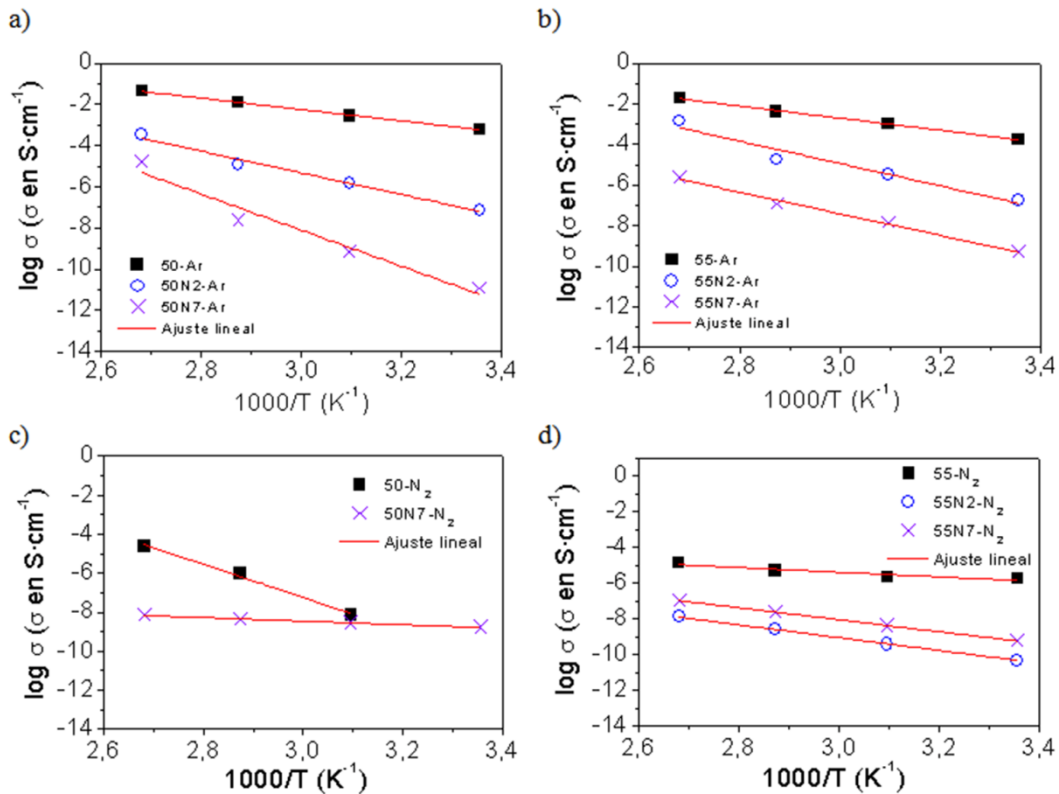


Figure 8.18.- Gráficas de Arrhenius, $\log \sigma$ vs $1000/T$, de las capas delgadas: serie 50-Ar a), serie 50-N₂ b), serie 55-Ar c), y serie 55-N₂ d).

La conductividad iónica se determina a partir de la ecuación $\sigma = (1/R)/(1/A)$, donde A es el área (Fig. 8.19a) y l el espesor, que se calcula mediante microscopia electrónica de barrido (Fig. 8.19b).

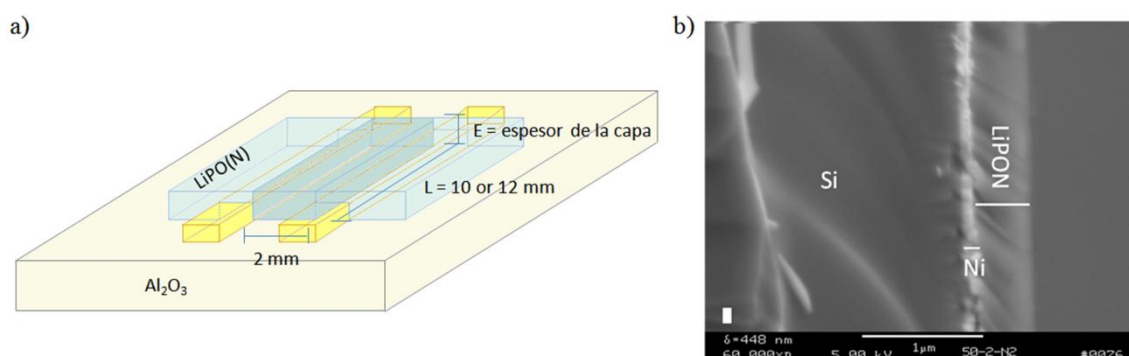


Figure 8.19.- Área de la capa delgada a) e imagen MEB de la capa delgada 50N2-N₂ b).

En la tabla 8.6 se recogen los valores de conductividad iónica a temperatura ambiente y las energías de activación determinada a partir de las gráficas de la figura 8.18.

Table 8.6.- Logaritmo de la conductividad iónica a temperatura ambiente y la energía de activación de todas la capas preparadas.

Capa delgada	Blanco	Espesor (μm)	$\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$ (σ en S/cm)	E_a (eV)
50-Ar	50N0	0,8	-3,22	0,54
50-N ₂	50N0	0,4	-10,28	1,69
50N2-Ar	50N2	0,8	-7,20	1,04
50N2-N ₂	50N2	0,3	n.d.*	n.d.*
50N7-Ar	50N7	2,4	-11,23	1,74
50N7-N ₂	50N7	2,7	-8,78	0,18
55-Ar	55N0	0,8	-3,77	0,59
55-N ₂	55N0	0,4	-5,76	0,26
55N2-Ar	55N2	2,4	-6,91	1,09
55N2-N ₂	55N2	3,0	-10,32	0,71
55N7-Ar	55N7	3,6	-9,32	1,06
55N7-N ₂	55N7	4,1	-9,23	0,62
50V1-Ar	50N0	0,5	n.d.*	n.d.*
50V2-Ar	50N0	1,4	-3,61	n.d.*

*No determinado

La medida de impedancia de la capa delgada 50V2-Ar preparada en Sevilla sólo se llevó a cabo a temperatura ambiente debido a las limitaciones del montaje, que no permitía medidas a otras temperaturas. Por otro lado, la capa 50V1-Ar se rompió a conectarla al potencióstato, por lo que no se pudo determinar su conductividad.

En los vidrios de fosfato de litio [63] y las capas delgadas de LiPON [73, 226, 228, 233], un aumento del contenido de nitrógeno da lugar a un aumento de la conductividad iónica. En el capítulo 5 se ha dado una interpretación de cómo la conductividad iónica varía dependiendo de la composición y estructura del vidrio para un amplio abanico de composiciones, y Muñoz et al. [63] para vidrios con altos contenidos de litio, por lo que se busca realizar un estudio similar en las capas delgadas.

Sin embargo, en este trabajo de forma general, las capas delgadas obtenidas en Ar exhiben mayores conductividades iónicas que las depositadas en atmósfera de N₂. Pero si se comparan las capas delgadas con la misma conductividad pero con diferente flujo (Ar o N₂), la energía de activación es más baja para aquellas que se preparan en flujo de N₂. Además, la capa delgada preparada a partir del blanco de vidrio en masa a 50 W (50V2-Ar) muestra casi la misma conductividad iónica que las capas obtenidas en Ar a partir de los vidrios base en polvo (50 y 55 % molar de Li₂O) que son las que mayor conductividad presentan. La figura 8.20 representa el logaritmo de la conductividad iónica a temperatura ambiente en función de la relación O/P en todas las capas delgadas estudiadas.

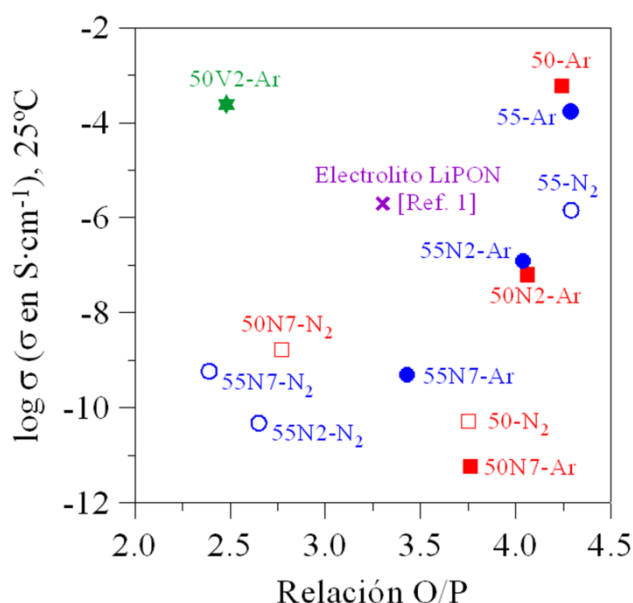


Figura 8.20.- Logaritmo de la conductividad iónica a 25 °C en función de la relación O/P para todas las capas estudiadas. La barra de error es del tamaño de los símbolos.

La deposición bajo flujo de N₂ produce el efecto contrario al indicado por otros autores [226, 233], que observan que un aumento en el contenido de nitrógeno da lugar a un aumento en la conductividad iónica. En nuestro estudio, las capas preparadas en N₂ muestran las mínimas conductividades iónicas. En concreto, la conductividad iónica de la

capa 50N2-N₂ no se pudo medir porque presenta una resistencia excesiva para el equipo para todas las temperaturas empleadas (de 25 a 100 °C).

Por otro lado, en las capas delgadas preparadas bajo flujo de argón, se confirma que la conductividad iónica está relacionada con el blanco de partida (Fig. 8.21). Los blancos con mayor contenido de nitrógeno (50N7 y 55N7) dan lugar a capas con muy baja conductividad iónica (Fig. 8.21 (C)). Las capas 50N2-Ar y 55N2-Ar presentan conductividades similares a la del electrolito comercial (Fig. 8.21 (B)). Además, los mayores valores de conductividad iónica se obtienen en las capas delgadas preparadas a partir de vidrios de fosfato de litio sin nitrurar (Fig 8.21 (A)), siendo estos valores ($\sim 6 \times 10^{-4}$ S/cm) alrededor de dos órdenes de magnitud mayores a la del electrolito LiPON comercial (2×10^{-6} S/cm) [73].

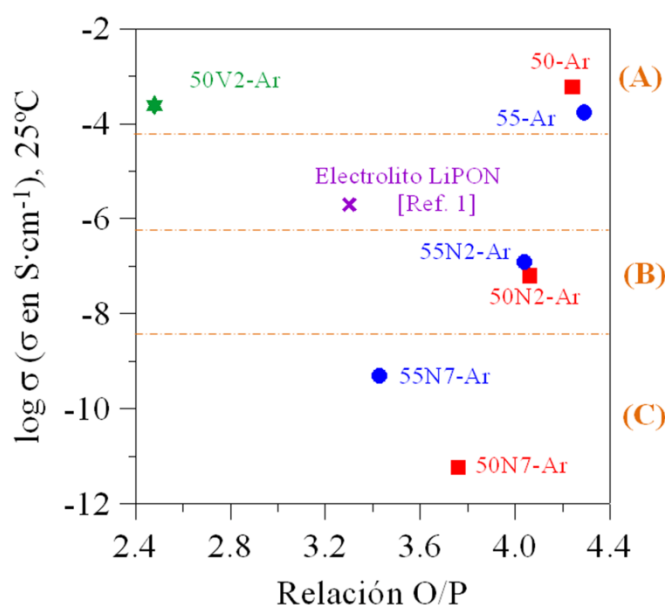


Figura 8.21.- Logaritmo de la conductividad iónica a 25 °C en función de la relación O/P para las capas delgadas preparadas en Ar. Las tres zonas, (A), (B) y (C), con diferente comportamiento eléctrico dependiendo del blanco.

8.4 Relación entre la conductividad iónica y la estructura de las capas delgadas

Los mecanismos de conducción iónica en las capas delgadas sigue siendo una incógnita y sólo existen explicaciones relacionadas con los mecanismos que tienen lugar en los vidrios en masa. Hu y Jacke [90, 228] indican que la nitruración del blanco de Li₃PO₄ cristalino podría dar lugar a un vidrio con átomos de nitrógeno tri- y di-coordinado

formados a partir de la reacción entre las cadenas de fosfato y el nitrógeno. Sin embargo, de acuerdo con Muñoz [239], el blanco de Li_3PO_4 es un material cristalino y, por tanto, no está basado en cadenas de fosfato; así que la sustitución de nitrógeno por oxígeno en la estructura del LiPON no puede estar relacionada con el proceso de nitruración que ocurre en los vidrios de fosfato de litio [63]. Fleutot et al. [232] indican que la disminución de los oxígenos puente produce el aumento de la conductividad iónica en las capas delgadas preparadas a partir del blanco de Li_3PO_4 cristalino, comparándolo con lo que ocurre en los vidrios en masa. Pero otra vez, no se deberían comparar los vidrios en masa con las capas delgadas, ya que el Li_3PO_4 cristalino no presenta oxígenos puente, así que los grupos P-O⁻ (ONP) no podrían formarse a partir de O-P-O (OP). Por tanto, es evidente que la estructura de las capas delgadas no está directamente relacionada con la del blanco, sea éste cristalino o vítreo.

Teniendo en cuenta que los materiales de partida se han caracterizado la estructura y las propiedades eléctricas en el capítulo 5, es posible estudiar el comportamiento de la conductividad iónica en función de los cambios estructurales observados entre el vidrio en masa y capa delgada. Varios autores sugieren que el aumento de nitrógenos tri-coordinados, N_t , es el responsable del aumento de la conductividad iónica [73, 90, 240]. Sin embargo, este comportamiento es opuesto al observado en los vidrios en masa, donde la conductividad iónica aumenta inversamente con N_t (Fig. 5.13-capítulo 5). Las capas preparadas en Ar (Fig. 8.22) muestran un comportamiento similar al observado por otros autores, es decir, el efecto de la formación de N_t en la conductividad iónica es contrario al comparar ambos tipos de materiales, capas y vidrio. Pero, en las capas preparadas a partir del vidrio de $50\text{Li}_2\text{O}.50\text{P}_2\text{O}_5$ en N_2 , se observa que la conductividad disminuye con la relación N_t/N_d que podría deberse al N_2 adsorbido químicamente y que impide la conducción.

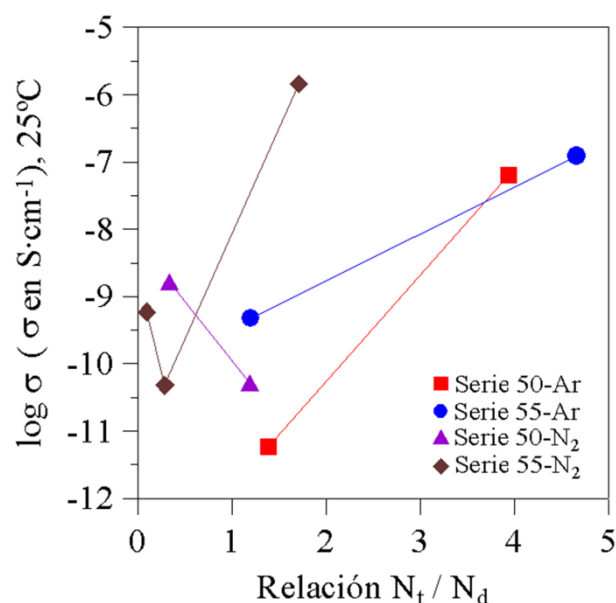


Figura 8.22.- Logaritmo de la conductividad iónica a 25 °C en función de la relación N_t/N_d para las capas delgadas preparadas en atmósfera de argón a) y nitrógeno b).

Otro factor importante para entender los cambios en las propiedades eléctricas de estas capas delgadas, como ocurre en los vidrios de fosfato de litio [138, 139], es la relación entre los oxígenos puente (OP) y no puente (ONP). En la figura 8.23 se observa que hay un aumento de la conductividad iónica al aumentar la relación OP/ONP, de acuerdo en este caso con lo que ocurre en los vidrios en masa (capítulo 5).

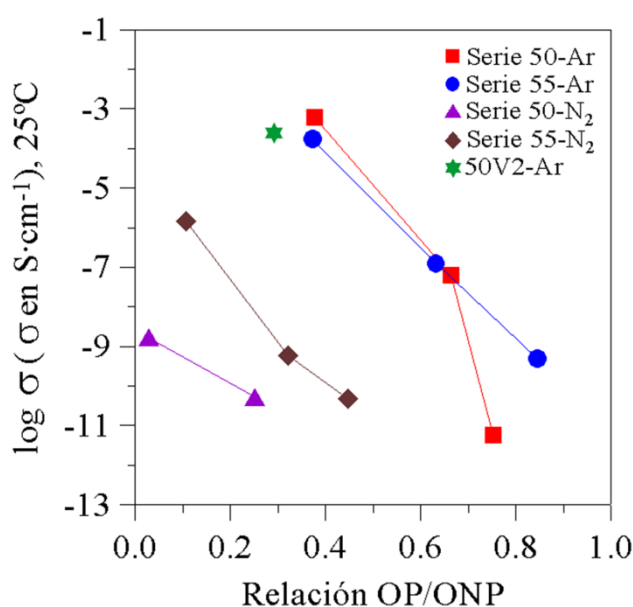


Figure 8.23.- Logaritmo de σ a 25°C en función de la relación OP/ONP para las capas preparadas en Ar y en N₂.

En general, un aumento de la relación N_t/N_d y una disminución de la relación OP/ONP producen un aumento de la conductividad iónica. Además, en las capas que no contienen nitrógeno (50-Ar, 55-Ar y 50V2-Ar), la conductividad es de alrededor de dos órdenes de magnitud mayor que la del electrolito LiPON comercial ($\log \sigma_{25^\circ\text{C}} = -5.7$), como se observa en la tabla 8.5 y figura 8.20; y presentan la menor relación OP/ONP, comparadas con las capas depositadas en Ar (Fig. 8.23a). Las capas preparadas en flujo de N_2 exhiben bajos valores de conductividad iónica, aunque presentan una menor relación OP/ONP (Fig. 8.23b) que las capas 50-Ar, 55-Ar y 50V2-Ar (Fig. 8.23a). Por lo tanto, la explicación para estos valores de la conductividad iónica puede estar relacionada con la aparición de la banda a 397,0 eV en los espectros de las capas delgadas preparadas en N_2 y que se asigna a gas N_2 adsorbido químicamente en el sustrato de Ni/Si, que quizás de lugar a una disminución de la conductividad iónica.

La capa delgada con la mayor conductividad (6×10^{-4} S/cm a temperatura ambiente) se deposita en argón a partir del vidrio con menor contenido de litio (50 % molar Li_2O). La mayoría de los trabajos modifican la presión de gas de deposición y el blanco, usando siempre N_2 , para lograr capas con alta conductividad; sin embargo, las conductividades obtenidas son siempre similares ($\sim 10^{-6}$ - 10^{-7} S/cm). Por otro lado, Bates et al. [73] prepararon una capa en Ar/ O_2 , es decir, sin nitrógeno, pero la conductividad iónica (7×10^{-8} S/cm) era mucho menor que la obtenida en la mejor capa de ese trabajo (6×10^{-4} S/cm).

Para concluir, hay que señalar que todos los blancos en polvo de vidrio prensado preparados en la Universidad de Iowa se degradaban en el primer ciclo de deposición (Fig. 8.9a), y como presentaban muy buenos resultados, se planteó el uso del blanco de vidrio en masa, del que se esperaba un mayor número de ciclos de deposición (Fig. 8.9b), además de que el procesamiento de este tipo de blanco es mucho más sencillo (apartado 8.1.2.1). Por otro lado, con este blanco de vidrio en masa se obtuvo un valor de conductividad también muy elevado y similar al de la capa con el mejor resultado de conductividad (Fig. 8.20).

A partir de los resultados obtenidos mediante XPS, en la figura 8.24 se representa una posible estructura de la capa 55- N_2 . Esta capa se selecciona al presentar especies de nitrógeno y una adecuada conductividad iónica, siendo esta conductividad prácticamente igual a la del electrolito comercial. Si se compara con la estructura de un vidrio de fosfato de litio nitrurado (capítulo 5), queda claro que ambas estructuras no son iguales, ya que las capas delgadas presentan más canales o caminos por donde el litio podría conducir.

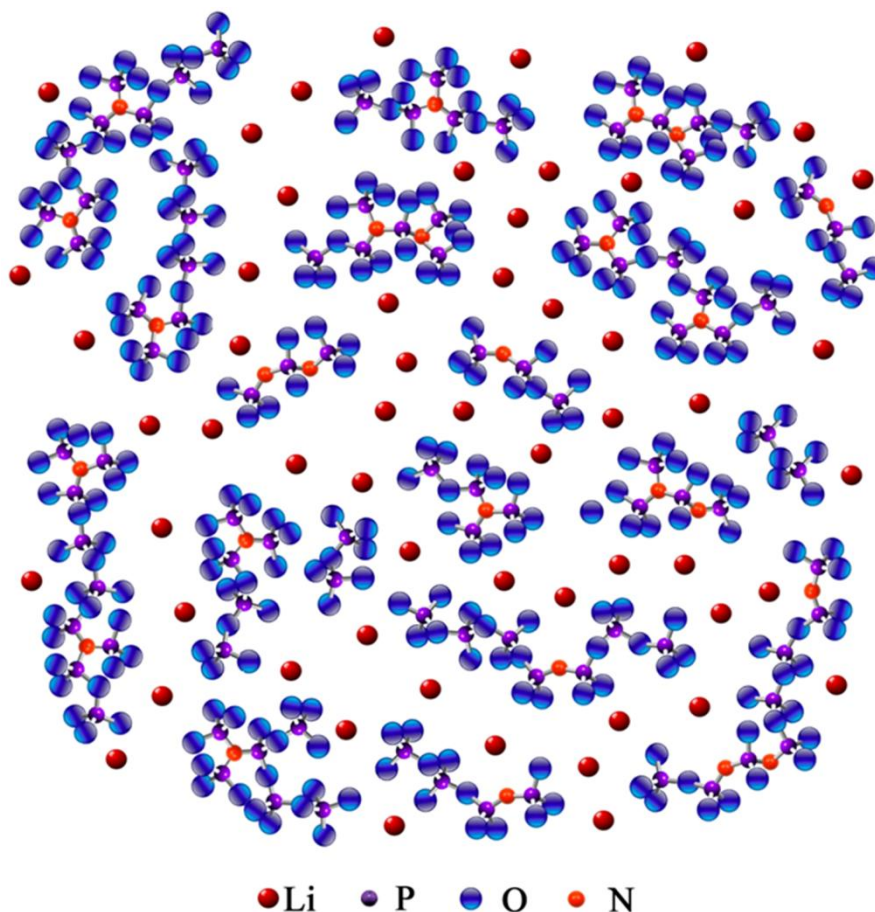


Figura 8.24.- Representación de la posible estructura de la capa 55-N₂. Los iones Li⁺ no son representativos al no poder cuantificar el contenido de litio por XPS.

8.5 Executive summary and conclusions

LiPON thin films [73] with their better durability and stability in contact with metallic lithium and an acceptable, but still low, ionic conductivity of 10^{-6} S/cm at 25 °C have been the electrolytes of choice since its discovery in the 1980s. Amorphous lithium phosphorous oxynitride (LiPON) is obtained using RF magnetron sputtering of Li_3PO_4 targets in N_2 and has been extensively examined and now used as solid electrolyte in thin-film lithium secondary microbatteries [73]. This research has further showed that the nitrogen for oxygen substitution caused by the sputtering under N_2 produces an increase in the Li^+ ion conductivity as well as an improvement in the electrochemical, chemical and mechanical stability of the films [73, 103, 223, 224]. Significant new research is currently focused on the improvement of the ionic conductivity of these LiPON thin films through the change of sputtering conditions [73, 90, 225-228, 230, 241] and target material [224, 225, 230-232]. Nevertheless, a full understanding of the relationships between the Li^+ ion conductivity, the

atomic level structures, and the compositions of the LiPON-based composition thin films is not completely known at this time. A limited explanation is related to the behaviour of bulk lithium phosphate glasses, in which the improvement of the ionic conductivity is associated with the decrease of electrostatic binding energies between the anions, both oxygen and nitrogen, in the LiPON thin films compared to the Li_3PO_4 reference material [62], and to the increased amount of three-coordinated nitrogen species, N_t ($-\text{N}<$) [73, 90]. Furthermore, while these authors always obtained similar conductivities for their thin films, they appear to have never used bulk glasses with relatively high ionic conductivities as starting materials.

In this work, bulk glasses with significantly higher conductivity than crystalline Li_3PO_4 that have and have not been previously nitrated were used as sputtering targets. Furthermore, we have independently investigated the different roles of nitrogen in the sputtering target and nitrogen in the sputtering gas on the Li^+ ion conductivities of the thin films. In this work, we have expanded the study of this correlation to deeply examine the preparation of thin films from lithium phosphate glasses by RF magnetron sputtering in order to improve the ionic conductivity and to examine how the starting materials (with and without nitrogen) and sputtering gas (with and without nitrogen) affect the ionic conductivity of the films.

From the study of the bulk glasses (chapter 5), six samples with the highest ionic conductivity, two pure oxide glasses, $x = 0.50$ and 0.55 , and four previously nitrated samples, two each for $x = 0.50$ and 0.55 for 2 and 7h nitridation, were selected as starting materials or targets. The thin films were sputtered using both argon and nitrogen atmospheres, and two types of targets. In Iowa State University (ISU) the target of powder glass was used (Fig. 8.5c) and for Materials Science Institute of Seville, the target was the bulk glass with composition $50\text{Li}_2\text{O}.50\text{P}_2\text{O}_5$ (Fig. 10b) and the deposition was only performed under Argon gas. This glass target was selected because the best result of ionic conductivity was obtained for 50-Ar thin films prepared from powder glass with 50 mol. % Li_2O (Table 8.6 and Figure 8.20).

Several authors have suggested that the increase in the amount of N_t is responsible for the ionic conductivity increase [73, 90, 240]. Hu and Jacke [90, 228] indicated that the nitridation of crystalline Li_3PO_4 target could form a glass with tri- and di-coordinated nitrogen atoms formed in the reaction between the phosphate chains and nitrogen. However, according to Muñoz [239], Li_3PO_4 target is crystalline and thus not based on

phosphate chains; so the oxygen substitution by nitrogen into the LiPON structure cannot be related to the nitridation process in lithium phosphate glasses [63]. Besides, the XPS spectra of N_{1s} peak of thin films studied in this chapter show that the behavior of ionic conductivity as a function of N_t/N_d ratio (Fig. 8.22 and chapter 5) is opposite if thin films and bulk glasses are compared. Another important factor to understand the change in the conductivity mechanism in these thin films, when different starting materials and flows are used, is the ratio between bridging oxygens (BO) and non-bridging oxygens (NBO). The conductivity increases with the decrease of the BO/NBO ratio, in agreement with that occurring in bulk glasses [138, 139]. But again, it should not be compared bulk glasses to thin films because the Li_3PO_4 does not present bridging oxygens, so that $P-O^-$ groups could not be formed from $O-P-O$. In summary, there is evidence that the formation of N_t or NBO in the LiPON films does not depend on the structure of the target, this being crystalline as Li_3PO_4 or a lithium phosphate glass target. Although in this case, the same behavior is observed (Fig. 8.23), i.e., the formation of non-bridging oxygens produces the increase of ionic conductivity.

As conclusion, it can be said that the deposition by RF magnetron sputtering from lithium phosphate glasses under Argon and nitrogen flow leads to new LiPON thin films with different structures. The use of argon flow produces the formation of thin films with the highest ionic conductivity compared to films prepared under nitrogen flow. This change in ionic conductivity is explained as a function of the structure, the increase of ionic conductivity being due to the increase of N_t/N_d ratio and the decrease of BO/NBO ratio. The thin films prepared under N_2 and which present high nitrogen contents reveal a band at 397.0 eV in the spectra of N_{1s} core level that could be the responsible of the decrease in ionic conductivity. The use of glasses as starting materials for sputtering opens a new route for the preparation of thin films with high conductivity to be applied as electrolytes in solid-state lithium batteries. Besides, the higher degradation of the target during the sputtering, that is a great drawback of this process, could be avoided with the use of glass target.

Conclusions



Conclusions

The main objective of this work has been the preparation and study of lithium phosphate glasses with high lithium contents and with alternative anions as N, F and S, for their application as solid electrolytes in rechargeable batteries.

These materials have been prepared by different procedures and their structures and properties, in particular ionic conductivity and chemical durability, were characterised in order to establish the relationships between structure and properties.

Lithium phosphate glasses (LiPO) are obtained by conventional melting, but the limitations of this method forced to design a new melting method in two steps for obtaining glasses with high Li_2O contents and combining oxygen with nitrogen, fluorine or sulphur. LiPON glasses were prepared by nitridation of LiPO glasses under ammonium flow. Anionic substitution of oxygen by F or S in LiPON glasses was also achieved through a melting process in two steps, in order to obtain LiPOFN and LiPOSN glasses, where coexist up to three different anions in the phosphate network. It was possible to prepare lithium phosphorus oxynitride glasses with a 60 mol.% Li_2O , and glasses where nitrogen coexists with oxygen, fluorine or sulphur.

Besides, other processing methods have been used, as RF Magnetron sputtering to prepare thin films from lithium phosphate glasses with and without nitrogen, and mechano-chemical milling for obtaining amorphous materials of lithium phosphorus oxynitrosulphide glasses prepared from the mixture of oxynitride glass and lithium sulphide.

The structural data obtained by 1D and 2D MAS NMR and XPS confirm the substitutions of oxygen by nitrogen and fluorine, O / N and O / F, and nitrogen and sulphur, O / N and O / S. Through NMR, PO_3N and PO_2N_2 species have been identified in the oxynitride glasses, PO_3F , PO_2F_2 and phosphorus groups with nitrogen closed to fluorided species in fluorophosphate glasses, and PO_3S and PO_2S_2 groups in thio-phosphate glasses. The ratios BO/NBO, $\text{N}_\text{t}/\text{N}_\text{d}$, F-Li/P-F and BS/NBS were obtained from XPS spectra of $\text{O}_{1\text{s}}$, $\text{N}_{1\text{s}}$, $\text{S}_{2\text{p}}$ and $\text{F}_{1\text{s}}$. From these results, NMR and XPS structures of all glasses have been interpreted.

The introduction of nitrogen in phosphate glasses with different lithium contents gives rise to an increase of the ionic conductivity and a strong improve of the chemical resistance.

The incorporation of lithium fluoride and lithium sulphide to LiPON glasses leads to an increase of the ionic conductivity, basically due to the effect of higher final lithium contents, but reduces the chemical stability of the glasses. In amorphous LiPOSN materials, sulphur produces a positive effect on ionic conductivity.

The highest ionic conductivities correspond to the oxynitride glass with 60 mol.% Li₂O ($1.55 \cdot 10^{-7}$ S/cm), glasses containing N and F ($1.95 \cdot 10^{-7}$ S/cm), an amorphous oxynitride material with 45 mol.% Li₂S ($6.76 \cdot 10^{-7}$ S/cm) and the thin films prepared from a LiPO glass with 50 mol.% Li₂O in Ar ($6 \cdot 10^{-4}$ S/cm).

The chemical resistance of lithium phosphate glasses sharply increases with increasing nitrogen contents; however, the addition of lithium, fluorine and sulphur gives rise to the opposite effect.

A direct relationship between processing, properties and structure of the glasses has been established. The addition of N and Li leads to an increase of ionic conductivity which is related to the increase of non-bridging oxygens and/or non-bridging sulphurs. The decrease of bridging oxygens and N_t with increasing Li, S or F content produces the degradation of chemical properties.

Lithium rechargeable battery has been built from a solid electrolyte belongs to LiPOSN system and a single test charge-discharge has been performed. This electrolyte battery gives adequate chemical stability.

The sum of results obtained during this work demonstrates that amorphous materials of LiPOSN system are good candidates to be applied as solid electrolytes in lithium rechargeable batteries. LiPO, LiPON and LiPOSN materials offer good perspectives to be deposited as thin films by RF magnetron sputtering in systems of all solid-state microbatteries.

Conclusiones



Conclusiones

El principal objetivo de este trabajo de tesis ha sido la preparación y estudio de vidrios de fosfato con altos contenidos de litio y con aniones alternativos como N, F y S, para su aplicación como electrolitos sólidos en baterías recargables.

Estos materiales se obtuvieron utilizando diferentes métodos de procesamiento, se caracterizaron sus estructuras y propiedades, en particular la conductividad iónica y la durabilidad química, para establecer la relación estructura-propiedades.

Los vidrios de fosfatos de litio (LiPO) se obtuvieron por fusión convencional, pero las limitaciones de este método para preparar vidrios con contenidos superiores al 60 % molar de Li_2O y combinar oxígeno con nitrógeno, flúor o azufre exigieron diseñar un nuevo método de fusión en dos etapas. Los vidrios LiPON se prepararon por nitruración de los LiPO en atmósfera de amoníaco anhidro. La sustitución aniónica de oxígeno por F y S en vidrios de LiPON se consiguió también mediante procesos de fusión en dos etapas, para obtener los vidrios LiPOFN y LiPOSN, donde coexisten hasta tres aniones diferentes en la red vítrea. Se ha conseguido preparar vidrios de fosfato de litio nitrurados con un 60 % molar de Li_2O y vidrios donde el nitrógeno coexiste con el oxígeno y flúor o azufre.

Se han utilizado además otros métodos de procesamiento como la deposición física con radiofrecuencias para preparar capas delgadas a partir de vidrios de fosfato de litio con y sin nitrógeno, y la molienda mecanoquímica para obtener materiales amorfos de tio-fosfato de litio nitrurados preparados a partir de la mezcla de un vidrio de fosfato nitrurado y sulfuro de litio.

Los datos estructurales obtenidos mediante RMN mono- y bi-dimensional y XPS confirman las sustituciones de oxígeno por nitrógeno y por flúor, O/N y O/F, y por nitrógeno y azufre, O/N y O/S. Mediante RMN se han identificado las especies PO_3N y PO_2N_2 en vidrios nitrurados, las unidades PO_3F , PO_2F_2 y grupos de fósforo con nitrógeno próximos a especies con flúor en vidrios de fluorofosfato y los grupos PO_3S y PO_2S_2 en vidrios de tiofosfato. A partir de los espectros de XPS de los picos O_{1s} , N_{1s} , F_{1s} y S_{2p} se han obtenido las relaciones OP/ONP, N_t/N_d , F-Li/P-F y SP/SNP.

La introducción de nitrógeno en los vidrios de fosfato con diferentes contenidos de litio conduce a un aumento de la conductividad iónica y mejora notablemente la resistencia química. La incorporación de sulfuro o fluoruro de litio conduce a un aumento de la conductividad iónica, debido básicamente al efecto de la introducción de mayores

contenidos de litio, ya que el azufre y el flúor en los vidrios preparados por fusión no mejoran la conductividad. Sin embargo, en los vidrios de LiPOSN preparados por mokienda, el azufre ejerce un efecto positivo en la conductividad iónica.

Las conductividades iónicas más elevadas corresponden al vidrio nitrurado con 60% molar de Li_2O ($1,55 \cdot 10^{-7}$ S/cm), el que contiene N y F ($1,95 \cdot 10^{-7}$ S/cm), el material amorfo nitrurado con 45% molar de Li_2S ($6,76 \cdot 10^{-7}$ S/cm) y la capa delgada preparada a partir de un vidrio LiPO con 50 % molar de Li_2O en Ar ($6 \cdot 10^{-4}$ S/cm).

La resistencia química aumenta drásticamente con la introducción de nitrógeno en vidrios de fosfato de litio; sin embargo, la incorporación de litio, flúor y azufre da lugar al efecto opuesto.

Se ha establecido una relación directa entre el procesamiento, las propiedades y la estructura de los vidrios. La introducción de N y Li conduce al aumento de la conductividad iónica, que se relaciona con el aumento de los oxígenos y/o azufres no puente. La disminución de los oxígenos puente y los N_t al aumentar el contenido de Li, S ó F conlleva al empeoramiento de las propiedades químicas.

Se ha incorporado un electrolito sólido del sistema LiPOSN a una batería de litio y se ha realizado un ensayo de carga-descarga. Este electrolito confiere a la batería de una adecuada estabilidad química.

La suma de resultados obtenidos a lo largo de este trabajo demuestra que los materiales amorfos del sistema LiPOSN son buenos candidatos para utilizarse como electrolitos sólidos en baterías recargables de litio. Los materiales de LiPO, LiPON y LiPOSN ofrecen asimismo buenas perspectivas para ser depositados como capas delgadas por RF magnetron en sistemas de microbaterías totalmente sólidas.

Aportaciones científicas



Congresos

Se han presentado conferencias orales y pósters en 5 congresos nacionales (5 presentaciones orales y 1 charla invitada) y 7 congresos internacionales (3 pósters, 5 presentaciones orales y 1 charla invitada).

Premios

Primer premio en el concurso de “II Jornada de Jóvenes Investigadores” celebrado el 6 de Junio de 2013 en el Instituto de Cerámica y Vidrio en Madrid (España).

Publicaciones

El trabajo ha dado lugar a una serie de publicaciones en revistas del ISI de alto impacto y especializadas en vidrios, electroquímica y aplicaciones en energía.

1.- N. Mascaraque, A. Durán, F. Muñoz, “*Effect of alumina on the structure and properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses*”, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 3212–3220. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2011.04.022>

Abstract

The structure of glasses within the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ has been studied through ^{31}P , ^{11}B and ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance, and the effect of Al_2O_3 substitution by B_2O_3 and P_2O_5 network formers on the structure and properties investigated for a constant Li_2O content. Multinuclear NMR results reveal that substitution of Al_2O_3 for B_2O_3 and P_2O_5 network formers in a glass with composition $50\text{Li}_2\text{O}.15\text{B}_2\text{O}_3.35\text{P}_2\text{O}_5$ produces a change in boron environment from four-fold to three-fold coordination. Meanwhile aluminum can be present in four-, five- and six-fold coordinations a higher amount of Al(IV) groups is found for increasing alumina contents. The behavior of the glass transition temperature and electrical conductivity of the glasses has been interpreted as a function of the structural changes induced in the glass network when alumina is substituted for B_2O_3 , P_2O_5 or both. Small additions of alumina produce a drastic increase in glass transition temperature, while it does not change for $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ greater than 3 mol %. However, the electrical conductivity shows very different behavior depending on the type of substitution; it can remain constant when B_2O_3 content decreases or sharply decrease when P_2O_5 is substituted by Al_2O_3 , which is attributed to a higher amount of BO_3 and phase separation.

2.- N. Mascaraque, J. L. G. Fierro, A. Durán, F. Muñoz, “*An interpretation for the increase of ionic conductivity by nitrogen incorporation in LiPON oxynitride glasses*”, Solid State Ionics 233(0) (2013) 73-79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2012.12.017>.

Abstract

The influence of nitrogen in the mechanism of ionic conduction has been studied in lithium phosphorus oxynitride glasses with composition $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=38-60$ mol%). A correlation between glass structure and ionic conductivity has been established for explaining the conduction mechanism. The change of glass structure during nitridation has been studied as a function of lithium and nitrogen contents. Raman spectra confirm the increase of $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ groups with increasing lithium and the presence of nitrogen, as also shown by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. The O_{1s} core-level XPS spectra allow determining the variation of the bridging (BO) to non-bridging (NBO) oxygen ratio, observing that its decrease is directly linked to an increase of ionic conductivity. The ionic conductivity of oxynitride glasses is higher than that of their parent phosphate glasses, although this increase also depends on the lithium content. Furthermore, it has been demonstrated that the influence of nitrogen is higher in glasses with smaller amount of lithium. These findings will contribute to the design of glasses with lower lithium contents and high ionic conductivity for their application as solid electrolytes in lithium rechargeable batteries.

3.- N. Mascaraque, G. Tricot, B. Revel, A. Durán, F. Muñoz, “*Nitrogen and fluorine anionic substitution in lithium phosphate glasses*”, Solid State Ionics 254(0) (2014) 40-47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.061>.

Abstract

Phosphate based glasses containing simultaneously fluorine and nitrogen in significant amounts have been prepared according to a new synthesis route described in this paper. The results obtained on glass series based on a $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$ composition (mol %) allow, for the first time, the investigation of the effect of fluorine introduction on lithium phosphate and lithium phosphorous oxynitride glasses. New structural features, including the presence of an unreported fluorine site and a change in the Q^2 groups/fluorinated species ratio which depends on the lithium fluoride content, were derived from 1D ^{19}F and ^{31}P solid state NMR essays. Distinction between pure phosphate and fluorinated phosphate groups was established using the 2D $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ CP-HETCOR experiments. The evolution of the glass

structure was studied as a function of the lithium fluoride content. The study of the properties of these glasses showed an increase of the ionic conductivity and a decrease of the glass transition temperature due to the phosphate network depolymerisation when lithium fluoride is introduced in the formulation.

4.- N. Mascaraque, A. Durán, F. Muñoz, I. Seo, S.W. Martin, “*New LiPON thin-film prepared from lithium phosphate glasses by RF magnetron sputtering*”, J. Power Sources (submitted).

Abstract

LiPON thin films have been prepared by RF magnetron sputtering from bulk glasses with composition $50\text{Li}_2\text{O}.50\text{P}_2\text{O}_5$, $55\text{Li}_2\text{O}.45\text{P}_2\text{O}_5$ and previously nitrated to nitrogen ammonolysis. The purpose of this study is to examine for the first time the comparative effects of sputtering a nitrated target in both argon and nitrogen atmospheres. It was hypothesized that by previously nitrating a lithium phosphate target and then sputtering this target in a nitrogen atmosphere, a thin film with even higher Li^+ ion conductivity could be obtained. For completeness, we also examined films produced in Ar atmospheres from previously nitrated targets. The structure and composition of the thin films was studied through X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) to determine the relationships between the structure of the films and their ionic conductivities. XPS studies showed that the increase of the non-bridging to bridging oxygens and the tri-coordinated to di-coordinated nitrogens ratio gives rise to an increase of the conductivity of the films sputtered from the sintered bulk glasses.

5.- N. Mascaraque, G. Tricot, L. Montagne, A. Durán, F. Muñoz, “*New structural features of LiPON glasses determined by 1D and 2D ^{31}P MAS NMR*”, J. Solid State Chemistry (submitted).

Abstract

Many efforts are focused on the structure and electrical properties of the bulk and thin films LiPON electrolytes for applying in lithium batteries. The effect of nitrogen introduction in the structure has been studied through ^{31}P 1D/2D MAS-NMR in lithium phosphorus oxynitride glasses with composition $x\text{Li}_2\text{O}.(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 38-55$ mol.%). The 2D ^{31}P NMR essays allow establishing a new structural hypothesis and determining the chemical shift of each phosphate unit with and without nitrogen, together with the correlation between each species. The variation of glass structure during nitridation has been studied as

a function of lithium and nitrogen contents. For the first time, phosphorus oxynitride glasses with lower and higher lithium oxide content of 50 mol.% have been examined by NMR. From the deconvolution of the 1D ^{31}P NMR spectra, the percentage of phosphate groups, PO_4 and the phosphorus species with nitrogen are determined. It is demonstrated that the lithium content influences the structural changes induced by the introduction of nitrogen, i.e., glasses with lower lithium content present lower total percentage of $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ species. Previous XPS study indicated that the lithium and nitrogen introduction produces the decrease of BO/NBO and $\text{N}_\text{t}/\text{N}_\text{d}$ ratios. New structural features determined by NMR contribute to complete this explanation about the structural behaviour of LiPON glasses.

6.- N. Mascaraque, A. Durán, F. Muñoz, “*Effect of fluorine and nitrogen on the chemical durability of lithium phosphate glasses*”, J. Non-Cryst. Solids (submitted).

Abstract

The dissolution of glasses belonging to system $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=38-55$ mol.%) and $(55-x/2)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{LiF} \cdot (45-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=10-30$ mol.%), with and without nitrogen, has been studied through immersion of the samples in water at 95 °C using a Soxhlet extractor. In this work, a wide range of compositions prepared by melting has allowed a detailed study of the effect of nitrogen and fluorine in the chemical properties of glasses with variable lithium contents. In lithium phosphorus oxynitride glasses, it was demonstrated that lower lithium and higher nitrogen contents improve the chemical durability. However, there is a maximum of nitrogen percentage from which the durability is maintained almost constant. In lithium phosphorus fluoro-oxynitride glasses, fluorine introduction leads to a deterioration of the phosphate glasses; however, the introduction of nitrogen in these glasses increases significantly the chemical durability. The structural changes are used to explain the effect of lithium, fluorine and nitrogen on the chemical properties.

7.- N. Mascaraque, G. Tricot, J. L. G. Fierro, A. Durán, F. Muñoz, “*Structure and electrical properties of a new thio-phosphorus oxynitride glass electrolyte*”, Materials letters (submitted).

Abstract

In this preliminary work, we have synthesized a new Li_2S -LiPON glass containing nitrogen and sulfur obtained by an innovative melting process. For the first time, the thio-phosphorus oxynitride glass, LiPOSN, has been prepared and its manipulation is possible in air. The anionic substitution of sulfur in the phosphate glass structure has been confirmed

by 1D ^{31}P solid state NMR and XPS, and the distinction between N- and S-containing phosphate groups was established using 2D ^{31}P DQ-SQ experiments, as well as the connectivity between each species. Through the study of the properties of this glass, it was verified a decrease of the glass transition temperature, due to the depolymerization of the phosphate network when lithium sulfide is introduced into the oxynitride glass, along with a pronounced increase of the ionic conductivity, that suggest that this glass can be considered a new highly conductive and corrosion resistant glass electrolyte.

8.- N. Mascaraque, I. Yusuke, H. Yoshiaki, H. Ryo, A. Durán, F. Muñoz, A. Hayashi, M. Tatsumisago. “*New LiPOSN electrolytes prepared by mechanochemical milling*”, J. Power Sources (in preparation).

Referencias



Referencias

- [1] <http://www.sun-places.com/en/profil/energie.htm>.
- [2] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414(6861), **2001**, 359-367.
- [3] P. G. Bruce, *Solid State Ion.*, 179(21-26), **2008**, 752-760.
- [4] M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.*, 12(1), **1978**, 41-99.
- [5] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 15(6), **1980**, 783-789.
- [6] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 18(4), **1983**, 461-472.
- [7] J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, 39(2), **1981**, 142-147.
- [8] J. R. Dahn, U. v. Sacken, M. W. Juzkow, H. Al-Janab, *J. Electrochem. Soc.*, 138(8), **1991**, 2207-2211.
- [9] T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 30(7), **2001**, 642-643.
- [10] N. Kumagai, J.-M. Kim, *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, **2010**.
- [11] A. R. Armstrong, D. W. Tee, F. La Mantia, P. Novák, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 130(11), **2008**, 3554-3559.
- [12] Y. Gao, M. V. Yakovleva, W. B. Ebner, *Electrochem. & Solid-State Lett.*, 1(3), **1998**, 117-119.
- [13] G. G. Amatucci, N. Pereira, T. Zheng, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 148(2), **2001**, A171-A182.
- [14] A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma *J. Electrochem. Soc.*, 148(3), **2001**, A224-A229.
- [15] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144(5), **1997**, 1609-1613.
- [16] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144(4), **1997**, 1188-1194.
- [17] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, *Solid State Ion.*, 148(3-4), **2002**, 405-416.
- [18] M. Mori, Y. Naruoka, K. Naoi, D. Fauteux, *J. Electrochem. Soc.*, 145(7), **1998**, 2340-2348.

- [19] J. R. Dahn, A. K. Sleight, H. Shi, B. M. Way, W. J. Weydanz, J. N. Reimers, Q. Zhong, U. V. Sacken, *Carbon and graphites as substitutes for the lithium anode*. Vol. 5, **1994**.
- [20] E. Peled, D. Golodntsky, G. Ardel, C. Menachem, D. Bar Tow, V. Eshkenazy, *The Role of Sei in Lithium and Lithium Ion Batteries*. Vol. 393, **1995**.
- [21] S. Yata, H. Kinoshita, M. Komori, N. Ando, T. Kashiwamura, T. Harada, K. Tanaka, T. Yamabe, *Synthetic Metals*, 62(2), **1994**, 153-158.
- [22] R. Yazami, M. Deschamps, *The Carbon-Lithium Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries in Polymer Electrolyte*. Vol. 369, **1994**.
- [23] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, Naohiko Oki, M. Endo, *Scien.*, 264**1994**, 556-558.
- [24] S. C. Lai, *J. Electrochem. Soc.*, 123(8), **1976**, 1196-1197.
- [25] C. J. Wen, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 128(6), **1981**, 1181-1187.
- [26] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, *Scien.*, 276, **1997**, 1395-1397.
- [27] T. Shodai, S. Okada, S.-i. Tobishima, J.-i. Yamaki, *Solid State Ion.*, 86-88(0), **1996**, 785-789.
- [28] J.-K. Park, *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, **2012**.
- [29] M. B. Armand, *Fast ion conduction in solids*, **1973**.
- [30] D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, *Polymer*, 14(11), **1973**, 589.
- [31] M. Gauthier, A. Belanger, B. Kapfer, G. Vassort, *Polymer electrolyte rev.* 2, **1989**, 285.
- [32] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature*, 394**1998**, 456-458.
- [33] C. A. Angell, K. Xu, S.-S. Zhang, M. Videa, *Solid State Ion.*, 86-88(0), **1996**, 17-28.
- [34] F. M. Gray, *Polymer Electrolytes*, **1997**.
- [35] O. Chusid, Y. Gofer, D. Aurbach, M. Watanabe, T. Momma, T. Osaka, *J. Power Sources*, 97-98(0), **2001**, 632-636.
- [36] A. Du Pasquier, P. C. Warren, D. Culver, A. S. Gozdz, G. G. Amatucci, J.-M. Tarascon, *Solid State Ion.*, 135(1-4), **2000**, 249-257.
- [37] G. B. Appetecchi, P. Romagnoli, B. Scrosati, *Electrochem. Comm.*, 3(6), **2001**, 281-284.
- [38] E. Quartarone, C. Tomasi, P. Mustarelli, G. B. Appetecchi, F. Croce, *Electrochim. Acta*, 43(10-11), **1998**, 1435-1439.
- [39] C. W. Walker, M. Salomon, *J. Electrochem. Soc.*, 140(12), **1993**, 3409-3412.

- [40] M. Matsumoto, J. S. Rutt, S. Nishi, *J. Electrochem. Soc.*, 142(9), **1995**, 3052-3057.
- [41] J. Syzdek, M. Armand, M. Gizowska, M. Marcinek, E. b. Sasim, M. a. Szafran, W. a. a. Wieczorek, *J. Power Sources*, 194(1), **2009**, 66-72.
- [42] G. Jiang, S. Maeda, Y. Saito, S. Tanase, T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, 152(4), **2005**, A767-A773.
- [43] J.-H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.*, 152(5), **2005**, A978-A983.
- [44] J.-D. Jeon, S.-Y. Kwak, B.-W. Cho, *J. Electrochem. Soc.*, 152(8), **2005**, A1583-A1589.
- [45] D. Baril, Y. Chabre, M. B. Armand, *Electrochem. Soc.*, 140**1993**, 2687-2690.
- [46] G. B. Appetecchi, F. Croce, G. Dautzenberg, M. Mastragostino, F. Ronci, B. Scrosati, F. Soavi, A. Zanelli, F. Alessandrini, P. P. Prosini, *J. Electrochem. Soc.*, 145(12), **1998**, 4126-4132.
- [47] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries*. 3rd ed, **2002**.
- [48] I. I. Olsen, R. Koksang, *J. Electrochem. Soc.*, 143(2), **1996**, 570-574.
- [49] R. Koksang, I. I. Olsen, D. Shackle, *Solid State Ion.*, 69(3-4), **1994**, 320-335.
- [50] J. L. Briant, G. C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.*, 128(9), **1981**, 1830-1834.
- [51] R. T. Johnson, R. M. Biefeld, M. L. Knotek, B. Morosin, *J. Electrochem. Soc.*, 123(5), **1976**, 680-687.
- [52] Y. Inaguma, C. Lique, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Comm.*, 86(10), **1993**, 689-693.
- [53] H. Zhang, X. Liu, Y. Qi, V. Liu, *J. Alloys & Comp.*, 577(0), **2013**, 57-63.
- [54] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G.-y. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 136(2), **1989**, 590-591.
- [55] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. y. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 137(4), **1990**, 1023-1027.
- [56] K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ion.*, 179(27-32), **2008**, 1282-1285.
- [57] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, 17(7), **2005**, 918-921.
- [58] R. Kanno, M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, 148(7), **2001**, A742-A746.
- [59] Y.-W. Hu, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 124(8), **1977**, 1240-1242.

- [60] F. Moreau, A. Durán, F. Muñoz, *J. Eur. Ceram.Soc.*, 29(10), **2009**, 1895-1902.
- [61] F. Muñoz, L. Montagne, L. Pascual, A. Durán, *J. Non-Cryst. Solids*, 355(52-54), **2009**, 2571-2577.
- [62] B. Wang, B. S. Kwak, B. C. Sales, J. B. Bates, *J. Non-Cryst. Solids*, 183(3), **1995**, 297-306.
- [63] F. Muñoz, A. Durán, L. Pascual, L. Montagne, B. Revel, A. C. M. Rodrigues, *Solid State Ion.*, 179(15-16), **2008**, 574-579.
- [64] R. W. Larson, D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, 88(1), **1986**, 97-113.
- [65] B. V. R. Chowdari, K. F. Mok, J. M. Xie, R. Gopalakrishnan, *Solid State Ion.*, 76(3-4), **1995**, 189-198.
- [66] M. Frumar, T. Wagner, *Current Opinion in Solid State & Mater. Science*, 7(2), **2003**, 117-126.
- [67] M. Tatsumisago, H. Morimoto, H. Yamashita, T. Minami, *Solid State Ion.*, 136-137(0), **2000**, 483-488.
- [68] A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, M. Tatsumisago, *Electrochem. Comm.*, 5(2), **2003**, 111-114.
- [69] M. Tachez, J.-P. Malugani, R. Mercier, G. Robert, *Solid State Ion.*, 14(3), **1984**, 181-185.
- [70] R. Mercier, J.-P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, *Solid State Ion.*, 5(0), **1981**, 663-666.
- [71] M. Tatsumisago, S. Hama, A. Hayashi, H. Morimoto, T. Minami, *Solid State Ion.*, 154-155(0), **2002**, 635-640.
- [72] T. Minami, Y. Takuma, M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, 124(11), **1977**, 1659-1662.
- [73] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson, *Journal of Power Sources*, 43(1-3), **1993**, 103-110.
- [74] M. R. Reidmeyer, D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, 181(3), **1995**, 201-214.
- [75] L. Pascual, A. Durán, *Mater. Res. Bull.*, 31(1), **1996**, 77-95.
- [76] A. Magistris, G. Chiodelli, M. Villa, *J. Power Sources*, 14(1-3), **1985**, 87-91.
- [77] T. Ohtomo, F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, 146(1-2), **2005**, 715-718.
- [78] K. Minami, A. Hayashi, S. Ujiie, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 192(1), **2011**, 122-125.
- [79] M. Agostini, Y. Aihara, T. Yamada, B. Scrosati, J. Hassoun, *Solid State Ion.*, 244(0), **2013**, 48-51.

- [80] K. Minami, F. Mizuno, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ion.*, 178(11-12), **2007**, 837-841.
- [81] J. E. Trevey, J. R. Gilsdorf, S. W. Miller, S.-H. Lee, *Solid State Ion.*, 214(0), **2012**, 25-30.
- [82] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Electrochim. Acta*, 56(17), **2011**, 6055-6059.
- [83] J. M. Kim, G. B. Park, K. C. Lee, H. Y. Park, S. C. Nam, S. W. Song, *J. Power Sources*, 189(1), **2009**, 211-216.
- [84] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, T. Kudo, *Solid State Ion.*, 9-10(0), **1983**, 1445-1448.
- [85] S. D. Jones, J. R. Akridge, *Solid State Ion.*, 53-56(0), **1992**, 628-634.
- [86] H. Ohtsuka, S. Okada, J.-i. Yamaki, *Solid State Ion.*, 40-41, Part 2(0), **1990**, 964-966.
- [87] A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, 196(16), **2011**, 6735-6741.
- [88] I. Seo, S. W. Martin, *Acta Materialia*, 59(4), **2011**, 1839-1846.
- [89] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans, *Solid State Ion.*, 135(1-4), **2000**, 33-45.
- [90] S. Jacke, J. Song, L. Dimesso, J. Brötz, D. Becker, W. Jaegermann, *J. Power Sources*, 196(16), **2011**, 6911-6914.
- [91] R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, 263-264(0), **2000**, 1-28.
- [92] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, R. N. J. Taylor, *J. Mater. Science*, 32(22), **1997**, 5851-5887 LA - English.
- [93] W. Huang, D. E. Day, C. S. Ray, C.-W. Kim, A. Mogus-Milankovic, *J. Nuclear Mater.*, 327(1), **2004**, 46-57.
- [94] T. Y. Wei, Y. Hu, L. G. Hwa, *J. Non-Cryst. Solids*, 288(1-3), **2001**, 140-147.
- [95] F. Wang, J. Dai, L. Shi, X. Huang, C. Zhang, X. Li, L. Wang, *Mater. Letters*, 67(1), **2012**, 196-198.
- [96] N. G. Boetti, D. Negro, J. Lousteau, F. S. Freyria, B. Bonelli, S. Abrate, D. Milanese, *J. Non-Cryst. Solids*, 377(0), **2013**, 100-104.
- [97] F. Chen, X.-L. Wang, X.-S. Li, L.-L. Hu, Q.-M. Lu, K.-M. Wang, B.-R. Shi, D.-Y. Shen, *App. Surf. Science*, 193(1-4), **2002**, 92-101.
- [98] V. Venkatramu, R. Vijaya, S. F. León-Luis, P. Babu, C. K. Jayasankar, V. Lavín, L. J. Dhareshwar, *J. Alloys & Comp.*, 509(16), **2011**, 5084-5089.

- [99] C. Vitale-Brovarone, G. Novajra, D. Milanese, J. Lousteau, J. C. Knowles, *Mater. Science & Eng.: C*, 31(2), **2011**, 434-442.
- [100] G. Novajra, J. Lousteau, D. Milanese, C. Vitale-Brovarone, *Mater. Letters*, 99(0), **2013**, 125-127.
- [101] C. Vitale-Brovarone, G. Novajra, J. Lousteau, D. Milanese, S. Raimondo, M. Fornaro, *Acta Biomater.*, 8(3), **2012**, 1125-1136.
- [102] F. Barbon, B. Locardi, M. Verità, C. Gabbi, C. Grispigni, P. T. Leali, E. Brach del Prever, P. Gallinaro, G. Cerulli, G. L. Del Bue, G. Lualdi, E. V. Finzi, P. Giusti, F. Marotti, *Biomater.*, 12(6), **1991**, 565-568.
- [103] X. Yu, J. B. Bates, J. Jellison, G. E., F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, 144(2), **1997**, 524-532.
- [104] K. I. Cho, S. H. Lee, D. W. Shin, Y. K. Sun, *Electrochim. Acta*, 52(4), **2006**, 1576-1581.
- [105] S. Lee, J. Kim, D. Shin, *Solid State Ion.*, 178(5-6), **2007**, 375-379.
- [106] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, *Solid State Ion.*, 28-30(1), **1988**, 783-787.
- [107] E. Kordes, W. Vogel, F. R., *Z. Elektrochem*, 57**1953**, 282.
- [108] E. Kordes, R. Nieder, *Glastechn. Ber*, 41**1968**, 41.
- [109] S. W. Martin, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28**1991**, 163-205.
- [110] H. Eckert, *Prog. NMR Spect.*, 24(3), **1992**, 159-293.
- [111] S. Elbers, W. Strojek, L. Koudelka, H. Eckert, *Solid State NMR*, 27(1-2), **2005**, 65-76.
- [112] R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, *J. Non-Cryst. Solids*, 116(1), **1990**, 39-45.
- [113] U. Hoppe, *J. Non-Cryst. Solids*, 195(1-2), **1996**, 138-147.
- [114] T. Uchino, Y. Ogata, *J. Non-Cryst. Solids*, 191(1-2), **1995**, 56-70.
- [115] R. K. Brow, *Proc. Int. Cong. On glass. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 3, **1992**, 191-196.
- [116] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt, A. R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 102(15), **1980**, 4889-4893.
- [117] R. K. Osterheld, *J. Inorg. & Nuclear Chem.*, 30(12), **1968**, 3173-3175.
- [118] A. Faivre, D. Viviani, J. Phalippou, *Solid State Ion.*, 176(3-4), **2005**, 325-332.
- [119] J. O. Isard, K. K. Mallick, *Solid State Ion.*, 21(1), **1986**, 7-18.
- [120] G. Chiodelli, A. Magistris, M. Villa, *Solid State Ion.*, 18-19(0), **1986**, 356-361.

- [121] R. V. Salodkar, V. K. Deshpande, K. Singh, *J. Power Sources*, 25(4), **1989**, 257-263.
- [122] N. K. Karan, B. Natesan, R. S. Katiyar, *Solid State Ion.*, 177(17-18), **2006**, 1429-1436.
- [123] L. Zhang, H. Eckert, *Solid State NMR*, 26(3-4), **2004**, 132-146.
- [124] A. Belk  bir, J. Rocha, A. P. Esculcas, P. Berthet, B. Gilbert, Z. Gabelica, G. Llabres, F. Wijzen, A. Rulmont, *Spectrochimica Acta A: Molec. & Biomolec. Spectrosc.*, 55(7-8), **1999**, 1323-1336.
- [125] M. Zeyer-D  sterer, L. Montagne, G. Palavit, C. Jäger, *Solid State NMR*, 27(1-2), **2005**, 50-64.
- [126] R. Gresch, W. M  ller-Warmuth, H. Dutz, *J. Non-Cryst. Solids*, 21(1), **1976**, 31-40.
- [127] W. A. Buckermann, W. M  ller-Warmuth, C. Mundus, *J. Non-Cryst. Solids*, 208(3), **1996**, 217-227.
- [128] J. R. Jurado-Egea, G. Fernández-Arroyo, *J. Non-Cryst. Solids*, 38-39(0), **1980**, 335-340.
- [129] E. Metwalli, R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, 289(1-3), **2001**, 113-122.
- [130]   . R. García-Bell  s, M. Monz  , A. Barba, C. Clausell, M. J. Pomeroy, A. R. Hanifi, S. Hampshire, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96(9), **2013**, 2839-2845.
- [131] J. P. Fletcher, S. H. Risbud, *Mater. Letters*, 6(5-6), **1988**, 145-148.
- [132] F. Mu  oz, L. Pascual, A. Durán, J. Rocherull  , R. Marchand, *Compt. Rend. Chim.*, 5(11), **2002**, 731-738.
- [133] A. Le Sauze, R. Marchand, *J. Non-Cryst. Solids*, 263-264(0), **2000**, 285-292.
- [134] A. Le Sauze, L. Montagne, G. Palavit, F. Fayon, R. Marchand, *J. Non-Cryst. Solids*, 263-264**2000**, 139-145.
- [135] L. Boukbir, R. Marchand, Y. Laurent, Z. J. Chao, C. Parent, G. Le Flem, *J. Less Comm. Metals*, 148(1-2), **1989**, 327-331.
- [136] R. K. Brow, M. R. Reidmeyer, D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, 99(1), **1988**, 178-189.
- [137] R. Marchand, D. Agliz, L. Boukbir, A. Quemerais, *J. Non-Cryst. Solids*, 103(1), **1988**, 35-44.
- [138] F. Mu  oz, L. Pascual, A. Durán, L. Montagne, G. Palavit, R. Berjoan, R. Marchand, *J. Non-Cryst. Solids*, 324(1-2), **2003**, 142-149.
- [139] F. Mu  oz, L. Pascual, A. Durán, R. Berjoan, R. Marchand, *J. Non-Cryst. Solids*, 352(36-37), **2006**, 3947-3951.

- [140] F. Muñoz, L. Delevoye, L. Montagne, T. Charpentier, *J. Non-Cryst. Solids*, 363(0), **2013**, 134-139.
- [141] R. K. Brow, Z. A. Osborne, R. J. Kirkpatrick, *J. Mater. Res.*, 7(7), **1992**, 1892-1899.
- [142] S. V. Dvinskikh, I. V. Murin, A. F. Privalov, A. A. Pronkin, E. Rössler, H.-M. Vieth, *J. Non-Cryst. Solids*, 240(1-3), **1998**, 79-90.
- [143] S. Berger, J. Roos, D. Brinkmann, B. V. R. Chowdari, *Solid State Ion.*, 86-88(1), **1996**, 475-479.
- [144] R. K. Brow, *Phys. & Chem. Glasses*, 32(5), **1991**, 188-195.
- [145] A. Levasseur, J. C. Brethous, J. M. Reau, P. Hagenmuller, M. Couzi, *Solid State Ion.*, 1(3-4), **1980**, 177-186.
- [146] A. Levasseur, J.-C. Brethous, J.-M. Réau, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, 14(7), **1979**, 921-927.
- [147] H. L. Tuller, D. P. Button, D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, 40(1-3), **1980**, 93-118.
- [148] I. A. Sokolov, V. N. Naraev, A. A. Pronkin, *Glass Phys. Chem.*, 26(6), **2000**, 588-593.
- [149] J. M. Reau, M. Poulain, *Mater. Chem. Phys.*, 23(1-2), **1989**, 189-209.
- [150] H. Jain, H. L. Downing, N. L. Peterson, *J. Non-Cryst. Solids*, 64(3), **1984**, 335-349.
- [151] P. A. Bingham, R. J. Hand, O. M. Hannant, S. D. Forder, S. H. Kilcoyne, *J. Non-Cryst. Solids*, 355(28-30), **2009**, 1526-1538.
- [152] R. K. Sistla, M. Seshasayee, *J. Non-Cryst. Solids*, 349(0), **2004**, 54-59.
- [153] M. Ganguli, K. J. Rao, *J. Non-Cryst. Solids*, 243(2-3), **1999**, 251-267.
- [154] M. Ganguli, M. H. Bhat, K. J. Rao, *Solid State Ion.*, 122(1-4), **1999**, 23-33.
- [155] V. K. Deshpande, S. G. Charalwar, K. Singh, *Solid State Ion.*, 40-41(0), **1990**, 689-692.
- [156] M. Rathore, A. Dalvi, *Solid State Ion.*, 239(0), **2013**, 50-55.
- [157] A. Hayashi, R. Araki, R. Komiya, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, T. Minami, *Solid State Ion.*, 113-115(0), **1998**, 733-738.
- [158] A. Hayashi, K. Minami, M. Tatsumisago, *J. Non-Cryst. Solids*, 355(37-42), **2009**, 1919-1923.
- [159] M. Tatsumisago, A. Hayashi, *Solid State Ion.*, 225(0), **2012**, 342-345.
- [160] T. S. Light, C. C. Cappuccino, *J. Chem. Educ.*, 52(4), **1975**, 247.
- [161] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, **2005**.

- [162] Janvier-Février, *Spectra Analyse*. Vol. 21, **2002**.
- [163] S. C. Kohn, R. Dupree, M. G. Mortuza, C. M. B. Henderseon, *Am. Mineralogist*, **76**, **1991**, 309-312.
- [164] C. A. Fyfe, H. Gies, Y. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**(20), **1989**, 7702-7707.
- [165] A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, **59**(2), **1973**, 569-590.
- [166] R. Benn, H. Grondey, C. Brevard, A. Pagelot, *J. Chem. Soc. (Chem. Comm.)*, (2), **1988**, 102-103.
- [167] N. M. Szeverenyi, M. J. Sullivan, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.*, **47**(3), **1982**, 462-475.
- [168] P. Caravatti, J. Deli, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**(20), **1982**, 5506-5507.
- [169] D. P. Burum, *Concepts Magn. Reson.*, **2**(4), **1990**, 213-227.
- [170] H. J. Jakobsen, O. W. Sorensen, W. S. Brey, P. Kanyha, *J. Magn. Reson.*, **48**(2), **1982**, 328-335.
- [171] J. M. Twyman, C. M. Dobson, *Magn. Reson. Chem.*, **28**(2), **1990**, 163-170.
- [172] W. Kolodziejcki, J. Klinowski, *Solid State NMR*, **1**(1), **1992**, 41-44.
- [173] W. Kolodziejcki, P. J. Barrie, H. He, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. (Chem. Comm.)*, (14), **1991**, 961-962.
- [174] H.-M. Kao, C. P. Grey, *J. Magn. Reson.*, **133**(2), **1998**, 313-323.
- [175] C. A. Fyfe, K. C. Wong-Moon, Y. Huang, H. Grondey, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**(41), **1995**, 10397-10398.
- [176] P. Hartmann, J. W. Zwanziger, C. Jäger, *Solid State NMR*, **16**(3), **2000**, 189-197.
- [177] W. Zachariasen, *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*, **1945**.
- [178] R. J. Kirkpatrick, R. K. Brow, *Solid State NMR*, **5**(1), **1995**, 9-21.
- [179] M. Villa, M. Scagliotti, G. Chiodelli, *J. Non-Cryst. Solids*, **94**(1), **1987**, 101-121.
- [180] D. Zielniok, C. Cramer, H. Eckert, *Chem. Mater.*, **19**(13), **2007**, 3162-3170.
- [181] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, **40**(1), **2002**, 70-76.
- [182] F. Muñoz, A. Durán, L. Pascual, R. Marchand, *Phys. & Chem. Glass.*, **46**(1), **2005**, 39-45.
- [183] L. Popovic, B. Manoun, D. de Waal, M. K. Nieuwoudt, J. D. Comins, *J. Raman Spectroscopy*, **34**(1), **2003**, 77-83.
- [184] F. L. Galeener, J. C. Mikkelsen Jr., *Solid State Comm.*, **30**(8), **1979**, 505-510.

- [185] J. J. Hudgens, R. K. Brow, D. R. Tallant, S. W. Martin, *J. Non-Cryst. Solids*, 223(1-2), **1998**, 21-31.
- [186] T. Achibat, A. Boukenter, E. Duval, R. Marchand, E. Gueguen, Y. Laurent, *J. Non-Cryst. Solids*, 144(0), **1992**, 145-150.
- [187] B. C. Bunker, D. R. Tallant, C. A. Balfe, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, M. R. Reidmeyer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(9), **1987**, 675-681.
- [188] A. Le Sauze, *Thèse de l' université de Renne*, **1998**.
- [189] R. Brückner, H.-U. Chun, H. Goretzki, M. Sammet, *J. Non-Cryst. Solids*, 42(1-3), **1980**, 49-60.
- [190] S. Veprek, S. Iqbal, L. J. Brunner, M. Scharli, *Philos. Mag.*, 43, **1981**, 527.
- [191] T. M. Alam, S. Conzone, R. K. Brow, T. J. Boyle, *J. Non-Cryst. Solids*, 258(1-3), **1999**, 140-154.
- [192] J. O. Isard, A. R. Allnatt, P. J. Melling, *Phys. & Chem. Glass.*, 23(6), **1982**, 185-189.
- [193] E. Fernández, F. J. Gil, M. P. Ginebra, F. C. M. Driessens, J. A. Planell, S. M. Best, *J. Mater. Science: Mater. Medicine*, 10(3), **1999**, 169-176.
- [194] L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 25(1-3), **1977**, 343-369.
- [195] S. W. Martin, C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 83(1-2), **1986**, 185-207.
- [196] O. L. Anderson, D. A. Stuart, *J. Am. Ceram. Soc.*, 37(12), **1954**, 573-580.
- [197] M. R. Reidmeyer, D. E. Day, R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, 177(0), **1994**, 208-215.
- [198] R. Lebullenger, L. A. O. Nunes, A. C. Hernandez, *J. Non-Cryst. Solids*, 284(1-3), **2001**, 55-60.
- [199] M. Wang, L. Yi, Y. Chen, C. Yu, G. Wang, L. Hu, J. Zhang, *Mater. Chem. Phys*, 114(1), **2009**, 295-299.
- [200] A. R. Hanifi, A. Genson, M. J. Pomeroy, S. Hampshire, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92(5), **2009**, 1141-1144.
- [201] S. K. Kim, M. A. Kang, J. M. Sohn, S. Kim, K. No, *Optical Mater.*, 22(4), **2003**, 361-367.
- [202] T. J. Kiczinski, J. F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids*, 306(2), **2002**, 160-168.
- [203] K. J. D. Mackenzie, M. E. Smith, *Multinuclear Solid - State NMR of inorganic materials*, **2002**.
- [204] C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. Moulder, *Hanbook of X-Ray Photoelectron*, **1979**.

- [205] Y. Ito, A. Sakuda, T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ion.*, 236(0), **2013**, 1-4.
- [206] Y. Sakurai, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ion.*, 182(1), **2011**, 59-63.
- [207] M. Yamashita, H. Yamanaka, *Solid State Ion.*, 158(1-2), **2003**, 151-156.
- [208] J. E. Trevey, Y. S. Jung, S.-H. Lee, *J. Power Sources*, 195(15), **2010**, 4984-4989.
- [209] N. Aotani, K. Iwamoto, K. Takada, S. Kondo, *Solid State Ion.*, 68(1-2), **1994**, 35-39.
- [210] S. Kondo, K. Takada, Y. Yamamura, *Solid State Ion.*, 53-56(0), **1992**, 1183-1186.
- [211] T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, K. Kawamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, 364(0), **2013**, 57-61.
- [212] D. R. Maurice, T. H. Courtney, *Metallurg. trans. A, Phys. metallurgy & mater. scien.*, 21 A(2), **1990**, 289-303.
- [213] M. Abdellaoui, E. Gaffet, *Acta Metallurg. & Materi.*, 43(3), **1995**, 1087-1098.
- [214] N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, F. Padella, *Il Nuovo Cim. D*, 13(4), **1991**, 459-476 LA.
- [215] H. Eckert, J. H. Kennedy, A. Pradel, M. Ribes, *J. Non-Cryst. Solids*, 113(2-3), **1989**, 287-293.
- [216] A. Hayashi, R. Araki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, T. Minami, *Phys. & Chem. Glass.*, 40(3), **1999**, 140-145.
- [217] K. Hirai, M. Tatsumisago, M. Takahashi, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(2), **1996**, 349-352.
- [218] K. Minami, F. Mizuno, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Non-Cryst. Solids*, 354(2-9), **2008**, 370-373.
- [219] D. Larink, J. Ren, H. Eckert, *Solid State NMR*, 45-46(0), **2012**, 30-35.
- [220] D. Foix, D. Gonbeau, G. Taillades, A. Pradel, M. Ribes, *Solid State Scien.*, 3(1-2), **2001**, 235-243.
- [221] I. Seo, S. W. Martin, *RSC Adv.*, 1(3), **2011**, 511-517.
- [222] T. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ion.*, 136-137(0), **2000**, 1015-1023.
- [223] J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, X. Yu, *Solid State Ion.*, 70-71(0), **1994**, 619-628.
- [224] N. Suzuki, T. Inaba, T. Shiga, *Thin Solid Films*, 520(6), **2012**, 1821-1825.
- [225] N.-S. Roh, S.-D. Lee, H.-S. Kwon, *Scripta Materialia*, 42(1), **1999**, 43-49.

- [226] Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, *Solid State Ionics*, 177(3-4), **2006**, 257-261.
- [227] C. S. Nimisha, K. Y. Rao, G. Venkatesh, G. M. Rao, N. Munichandraiah, *Thin Solid Films*, 519(10), **2011**, 3401-3406.
- [228] Z. Hu, D. Li, K. Xie, *Bulletin of Materials Science*, 31(4), **2008**, 681-686.
- [229] C. H. Choi, W. I. Cho, B. W. Cho, H. S. Kim, Y. S. Yoon, Y. S. Tak, *Electrochemical and Solid-State Letters* 5 (1), **2002** A14-A17
- [230] T. Pichonat, C. Lethien, N. Tiercelin, S. Godey, E. Pichonat, P. Roussel, M. Colmont, P. A. Rolland, *Materials Chemistry and Physics*, 123(1), **2010**, 231-235.
- [231] N. Suzuki, S. Shirai, N. Takahashi, T. Inaba, T. Shiga, *Solid State Ionics*, 191(1), **2011**, 49-54.
- [232] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, A. Levasseur, *Solid State Ionics*, 186(1), **2011**, 29-36.
- [233] Y. Hamon, P. Vinatier, E. I. Kamitsos, M. Dussauze, C. P. E. Varsamis, D. Zielniok, C. Roesser, B. Roling, *Solid State Ion.*, 179(21-26), **2008**, 1223-1226.
- [234] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, **2002**.
- [235] http://www.nanophys.kth.se/nanophys/facilities/nfl/aja/manual-web/change-target-sebbe/target_change_and_common_err.html.
- [236] K. Horn, J. Dinardo, W. Eberhardt, H.-J. Freund, E. W. Plummer, *Surface Scien.*, 118(3), **1982**, 465-495.
- [237] Y. Fukuda, M. Nagoshi, *Surface Scien.*, 203(1-2), **1988**, L651-L655.
- [238] P. E. Stallworth, F. Vereda, S. G. Greenbaum, T. E. Haas, P. Zerigian, R. B. Goldner, *J. Electrochem. Soc.* 152 (3), **2005** A516-A522
- [239] F. Muñoz, *J. Power Sources*, 198(0), **2012**, 432-433.
- [240] P. Birke, W. Weppner, *Ionics*, 2(1), **1996**, 75-79.
- [241] J. Schwenzel, V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Power Sources*, 154(1), **2006**, 232-238.