

Estructura y reacción con litio del pirocloro tetragonal $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

M^a EUGENIA RABANAL¹, ALEJANDRO VÁREZ¹, ULISES AMADOR^{2,3},
ELENA ARROYO Y DE DOMPABLO⁴ Y FLAVIANO GARCÍA-ALVARADO³

¹ Dpto. Ingeniería. Escuela Politécnica Superior. Universidad Carlos III de Madrid, C/Butarque,15. Leganés 28911, Madrid

² C.A.I. de Difracción de Rayos-X. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid

³ Facultad de Ciencias Experimentales y Técnicas. Universidad San Pablo-CEU. Urb. Montepríncipe. 28668 Boadilla del Monte. Madrid

⁴ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid

Se han crecido monocristales de composición $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ por fusión parcial de muestras con composición nominal $\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$. La estructura ha sido determinada por difracción de rayos-X de monocristal. La estructura resultó ser de simetría tetragonal ($a=b=7.208(1)\text{Å}$, $c=10.198(2)\text{Å}$, G.E. $I4_1/amd$) y está relacionada con la del pirocloro cúbico. Un ligero desplazamiento de dos oxígenos respecto a su posición en la estructura cúbica origina una ligera distorsión en el poliedro de coordinación de los átomos de titanio, siendo ésto la causa de la pérdida de simetría observada.

La reversibilidad de la reacción de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con litio ha sido estudiada por métodos electroquímicos y hemos observado que no puede ser considerada como una reacción de intercalación. Concluimos, por tanto, que este material no puede ser utilizado como material catódico en baterías recargables de litio, a pesar de presentar una estructura abierta con túneles vacíos y cationes titanio en alto estado de oxidación.

Palabras claves: Pirocloro, estudio electroquímico, reacción con litio, difracción de rayos-X de monocristal.

Structure and reaction of tetragonal pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ with lithium

Single crystals of $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ have been grown by melting samples with nominal composition $\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$. The structure has been determined by means of single crystal X-ray diffraction. The structure is tetragonal symmetry with Space Group $I4_1/amd$ and $a=b=7.208(1)\text{Å}$, $c=10.198(2)\text{Å}$. This structure is related to that of cubic pyrochlores. A slight shortening of two Ti-O distances gives rise to the distortion of the coordination polyhedra of titanium atoms, this being responsible for the lower symmetry observed.

The reversibility of the reaction of $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ with lithium has been studied by electrochemical methods. It has been shown that the reaction of the $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ with lithium can not really be considered as an intercalation reaction. It is concluded that this material can not be used as cathode of rechargeable batteries in spite of the fact it is an open structure with vacant tunnels and titanium cations in a high oxidation state.

Key words: pyrochlore, Lithium intercalation, electrochemical study, single crystal X-ray diffraction.

1. INTRODUCCION

En los últimos años el desarrollo de baterías recargables de litio ha merecido especial atención y muchos de los esfuerzos en este campo se han centrado en la búsqueda de nuevos materiales que presenten buenas propiedades como cátodo. Un material catódico no sólo debe presentar buena conductividad iónica, sino también buena conductividad electrónica para evitar problemas de polarización en la interfase electrolito-cátodo. La mayoría de los materiales catódicos, sin embargo, presentan mala conductividad electrónica, como es el caso del LiMn_2O_4 (1). No obstante este problema puede solventarse mediante la adición de grafito conductor (2). Un requisito importante que debe presentar un material catódico, es la posibilidad de insertar pequeños iones, por ejemplo litio, dentro de su estructura. En este sentido, para que se puedan realizar este tipo de reacciones, el material debe presentar por un lado cationes metálicos

susceptibles de ser reducidos y oxidados reversiblemente, y por otra parte, posiciones vacantes interconectadas entre sí donde los iones puedan difundir con facilidad. Teniendo esto en cuenta, hemos abordado el estudio del material $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, que presenta estructura análoga al tipo pirocloro ($A_2B_2X_6Z$), con túneles trigonales vacíos. Además, los iones titanio se encuentran en su más alto estado de oxidación (IV), siendo susceptibles de ser reducidos. Así este material sería, en principio, un buen candidato, como material catódico en baterías de estado sólido (3).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los monocristales de composición $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se crecieron por fusión parcial de una muestra policristalina con composición nominal $\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$, sintetizada mediante el método

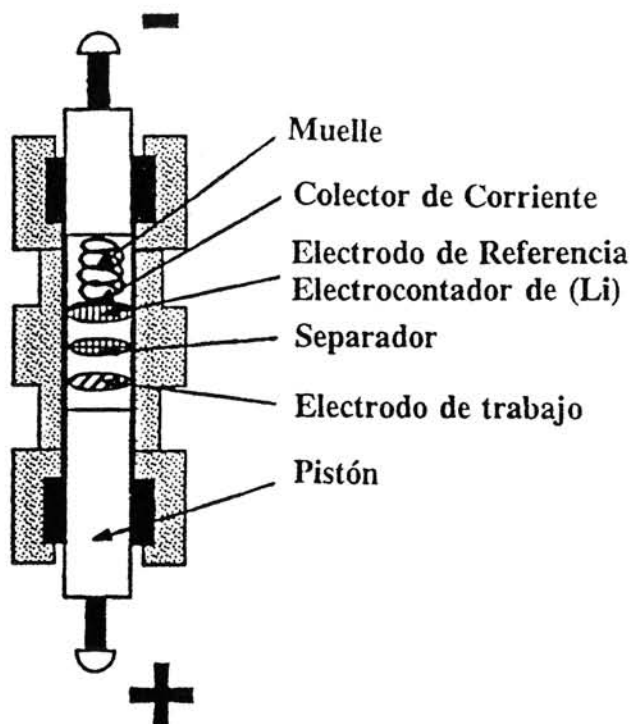


Fig. 1. Dispositivo experimental utilizado para el montaje de las células electroquímicas.

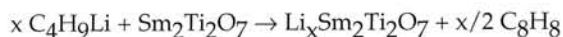
cerámico a partir de los correspondientes óxidos y carbonatos: TiO_2 , Sm_2O_3 y Li_2CO_3 . La muestra policristalina fue colocada en un crisol de alúmina y sometida a un calentamiento lento, $30\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $1525\text{ }^\circ\text{C}$ y tratada a esta temperatura durante 6 h; a continuación se enfrió lentamente, $1\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$.

El material policristalino de composición nominal $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se preparó siguiendo el método cerámico tradicional a partir de cantidades estequiométricas de Sm_2O_3 (previamente descarbonatado) y TiO_2 , según lo descrito en (4).

La reacción con litio se realizó utilizando las siguientes vías:

a) Reacción con litio-vapor: Se realizó en una ampolla cerrada a vacío con litio metal y muestra policristalina de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. La ampolla se trató a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h.

b) Reacción con n-butil-litio: Se llevó a cabo siguiendo la técnica que desarrollaron Dines (5) y Murphy (6). Se utilizó n-butil-litio disuelto en n-hexano como agente reductor, en una atmósfera exenta de humedad (Ar: 99,999%) y se mantuvo la mezcla en agitación continua durante 360 h. La reacción deseada puede esquematizarse de la siguiente forma:



La cantidad de litio insertada fue estimada mediante la reacción de la muestra reaccionada con una disolución de I_2 en acetonitrilo (0.05M).

c) Vía Electroquímica. Se montó una célula Swagelok (7), que aparece esquematizada en la figura 1, donde el litio metal actúa como electrodo negativo, mientras que el óxido $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ actúa como electrodo positivo. Este electrodo está elaborado a partir de una mezcla de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, carbón amorfo conductor (carbon super S) y un polímero (DEE) que actúa como compactante. La relación de la mezcla fue 49:50:1 respectivamente. El electrolito utilizado fue una disolución 1 M de LiClO_4 (pre-

viamente secado a vacío) en carbonato de propileno (PC), que permite trabajar en un intervalo de potencial (1.0-4.2 V).

La célula fue montada y cerrada en el interior de una caja seca llena de argón y posteriormente conectada a un potencióstato-galvanostato marca Macpile. La célula fue sometida a ciclos galvanostáticos empleando una intensidad de corriente de $50\text{ }\mu\text{A}$, en el intervalo de potencial 1-3.3 V.

La difracción de rayos-X (DRX) de monocristal se realizó con un difractómetro automático ENRAF-NONIUS CAD4. Los átomos pesados y algunos de los oxígenos fueron localizados por métodos directos utilizando el programa MULTAN80 (8). El refinamiento final se realizó por mínimos cuadrados utilizando factores térmicos anisotrópicos para los metales e isotrópicos para los átomos de oxígeno. La tabla I recoge el resto de las condiciones experimentales empleadas en ese estudio.

Las muestras policristalinas se caracterizaron usando un difractómetro automático SIEMENS D-5000 equipado con radiación monocromática de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{ \AA}$).

Para el estudio morfológico de los cristales y la determinación semicuantitativa de los elementos pesados presentes se empleó un microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL-30 con un detector de espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

TABLA I
PARÁMETROS CRISTALGRÁFICOS, EXPERIMENTALES Y DEL REFINAMIENTO DE $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Datos cristalográficos	
Dimensiones, mm^3	0.10x0.10x0.15
Formula	$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
Peso fórmula, g mol^{-1}	508.6
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo Espacial	$I4_1/\text{amd}$
Dimensiones celda	
a, Å	7.208(1)
c, Å	10.198(2)
Z	4
V, Å^3	529.8(2)
r_{calcd} , g cm^{-3}	6.38

Recogida Datos	
Radiación	Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.7107\text{ \AA}$)
Temperatura, $^\circ\text{K}$	295
Técnica medida	$\omega/2\theta$
Rango 2θ , $^\circ$	1-60
Datos recogidos	(0,0,0) a (10,10,14)
Decaimiento	$\leq 1\%$
Datos únicos (después mezcla)	227
Reflexiones observadas $I > 3\sigma(I)$	189
R_{int} , %	6.2
$F(000)$	896
$\mu(\text{Mo } K\alpha)$, cm^{-1}	248.1

Resolución y refinamiento estructural	
Factores de acuerdo	$R=0.049$, $R_w=0.062$
Esquema de pesos	$w=K/(a+b F_o)^2$, $K=0.514$ $a=1.552$, $b=0.370$, $ F_o < 6.5$ $a=1.011$, $b=0.413$, $6.5 < F_o < 14$ $a=3.278$, $b=0.035$, $14 < F_o < 146$
Variación parámetro/error (max y med.)	0.06, 0.01
Rango corrección absorción	0.96-1.02
Residuo máximo, $\text{e}\text{Å}^{-3}$	1.1

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Crecimiento de monocristales

En la figura 2.a. se observa que los cristales presentan una morfología de prisma de base cuadrada con aristas de tamaño próximo a 0.08 mm. Así mismo, la ausencia de diferencia en el contraste de unos cristales a otros en la imagen obtenida por electrones retrodispersados (BSE), figura 2.b., indica que todos los cristales tienen una composición similar. Del análisis por EDS de cinco cristales diferentes se obtuvo una relación de cationes Sm, Ti y O, de 1:1:4. Esta composición es próxima a la estequiométrica de los óxidos mixtos de Sm y Ti con estructura pirocloro ($\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Hay que tener en cuenta que esta técnica es poco precisa en la determinación cuantitativa de elementos ligeros dentro de una matriz de elementos pesados como son Sm y Ti. También hay que destacar que esta técnica no permite determinar, ni tan siquiera de forma cualitativa, la presencia de elementos ligeros con número atómico inferior al B, por lo que no se puede decir nada acerca de la presencia de litio en estos cristales.

El estudio por DRX revela (tabla I), que los monocristales presentan una simetría tetragonal (9) con grupo espacial (G.E.) $I4_1/amd$ y parámetros de red $a = \sqrt{2}/2 a_C$ y $c = a_C$ (donde a_C corresponde al parámetro reticular del pirocloro cúbico

TABLA II

PARÁMETROS ESTRUCTURALES PARA $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Átomo	Sitio	x/a	y/b	z/c	U_{eq} (Å ²)
Ti	8d	0	0	1/2	2(1)
Sm	8c	0	0	0	5(2)
O1	16g	0.301(1)	0.051(1)	1/8	6(2)
O2	4a	0	3/4	1/8	3(2)
O3	8e	1/2	3/4	0.073(2)	8(3)

$A_2B_2X_6Z$, $a_C \approx 10 \text{Å}$ de simetría $Fd3m$). La tabla II recoge los parámetros finales.

El grupo espacial $I4_1/amd$ es un subgrupo del cúbico que se obtiene eliminando los ejes ternarios a lo largo de las direcciones $[111]_C$ y los ejes cuaternarios a lo largo de dos de las direcciones principales. La estructura pirocloro cúbica (10) está compuesta por una red de poliedros $(BX_6)^{n-}$ unidos sólo por los vértices, con cationes A ocupando los intersticios. De ese modo, la estructura está compuesta por dos tipos de poliedros de coordinación catiónicos. El catión A tiene coordinación ocho y está localizado dentro de un escalenoedro que contiene seis distancias aniónicas iguales (A-X) y dos axiales (A-Z) ligeramente más cortas. Por su parte, el catión B, más pequeño, tiene coordina-

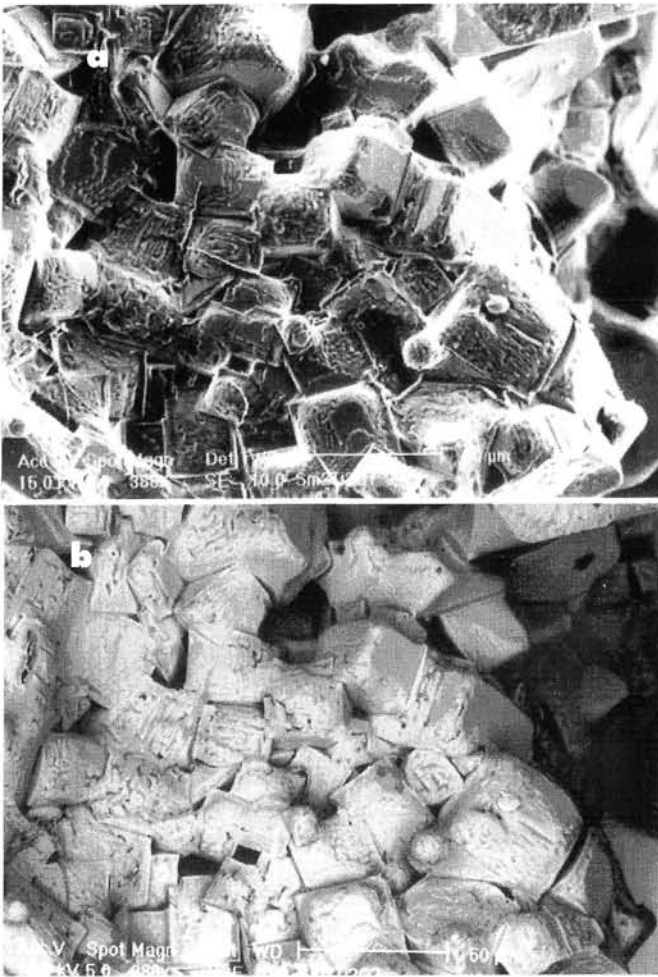


Fig. 2. a: Micrografía obtenida por electrones secundarios (SE) del crecimiento de cristales con estequiometría $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. b: Micrografía obtenida por electrones retrodispersados (BSE) del conglomerado de monocristales resultante del crecimiento.

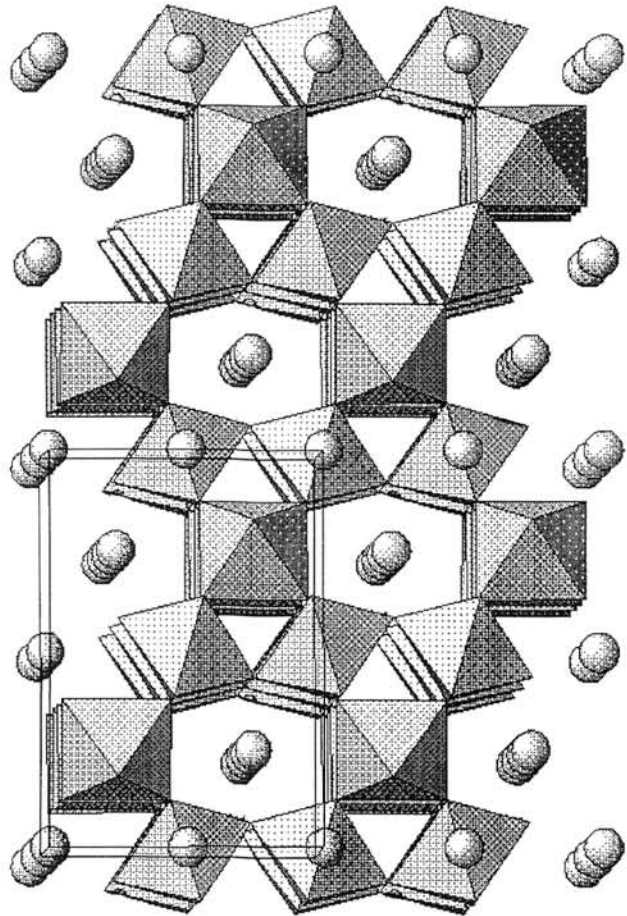


Fig. 3. Representación de la estructura tipo pirocloro de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, en la que puede apreciarse la existencia de túneles trigonales vacíos. Los átomos mostrados son los correspondientes al Sm.

ción seis (antiprisma trigonal) con todas las distancias iguales, B-X, iguales. En nuestro compuesto, un ligero desplazamiento de algunos oxígenos X respecto a su posición en la estructura cúbica (11) da lugar a dos tipos de distancias B-X; cuatro iguales Ti-O1=1.954(6)Å y dos más cortas Ti-O3=1.949(7)Å. El entorno del catión A también se ve modificado, siendo ahora las dos distancias Sm-O3 ligeramente más largas (2.55(1)Å) que las cuatro distancias Sm-O1 (2.542(8)Å). Por su parte el átomo tipo Z (oxígeno O2) conserva su entorno tetraédrico, dando lugar a dos distancias Sm-O2 más cortas=2.2073(3)Å.

En la figura 3 se observa que existen huecos hexagonales en las tres direcciones que no se entrecruzan, en los que están situados los átomos de Sm, junto con túneles trigonales vacíos, no interconectados entre sí, que corren paralelos a los hexagonales. En relación a esto, hay que destacar que no se ha detectado la presencia de litio en ninguna de las cavidades susceptibles de ser ocupadas por éstos. Ello a pesar de que para su crecimiento se partió de una muestra de composición nominal $\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$.

3.2. Reacción del $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con litio

La reacción con litio vapor produce un cambio en la coloración en la muestra $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pasando de amarillo a gris oscuro a partir de 450 °C. Este cambio puede ser consecuencia de una reacción a nivel superficial o por el contrario, debido a la inserción de litio en la estructura del sustrato. Los diagramas de DRX (figura 4) no presentan ninguna diferencia aparente entre la muestra tratada y el material de partida, lo que induce a pensar que el proceso es de carácter superficial.

Cuando el material se hace reaccionar con n-butillitio, no se observa ningún cambio en la coloración del material de partida y la reacción con I_2 no tiene lugar. Confirmando así que la reacción de intercalación no se produce, ya que si tuviera lugar se debería observar, como en otros casos bien conocidos de compuestos de Ti (IV), TiO_2 -anatasa (12), $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (13) etc, un cambio de color a una tonalidad más oscura. Por otro lado, si se hubiera intercalado litio, deberíamos observar un aumento discreto de los parámetros cristalinos, dependiendo del grado de intercalación. Esto tampoco ha sido observado en el diagrama de difracción de rayos-X correspondiente tal como se muestra en la figura 4.

3.3. Estudio electroquímico

En la figura 5 se muestra el comportamiento del potencial de la célula $\text{Li}/\text{LiClO}_4(1\text{M})+\text{PC}/\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en el intervalo de potencial de 3.3 a 1 V. El contenido en litio, que aparece en el eje de abscisas se obtiene a partir de la cantidad de corriente que ha pasado a través de la célula. Se puede observar que el proceso de descarga o de reducción, que correspondería al de intercalación, no sigue el mismo camino que el de carga o de oxidación (desintercalación), es decir, para voltajes iguales en los dos procesos no coinciden las composiciones. Este desfase, en cuanto a composición, indica la irreversibilidad del proceso. En este sentido y debido a que el proceso de descarga es más largo que el de carga se puede decir que la reducción produce la descomposición del material probablemente originando nuevas fases. No obstante, estudios por DRX de polvo del material reducido electroquímicamente no revelaron la presencia de nuevas fases.

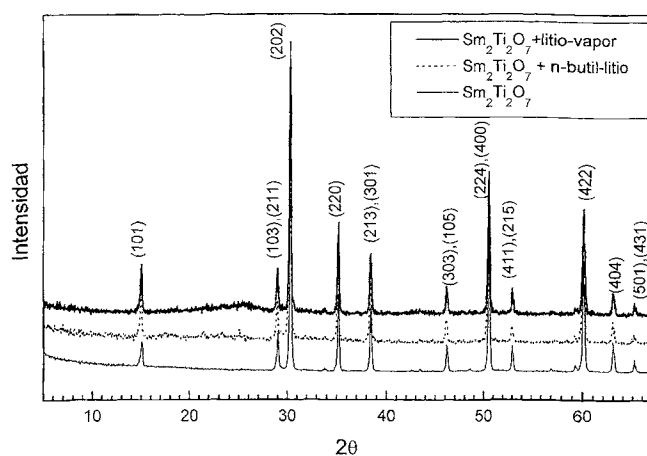


Fig. 4. Diagramas de difracción del material $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ antes y después de la reacción con litio vapor y con n-BuLi.

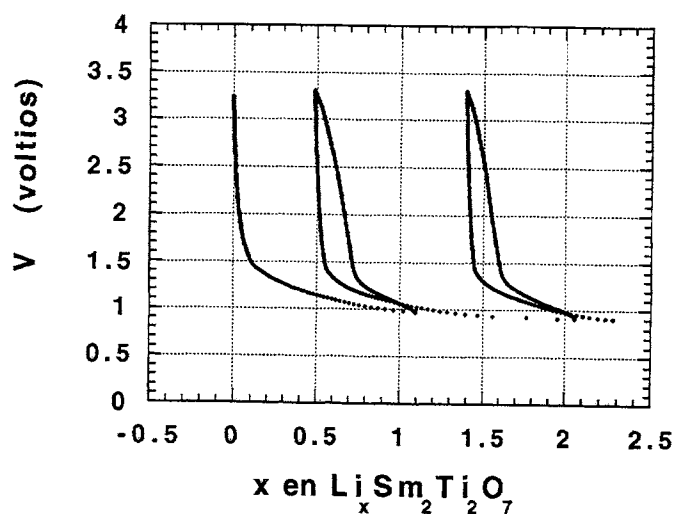


Fig. 5. Variación del potencial frente a la composición durante varios ciclos de carga-descarga de una célula $\text{Li}/\text{LiClO}_4(1\text{M})+\text{PC}/\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

El hecho de que el material $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ no acepte iones litio puede estar relacionado con la existencia de un "gap" de energía elevado que dificulta la transferencia electrónica a la banda de conducción como es usual en dicho tipo de reacciones. El caso es pues análogo al BN (14), que a pesar de tener una estructura similar a la del grafito no intercala litio.

4. CONCLUSIONES

Como conclusiones de este trabajo, se puede decir que se han crecido cristales de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a partir de muestra policristalina de composición nominal $\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$. Estos cristales presentan una simetría tetragonal, siendo el primer pirocloro tetragonal descrito.

A pesar de tratarse de una estructura relativamente abierta que presenta túneles trigonales vacíos que corren paralelos a las direcciones [111] y [110] con iones susceptibles de ser reducidos, la reacción con litio vapor o con el organolitio (n-BuLi), no tiene lugar.

Finalmente, el estudio electroquímico muestra que la reac-

ción con litio no se produce de forma reversible, a pesar que, como se ha mencionado anteriormente, el material presenta características de un buen material anfitrión en reacciones de intercalación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la CICYT la financiación a través del proyecto MAT/95/0809. F. García-Alvarado y U. Amador agradecen a la Fundación Universitaria San Pablo/CEU la financiación aportada. ♦

BIBLIOGRAFÍA

1. L. Chen and J. Schoonman, "Sodium sulfate-based solid electrolytes for sulfur oxide (SO_x) sensors" *Solid State Ionics*, **67** 17-21 (1993).
2. N. Kumagai, S. Tanifuji and K. Tanno, "Electrochemical characteristics of manganese oxide (MnO₂)-vanadium oxide (V₂O₅) composites" *J. Power Sources*, **35**, 313-317 (1991).
3. P.G. Bruce in "Solid State Chemistry", Cambridge University Press (1995).
4. A. Várez, F. García-Alvarado, E. Morán y M.A. Alario-Franco, "Microstructural Study of $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ ", *Journal of Solid State Chemistry* **118**, 78-83 (1995).
5. M.B. Dines, "Lithium intercalation via n-butyl-lithium of the layered transition metal dichalcogenides", *Mat. Res. Bull.*, **10**, 287-292, (1984).
6. D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, J. N. Carides and J.V. Waszczak, "Topochemical reactions of rutile related structures with lithium", *Mat. Res. Bull.*, **13**, 1395-1402, (1976).
7. J.M. Tarascon, "The spinel phase of lithium manganese oxide (LiMn_2O_4) as a cathode in secondary lithium cells", *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2089-2099, (1992).
8. P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq & M.M. Woolfson, "Multan80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data" Univ. of York, England.
9. M.A. Subramanian, G. Aravamudan and V. Subba Rao "Oxide Pyrochlores-A review" *Prog. Solid State Chem.* **15**, 55-143 (1983).
10. Ronald A. McCauley, "Structural Characteristics of pyrochlore formation", *J. Appl. Phys.*, **51**(1), 290-294, (1980).
11. O. Knop, F. Brisse y L. Castelliz, "Pyrochlores. V. Thermoanalytic, x-ray, neutron, infrared and dielectric studies of $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ titanates", *Canadian Journal of Chemistry*, **47**, 971-990, (1969).
12. D.W. Murphy, M. Greenblatt, S.M. Zahurak, R.J. Cava, J.V. Waszczak, G.W. Hull Jr, and R.S. Hutton «Lithium insertion in anatase a new route to the spinel LiTi_2O_4 », *Rev. Chim. Miner.*, **19**, 441-451, (1982).
13. C.J. Chen and M. Greenblatt «Lithium insertion in $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ », *Mat. Res. Bull.*, **20**, 1347-1355, (1985).
14. N.N. GREENWOOD and A. EARNSHAW in "Chemistry of the Elements". Pergamon Press, 234-240, 1995.

