

Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado
Fisikako Gradua / Grado en Física

Conductividad eléctrica superficial de electrodos en capa fina de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en diferentes estados de carga para baterías de Li-ion

Autor:
Jose María García Peña
Directores:
Gabriel A. López
Dr. Giorgio Baraldi
Dr. Miguel Ángel Muñoz Márquez

Agradecimientos

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a todo el personal y responsables de CIC Energigune por su tiempo, por su apoyo y por brindarme los medios y herramientas necesarias para realizar el trabajo. En especial al Dr. Miguel Ángel Muñoz, a la Dra. Rosalía Cid, a Iñaki Madinabeitia y, sobre todo, al Dr. Giorgio Baraldi, por sus inestimables consejos, guiándome y enseñándome los entresijos del mundo de la investigación, ayudándome a solventar cuantas dificultades han ido surgiendo durante los procesos. Ha sido muy enriquecedor tanto en lo académico como en lo personal.

También quiero agradecer su estimable labor a mi director en la en la universidad, Gabriel Alejandro López.

Gracias a todos.

Índice

1. Resumen	4
2. Introducción y objetivos del trabajo	4
3. Métodos experimentales	8
3.1. Métodos de preparación de muestras; pulverización catódica por magnetron de radiofrecuencia	8
3.2. Métodos de caracterización de estructura, composición y morfología	10
3.2.1. Difracción de rayos X	10
3.2.2. Microscopía de fuerza atómica	11
3.2.3. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	12
3.2.4. Perfilometría	14
3.3. Caracterización electroquímica; ciclado galvanostático	14
3.4. Métodos para las medidas de la conductividad superficial; método de Van der Pauw	15
4. Procedimiento experimental, resultados y discusión	19
4.1. Titanato de litio sobre sustrato de MgO	19
4.1.1. Deposición y caracterización del $Li_4Ti_5O_{12}$ sobre MgO(111)	19
4.1.2. Medidas de conductividad del $Li_4Ti_5O_{12}$ sobre MgO (111)	22
4.1.3. Caracterización de la fase litiada $Li_7Ti_5O_{12}$ sobre MgO (111)	23
4.2. Titanato de litio sobre $SrTiO_3$ (100)	24
4.2.1. Deposición y caracterización del $Li_4Ti_5O_{12}$ sobre $SrTiO_3$ (100) . .	24
4.2.2. Medidas de conductividad del $Li_4Ti_5O_{12}$ sobre $SrTiO_3$ (100)	26
4.2.3. Caracterización de la fase litiada $Li_7Ti_5O_{12}$ sobre $SrTiO_3$ (100) . .	27
4.2.4. Medidas de conductividad de la fase litiada $Li_7Ti_5O_{12}$ sobre $SrTiO_3$ (100)	30
5. Conclusiones	32

1. Resumen

El titanato de litio (LTO) ha demostrado ser un candidato a tener en cuenta en el mercado de las baterías de ión-Li recargables. A pesar de no presentar unos grandes valores de densidad energética, el alto voltaje al que ocurre su reacción redox y el parámetro de red constante ante la inserción de litio que presenta suponen unas importantes ventajas en cuanto a seguridad y durabilidad si lo comparamos con otros ánodos existentes en el mercado. En lo que respecta a este material aún quedan algunos aspectos a estudiar. La conductividad eléctrica de este ánodo se ha sometido a estudio en muy pocas ocasiones y, a nuestro parecer, no en las condiciones óptimas ya que en estudios similares a este [1] se ha utilizado el método de Van der Pauw sobre pellets de LTO con un espesor de $10^2 \mu\text{m}$, lo cual hace que el sistema se aleje de un modelo bidimensional, condición necesaria para utilizar el método mencionado. Además, el uso de pellets no permite tener control sobre la orientación cristalina del LTO.

En este estudio mediremos la conductividad eléctrica de capas finas de LTO depositadas mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia sobre monocristales de material dieléctrico en una orientación cristalina concreta. Para la medida utilizaremos el método de Van der Pauw. Con este método de producción, no estaremos incluyendo ninguna sustancia que pueda modificar la conductividad y tendremos control sobre la orientación cristalina del LTO. Además, el hecho de preparar el material como una capa fina de unas decenas de nanómetros hace que la muestra se pueda considerar bidimensional, algo necesario para poder aplicar el método de Van der Pauw, como ya comentábamos antes.

Como conclusión de este trabajo hemos podido comprobar que la fase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ es completamente aislante, ya que no se ha detectado ninguna conductividad. Para la fase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hemos medido una conductividad de $\sigma = 6,1 \pm 0,1 \text{ S/cm}$ a temperatura ambiente, $\sigma = 9,2 \pm 0,2 \text{ S/cm}$ a $T = 323 \text{ K}$ y $\sigma = 16,6 \pm 0,4 \text{ S/cm}$ a $T = 373 \text{ K}$.

2. Introducción y objetivos del trabajo

En los últimos años el interés sobre el almacenamiento de energía eléctrica ha crecido considerablemente. La popularización del uso de fuentes de energía renovables, las cuales en dependen de factores climatológicos que resultan en una generación energética fluctuante, el creciente mercado de dispositivos móviles que dependen del uso de baterías o la aparición de coches eléctricos en el parque automovilístico, hacen necesario encontrar métodos de almacenamiento de energía eficientes y seguros. Algunas otras características interesantes

para una celda o batería, siendo una batería simplemente un dispositivo compuesto por 2 o más celdas, son tener una alta densidad energética o de potencia, una vida larga, reducido tamaño y peso, y un bajo coste de producción [2].

Entre los diferentes tipos de celdas, las de tipo Li-ion (LIB) destacan por una gran densidad de potencia, una vida útil larga, tener una gran densidad volumétrica y gravimétrica de energía y un bajo efecto memoria. Es por ello que las baterías recargables LIB dominan el mercado de teléfonos móviles, ordenadores portátiles y diferentes dispositivos portátiles.

Este tipo de celdas están compuestas por 2 electrodos, con sus correspondientes colectores de corriente, y entre ambos un electrolito, habitualmente compuesto por una sal de litio disuelta en un disolvente orgánico (figura 1). Al electrodo en el que ocurre un proceso de reducción se le denomina cátodo y se considera que éste es el polo positivo. Al electrodo en el que ocurre el proceso de oxidación se le denomina ánodo y se considera que es el polo negativo. El electrolito ha de ser conductor iónico pero eléctricamente aislante, de manera que la reacción redox pueda producirse y la corriente eléctrica circule por el circuito externo conectado a la celda.

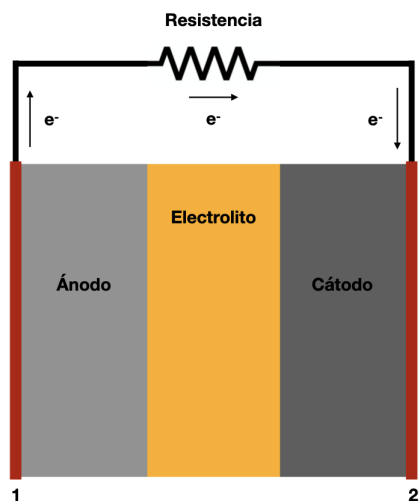


Figura 1: Esquema de una celda de tipo LIB.

En la descarga de una celda el litio del ánodo se oxida pasando al electrolito como un ión para luego reducirse en el cátodo. Los electrones liberados en la oxidación del ánodo pasarán al cátodo a través de un circuito externo a la pila. De esta manera proporciona

energía al dispositivo que se encuentre conectado a la celda.

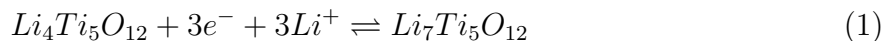
En la carga ocurre lo contrario. Aplicando energía sobre la celda oxidamos los átomos de litio del cátodo haciendo que pasen al electrolito en forma de ión para promover su reducción en el ánodo.

Dadas las necesidades de almacenamiento de energía de algunos dispositivos en los que el tamaño y el peso son relevantes, como pueden ser los dispositivos móviles o los vehículos eléctricos, es realmente interesante encontrar materiales que, además de tener las características propias de una buena celda, permitan reducir el tamaño y peso de éstas. En este aspecto las denominadas *thin film batteries* o baterías de capa fina son muy atractivas. Este tipo de baterías engloba diferentes formas de fabricación como la deposición por laser pulsado, deposición de capas atómicas (ALD, atomic layer deposition) y deposición por pulverización catódica por magnetrón. En este trabajo utilizaremos esta última técnica.

Con el paso de los años se han estudiado numerosos materiales para utilizar como electrodos. Dentro de los cátodos podemos destacar el LCO ($LiCoO_2$), LFP ($LiFePO_4$), LMO ($LiMn_2O_4$ o Li_2MnO_3), NMC ($LiNiMnCoO_2$) y NCA ($LiNiCoAlO_2$), los cuales han obtenido resultados lo suficientemente satisfactorios como para ser utilizados de manera comercial [3].

Sin embargo, entre los ánodos estudiados sólo se han comercializado 3 materiales: grafito, litio metálico (en baterías no recargables) y titanato de litio ($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO) [4]. Debido a esta escasez, el estudio de ánodos, tanto la caracterización y optimización de los ya mencionados, como la búsqueda de nuevas alternativas, se han vuelto necesarias.

El titanato de litio, conocido como LTO, es un electrodo que ya se utiliza en baterías comerciales [5]. Este material presenta la siguiente reacción redox fundamental.



A pesar de tener una capacidad teórica (175 mAh/g) inferior a otros materiales más comunes en el mercado de las baterías, el LTO presenta una serie de características diferenciadoras. Por un lado, la reacción redox para este material ocurre a un voltaje alto. En una celda de LTO vs Li^+/Li , el litio se inserta y se extrae en el material entorno a los 1,55 V. Esta propiedad puede evitar la formación de dendritas [6], las cuales son uno de los principales factores de deterioro de las celdas. Las dendritas son unas pequeñas raíces que crecen desde el electrodo a medida que se va ciclando la celda. Si éstas alcanzan el

otro electrodo, se podría generar un cortocircuito, lo cual, en el peor de los casos, podría provocar fuego en la celda. Más allá de ser un defecto que acorta la vida de las celdas, está claro que puede ser un grave problema para la seguridad de éstas. En ciertos escenarios, como en los vehículos eléctricos, donde un incendio puede ser catastrófico, usar un electrodo que pueda evitar este problema es crucial.

Además, el alto voltaje al que se produce la reacción redox puede evitar la descomposición de la mayoría de electrolitos, evitando así la formación de una intercara de electrolito sólido (solid electrolyte interface, SEI). Esta capa, formada en el primer ciclo, puede transformarse en un obstáculo para el movimiento de los átomos de Li en los procesos de carga y descarga. Sin embargo, analizando algunos resultados preliminares, y de otros estudios realizados con anterioridad en el centro donde se ha realizado el estudio (CIC Energigune), no se puede asegurar que realmente se esté evitando la formación de la SEI. En el primer ciclo de cualquier celda la capacidad medida siempre es mayor que en el resto de ciclos, esto indica que está ocurriendo algún otro proceso además de la inserción del litio, probablemente la formación de una SEI.

Por otro lado, otro atractivo importante del LTO es que no presenta cambios de volumen significativos ante la inserción de litio. El $Li_4Ti_5O_{12}$ tiene un parámetro de red de 8,3595 Å frente a los 8,3838 Å de su fase litiada, $Li_7Ti_5O_{12}$. Ante un cambio de volumen en los ciclos de carga y descarga el material puede desprenderse de los colectores de corriente. Esta propiedad del LTO puede conllevar una mayor longevidad de las celdas [7]. Esta es una de las principales carencias del grafito, uno de los ánodos más comunes en las baterías comerciales.

Paralelamente, otra propiedad crítica es la conductividad electrónica de este material, que aún está bajo estudio. De acuerdo con la literatura, esperamos que el material sea aislante en la fase no litiada y conductor en la fase litiada (ver David Young et. al [1]). En dicho estudio se utilizó el método de Van der Pauw sobre un pellet. Este método está pensado para un sistema bidimensional, por lo que consideramos que las capas finas, de unas decenas de nm de espesor, son más adecuadas para este tipo de medidas. Además, tendremos control sobre la orientación cristalina del LTO por el proceso de deposición y cristalización seguido.

En este trabajo, haremos crecer $Li_4Ti_5O_{12}$ monocristalino (con la misma orientación que el sustrato) sobre sustratos monocristalinos aislantes de MgO (111) y $SrTiO_3$ (STO) (100). El carácter dieléctrico de los sustratos nos permitirá medir adecuadamente la conductividad electrónica del material en sus diferentes fases. Para ello utilizaremos el método de Van der Pauw o método de las 4 puntas, como ya hemos mencionado antes.

Para obtener las muestras depositaremos LTO espinela mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia, produciendo muestras de unas decenas de nanómetros de espesor. De esta manera evitamos usar aglutinantes o otros materiales que puedan modificar la conductividad de nuestra muestra, por lo que se espera que la conductividad medida sea la propia del LTO. Además, al depositar sobre un sustrato con una orientación determinada, si el proceso de deposición y cristalización es el adecuado, podemos obtener una muestra con la misma orientación que el sustrato y conocer así la orientación con la que ha cristalizado el LTO. El estudio se ha realizado en las instalaciones de CIC Energigune [8].

3. Métodos experimentales

3.1. Métodos de preparación de muestras; pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia

Las capas finas de LTO crecieron mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia (comunmente conocido por su denominación en inglés, RF sputtering). En este proceso se introduce el sustrato en una cámara a alto vacío. Una vez sellada la cámara se llena con un gas inerte, en este caso argón, y se carga negativamente el material a depositar (blanco). Por el potencial aplicado el argón se ioniza. Los iones del gas se ven entonces atraídos por la carga del blanco y el impacto de los iones contra el blanco arrancará partículas del material (ver figura 2). Debido a la naturaleza del proceso se formará un plasma sobre el blanco. Por ello, es necesario elegir el tipo adecuado de corriente aplicada en función del material del blanco. La corriente continua es más eficiente ya que permite una deposición continua. Sin embargo, si el blanco está formado de un material dieléctrico, no permitirá la descarga del plasma a través del blanco y la acumulación de plasma sobre el material podría impedir una correcta deposición, reduciendo la velocidad de depósito del proceso. Por ello, en ese caso es necesario utilizar una corriente alterna que permita la descarga al invertirse el sentido de la corriente.

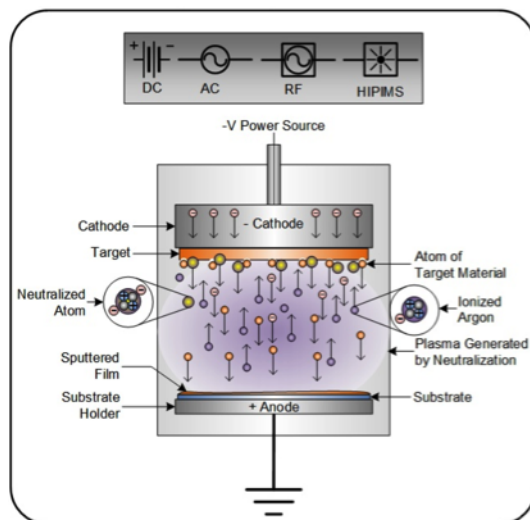


Figura 2: Esquema de un proceso de magnetron sputtering. [9]

Depositamos LTO, que es aislante, por lo que es imprescindible aplicar una señal alterna o de radiofrecuencia (RF). En la figura 3 se muestra una imagen del blanco de LTO.

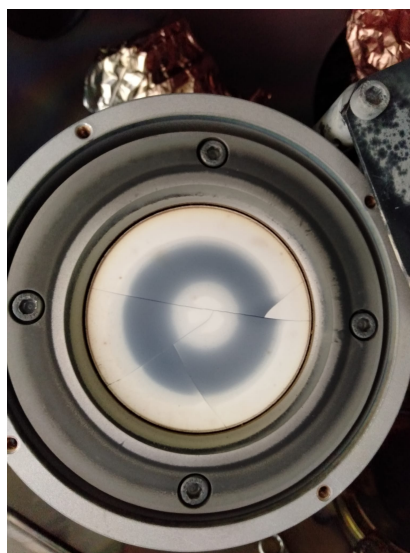


Figura 3: Blanco de LTO utilizado montado en la cabeza del magnetron (FFE75 Gencoa Ltd.). LTO espinaleta de 75 mm de diámetro (Toshima manufacturing Co., Ltd.).

El material depositado es amorfo y no existe la posibilidad de cristalizarlo durante el proceso. Por lo tanto, para obtener la orientación cristalina deseada, es necesario aplicar un tratamiento térmico a $T=973$ K o 700 °C durante 1 hora en un horno tras la deposición. Tras el tratamiento térmico la muestra queda en el horno apagado hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Para el proceso de deposición hemos mantenido una presión de trabajo de 10^{-2} mbar introduciendo argón y un 25 % de O_2 , utilizando, además, un sistema de control de feedback reactivo Speedflo Gencoa Ltd. [10] para mantener la concentración de O_2 lo más constante posible. Por experiencia previa, observamos que esta concentración de O_2 es la que nos permite obtener una capa estequiométrica de LTO. Aplicamos una corriente de radio frecuencia (RF) con una densidad de potencia de $1,1$ W cm^2 sobre el blanco de LTO con el magnetron FFE mientras mantenemos el sustrato a temperatura ambiente. Rotamos el sustrato continuamente durante el proceso para obtener una muestra más homogénea.

3.2. Métodos de caracterización de estructura, composición y morfología

3.2.1. Difracción de rayos X

Un material cristalino está compuesto por una celda unidad que se repite en las 3 dimensiones hasta completar el volumen. La distribución de iones, moléculas o átomos es característica de cada cristal. La estructura cristalina puede estudiarse mediante difracción utilizando una señal electromagnética cuya longitud de onda sea comparable a la distancia entre planos. Esta distancia suele ser del orden de Å. Por lo tanto, los rayos-X, al tener una longitud de onda de este orden de magnitud, son adecuados para este tipo de caracterización.

Los átomos del cristal difractarán la señal de manera elástica ($\lambda_{incidente} = \lambda_{difractada}$). Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal trazarán diferentes caminos. Si en el punto donde se mide la onda resultante la diferencia de fase entre ondas es $2\pi m$, siendo m un número entero, la interferencia será constructiva y se observará un pico de intensidad. La ley de Bragg determina las condiciones que se han de cumplir para que se dé una interferencia constructiva. Esta ley viene dada por:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \tag{2}$$

Donde λ es la longitud de onda del haz incidente, θ es el ángulo de difracción y d el espaciado interplanar de la muestra, que, en el caso de una estructura cúbica, viene dado

por:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

Haciendo incidir un haz de rayos X cuya longitud de onda sea conocida, se observa para qué ángulos recogemos un pico de intensidad mediante la rotación de un detector alrededor de la muestra (ver figura 4).

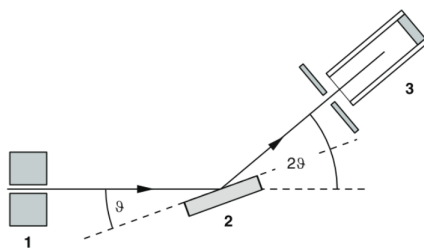


Figura 4: Esquema de un sistema de difracción de rayos X extraído de [11]. 1: fuente de rayos X, 2: muestra a estudiar, 3: detector de rayos X.

Tomando los ángulos de difracción de cada pico se pueden indexar e identificar la estructura cristalina de la muestra. Para esta tarea hemos utilizado el software *Diffraact.eva* junto con la base de datos proporcionada por el *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* [12]. Este software sugiere posibles orientaciones cristalinas y estructuras de la red de Bravais introduciendo la composición de la muestra. Además, sabemos que el LTO tiene una estructura cúbica espinela centrada en las caras [7]. Para esta caracterización se ha utilizado un difractómetro Bruker D8 en configuración $\theta - 2\theta$ con portamuestras de Si. Para la recolección de datos observamos un rango entre 10° y 80° con pasos de $0,02^\circ$ utilizando una fuente de Cu ($\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$ $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, $1,5444 \text{ \AA}$)

El lector puede consultar el libro *Solid State Physics* [13] en caso de querer una descripción del método más profunda.

3.2.2. Microscopía de fuerza atómica

En un microscopio de fuerza atómica (en inglés Atomic Force Microscopy, AFM) se coloca una sonda acoplada a una micropalanca con una punta en el extremo. Un láser incide sobre la palanca reflejándose en ella para alcanzar un detector tras la reflexión. En función de dónde se detecte el haz reflejado podemos registrar la oscilación de la micropalanca.

Esta punta es capaz de detectar fuerzas del orden de 10^{-9} N. De esta forma, barriendo la muestra con la sonda, podemos obtener una imagen de la topografía de la muestra con una resolución del orden del nm. En la figura 5 se muestra de manera esquemática la parte principal de un AFM.

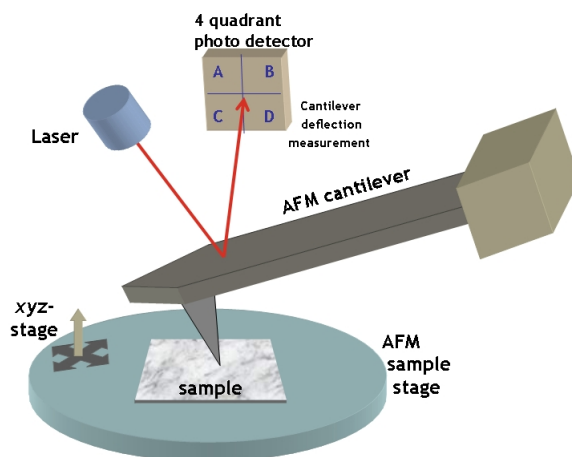


Figura 5: Esquema de un sistema de microscopía de fuerza atómica (AFM). Extraído de [14].

La principal ventaja de esta técnica frente a otras formas de microscopía, como puede ser el SEM, es que no se emplea ningún haz de electrones. Por lo tanto, no tenemos efectos de carga que deformen la imagen en materiales aislantes como el LTO. Para esta caracterización hemos utilizado un microscopio AFM/STM AGILENT 5500.

Las medidas de AFM en este estudio las hemos realizado con una sonda NT-MDT, modelo FMG01, de silicio con la parte reflectante de la micropalanca recubierta de oro. La frecuencia de resonancia es 60 kHz y la constante de fuerza 4 N/m. Las superficies medidas son de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

3.2.3. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

En espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se bombardea la muestra con un haz de rayos X en ultra-alto vacío para evitar interferencia entre los electrones y la atmósfera. La energía incidente excita los niveles internos de los átomos de la muestra, lo que a su vez provoca una emisión de fotoelectrones que son colectados con un detector. Si la energía del haz incidente es $\hbar\omega$ y la energía cinética del fotoelectrón medido es E_c , la

energía de enlace será simplemente $E_e = \hbar\omega - E_c - \Phi$, donde Φ es la función de trabajo del sistema, es decir la diferencia de energía entre la energía del electrón libre y la que tendría en el nivel de Fermi del detector. Con el espectro de energías medido se puede deducir la composición de una muestra hasta una profundidad máxima de 10 nm. Por ello es importante evitar la contaminación de la superficie de la muestra. En la figura 6 se muestra de manera esquemática el funcionamiento de un sistema XPS.

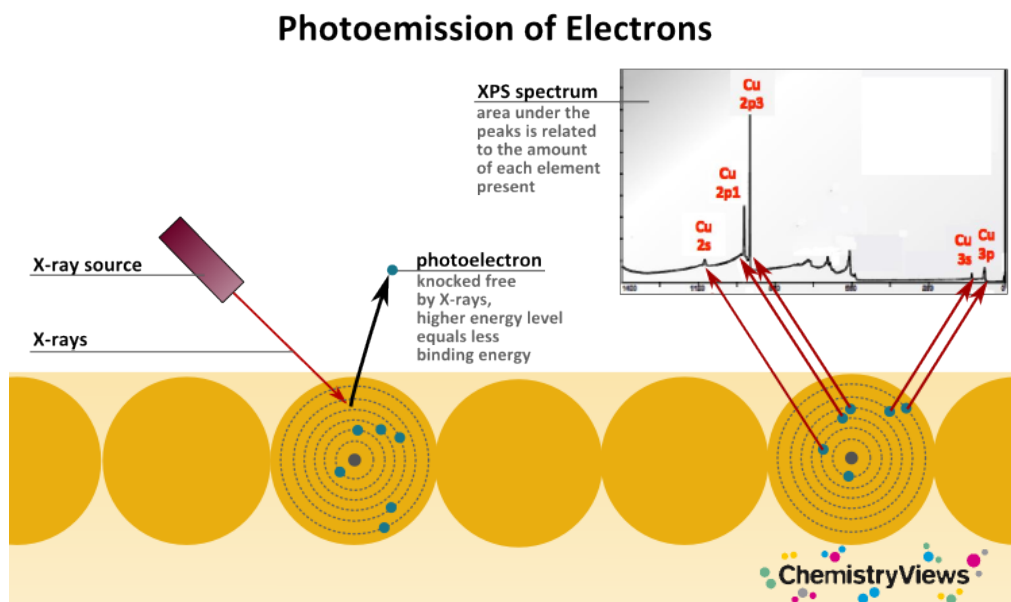


Figura 6: Esquema de un sistema de espectroscopía XPS. Extraído de [15].

En este estudio tanto las medidas como la identificación de los diferentes picos los ha realizado el grupo responsable de XPS en el centro. Las medidas de XPS se han llevado a cabo en un espectrómetro Phoibos 150 (SPECS Surface Nano Analysis) instalado en una campana de ultra-alto-vacío con una presión base de 10^{-10} mbar. La fuente de rayos-X no monocromática cuenta con un ánodo dual de Mg (1253,64 eV) y Al (1486,65 eV), el segundo de los cuales ha sido usado preferentemente en las caracterizaciones. Los espectros generales de mapeo fueron adquiridos con una energía de paso de 90 eV y un salto en energía de 0,5 eV, mientras que los espectros de alta resolución de las regiones de interés (como el Ti 2p) se tomaron con una energía de paso de 30 eV y un salto en energía de 0,1

eV.

3.2.4. Perfilometría

Para determinar el espesor de la capa de LTO depositado utilizamos un perfilómetro. Para ello colocamos un sustrato de Si pulido con una parte de la superficie cubierta con Kapton (DuPont de Nemours, Inc.) en cada proceso de deposición. Así una vez terminado el proceso se puede retirar el trozo de Kapton, dejando un escalón de material. Midiendo la diferencia de altura con el perfilómetro podemos determinar el espesor de la capa de LTO. Este aparato consiste en una punta capaz de detectar variaciones de altura del orden del nm. En nuestro caso hemos utilizado un perfilómetro Bruker Dektak. En la figura 7 se muestra la disposición de una muestra de LTO depositado sobre Si con una zona cubierta con Kapton para posibilitar la medida del espesor.

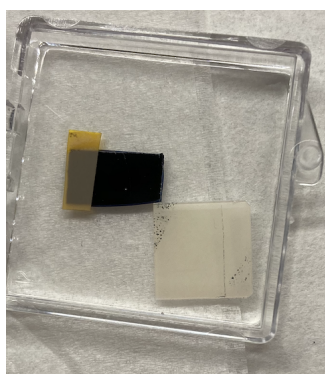


Figura 7: LTO depositado sobre silicio (rectángulo oscuro) con una parte tapada con Kapton para poder medir grosor el de la deposición junto a la muestra de LTO sobre MgO (111) depositada en el mismo proceso (cuadrado blanco).

3.3. Caracterización electroquímica; ciclado galvanostático

Para esta caracterización ensamblamos celdas de botón CR2032 de LTO vs. Li metálico con un separador de fibra de vidrio empapado en hexafluorofosfato de litio en dimetil carbonato (1 M) como electrolito. Este tipo de celdas en forma de botón consisten en una parte inferior de la carcasa (case) con una junta para su cierre sobre la que se coloca uno de los electrodos, en este caso el LTO. Sobre el electrodo se coloca un separador de fibra de vidrio empapado en el electrolito. Encima del separador se coloca el otro electrodo, Li metálico en nuestro caso, con su colector de corriente, un muelle para que los componentes queden fijados y la parte superior de la carcasa (cap) para cerrar. Tras el ensamblaje se

prensa la celda hasta que quede completamente cerrada y sellada. Todo este proceso ha de hacerse en una caja de guantes, con una atmósfera inerte, para evitar reacciones de los diferentes componentes con el aire..

En un ciclado se descarga y se carga la celda aplicando una corriente determinada. La celda recién ensamblada de LTO vs. Li metálico tiene una tensión de circuito abierto (open-circuit voltage, OCV) de 2 V aproximadamente. Aplicamos corriente hasta alcanzar 1 V y entonces se invierte la corriente. Representando el voltaje frente a la capacidad específica observaremos unos plateaus entorno a 1,55 V en la descarga y en un voltaje algo superior en la carga [7]. La presencia de esos plateaus indica que se ha producido la inserción o extracción del litio en el LTO. En el desarrollo de este trabajo las celdas han sido cargadas y descargadas con distintos valores de corriente. Expresaremos este valor como velocidad de carga y descarga (C-rate) en terminos de C/n, donde C representa la capacidad teórica de la celda y n es el numero de horas necesarias para que esa celda proporcione o recupere esa capacidad [16].

3.4. Métodos para las medidas de la conductividad superficial; método de Van der Pauw

El método de Van der Pauw, popularmente conocido como método de las 4 puntas, nos permite medir la conductividad superficial de una muestra bidimensional. Para poder utilizarlo necesitamos una muestra que cumpla las siguientes condiciones:

- Que pueda ser considerada como bidimensional, es decir, que su espesor sea mucho menor que el ancho y largo de esta.
- Que no tenga ningún agujero aislado.
- Que tenga los contactos en su perímetro y que estos sean aproximadamente de un orden de magnitud inferior al del área de la muestra.
- Que la muestra sea homogénea.

Para hacer la medida enumeraremos cada uno de los 4 contactos situados en las esquinas de nuestra muestra cuadrada (figura 8). Conectaremos una fuente de corriente entre los contactos 1 y 2 (I_{12}) y un voltímetro entre los contactos 3 y 4 (V_{34}). Utilizando la ley de Ohm:

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (4)$$

En general:

$$R_{nm,ik} = \frac{V_{ik}}{I_{nm}} \quad (5)$$

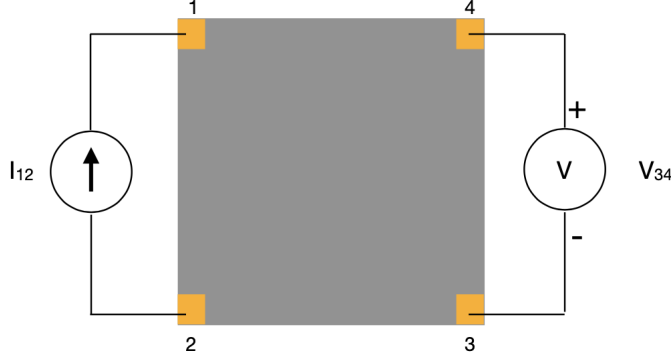


Figura 8: Esquema de disposición del voltímetro y la fuente de corriente para obtener el valor de $R_{12,34}$.

Por el teorema de reciprocidad cabe esperar que $R_{12,34} = R_{34,12}$. Sin embargo, puede ser conveniente medir ambos valores y promediarlos en algunos casos. Midiendo los valores necesarios de la resistencia definimos:

$$R_{vertical} = \frac{R_{12,34} + R_{34,12} + R_{21,43} + R_{43,21}}{4} \quad (6)$$

$$R_{horizontal} = \frac{R_{23,41} + R_{41,23} + R_{32,14} + R_{14,32}}{4} \quad (7)$$

La fórmula de Van der Pauw indica:

$$e^{-\pi R_{vertical}/R_s} + e^{-\pi R_{horizontal}/R_s} = 1 \quad (8)$$

Siendo R_s la resistencia de la muestra. En el caso de que $R_{vertical} = R_{horizontal} = R$, R_s viene dado por $R_s = \frac{\pi R}{\ln 2}$. Si esta condición no se cumple, como es nuestro caso, utilizaremos el método de Newton-Rapson de manera iterativa para obtener el valor de R_s . Consideramos una aproximación inicial $R_{so} = \frac{\pi(R_{vertical} + R_{horizontal})}{2 \ln 2}$. Definimos $f(R_s) = e^{-\pi R_{vertical}/R_s} + e^{-\pi R_{horizontal}/R_s} - 1$ y $f(R_{so})$ su valor en el punto R_{so} . El siguiente valor de R_s vendrá dado por:

$$R_s = R_{so} - \frac{f(R_{so})}{df(R_{so})/dR_{so}} \quad (9)$$

Donde $df(R_{so})/dR_{so}$ es el valor de la derivada de $f(R_s)$ respecto de R_s en el punto R_{so} . Tras cada iteración R_{so} tomará el último valor de R_s calculado. Iteramos este procedimiento hasta que $|R_s - R_{so}| < \epsilon$, siendo ϵ el valor de la precisión deseada.

Una vez obtenido el valor de R_s calculamos la conductividad mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{S}{VR_s} = \frac{1}{tR_s} \quad (10)$$

Donde σ es la conductividad, ρ la resistividad, V el volumen de la muestra, S la superficie de la muestra y t su espesor [17].

Para la medida de la conductividad usaremos un medidor fuente Keithley 2612A en el modo 4 Wire. La muestra se coloca en una estación de cuatro puntas Linkam con sus respectivos conectores como se muestra en la figura 9.

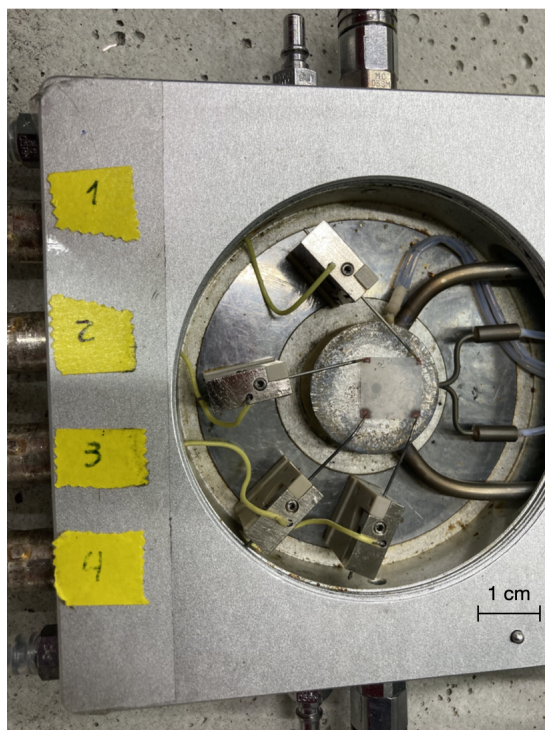


Figura 9: Montaje de la muestra en la Linkam para medida de Van der Pauw

Cada una de las puntas va unida a los conectores enumerados con etiquetas del 1 al 4. De esta manera podemos decidir entre qué extremos medimos el voltaje o aplicamos la corriente sin necesidad de tocar la muestra, simplemente intercambiando los cables entre conectores. Esto, junto al sellado hermético de la estación Linkam, nos posibilita medir la conductividad de la fase litiada $Li_7Ti_5O_{12}$ en una atmósfera inerte. Esto es importante ya que dicha fase es sensible al aire.

Para el cálculo de R_s utilizaremos los módulos incluidos en el anexo escritos para Fortran (F) 95. Se dispone de un módulo (mod_función) que incluye la ecuación (8) y su derivada, un módulo que aplica el método de Newton-Raphson (mod_newton) y el programa (calculo) que llama a dichos módulos para el cálculo de R_s .

4. Procedimiento experimental, resultados y discusión

4.1. Titanato de litio sobre sustrato de MgO

4.1.1. Deposición y caracterización del $Li_4Ti_5O_{12}$ sobre MgO(111)

Empezamos depositando $Li_4Ti_5O_{12}$ sobre un sustrato de MgO con orientación (111) durante 20 horas con un 25% de O_2 en la cámara y control de la concentración de oxígeno por Speedflo, como ya comentábamos en el apartado de métodos experimentales.

Una vez terminada la deposición calentamos la muestra como comentábamos antes (1 hora a $T=973$ K o 700 °C) y determinamos su espesor con el perfilómetro. Esperamos que el LTO cristalice de acuerdo a la orientación del sustrato como se observa en [18]. La elección de la orientación (111) para el sustrato se debe a que, de acuerdo con ese estudio, esta orientación podría favorecer la capacidad de almacenamiento de litio.

Luego de la producción de la capa de LTO, caracterizamos las muestras mediante XRD y AFM antes y después del tratamiento térmico. En el AFM no se ha podido detectar la topografía al estudiar la muestra antes de calentarla, ya que es excesivamente plana como para que el AFM detecte algún desnivel en la topografía de la muestra. Al estudiar la muestra mediante difracción de rayos X (XRD) antes del tratamiento térmico sólo obtendremos los picos correspondientes al sustrato.

En cambio, tras el tratamiento térmico observamos, mediante AFM observamos una clara topografía (figura 10).

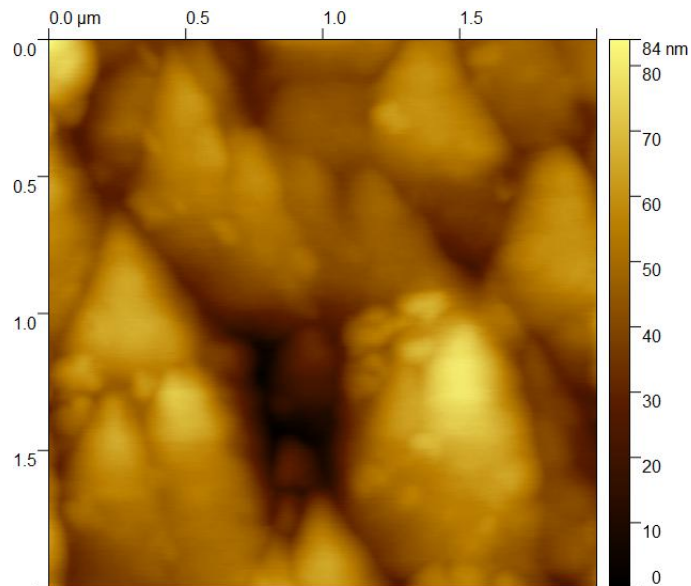


Figura 10: Topografía de una muestra de LTO sobre MgO (111) obtenida por AFM.

Si comparamos esta figura con la figura 3 del estudio realizado por Daniel M. Cunha et al. [18] vemos que se aprecian las mesetas triangulares esperadas. Esto se podría interpretar como una señal de una correcta cristalización, lo cual ha de ser comprobado por XRD.

La figura 11 muestra difractogramas para una muestra antes (en azul) y después (en rojo) del tratamiento térmico.

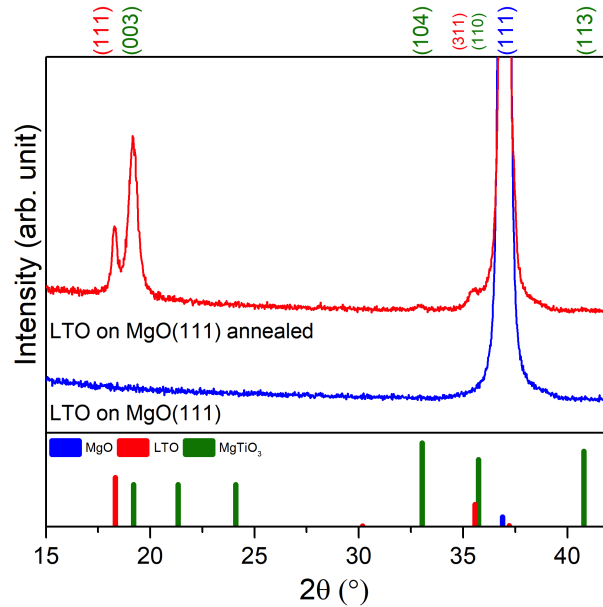


Figura 11: Difractograma de rayos X de una muestra de LTO sobre MgO (111) antes de calentar (azul) y después de calentar(rojo). En la parte inferior se muestra la posición de los picos para los compuestos marcados de acuerdo a la referencia [12].

En la parte inferior de la figura están marcadas las posiciones de los picos para el MgO (azul), LTO (rojo) y $MgTiO_3$ para las orientaciones que están señaladas en la parte superior de la figura.

Como podemos observar tenemos dos picos muy juntos en $2\theta \approx 18^\circ$ y $2\theta \approx 19^\circ$. Si tuviesemos una fase de LTO espinela pura no deberíamos ver el segundo pico en $2\theta \approx 19^\circ$. Tomando las referencias de la base de datos [12] deducimos que podemos tener difusión de Mg en la muestra.

Para confirmar esta hipótesis investigamos la muestra vía XPS y se confirma que, efectivamente, hay magnesio en la superficie del LTO (figura 12).

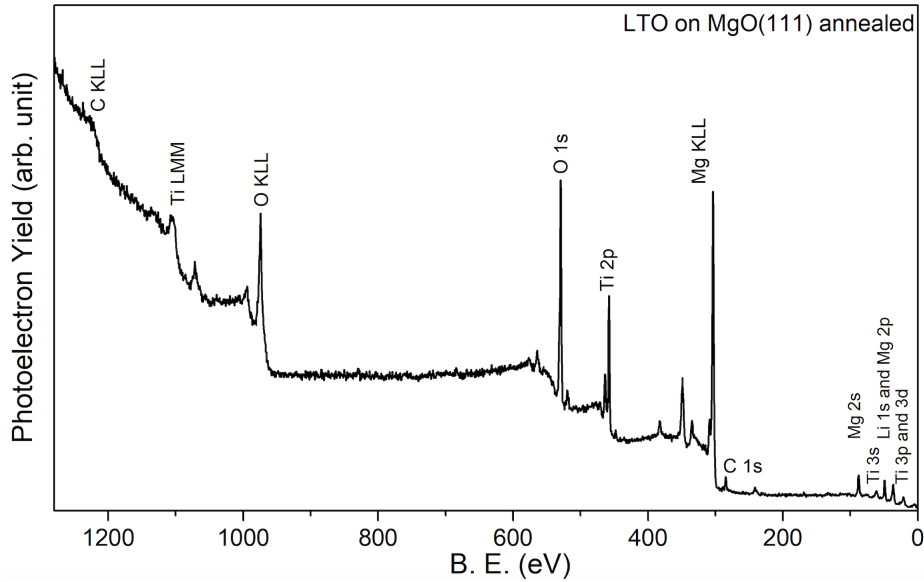


Figura 12: Espectro de XPS de LTO sobre MgO (111) después del tratamiento térmico.

4.1.2. Medidas de conductividad del $Li_4Ti_5O_{12}$ sobre MgO (111)

Al intentar medir la conductividad de la muestra en la fase $Li_4Ti_5O_{12}$ llegamos al límite de voltaje del Keithley para un rango de temperaturas entre $T=300$ K y $T=473$ K, en intervalos de 50 grados. El límite de voltaje del sistema está fijado en 100 V, para límites mayores sería necesario tomar medidas de seguridad adicionales no disponibles en el laboratorio utilizado. Para realizar las medidas buscamos un valor estable de la resistencia medida en la modalidad 4 wire para diferentes valores de la intensidad aplicada. Al aplicar intensidades superiores a 1 nA (el límite inferior del sistema) alcanzamos el límite del voltaje.

Además, hemos intentado medir la conductividad a temperaturas mayores que la ambiente esperando que la conductividad creciese lo suficiente como para poder observar algún valor estable. Lamentablemente, no hemos alcanzado una conductividad medible con nuestro sistema. Por lo tanto, concluimos que la muestra en esta fase es completamente aislante ($R \approx G\Omega$).

4.1.3. Caracterización de la fase litiada $Li_7Ti_5O_{12}$ sobre MgO (111)

Seguidamente, intentamos pasar a la fase litiada, $Li_7Ti_5O_{12}$, ciclando la muestra. Para ello montamos una celda de nuestra muestra de LTO sobre MgO vs Li metálico. Como hemos comentado en el apartado de métodos experimentales, optamos por ensamblar una celda CR032 con la muestra como electrodo para alcanzar la fase litiada. Como electrolito utilizamos hexafluorofosfato de litio, $LiPF_6$, disuelto en dimetil carbonato, $C_4H_6O_5$, (1 M).

La figura 13 muestra el perfil galvanostático de la celda preparada.

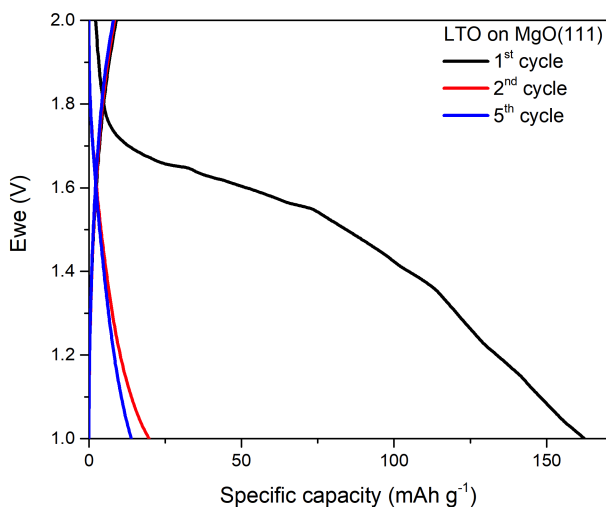


Figura 13: Voltaje frente a capacidad específica para LTO sobre MgO ciclada a C/10.

Si la inserción de litio se hubiese realizado correctamente se debería ver un plateau en un voltaje cercano a 1,5 V como en la referencia [19]. Como podemos observar, no se aprecia dicho plateau. La mayor capacidad obtenida en el primer ciclo la asociamos a una formación de la SEI o una reacción parásita del electrolito. En cualquier caso queda claro que sobre un sustrato de MgO no ha sido posible obtener unos resultados satisfactorios. La causa de este hecho probablemente sea la presencia de la fase adicional observada en la difracción de rayos X, relacionada con la difusión del Mg que hemos deducido de las medidas de XPS.

4.2. Titanato de litio sobre $SrTiO_3$ (100)

4.2.1. Deposición y caracterización del $Li_4Ti_5O_{12}$ sobre $SrTiO_3$ (100)

Como una segunda opción de sustrato decidimos depositar sobre $SrTiO_3$ (STO) de orientación (100). Este sustrato también es aislante de acuerdo con el fabricante. Además, lo comprobamos con la misma Linkam que usamos para las medidas de conductividad por lo que se puede considerar que son adecuados para el estudio de la conductividad.

Las condiciones de deposición son idénticas a las que utilizamos para el LTO sobre MgO, un 25% de O_2 en la cámara y control de la concentración de oxígeno por Speedflo. Para la cristalización de la muestra de nuevo aplicamos un tratamiento térmico a 973 K durante 1 hora.

Caracterizamos de nuevo las muestras por AFM y XRD, tal y como hicimos para el LTO sobre MgO.

Al caracterizar una muestra de LTO sobre STO (100) por AFM antes del tratamiento térmico, obtenemos la topografía que se muestra en la figura 14:

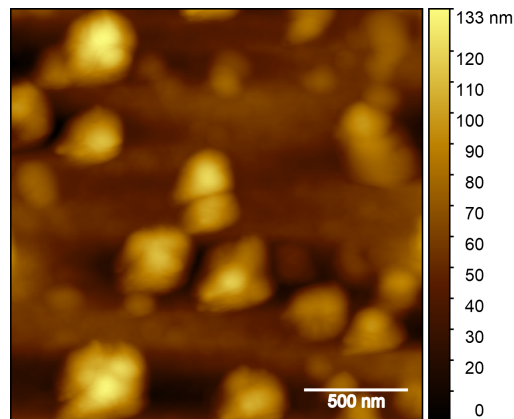
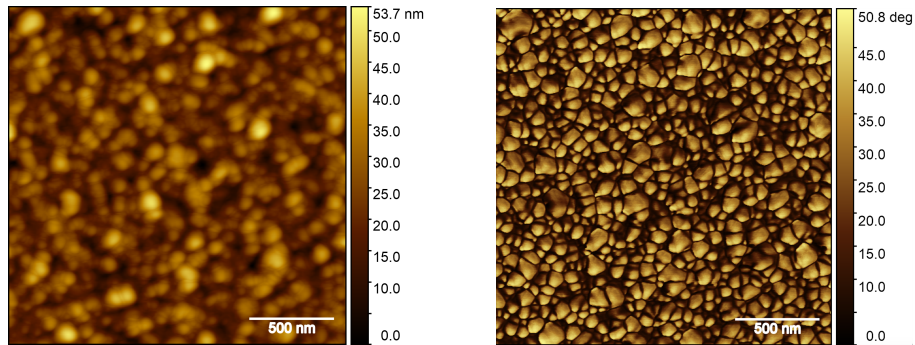


Figura 14: Topografía de la muestra de LTO sobre STO (100), sin aplicar el tratamiento térmico, vía AFM.

Como podemos observar se aprecia una especie de aglomerados en la muestra. Esto podría ser el propio LTO que, por alguna razón, tienda a depositarse de esta manera. Esta característica es representativa pues se obtiene al repetir las medidas para diferentes muestras.



(a) Topografía de la muestra de LTO sobre STO (100), tras aplicar el tratamiento térmico, vía AFM.

(b) Fase de la muestra de LTO sobre STO (100) calentada vía AFM.

Figura 15

Después de aplicar el tratamiento térmico se aprecia un gran cambio en la topografía de la muestra (Figura 15 a). Si comparamos la figura 15 con la referencia [18] podemos ver que hay cierto parecido con lo observado para la orientación (100), especialmente en la fase (figura 15 b)).

Al analizar la muestra por XRD se obtiene un difractograma tal y como se muestra en la Figura 16.

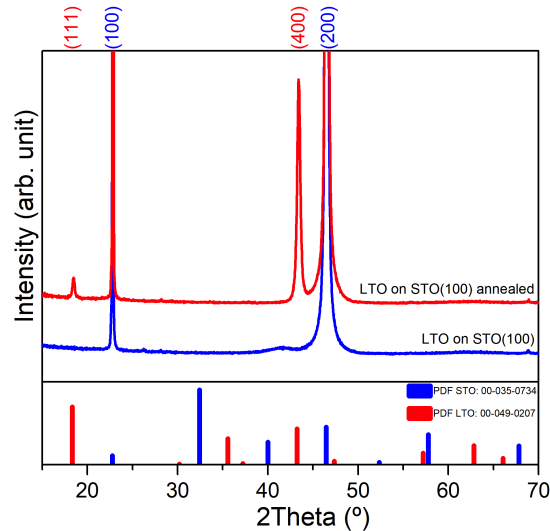


Figura 16: Difractograma para muestra de LTO sobre STO (100) sin aplicar el tratamiento térmico (curva azul) y calentada (curva roja). En la parte inferior se muestra la posición de los picos para los compuestos marcados de acuerdo a [12]

Se observa un pico entorno a $\theta \approx 43^\circ$ correspondiente al (400) del LTO. Además, hay un pico entorno a $2\theta \approx 18^\circ$ que corresponde a la orientación (111) del LTO. Por lo tanto, la muestra no es monocristalina. Sin embargo, este pico tiene una intensidad mucho menor que el del (400). Luego, se puede decir que se trata de una muestra eminentemente de orientación (100).

4.2.2. Medidas de conductividad del $Li_4Ti_5O_{12}$ sobre $SrTiO_3$ (100)

Una vez caracterizadas nuestras muestras procedemos a medir su conductividad. Empezamos por su fase no litiada.

Al intentar medir su conductividad vemos que de nuevo esto no resulta posible para un rango de temperaturas entre 300 K y 473 K. Con el límite fijado en 100 V, alcanzamos de nuevo el límite para intensidades superiores a 1 nA para cualquier temperatura.

Los resultados son coherentes con lo visto para el LTO sobre MgO, $R > 10^{11}\Omega$. Por lo tanto, concluimos que esta fase es muy aislante y no podemos obtener medidas de conductividad para ésta.

4.2.3. Caracterización de la fase litiada $Li_7Ti_5O_{12}$ sobre $SrTiO_3$ (100)

Procedemos a ciclar las muestras de la misma manera que intentamos anteriormente para el LTO sobre MgO. Ensamblamos celdas CR2032 como comentábamos en el apartado de métodos experimentales. Hemos observado que la cantidad de electrolito parece ser importante. Si tiene un exceso de electrolito medimos una capacidad anormalmente grande en la galvanostática. Además, si esto ocurre, no se puede asegurar que la conductividad medida sea la de la fase litiada ya que, tras abrir la celda, queda una capa de electrolito excesivamente gruesa sobre la muestra, incluso tras un proceso de limpieza con el disolvente del electrolito, por lo que al intentar hacer las medidas de la conductividad se estaría midiendo la de esa capa de electrolito. Esta capacidad también podría estar causada por algún otro factor externo, como podría ser un cambio en la atmósfera de la caja de guantes o el estado del litio utilizado.

La figura 17 muestra el perfil galvanostático de una celda ciclada a 1 C.

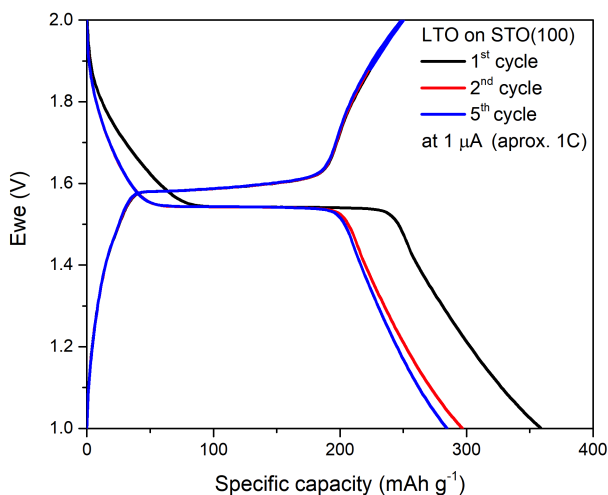


Figura 17: Galvanostática de LTO sobre STO(100) ciclado a 1C.

En este caso claramente se pueden observar los plateaus que esperábamos ver sobre 1,55 V en la descarga y algo más arriba en la carga. Además, los plateaus se mantienen durante varios ciclos y la capacidad se conserva para ciclos posteriores al primero. Esto indica que el litio se ha insertado y extraído correctamente en la descarga y la carga, respectivamente.

Para poder medir la fase litiada necesitamos que el material se mantenga por debajo del plateau, lo más cerca posible de su estado a 1 V. Para conseguirlo hacemos una CCCV

(Constant Current Constant Voltage). Este método consiste en descargar la celda y mantener su voltaje en 1 V durante un periodo de tiempo, dejarla en reposo y la volver a llevarla a 1 V para mantenerlo durante otro periodo de tiempo. En la figura 18 hemos representado el voltaje frente al tiempo para una celda que hemos dejado en reposo durante 10 horas después de la CCCV y que luego hemos vuelto a cargar a 2 V. Podemos ver que para la celda ciclada con una intensidad más baja ($C/20$) el voltaje tarda más en subir.

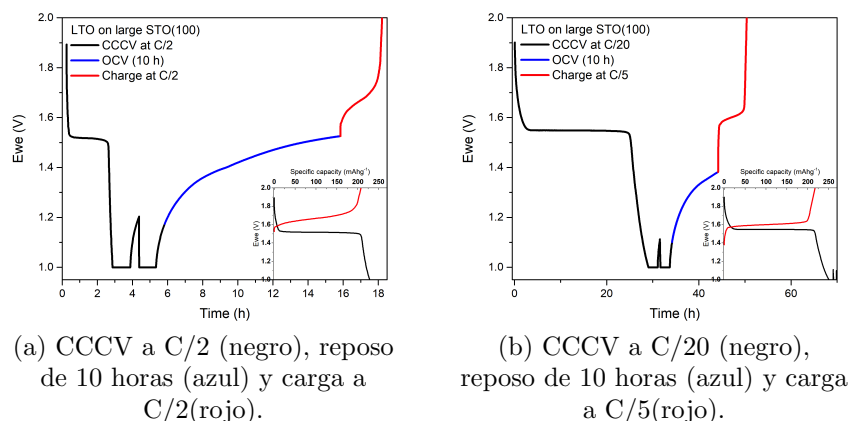


Figura 18

Si ciclamos a $C/5$ y a $C/10$ vemos que la tendencia se mantiene, a menor intensidad de corriente aplicada durante el ciclado, el voltaje tarda más en subir.

Decidimos hacer una CCCV a $C/30$ y abrir la celda cuando está en 1 V. Una vez abierta sumergimos la muestra en el disolvente del electrolito (DMC) durante unos segundos, cambiamos el disolvente y repetimos la operación 3 veces. De esta manera esperamos eliminar restos de electrolito o una posible SEI que nos pueda alterar los resultados. Colocamos contactos en las esquinas de la muestra con pintura de Ni. Por último, introducimos la muestra en la Linkam para hacer las medidas de conductividad. Esta fase del LTO es sensible al aire por lo que es imprescindible realizar este proceso dentro de una caja de guantes con una atmósfera inerte, en nuestro caso argón.

Resulta evidente que tras el ciclado la muestra ha sufrido un cambio de color, quedando más oscura y opaca. Este cambio de color ya se observó en el estudio realizado por Jyotirmoy Mandal et al [20].

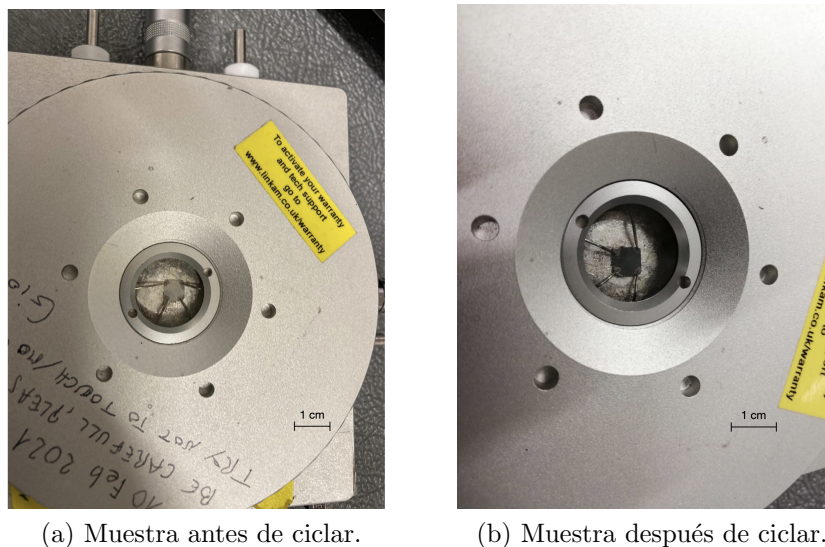
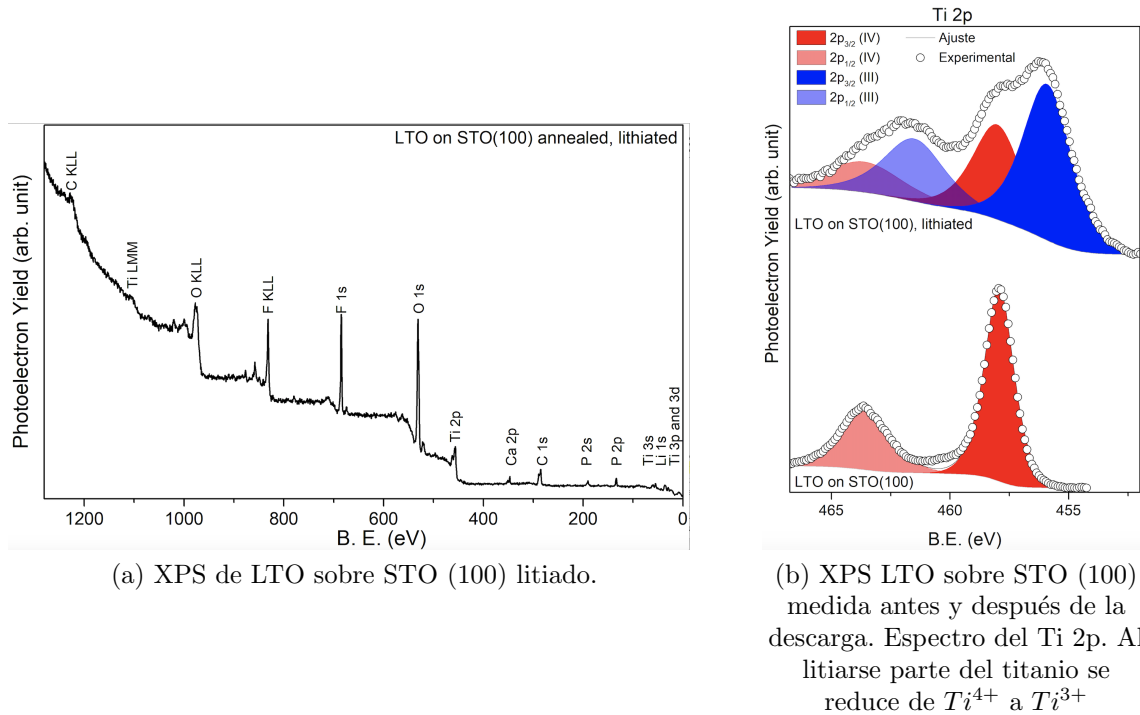


Figura 19

Podemos asociar el cambio de color con el hecho de que la fase litiada es conductora mientras que la fase no litiada no lo es. Esto se debe a que, en la fase no litiada, el gap energético entre la banda de conducción y la de valencia es demasiado grande como para que el espectro visible de la luz provoque transiciones entre bandas. Por ello, la muestra no absorbe la luz en ese estado. Al ser conductora la fase litiada, el gap ha de ser menor (o inexistente) y por ello las transiciones son posibles, lo cual resulta en que la muestra absorba la luz y sea oscura y opaca.

Dado que el parámetro de red del LTO es prácticamente igual en la fase litiada y en la fase $Li_4Ti_5O_{12}$ la caracterización por XRD no nos confirmaría si se ha litiado correctamente. Para confirmar que estamos en la fase litiada se analiza la muestra por XPS y se confirma que la muestra está litiada.



(a) XPS de LTO sobre STO (100) litiado.

(b) XPS LTO sobre STO (100) medida antes y después de la descarga. Espectro del Ti 2p. Al litiarse parte del titanio se reduce de Ti^{4+} a Ti^{3+}

Figura 20

En la figura 20 se muestran los resultados del XPS para la fase litiada. En la figura 20 (a) se puede ver que no aparece ninguna difusión de Sr desde el sustrato. Sin embargo, sí que aparecen restos de componentes del electrolito utilizado (F, C, P,...) incluso después del lavado. En la figura 20 (b) se puede observar que parece la señal del Ti^{3+} tras la descarga. Analizando la ecuación (1) es evidente que parte del titanio tiene que reducirse (3/5 del Ti inicial) para obtener una molécula neutra.

Por lo tanto, hemos alcanzado la fase litiada y podemos proceder a las medidas de conductividad de dicha fase.

4.2.4. Medidas de conductividad de la fase litiada $Li_7Ti_5O_{12}$ sobre $SrTiO_3$ (100)

Procedemos a medir la conductividad de la fase litiada. Medimos las resistencias a temperatura ambiente ($T = 300$ K), $T = 323$ K y $T = 373$ K. Para temperaturas superiores la muestra parece deteriorarse y no obtenemos valores estables para ningún valor de la corriente. Para obtener los valores de la resistencia medimos la resistencia entre las puntas correspondientes para diferentes valores de la corriente buscando un valor estable. Si la

corriente es demasiado baja o demasiado alta el valor no será estable y no la consideramos fiable. Estos límites de fiabilidad pueden atribuirse al ruido del propio sistema o a un efecto de carga al superar el límite superior.

	Temperatura medida		
	300 K	323 K	373 K
$R_{12,34}$ (k Ω)	3,91 \pm 0,01	2,62 \pm 0,01	1,43 \pm 0,01
$R_{21,43}$ (k Ω)	3,95 \pm 0,01	2,62 \pm 0,01	1,55 \pm 0,01
$R_{23,41}$ (k Ω)	4,51 \pm 0,01	3,02 \pm 0,01	1,66 \pm 0,01
$R_{32,14}$ (k Ω)	4,60 \pm 0,01	3,06 \pm 0,01	1,62 \pm 0,01
$R_{34,12}$ (k Ω)	3,99 \pm 0,01	2,70 \pm 0,01	1,47 \pm 0,01
$R_{43,21}$ (k Ω)	3,98 \pm 0,01	2,60 \pm 0,01	1,54 \pm 0,01
$R_{41,23}$ (k Ω)	4,13 \pm 0,01	3,07 \pm 0,01	1,66 \pm 0,01
$R_{14,32}$ (k Ω)	4,72 \pm 0,01	3,04 \pm 0,01	1,60 \pm 0,01

Tabla 1: Resistencias medidas a diferentes temperaturas para LTO sobre STO(100) en fase litiada $Li_7Ti_5O_{12}$.

La tabla 1 muestra los valores de $R_{nm,ik}$ medidos. Para obtener dichos valores hemos aplicado corrientes de intensidad $I = 1 \mu\text{A}$, $10 \mu\text{A}$, $50 \mu\text{A}$, $100 \mu\text{A}$, $200 \mu\text{A}$, $300 \mu\text{A}$, $400 \mu\text{A}$, $500 \mu\text{A}$ y $1000 \mu\text{A}$ y hemos medido el valor de la resistencia con la modalidad de medida de resistencias de la unidad Keithley. Una vez obtenidos estos valores, el valor de $R_{nm,ik}$ vendrá dado por el promedio, para cada configuración, entre los valores medidos para todas las intensidades.

Tras realizar algunas pruebas con diferentes muestras hemos determinado que esos valores de la intensidad son los que nos dan mayor reproducibilidad y estabilidad de los valores. Para valores de intensidad inferiores, las resistencias medidas sobre la misma muestra en diferentes intentos varían excesivamente. Al intentar medir con intensidades superiores alcanzamos el límite de voltaje para algunas orientaciones.

Resolviendo la ecuación (6) mediante el método de Newton-Raphson obtenemos los valores para la resistencia de la muestra (R_s) y la conductividad. La tabla 2 muestra dichos valores

	Temperaturas medidas		
	300K	323K	373K
$R_s(\Omega)$	19143 ± 8	125854 ± 8	7094 ± 8
$\sigma(S/cm)$	$6,1 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,2$	$16,6 \pm 0,4$

Tabla 2: Valor de R_s y conductividad (σ) medidos para LTO sobre STO (100) a T=300 K, 323 K y 373 K

Para el cálculo de la conductividad hemos aplicado la ecuación (10) sabiendo que el grosor de la muestra es $t = 85 \pm 2$ nm.

Como podemos observar la conductividad de nuestra muestra a temperatura ambiente es comparable a la observada en la literatura ($\sigma=2,46$ S/cm a T=300K) [1]. La conductividad también aumenta con el aumento de la temperatura, como se observó en el estudio realizado por David Young et. al.

Para seguir el procedimiento marcado para la fase no litiada hemos intentado medir en el mismo rango de temperaturas que antes (de T=300 K a T=473 K). Sin embargo, no hemos podido medir valores de resistencia a temperaturas más altas. Al intentarlo alcanzamos el límite de voltaje en algunas direcciones. Esto puede deberse al deterioro de los contactos por los cambios de temperatura o a una posible oxidación del material, entre otros posibles factores.

5. Conclusiones

En el desarrollo de este trabajo hemos estudiado la conductividad superficial de una muestra de LTO sobre un sustrato aislante de MgO (111) y STO (100). Para ello hemos ajustado un método para obtener las muestras en la orientación deseada, cómo caracterizarlas y alcanzar la fase deseada.

En lo que respecta al proceso de deposición hemos observado que manteniendo una atmósfera con un 25 % de oxígeno durante el proceso se promueve favorablemente la orientación deseada al calentarlas.

Para la caracterización hemos optado por utilizar AFM, que nos permite observar la topografía de la muestra y compararla con trabajos de la literatura [18]. También hemos caracterizado las muestras por difracción de rayos-X. Esto nos ha permitido comprobar que

nuestra muestra no es completamente monocristalina. Sin embargo, la forma de la topografía y la intensidad de los picos de difracción parecen indicar que tenemos principalmente la orientación deseada en cada caso (100) o (111). La principal diferencia entre el proceso seguido para la preparación de muestras en el artículo citado anteriormente y entre nuestro método es que en el trabajo de Cunha et al. el tratamiento térmico se realizaba durante la deposición. Es decir, la muestra estaba a una temperatura alta durante el proceso de deposición, de manera que el material cristalizaba a la vez que se iba depositando. En cambio, en este trabajo hemos calentado las muestras durante 1 hora a 973 K tras el proceso de deposición. Esta puede ser una de las causas por las que no hemos obtenido una muestra completamente monocristalina. En cualquier caso, el método que hemos seguido da unos resultados bastante satisfactorios y puede hacerse con cualquier sistema de pulverización catódica por magnetron.

También hemos estudiado cómo alcanzar la fase litiada y cómo mantenerla durante el máximo tiempo posible. Cuando el material se encuentra en la fase litiada, $Li_7Ti_5O_{12}$, el OCV de la celda es de aproximadamente 1V. Si dejamos de aplicar corriente sobre la celda el voltaje tiende a subir a valores más próximos al plateau. Esto puede hacer que al abrir la celda no nos encontremos la fase deseada. Tras varias pruebas concluimos que al ciclarla más despacio (a C/20 o C/30) el voltaje se mantiene durante el tiempo suficiente como para que la muestra esté en la fase litiada al abrir la celda. Para confirmar que la muestra estuviese litiada, además de guiarnos por el cambio de color, hemos optado por analizarla por XPS y comprobar que el titanio se hubiese reducido.

La conductividad obtenida para la fase litiada en la orientación sobre STO (100), $\sigma = 6,1 \pm 0,1$ S/cm a temperatura ambiente, es consistente con lo observado en la literatura [1]. Además hemos podido calcular la conductividad a temperaturas superiores y ver cómo crecía respecto a su valor a temperatura ambiente. Los valores obtenidos son $\sigma = 9,2 \pm 0,2$ S/cm a $T = 323$ K y $\sigma = 16,6 \pm 0,4$ S/cm a $T = 373$ K. Dichos valores también son consistentes con lo observado en el estudio citado anteriormente.

En futuros estudios podría ser interesante medir la conductividad para diferentes orientaciones cristalinas de este material, hacer una comparativa y verificar si hay orientaciones cristalinas que puedan favorecer la conducción de electrones y por lo tanto mejorar la dinámica de los procesos redox. Para ello podría seguirse el mismo método utilizado en este estudio, preparando muestras de orientación (111) y (110).

Referencias

- [1] David Young et. al, Electronic Conductivity in the $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4-Li_{7/3}Ti_{5/3}O_4$ System and Variation with State-of-Charge as a Li Battery Anode, *Advanced Energy Materials* 3 (2013), páginas 1125-1129, DOI: 10.1002/aenm.201300134.
- [2] *Rechargeable Batteries Materials, Technologies and New Trends* (primera edición), capítulo Challenges of Key Materials for Rechargeable Batteries (páginas 1-24), Zhengcheng Zhang and Sheng Shui Zhang, editorial Springer.
- [3] Subrahmanyam Goriparti et. al, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 257 (2014), páginas 421-423, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>,
- [4] Mikel Iturriza Aizpurua, Surface studies of $Li_4Ti_5O_{12}$ (111) as negative electrode for rechargeable Li-ion batteries
- [5] <http://www.emb.cl/electroindustria/articulo.mvc?xid=946edi=51>
- [6] *Rechargeable Batteries Materials, Technologies and New Trends* (primera edición) edited by Zhengcheng Zhang and Sheng Shui Zhang, capítulo Lithium Titanate-Based Anode Materials, páginas 157-188, Hailei Zhao, editorial Springer.
- [7] C. P. Sandhya Bibin John C. Gouri, Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: a review, *Ionics* 20 (2014), páginas 601-620, DOI: 10.1007/s11581-014-1113-4.
- [8] <https://cicenergigune.com/es>
- [9] <http://www.semicore.com/images/photos/diagram-sputtering-process.png>
- [10] <https://www.gencoa.com/speedflo>
- [11] Guión de la práctica del difractograma de polvo de la asignatura Técnicas Experimentales IV impartida por Prof. Jesús Echevarría Ecenarro y Prof. César Luis Folcia Basa.
- [12] <https://www.icdd.com>
- [13] *Solid State Physics* (primera edición), Capítulo 6, páginas 95-110, Ashcroft Mermin, Editorial Cornell University.
- [14] <https://es.m.wikipedia.org/wiki/Archivo:AFMsetup.jpg>

- [15] https://www.chemistryviews.org/details/ezone/10463356/X-Ray_Photoelectron_Spectroscopy_XPS.html
- [16] Energy Storage Systems in Electronics (primera edición) edited by Tetsuya Osaka and Madhav Datta, Advanced Cathode Materials for Lithium Batteries, Guyomard D, páginas 253-261, editorial Gordon and Breach Science Publishers.
- [17] <http://electron.mit.edu/~gsteELE/vanderpauw/vanderpauw.pdf>
- [18] Daniel M. Cunha et al., Doubling Reversible Capacities in Epitaxial Li₄Ti₅O₁₂ Thin Film Anodes for Microbatteries, ACS Appl. Energy Mater. 2 (2019) , páginas 34103418, DOI: 10.1021/acsaem.9b00217.
- [19] Masaaki Hirayama et al., Epitaxial growth and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂ thin-film lithium battery anodes, Dalton Trans. 40 (2011), t Tema 12, DOI: 10.1039/c0dt01477j.
- [20] Jyotirmoy Mandal et al., Li₄Ti₅O₁₂: A Visible-to-Infrared Broadband Electrochromic Material for Optical and Thermal Management, Advanced Energy Materials 28 (2018), Tema 36, DOI: 10.1002/adfm.201802180.