

Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Estabilización de la fase cubica del $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ mediante la impurificación con calcio y aluminio

Tesis

Que como parte de los requisitos para
obtener el Grado de

Maestro en ciencias de la energía

Presenta

Luis Fernando Ramirez Anaya

Dirigido por:

Dra. Claudia Elena Pérez García

Querétaro, Qro. a _____

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Maestría en ciencias de la energía

Estabilización de la fase cubica del $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ mediante la
impurificación con calcio y aluminio

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestro en ciencias de la energía

Presenta

Luis Fernando Ramirez Anaya

Dirigido por:

Dra. Claudia Elena Pérez García

Dra. Claudia Elena Pérez García
Presidente

Dr. Francisco Javier de Moure Flores
Secretario

Dr. Jorge Cruz Gómez
Vocal

Dr. José Santos Cruz
Suplente

Dra. Karen Rodríguez Rosales
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
Fecha de aprobación por el consejo universitario (mes y año)
México

AGRADECIMIENTOS

❖ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante mis estudios de posgrado.

CONTENIDO

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

RESUMEN

ABSTRACT

1. Introducción	1
2. Antecedentes.....	4
2.1. Baterías de litio	4
2.2 Electrolitos de estado sólido	6
2.3. Compuesto $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	8
2.4. Impurificación.....	10
2.5. Reacción en estado sólido (RES)	13
2.6 Depósito por Láser Pulsado (PLD)	14
2.7 Técnicas de caracterización	16
2.7.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....	16
2.7.2. Microscopía por Fuerza Atómica (AFM).....	17
2.7.3. Microscopía por Fuerza de Sonda Kelvin (KPFM)	18
3. Hipótesis	19
4. Objetivos	19
4.1. Objetivo general	19
4.2. Objetivos específicos	19
5. Metodología	20
5.1. Reactivos	20
5.2. Síntesis de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO	21
5.3. Determinación de parámetros de síntesis para $\text{Li}_{7+x-3y}\text{Al}_y\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	21
5.3.1 Primera ronda de síntesis	21
5.3.2 Segunda Ronda de síntesis	23
5.4. Caracterización de los blancos de $\text{Li}_{7+x-3y}\text{Al}_y\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	25
5.5 Elaboración de películas delgadas por deposición por láser pulsado (PLD).....	25

5.6 Caracterización de las películas por AFM y AFM-Kelvin (KPFM)	26
6. Discusion de resultados	27
6.1. Caracterización estructural del blanco de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	27
6.2. Determinacion de condiciones de síntesis	30
6.3. Contracción de la celda cristalina del $\text{Li}_7\text{Li}_{6.5}\text{Al}_{0.35}\text{La}_{2.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	41
6.4 Caracterización de películas delgadas de $\text{Li}_7\text{Li}_{6.5}\text{Al}_{0.35}\text{La}_{2.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	43
7. Conclusiones.....	45
8. Referencias	46

Índice de Figuras

Figura		Pagina
1	Estructura tetraédrica del $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (a), estructura cúbica (b) [21].	9
2	Comparación de la ocupación de sitios disponibles para los iones litio en la (a) estructura tetraédrica y (b) estructura cúbica [21].	10
3	Sitio y estado de oxidación preferencial para cada impurificante evaluado, el color muestra el sitio de sustitución más estable (verde para litio, rojo para lantano y azul para zirconio) [24].	11
4	Pasos en la síntesis por reacción de estado sólido.	14
5	Diagrama del sistema usado en la técnica de depósito por láser pulsado [40].	16
6	Diagrama de microscopio de fuerza atómica [45].	18
7	Patrón de difracción de polvo de $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ obtenido por medio de reacción en estado sólido a 1100 °C durante 6 h	28
8	Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: X= 0.15, Y=0.20 y temperatura de 900°C	30
9	Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: X= 0.55, Y=0.35 y temperatura de 950°C	33
10	Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: X= 0.40, Y=0.30 y temperatura de 1000°C	34
11	Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: X= 0.25, Y=0.25 y temperatura de 1050°C	35
12	Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 12 horas y litio adicional= 10%.	37
13	Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 12 horas y litio adicional= 15%.	38
14	Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 8 horas y litio adicional= 15%	39
15	Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 8 horas y litio adicional= 10%	40
16	Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 8 horas y litio adicional= 10%	42
17	Micrografías de las películas depositadas bajo las condiciones a)C1, b)C2 y c)C3	44

Índice de tablas

Tabla		Pagina
1	Tabla 1. Principales propiedades de los electrolitos líquidos, sólidos y del $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [13]	4
2	Principales características de los tipos de baterías más utilizadas en la actualidad [14].	6
3	Cantidades estequiométricas para obtener 2 g de LLZO	21
4	Condiciones de síntesis para la primera ronda	22
5	Cantidades de precursores (g) para obtener 2 g de LLZO dopado (incluyendo 10% extra de LiOH)	23
6	Relación molar de calcio-aluminio y fórmula molar teórica del compuesto final.	23
7	Condiciones de temperatura y moles de calcio y aluminio por mol de compuesto para las muestras sintetizadas.	24
8	Constantes de red y parámetros estructurales para el blanco de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	29
9	Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: X= 0.15, Y=0.20 y temperatura de 900°C.	32
10	Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: X= 0.55, Y=0.35 y temperatura de 950°C	33
11	Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: X= 0.40, Y=0.30 y temperatura de 1000°C	34
12	Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: X= 0.25 Y=0.25 y temperatura de 1050°C	35
13	Porcentajes peso/peso de cada fase presente en los blancos sintetizados en la primera ronda de refinamiento de parámetros de acuerdo a la temperatura de síntesis.	36
14	Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 12 horas y litio adicional= 10%.	37
15	Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 12 horas y litio adicional= 10%.	38
16	Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 8 horas y litio adicional= 15%	39
17	Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros	40

de síntesis: tiempo de síntesis 8 horas y litio adicional= 10%

18	Porcentajes peso/peso de cada fase presente en los blancos sintetizados en la primera ronda de refinamiento de parámetros	41
19	Constante a de red para el blanco de $Li_7Li_{6.5}Al_{0.35}La_{2.45}Ca_{0.55}Zr_2O_{12}$	43
20	Condiciones usadas en el depósito de las películas:	43
21	Función de trabajo de las películas obtenidas por PLD	45

Resumen

Las baterías de litio han formado parte integral de la revolución tecnológica del siglo XXI. Estas baterías son el componente de almacenamiento energético de la gran mayoría de los dispositivos móviles que se usan en la actualidad. En los años recientes, se han convertido en uno de los pilares para la transición a energías renovables y la reducción del uso de los combustibles fósiles, al ser la principal tecnología de almacenamiento de electricidad para los autos eléctricos. Uno de los puntos de investigación en el área de las baterías de litio consiste en el desarrollo de los electrolitos de estado sólido, los cuales pueden utilizarse para obtener una mejor conducción, aumentar su capacidad energética y posibilitar el uso del litio metálico. El óxido de litio, lantano y zirconio ha surgido como uno de los materiales prometedores gracias a sus propiedades eléctricas y estabilidad química. En este trabajo se sintetizaron blancos del electrolito de estado sólido $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ y $Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$ mediante reacción en estado sólido. El blanco sintetizado tuvo un porcentaje peso/peso estimado de la fase cúbica de 97.69% obtenido mediante refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X. El Blanco obtenido se usó para el depósito de películas delgadas mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD). Las películas se evaluaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo Kelvin (KPFM), lo que permitió estimar su función de trabajo superficial. Los resultados estructurales de los blancos indican que el dopaje con Ca y Al es una estrategia viable para estabilizar la fase cúbica de LLZO en materiales obtenidos por estado sólido y potencialmente aptos para aplicaciones en dispositivos de estado sólido.

Palabras clave: Electrolitos Sólidos, Baterías de litio, LLZO, PLD, fase cúbica, KPFM

Abstrac

Lithium batteries have become an integral part of the 21st century technological revolution. These batteries are the energy storage component of the vast majority of mobile devices used today. In recent years, they have become one of the pillars for the transition to renewable energy and the phase-out of fossil fuels, serving as the main electricity storage technology for electric vehicles. One of the research areas in lithium battery technology focuses on the development of solid state electrolytes, which can be used to achieve better conduction, increase energy capacity, and enable the use of metallic lithium. Lithium lanthanum zirconium oxide has emerged as one of the promising materials due to its electrical properties and chemical stability. In this work, targets from the solid electrolytes $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ and $Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$ were synthesized by solid-state reaction. The synthesized target had weight/weight percentages of the cubic phase estimated at 97.69% obtained through Rietveld refinement of X-ray diffraction patterns. The obtained targets were used for thin film deposition using the pulsed laser deposition technique (PLD). The films were analyzed via atomic force microscopy (AFM) in Kelvin mode (KPFM), this permitted to estimate its surface work function. The structural data from the targets indicate that doping with Al and Ca is a viable strategy for stabilizing the cubic phase of LLZO in material obtained by solid state reaction and could potentially be fit for use in solid state applications.

Key words: Solid Electrolytes, Lithium-ion Batteries, LLZO, PLD, Cubic phase, KPFM

1. Introducción

En las últimas décadas, las baterías de litio han pasado a formar una parte integral en vida de la persona moderna. Están presentes en los celulares que usamos, los autos que conducimos e incluso en las herramientas con las que trabajamos. Una batería es un dispositivo electroquímico que almacena energía química que es posteriormente convertida en energía eléctrica mediante reacciones de oxidación-reducción. Este sistema de almacenamiento de energía está compuesto fundamentalmente por dos electrodos (ánodo y cátodo) sumergidos en un electrolito, que facilita el movimiento de iones entre ellos [1-2]. Durante la descarga, el ánodo experimenta una oxidación, liberando electrones que fluyen a través de un circuito externo hacia el cátodo, donde ocurre una reducción de los iones liberados de la oxidación del ánodo, generando así una corriente eléctrica utilizable. La eficiencia, capacidad y vida útil de una batería están determinadas por factores como los materiales de los electrodos, la composición del electrolito, las condiciones de operación y los mecanismos de degradación específicos de cada sistema [3].

La industria energética actual enfrenta una doble exigencia: primero esta, la demanda creciente de sistemas de almacenamiento de energía más seguros y duraderos para aplicaciones cada vez más diversas y exigentes. En segunda esta la necesidad imperativa de desarrollar tecnologías que cumplan con estándares ambientales cada vez más rigurosos. Esta convergencia de requisitos técnicos y ambientales ha intensificado la búsqueda de alternativas a los sistemas convencionales de baterías de ion-litio con electrolitos líquidos [1].

Sectores como la movilidad eléctrica, las energías renovables y la electrónica de consumo demandan baterías con mayor densidad energética, ciclos de vida más largos y niveles superiores de seguridad. Este conjunto de factores ha resultado en la investigación de nuevas tecnologías de baterías que no solo ofrezcan

mejores propiedades técnicas, sino que también incorporen materiales más sostenibles, procesos de fabricación más limpios y diseños que faciliten el reciclaje y la reutilización de componentes [2].

Las baterías de ion-litio actuales tienen problemas críticos en cuestión de seguridad, esto debido al uso de electrolitos basados en líquidos orgánicos altamente inflamables o electrolitos poliméricos con baja estabilidad química y bajo punto de ignición [4]. Esto resulta en una tendencia para generar accidentes por incendio o explosión, si las baterías son sometidas a un uso inadecuado o prolongado. El uso de estos electrolitos representan una limitante importante en cuestión de densidad energética, velocidad de carga y vida útil. Estas limitantes son el resultado de las varias reacciones que ocurren con mayor facilidad cuando se usan electrolitos líquidos, entre las principales reacciones se encuentran la formación de interfaces apaciguadoras electrolito-electrodo, formación de dendritas y degradación del electrolito [5].

Con el uso de electrolitos de estado sólido se busca eliminar varias de las limitantes energéticas y de seguridad causadas por la inestabilidad química y térmica de los electrolitos usados actualmente. Estos compuestos han mostrado tener mayor resistencia a la formación de dendritas y la formación de interfaces electrolito-electrodo haciendo así que las baterías conserven su capacidad de carga máxima por más tiempo y prolongando los ciclos de vida útil. Asimismo, al no utilizar líquidos inflamables los riesgos de explosión e incendio debidos al daño o mal uso de las baterías se vuelve casi nulo [6-7].

Al usar electrolitos de estado sólido además de cambiar el material de uno de los componentes básicos de una batería, también se cambia la forma de construcción de las baterías. Para las baterías actuales es necesario hacer uso de un separador para mantener a los electrodos separados, con el fin de evitar los cortos circuitos que suceden cuando los electrodos entran en contacto. Esto viene a raíz

de usar un líquido que no ofrece resistencia mecánica alguna para mantener a los electrodos separados. Esto no solo representa un problema de seguridad que hace necesaria la introducción de un elemento inerte que no aporta a la función básica de la batería, sino que disminuye la densidad energética por unidad de masa [8].

Para la fabricación de las baterías de estado sólido se busca depositar finas capas de electrolito entre los electrodos. Estas capas son mucho más delgadas (1-10 μm) en comparación del espacio requerido por las baterías convencionales (20-100 μm). Esto disminuye la resistencia interna de la batería al disminuir la distancia de viaje de los iones, aumenta la densidad energética por unidad de volumen y hace innecesario el uso de un separador ya que el mismo material del electrolito funciona como una barrera mecánica impidiendo que los electrodos se toquen [9].

Gran parte del interés por los electrolitos sólidos ha sido enfocado en el $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ debido a que ha mostrado la mayor conductividad iónica (10^{-4} - 10^{-3} S/cm), compatibilidad con el litio metálico, termoestabilidad y temperaturas de operación de entre todos los electrolitos sólidos. [10-11]. En la Tabla 1 se muestran las principales propiedades de los distintos tipos de electrolitos en comparación con el LLZO. A pesar del alto costo de fabricación actual, este material representa la opción más viable para baterías de estado sólido. Ya que la tecnología aún está en el periodo transitorio entre la escala de laboratorio y la industrial, aún existe gran potencial para reducir su costo de fabricación al desarrollar y optimizar métodos de síntesis a escala industrial [12].

Tabla 1. Principales propiedades de los electrolitos líquidos, sólidos y del $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [5, 10-13].

Propiedad	Electrolitos Líquidos	Electrolitos Sólidos (General)	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
Conductividad Iónica (S/cm)	$10^{-2} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^{-8}$	$10^{-4} - 10^{-3}$
Estabilidad Química	Pobre - reacciona con electrodos	Generalmente buena	Excelente con metal Li
Estabilidad Térmica	Pobre (inflamable)	Excelente	Excelente (estable hasta 900°C)
Propiedades Mecánicas	N/A (líquido)	Rígido, puede ser frágil	Duro pero frágil
Resistencia de Interfaz	Baja	Alta	Moderada a Alta
Temperatura de Operación	-20°C a 60°C	Amplio rango (-50°C a 200°C)	Amplio rango (-50°C a 300°C)
Resistencia a Dendritas	Pobre	Buena	Excelente
Costo de Fabricación	Bajo	Alto	Muy Alto

2. Antecedentes

2.1. Baterías de litio

Estas baterías se han vuelto populares por su buena densidad energética y gran eficiencia de ciclo. En la actualidad, las baterías de litio se usan para dispositivos portátiles y automóviles eléctricos. En los últimos años, se han llevado a cabo esfuerzos para hacer grandes sistemas de almacenamiento de energía con baterías de litio, pero la tecnología aún está en fase de desarrollo. Se espera que sea una tecnología de transición hasta encontrar soluciones más eficientes [14]. En situaciones donde el suministro de electricidad se vea interrumpido, ya sea de manera imprevista o programada, estos sistemas podrían garantizar la operación continua de equipos electrónicos en sectores tales como el de manufactura,

aeroportuario y el hospitalario. Estos sistemas también forman parte integral en estrategias de traslado del consumo energético. Estas estrategias se basan en aprovechar al máximo los periodos del día donde la electricidad es más barata. Al cargar las baterías en periodos de baja demanda y al usar la energía almacenada durante las horas de mayor costo por KWh se genera un ahorro monetario sustancial [8]. El uso en la transición hacia fuentes de energía renovables sigue un principio similar. Al poder almacenar la energía generada durante los periodos más productivos del día se puede mitigar la inherente intermitencia en la producción de electricidad de la energía solar y eólica [2].

En general, las baterías de ion de litio se caracterizan por una larga vida útil (superior a 1000 ciclos), alta eficiencia (casi del 100%), baja tasa de autodescarga (2–8% al mes) y amplio rango de temperatura de funcionamiento (las baterías de ion de litio comerciales pueden cargarse entre 0 y 45 °C y descargarse entre –40 y 65 °C) [15]. Estas baterías pueden fabricarse en una amplia variedad de formas y tamaños, como diseños prismáticos planos o "apilados", prismáticos enrollados, cilíndricos de espiral en tamaños pequeños (0.1 Ah) hasta grandes (160 Ah). Adicionalmente, gracias a que se puede utilizar una gran gama de compuestos químicos, las baterías de litio muestran una gran flexibilidad en cuanto a materiales y métodos de fabricación [1]. Las principales desventajas de las baterías de ion de litio son su alto costo, la baja reciclabilidad, la degradación potencial cuando se descargan por debajo de 2 V a temperaturas elevadas (65 °C) y el riesgo de peligro en caso de sobrecarga. La Tabla 2 muestra las características más importantes de las baterías de ion de litio y otras baterías [13].

Tabla 2. Principales características de los tipos de baterías más utilizadas en la actualidad [14].

Característica	Tipo de batería					
	Plomo - acido	Níquel-Cadmio	Ni-MH	Na-S	Ion-Li	Zinc- bromuro
Densidad energética (Wh/kg)	≈30-50	50-75	40-110	150-240	100-250	75-85
Voltaje de celda (V)	2	1.29	1.35	1.78- 2.07	2.5-5.0	1.85
Eficiencia de ciclo	75-80%	60-70%	-	75-90%	≈100%	65-75%
Vida útil (años)	2-3	>10	>5	10-15	5-6	5-10
Ciclos de vida (ciclos)	500-1000	2000-2500	300-500	2500	>1000	>2000
Temperatura de operación (°C)	18-45	-40 a 50	-30 a 70	300-350	20-65	20-50
Impacto ambiental	Dañino	Dañino	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo
Costo (/KWh)	\$300-600	\$1,000	-	\$300- 500	\$600-2500	\$150- 1000
Reciclabilidad	Buena	Buena	Buena	-	mala	Buena

2.2. Electrolitos de estado sólido

El electrolito constituye un elemento fundamental en el desempeño de las baterías, ya que influye directamente en su eficiencia y estabilidad. De acuerdo con su estado de agregación a temperatura ambiente, los materiales electrolíticos pueden clasificarse como electrolitos líquidos, electrolitos poliméricos, electrolitos iónicos y electrolitos sólidos inorgánicos [15].

Las baterías tradicionales de ion-litio tienen problemas críticos en cuestión de seguridad, esto debido al uso de componentes orgánicos líquidos altamente inflamables o electrolitos poliméricos con baja estabilidad química y bajo punto de ignición. Esto resulta en una facilidad para generar accidentes por incendio o explosión, si las baterías son sometidas a un uso inadecuado. Al sustituir estos

componentes por un sólido altamente termoestable, los problemas de seguridad de usar líquidos orgánicos altamente inflamables son eliminados [7].

Los electrolitos de estado sólido muestran una gran variedad de ventajas adicionales cuando se usan para construir baterías de estado sólido. Primero, al no usar líquidos el empaque de las baterías se simplifica mucho, lo que disminuye el peso de materiales que no contribuyen a la capacidad de la batería y aumenta la densidad energética de estas. Así mismo, comparado con los otros tipos de electrolitos, los electrolitos de estado sólido presentan mayor estabilidad electroquímica y mayor compatibilidad con materiales catódicos de mayor potencial energético. Finalmente, estos compuestos tienen excelentes propiedades mecánicas para el uso en baterías [8, 17]. Debido a estas propiedades los electrolitos de estado sólido son objeto de estudio para ser utilizados en la fabricación de una batería totalmente de estado sólido (ASSB, por sus siglas en inglés). Los electrolitos de estado sólidos se pueden clasificar en tres tipos: sólidos inorgánicos, sólidos poliméricos y sólidos compuestos [17].

Los principios fundamentales del funcionamiento de las baterías con electrolitos líquidos son los mismos para las baterías con electrolitos de estado sólido. Durante la etapa de carga, los iones-litio se desacoplan del cátodo y se transportan a través del electrolito y las interfaces electrolito-electrodo hacia el ánodo. Los electrones viajan del cátodo hacia el ánodo mediante un circuito externo. Durante la etapa de descarga, los flujos se invierten [18]. Debido a las funciones que los electrolitos desempeñan en las baterías hay cuatro características esenciales que deben satisfacer: conductividad eléctrica casi nula, Número de transferencia cercano a 1, Alta conductividad iónica, superior a 10^{-4} S/cm a temperatura ambiente y un intervalo amplio de estabilidad electroquímica [19].

2.3. Compuesto $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Cuando se compara al $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ contra otros electrolitos de estado sólido varias ventajas se hacen evidentes. El $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ exhibe mejor conductividad iónica y mayor estabilidad química ante el litio metálico que otros óxidos electrolíticos. Por otro lado los electrolitos tipo sulfuro presentan conductividades iónicas mayores, pero la viabilidad de estos se ve afectada negativamente por su baja compatibilidad con el litio metálico y las condiciones de síntesis muy estrictas necesarias debido a su alta sensibilidad a la humedad. Estas son las razones por las que entre la gran variedad de electrolitos sólidos, el $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ha surgido como uno de los electrolitos más prometedores [20].

En 2015, Ramakumar y colaboradores mostraron que, entre todos los compuestos de litio de tipo granate, el LLZO con una composición de $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ exhibe la mayor conductividad iónica, lo que corresponde a la menor energía de activación. Informaron que a 33 °C, la composición $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ muestra una conductividad iónica total (volumen + límites de grano) de 3×10^{-4} S/cm con una energía de activación de 0.32 eV. Sin embargo, con un aumento adicional en el contenido de litio, la conductividad iónica total comienza a disminuir; para un contenido de litio de 7.5 unidades molares, la conductividad disminuye a 1×10^{-4} S/cm con un aumento en la energía de activación de 0.38 eV [21].

El LLZO presenta dos fases cristalinas, una tetraédrica que es estable a temperatura ambiente con baja conductividad del ion Li de alrededor de 1×10^{-6} S/cm y una fase cúbica que tiene una conductividad habitualmente 100 veces superior a la fase tetraédrica. Una transición de la fase tetraédrica a cúbica toma lugar entre 100°C y 150 °C [21]. La Figura 1 muestra las estructuras cristalinas de la celda tetragonal y cúbica.

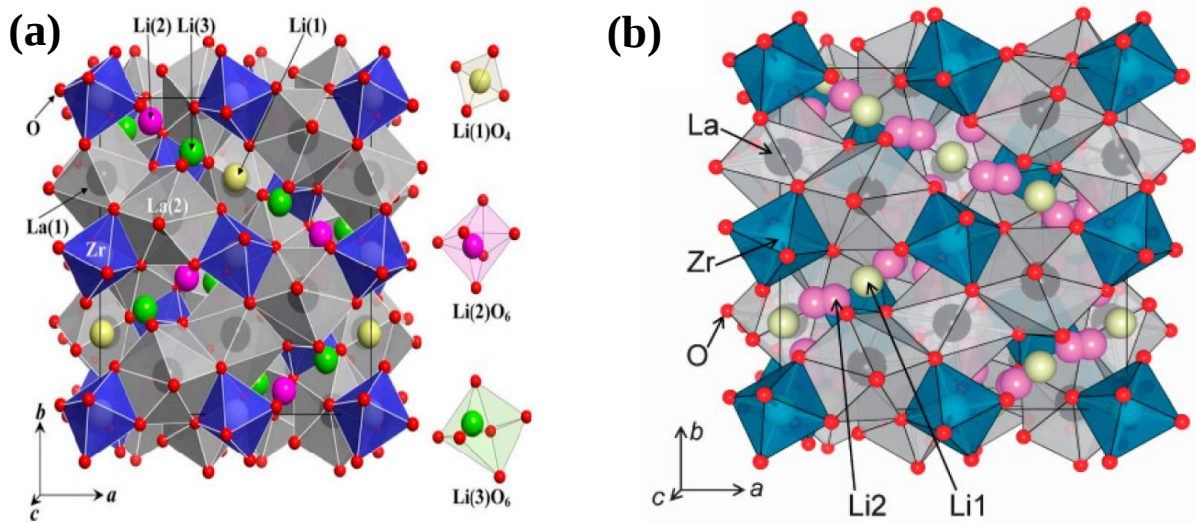


Figura 1. Estructura tetraédrica del $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (a), estructura cúbica (b) [20].

La diferencia de conductividad puede explicarse al existir un mayor número de espacios intersticiales disponible para ser ocupados por los iones Li en la fase cúbica, lo cual facilita la movilidad, en contraste al casi 100% de ocupación de estos espacios en la fase tetraédrica. La Figura 2 muestra los sitios disponibles para ser ocupados por el litio dentro de cada fase del LLZO.

Para un conductor de iones, la conductividad se puede expresar como:

$$\sigma = ne\mu \quad (1)$$

Donde “ n ” representa el número de portadores de carga, “ e ” es la carga de los portadores y “ μ ” está dada por movilidad de los portadores de carga determinada principalmente por la estructura (LaO_3 y ZrO_6) que afecta el tamaño del canal de transporte del ion-litio [22].

Una gran variedad de estudios han mostrado que al introducir cationes de alto estado de oxidación se puede cambiar la concentración de ion-litio, generando vacancias adicionales, resultando en un aumento de la movilidad de los iones a

través de la red cristalina [23]. La introducción de estos cationes en la estructura del LLZO se conoce como impurificación.

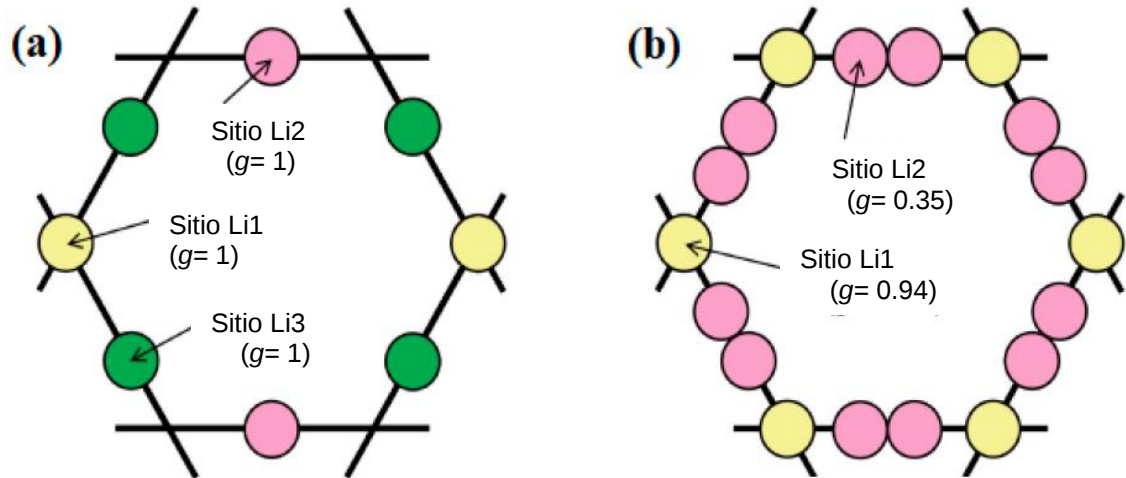


Figura 2: Comparación de la ocupación de sitios disponibles para los iones litio en la (a) estructura tetraédrica y (b) estructura cúbica [21].

2.4. impurificación

Diversos investigadores se han embarcado en la tarea de encontrar los sitios preferenciales para todos los posibles impurificantes del LLZO [24]. Sus cálculos y diversos experimentos han demostrado que la impurificación y co-impurificación con cationes en los sitios de Li, La y Zr son estrategias efectivas para obtener un electrolito de estado sólido de la fase cubica del LLZO de alta calidad y estable a temperatura ambiente. La Figura 3 muestra los sitios preferenciales de sustitución para cada posible impurificante.

unidad de fórmula. Los sustituyentes supervalentes son requeridos para conseguir estas concentraciones en el LLZO. Ya que estos portan mayor cantidad de cargas positivas que los átomos a los que substituye, es posible remover parte de los iones litio y aun mantener un compuesto neutro. Es por esto por lo que los impurificantes más usados son los Al^{3+} (Li), Ga^{3+} (Li), Ta^{5+} (Zr), and Nb^{5+} (Zr). [36][37]

Los sustituyentes subvalentes se han evadido en el pasado ya que estos producen una deficiencia de carga positiva la cual hace necesario concentraciones de litio superiores a 7.0 por unidad de fórmula para compensar la diferencia de cargas. El aumento de litio en la estructura cristalina tiene como efecto una disminución de espacios intersticiales libres que los iones pueden ocupar en su recorrido entre los electros dando como resultado una disminución en la conductividad iónica. Se ha demostrado que varios impurificantes de esta clase estabilizan la estructura cristalina cubica y dan como resultado una conductividad iónica mejorada [22, 29-30]. El calcio, al ser un sustituyente subvalente, ha sido utilizado como co-impurificante de los cationes Ta^{5+} y Nb^{5+} donde ha mostrado tener una sinergia positiva al aumentar la conductividad iónica. Ha mostrado tener efectos sobre la concentración critica del otro impurificaste necesaria para estabilizar la fase cubica. También ha sido utilizado para limitar la perdida de litio. Al sustituir al La, uno de los elementos más escasos en la corteza, también hay un interés económico al impurificar con un elemento tan abundante y barato como lo es el calcio [23, 29].

Un afecto adicional de la impurificación elemental sin importar si la sustitución se da en los sitios de La^{+3} (Ca^{+2} , Sr^{+2} , Y^{+3} , Ba^{+2}), en los sitios del Zr^{+4} (Ta^{+5} , Ge^{+4} , Sb^{+5} , Sc^{+3}) o en los sitios del Li^{+1} (Fe^{+3} , Ga^{+3} , Al^{+3} , Zn^{+2}), es la disminución de la temperatura de síntesis [16]. Las temperaturas más comúnmente usadas en estudios previos se encuentran en el rango de los 900°C hasta los 1150°C. Aun no es claro cuáles son los efectos que el grado de impurificación, los precursores

usados y los elementos impurificantes tienen sobre la temperatura y tiempo de síntesis para obtener un producto compuesto mayoritariamente por la fase cubica.

Se ha sintetizado LLZO impurificado mediante múltiples métodos entre los cuales se encuentran: sol-gel, reacción en estado sólido, método Pechini y Sputtering. La reacción en estado sólido ha sido el método preferido en muchas investigaciones gracias a su simplicidad, alto rendimiento y bajo costo [15].

2.5. Reacción en estado sólido (RES)

La reacción en estado sólido (RES) es un método de síntesis ampliamente usado para la obtención de materiales policristalinos a partir de reactivos en estado sólido. Se emplean altas temperaturas para que las reacciones se lleven a cabo. Varios factores químicos y morfológicos afectan el proceso, estos incluyen: la reactividad, área superficial y energía libre, la temperatura, presión y composición de la atmosfera de reacción [38].

Al mezclar reactivos en forma de polvos en proporciones adecuadas y elevar la temperatura, se pueden sintetizar materiales sólidos policristalinos densificados. Generalmente, se usan óxidos y carbonatos como reactivos precursores. Los reactivos se someten a pasos sucesivos de molienda y sinterizado. Posteriormente, es común compactar en forma de pastillas los sólidos obtenidos, aunque los polvos generados también pueden ser utilizados. Una uniformidad en cuanto a morfología de granos y distribución de granos finos son esenciales para obtener pastillas de buena calidad. La compactación de las pastillas es importante para evitar agrietamientos y huecos al realizar tratamientos mecánicos y térmicos a las pastillas [38].

Ya que los polvos serán llevados a pasos repetidos de molienda y calentamiento

para obtener partículas finas y tamaño uniforme, es importante mantener un proceso controlado durante la molienda de los polvos precursores. Esto se logra utilizando reactivos de gran pureza y estabilidad química entre sí a temperatura ambiente. Habiendo obtenido polvos homogeneizados, estos pasan a una etapa de modelado y consolidación para formar pastillas [38].

Para la síntesis, es importante tomar una temperatura y tiempo de reacción apropiado para asegurar que la síntesis se efectúe y se densifique el material. La Figura 4 muestra los pasos generales para la síntesis en estado sólido.



Figura 4. Pasos para la síntesis por reacción de estado sólido.

2.6. Depósito por Láser Pulsado (PLD)

La popularidad de esta técnica para el depósito de películas delgadas se debe a que al utilizar un láser se producen altas temperaturas de ablación en intervalos muy cortos de tiempo, esta característica de la técnica hace posible mantener la composición del blanco en las películas depositadas [39].

En este proceso, se lleva a cabo una rápida ablación de material que se encuentra en el área de interacción del láser. Esto produce la proyección y fragmentación de una pequeña cantidad del material bajo la superficie ablacionada. El plasma que se genera se expande en un ángulo de 90 grados respecto a la superficie de incidencia. Debido a la dirección de propagación del plasma, el sustrato sobre el

cual crecerá la película se coloca de manera paralela y enfrente del blanco para exponerlo a la mayor densidad de material. Una atmósfera controlada o al vacío se puede usar para evitar la oxidación y degradación del material [39]. Los láseres más comúnmente usados son: ArF (193 nm, o 6.42 eV), KrF (248 nm, o 4.99 eV), XeCl (308 nm, o 4.03 eV), and Nd:YAG (1064 nm, o 1.16 eV). Estos láseres son capaces de producir potencias pico muy elevadas ($\approx 10^7$ – 10^9 W/cm²) en duraciones de pulso cortas, no más largas que unos cuantos nanosegundos o femtosegundos [40].

Entre las muchas consideraciones y variables a controlar se encuentran parámetros como la distancia entre el blanco y el sustrato, de la potencia, del tiempo de exposición y de la temperatura del sustrato. La distancia entre el blanco y sustrato tiene una relación directa con el grosor de las películas al igual que el rebote de varias de especies debido a alta energía cinética cuando la distancia es muy corta. La temperatura del sustrato controla la difusión de adátomos y promover la coalescencia de islas; por lo tanto juega un papel importante en la cristalinidad, formación de fases y morfología de las películas. [40]

La Figura 5 es una representación del sistema de PLD. Se observa el láser pulsado focalizado sobre el blanco; este produce temperaturas elevadas ($> 10^{11}$ Ks⁻¹) en intervalos de tiempos muy pequeños para conseguir la evaporación del material. El material se eyecta en un ángulo de 90 grados respecto a la superficie del blanco que interactúa con el pulso láser, formando así una columna constituida por una mezcla de especies químicas neutras y con carga. Así, pulso por pulso, el material se deposita sobre sustrato, logrando el crecimiento de las películas deseadas [41].

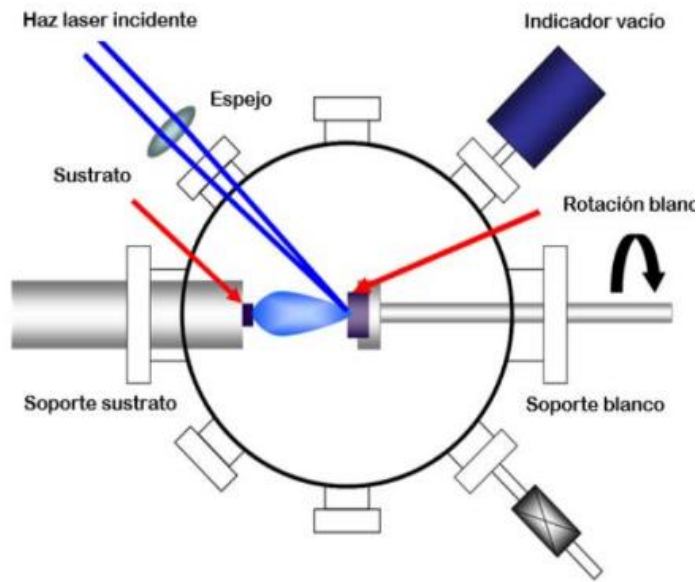


Figura 5. Diagrama del sistema usado en la técnica de depósito por láser pulsado[41].

2.7. Técnicas de caracterización

2.7.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

Para determinar los parámetros de red, orientación de los granos y tipo de estructuras cristalinas, esta técnica ha sido la técnica predilecta durante el último siglo. La técnica consiste en incidir un haz de rayos X sobre un material, el cual es difractado y reflejado en los planos de la estructura cristalina que genera una señal de interferencia constructiva satisfaciendo la ecuación de Bragg [42]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

Dónde:

“ d ” es el espaciado entre los planos de los cristalinicos.

“ λ ” es la longitud de onda de los rayos X.

“ θ ” el ángulo de incidencia de los rayos X.

Un difractograma o patrón de difracción se obtiene al graficar la intensidad de la difracción medida contra dos veces el ángulo de incidencia. Cada estructura cristalina tiene planos específicos donde se produce una difracción que crea un patrón de interferencias constructivas característico de cada sistema cristalino e incluso se puede distinguir entre materiales que comparten sistema. La identificación de materiales se hace mediante la comparación con espectros obtenidos a partir de patrones estándar en polvo [43].

2.7.2. Microscopía por Fuerza Atómica (AFM)

Utilizada para obtener imágenes de superficies a escalas nanométrica, esta técnica de barrido de alta resolución ha surgido como una alternativa a la microscopia electrónica de barrido. El principio fundamental de la AFM es el escaneo de una muestra con una punta de filo manométrico. Las fuerzas generadas entre la punta y la muestra causan una deflexión de la punta que es medida mediante láser. Al moverse la punta esta causa una reflexión en el láser que es medida por fotodetector. La información de la deflexión es convertida a imágenes topográficas con resoluciones manométricas hasta a escala atómica [44].

Esta técnica se puede operar en varios modos los cuales incluyen: modo contacto, modo sin contacto y modo tapping. Gracias a esto solo se necesita una preparación mínima de la muestra y es capaz de usarse en atmósfera abierta, vacío y ambientes líquidos, esta técnica es especialmente útil para muestras biológicas. Aparte de proveer una imagen tridimensional de la muestra esta técnica también permite propiedades mecánicas tales como elasticidad, coeficiente de fricción y de adhesión [44]. En la Figura 6 se muestra las partes fundamentales de un Microscopio de fuerza atómica.

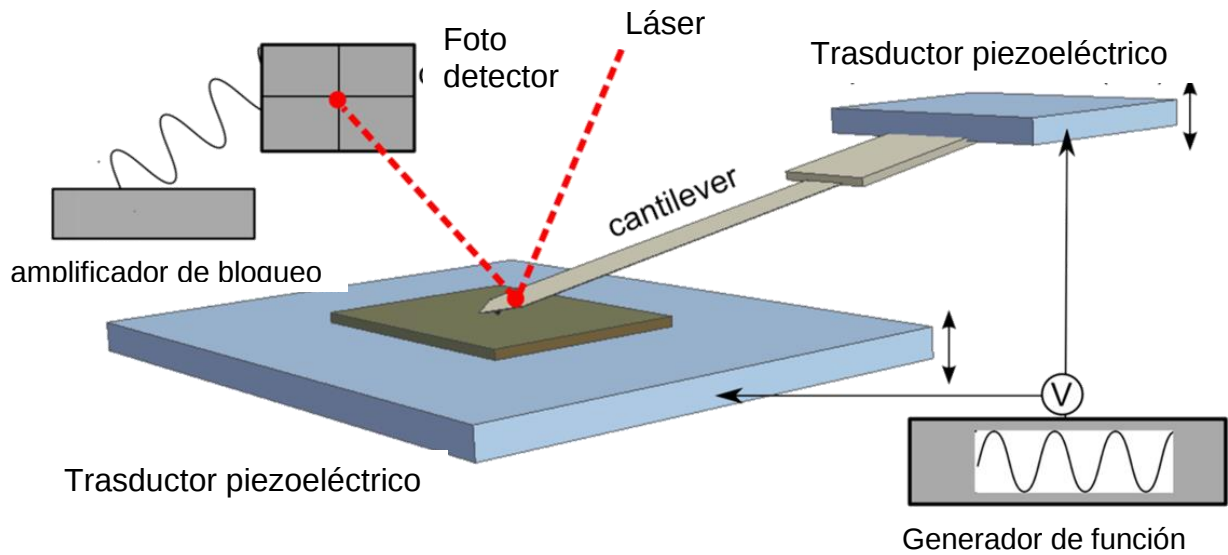


Figura 6. Diagrama de microscopio de fuerza atómica. [45].

2.7.3. Microscopía por Fuerza de Sonda Kelvin (KPFM)

Como una técnica avanzada de la microscopia de fuerza atómica (AFM) esta técnica permite el mapeo simultaneo de la topografía superficial de una muestra y la distribución de potencial electrónico a escala nanométrica. Midiendo la diferencia de potencial de contacto entre la muestra y la punta conductora del AFM esta técnica es capaz de determinar variaciones locales de la función de trabajo de la superficie de la muestra. [46].

La técnica opera aplicando un voltaje AC a la punta durante el barrido, creando una fuerza electrostática oscilante. Un bucle de retroalimentación ajusta el voltaje DC para minimizar esta oscilación, representando el voltaje de anulación del potencial superficial local. KPFM es particularmente valioso para caracterizar propiedades electrónicas de semiconductores, materiales fotovoltaicos, electrónica orgánica y materiales bidimensionales, proporcionando información sobre la distribución de carga, perfiles de dopaje y fenómenos interfaciales [46].

3. Hipótesis

La sustitución parcial de Ca^{2+} y Al^{3+} en los sitios del La^{3+} y Li^+ , respectivamente, en la estructura del $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ promueve la estabilización de la fase cúbica mediante la generación de vacancias de litio y la modificación del entorno cristalográfico, favoreciendo así la estabilidad estructural de dicha fase.

4. Objetivos

4.2. Objetivo general

Estudiar el efecto de la impurificación con calcio y aluminio sobre la estabilización de la fase cúbica del $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ a partir de blancos sintetizados por reacción en estado sólido y películas delgadas depositadas por PLD.

4.3. Objetivos específicos

1. Examinar las condiciones de síntesis, de temperatura, tiempo y exceso de litio para obtener composiciones del tipo $\text{Li}_{7+x-3y}\text{Al}_y\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (X: 0.1-0.55 y Y: 0.2-0.35) que produzcan el mayor porcentaje de la fase cubica.
2. Fabricar blancos de $\text{Li}_{7+x-3y}\text{Al}_y\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mediante el método de reacción en estado sólido.
3. Depositar películas delgadas de $\text{Li}_{7+x-3y}\text{Al}_y\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ utilizando la técnica de deposición por láser pulsado (PLD).
4. Evaluar el efecto de la impurificación con calcio y aluminio sobre la estabilización de la fase cúbica de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mediante difracción de rayos X y refinamiento estructural.

5. Analizar la morfología superficial y la función de trabajo de las películas delgadas depositadas por PLD mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y AFM en modo Kelvin (KPFM), con el fin de valorar su posible aplicación como electrolito sólido.

5. Metodología

Como primera etapa del presente proyecto de investigación, se obtuvieron polvos del compuesto óxido de litio, lantano y zirconio (LLZO), tanto en su forma intrínseca como impurificada simultáneamente con calcio y aluminio. La síntesis se realizó mediante reacción en estado sólido. Los valores adecuados de temperatura, tiempo de síntesis y porcentaje adicional de litio se determinaron mediante dos rondas de síntesis, en las cuales se variaron sistemáticamente dichos parámetros con el propósito de optimizar la obtención de composiciones de los blancos del tipo $Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$.

Posteriormente, los polvos obtenidos se densificaron mediante prensado hidráulico para obtener pastillas, que fueron caracterizadas estructuralmente con el fin de analizar la composición final de las fases presentes.

5.1. Reactivos

- ZrO_2 (99%), Sigma Aldrich
- $LiOH \cdot H_2O$ (98%), Sigma Aldrich
- La_2O_3 (99.9%), Aldrich Chemistry
- $CaCO_3$ (99.9%), Meyer
- Al_2O_3 (99%), Sigma Aldrich

5.2. Síntesis de $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, LLZO

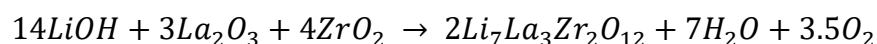
La síntesis del LLZO intrínseco se realizó mediante reacción en estado sólido. Se pesaron cantidades estequiométricas de hidróxido de litio, $LiOH$, óxido de lantano III, La_2O_3 , y óxido de zirconio, ZrO_2 para obtener 2 g del compuesto final. La Tabla 3 presenta las cantidades utilizadas.

Tras la molienda manual durante 30 minutos en mortero de ágata, los precursores se transfirieron a un crisol de porcelana (65 mm de diámetro x 54 mm de altura) y se sometieron a un tratamiento térmico de 1100 °C por 6 horas en atmósfera abierta.

Tabla 3. Cantidades estequiométricas para obtener 2 g de LLZO.

Precursor	Cantidad (mol)	Masa (g)
$LiOH$	0.0183	0.7703
La_2O_3	0.0036	1.1640
ZrO_2	0.0048	0.5870

La reacción general propuesta para la formación de LLZO es una modificación de la propuesta por Aleksandrov *et al* [47]:



(3)

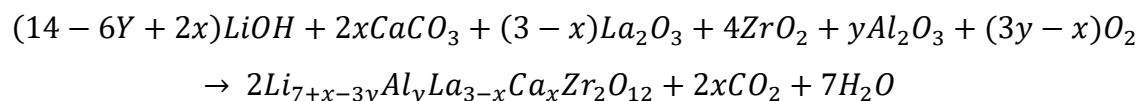
5.3. Determinación de parámetros de síntesis para $Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$

5.3.1 Primera ronda de síntesis

En esta etapa se evaluó el efecto de la temperatura en la formación de la fase cúbica. Se buscó obtener 3g de material por muestra. Se utilizó un exceso del

10% de LiOH para compensar pérdidas por evaporación. La Tabla 4 muestra la temperatura y los valores de X y Y en la fórmula $Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$ para cada muestra sintetizada. La Tabla 5 contiene las cantidades de cada precursor usado para cada composición y la Tabla 6 contiene la fórmula molar final del LLZO para cada muestra sintetizada.

La reacción global propuesta para la formación del LLZO dopado con Calcio y Aluminio es:



Los pasos realizados fueron:

1. Cálculos estequiométricos para 3g de producto final.
2. Adición de 10% extra de LiOH.
3. Molienda manual durante 30 min.
4. Tratamientos térmicos entre 900°C y 1050°C por 6 horas en condiciones de atmósfera abierta.

Tabla 4: Condiciones de síntesis para la primera ronda.

Muestra	Temperatura (°C)	Calcio (X)	Aluminio (Y)
1-1	900	0.1	0.2
2-1	1050	0.25	0.25
3-2	1000	0.4	0.3
4-1	950	0.55	0.35

Tabla 5. Cantidades de precursores (g) para obtener 3 g de LLZO dopado (incluyendo 10% extra de LiOH).

Muestra	$CaCO_3$ (g)	Al_2O_3 (g)	La_2O_3 (g)	ZrO_2 (g)	$LiOH$ (g)
1-1	0.0135	0.0245	1.1360	0.5926	0.7221
2-1	0.0342	0.0312	1.0949	0.6023	0.7340
3-2	0.0557	0.0380	1.0525	0.6124	0.7463
4-1	0.0778	0.0451	1.0087	0.6228	0.7590

Tabla 6. Relación molar de calcio-aluminio y fórmula molar teórica del compuesto final.

Muestra	Ca	Al	Fórmula
1-1	0.1	0.2	$Li_{6.5}Al_{0.20}La_{2.90}Ca_{0.10}Zr_2O_{12}$
2-1	0.25	0.25	$Li_{6.5}Al_{0.25}La_{2.75}Ca_{0.25}Zr_2O_{12}$
3-2	0.4	0.3	$Li_{6.5}Al_{0.30}La_{2.60}Ca_{0.40}Zr_2O_{12}$
4-1	0.55	0.35	$Li_{6.5}Al_{0.35}La_{2.45}Ca_{0.55}Zr_2O_{12}$

5.3.2 Segunda Ronda de síntesis

Se seleccionó la composición con mayor proporción de fase cúbica de LLZO obtenida en la primer ronda (muestra 4-1) y se variaron los tiempos de síntesis (8 y 12h) y el exceso de litio (10% y 15%). Además, se introdujo un pre-tratamiento térmico de los precursores, $LiOH$ y Al_2O_3 (200°C, 2h) y La_2O_3 y $CaCO_3$ (900°C, 8h) con el fin de eliminar agua adsorbida. Esto estableció la temperatura de síntesis a 950 °C y los valores de $X=0.55$ y $Y=0.35$. La Tabla 7 muestra las condiciones de síntesis para cada muestra. Para la cantidad de precursor usado se tomaron las mismas cantidades establecidas para el blanco 4-1 en la Tabla 5. Las muestras obtenidas en esta ronda fueron prensadas para posteriormente ser empleadas como blancos .en la técnica de fabricación de películas por PLD.

Tabla 7. Condiciones de temperatura y moles de calcio y aluminio por mol de compuesto para las muestras sintetizadas.

Muestra	Tiempo (horas)	%Litio añadido
4-4	12	10%
4-5	12	15%
4-6	8	15%
4-7	8	10%

Procedimiento de síntesis de los blancos

1. Se realizaron los cálculos estequiométricos para obtener 2g del material final para cada composición.
2. Se añadió un exceso de LiOH (10%) para compensar pérdidas por evaporación durante la síntesis.
3. Se aplicaron tratamientos térmicos a los precursores previos a la molienda:
 - LiOH y Al_2O_3 : 200 °C por 2 h.
 - La_2O_3 y CaCO_3 : 800°C por 8h
4. Se realizó la molienda de los precursores durante 30 minutos en mortero de ágata para homogeneización.
5. La síntesis se llevó a cabo usando los parámetros optimizados de temperatura y tiempo obtenidos en etapas previas.
6. El material sinterizado se recuperó y se molió nuevamente durante 30 minutos en mortero de ágata.
7. Los polvos finales se prensaron hidráulicamente en un dado de ¼" a una presión aproximada de 5 t/m² durante 20 minutos para obtener las pastillas.
8. Las pastillas se destinaron al análisis estructural mediante difracción de rayos X.

5.4. Caracterización de los blancos de $Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$:

Las pastillas de LLZO fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X para corroborar la obtención de la fase cúbica, identificar las fases adicionales presentes y determinar la composición porcentual peso/peso de los diferentes compuestos presentes en las pastillas.

Una vez obtenido los difractogramas de las pastillas, se usó el software *Match!* con el cual se identificaron las fases presentes en cada muestra. Posteriormente, mediante refinamiento *Retveld*, utilizando el software *FullProf*, se estimaron los porcentajes de peso/peso de las diferentes fases presentes en cada pastilla, y los parámetros de red de la fase cúbica del LLZO. De esta manera se evaluó la eficiencia del dopaje con Ca y Al en la estabilización estructural del LLZO.

5.5 Elaboración de películas delgadas por deposición por láser pulsado

Las películas delgadas de LLZO se obtuvieron mediante la técnica de deposición por láser pulsado (PLD), utilizando como blanco la pastilla sintetizada mediante reacción en estado sólido con la composición ($Li_{6.5}Al_{0.35}La_{2.45}Ca_{0.55}Zr_2O_{12}$) optimizada en las rondas de síntesis previas. Esta técnica permite transferir la composición química del blanco hacia el sustrato con alta fidelidad, con una alta probabilidad de mantener la estequiometría del material y de obtener recubrimientos homogéneos aun para materiales cerámicos de alta complejidad química, como el LLZO.

El depósito se realizó en un sistema PLD equipado con un láser UV de 248nm. Se utilizó para el depósito un solo blanco de LLZO dopado con Ca y Al. El crecimiento de las películas se realizó sobre sustratos de vidrio previamente lavados con agua destilada y jabón neutro, seguido de una limpieza en mezcla crómica, una segunda limpieza con agua destilada y posteriormente secados con gas de nitrógeno.

Las condiciones del equipo fueron las siguientes: láser KrF (248 nm) frecuencia de disparo de 50Hz, potencia de 7.5 J/cm^2 , distancia del blanco al sustrato de 3.5-4.5cm, tiempo de depósito de 10 minutos y temperaturas de sustrato de 300-400°C.

Después del depósito, las películas se retiraron del sistema PLD y se almacenaron en condiciones ambientales hasta su análisis por AFM y AFM-Kelvin.

El espesor final de la película fue tan fino que impidió la obtención de patrones de difracción de rayos X debido a la ausencia de señales distinguibles con respecto a las del sustrato.

5.6 Caracterización de las películas por AFM y AFM-Kelvin (KPFM)

Las películas delgadas de LLZO depositadas por PLD fueron caracterizadas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) con el fin de analizar su morfología superficial y características topográficas. Adicionalmente, se empleó AFM en modo Kelvin (Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM) para estimar la función de trabajo superficial de las películas. Las mediciones se realizaron en modo tapping empleando puntas calibradas de silicio montadas sobre microcántilever comerciales. Las imágenes AFM junto con los mapas de potencial superficial mediante KPFM, permitieron evaluar la uniformidad del depósito obtenido por PLD, identificar posibles defectos superficiales, analizar la continuidad de la película, calcular la función de trabajo relativa tomando como referencia la punta calibrada y analizar la homogeneidad del potencial de superficie en las películas.

La función de trabajo de la muestra se calcula mediante la relación:

$$\phi_{muestra} = \phi_{punta} - eV_{cpd}$$

Donde ϕ_{punta} es la función de trabajo de la punta de AFM (calibrada previamente con una referencia de oro, $\phi_{Au} = 5.1$ eV), e es la carga elemental del electrón y V_{cpd} es la diferencia de potencial de contacto.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan y discuten los difractogramas correspondientes a la caracterización estructural de los blancos de LLZO sintetizados durante las distintas rondas de refinamiento de parámetros. Posteriormente, se muestran los resultados obtenidos de la caracterización mediante microscopía de fuerza atómica en modo Kelvin (KPFM) de las películas delgadas depositadas por deposición por láser pulsado (PLD).

6.1. Caracterización estructural del blanco de $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

La Figura 7 muestra el difractograma obtenido del blanco de $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ intrínseco. Al comparar las señales de mayor intensidad con el estándar CIF#1528994, se observa que la fase predominante en el material corresponde a $La_2Zr_2O_7$. En particular, el pico localizado en 28.65° puede asignarse al plano (222) de dicha fase. Lo anterior indica una baja conversión de los precursores a la fase tetragonal del LLZO. Esto puede deberse al cambio en la combinación de precursores, ya que los polvos $LiOH$, La_2O_3 y ZrO_2 no son los precursores más comunes en las síntesis reportadas del LLZO intrínseco o impurificados. Adicionalmente, debido a las altas temperatura de síntesis de entre 1100°C y 1200°C es común que la fase tetragonal no se obtenga debido a la contaminación generada por la difusión de los elementos que constituyen el crisol hacia la mezcla de polvos precursores [48].

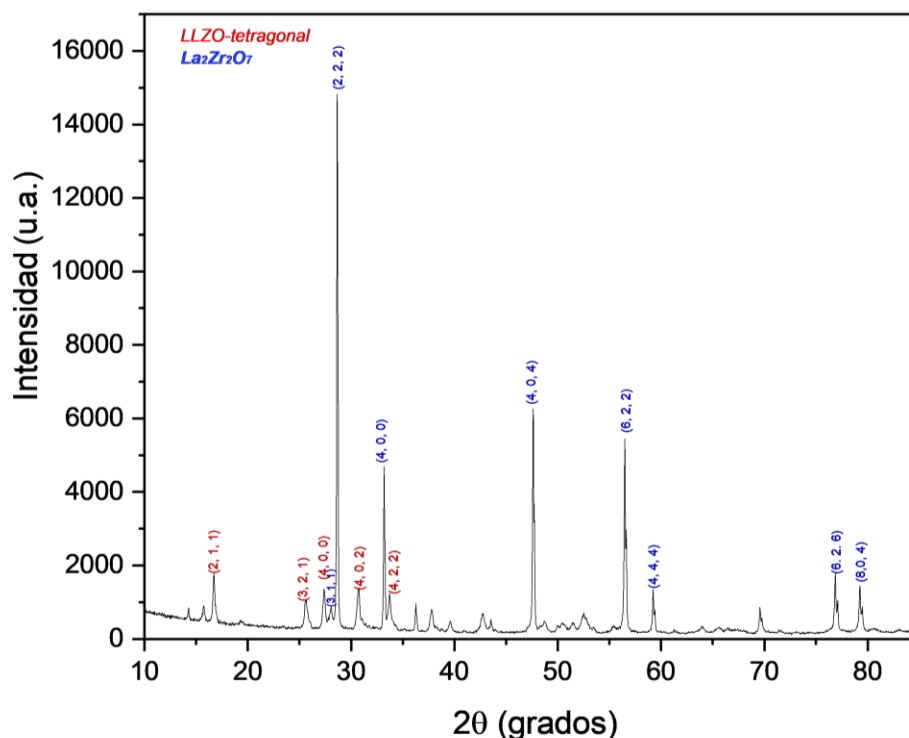


Figura 7. Patrón de difracción de polvo de $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ obtenido por medio de reacción en estado sólido a 1100 °C durante 6 h.

No obstante, se puede apreciar un segundo conjunto de picos en 16.71° y 27.41° que se le atribuyen a los planos (211) y (402) de la fase tetragonal de LLZO. Al compararlos con el patrón PDF#00-063-0174 se puede corroborar que estos picos pertenecen a dicha fase.

Los parámetros de red (a y c) de la fase tetragonal se determinaron mediante análisis de los picos de difracción más prominentes, específicamente las reflexiones (402) y (211). El cálculo se realizó aplicando la ecuación (5) para sistemas cristalinos tetragonales, y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 8.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

Los símbolos h, k y l representan los índices de Miller que identifican los planos cristalográficos reflectantes, mientras que a, b y c corresponden a las dimensiones de la celda unitaria. Para determinar el espaciado interplanar (dhkl), se empleó el ángulo de difracción (θ) mediante la ley de Bragg [49]:

$$d_{nkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (6)$$

En esta expresión, n representa el orden de difracción y λ corresponde a la longitud de onda de la radiación Cu-K α (1.5406 Å)

Tabla 8. Constantes de red y parámetros estructurales para el blanco de $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

Material	a (Å)	c(Å)
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	13.11	12.68
PDF#00-063-0174	13.12	12.68

Los parámetros cristalográficos determinados se encuentran en la Tabla 8. Para el compuesto cuaternario se obtuvieron valores de $a=b= 13.11$ Å y $c= 12.68$ Å, mostrando excelente concordancia con los patrones de referencia y los valores reportados previamente en estudios para la fase tetragonal del LLZO [1]. Junto con demostrar que la fase tetragonal es la que se forma cuando no se añaden impurificantes también nos indica que cualquier impurificación posible debido por la difusión de los compuestos que constituyen el crisol es insuficiente para promover la formación de la fase cubica y puede ignorarse su efecto sobre la formación de esta.

6.2. Determinación de condiciones de síntesis

Con el objetivo de encontrar condiciones de temperatura, tiempo y cantidad de litio adicional que resultaran en blancos con el mayor porcentaje de la fase deseada se llevaron dos rondas de síntesis, donde se refinaron las condiciones de reacción.

La primera ronda de síntesis dio como resultado la obtención de blancos constituidos por cuatro fases presentes en diferentes relaciones porcentuales de peso/peso. Las figuras 8, 9, 10 y 11 presentan los patrones de difracción correspondientes a cada condición usada. En tres de los cuatro patrones se observa la presencia de la fase cubica del LLZO, asimismo en todos los patrones se aprecia la ausencia de los picos asociados a la fase tetragonal del LLZO. En adición a la fase cubica del LLZO se identificaron los patrones de La_2ZrO_7 , $LaAlO_3$ y Li_2ZrO_3 .

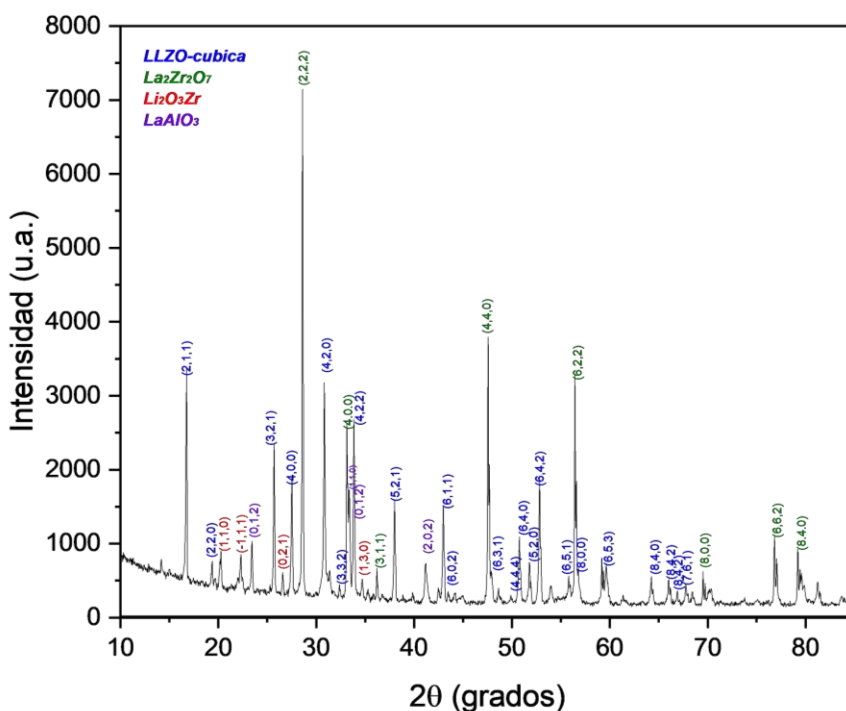


Figura 8. Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: X= 0.15, Y=0.20 y temperatura de 900°C.

El refinamiento Rietveld es un método matemático usado en el análisis de patrones obtenidos mediante difracción de rayos X o difracción de neutrones. Se basa en el ajuste de un patrón de difracción estándar con respecto a un patrón obtenido experimentalmente. Esta técnica va más allá de la simple identificación de picos al tomar en su posición, intensidad, forma y fondo [5].

El método consiste en ajustar de manera iterativa los parámetros estructurales e instrumentales para minimizar las diferencias entre los patrones calculados y los obtenidos experimentalmente. Hace uso de un método de mínimos cuadrados para ajustar varios parámetros simultáneamente, estos parámetros incluyen pero no se limitan a parámetros de la celda unitaria, parámetros atómicos, parámetros de forma de pico y fracciones de fase [50].

Para llevar a cabo el refinamiento Rietveld se utilizó el software *FullProf*. El refinamiento se realizó en el rango de $2\theta = 10^\circ$ a 90° con un tamaño de paso de 0.033423° . Se empleó como estructura inicial el archivo CIF#7206766 que corresponde a la fase cubica del LLZO; adicionalmente se usaron los archivos CIF#1528994, CIF#9007995 y CIF#1008200 que corresponden respectivamente a las fases de La_2ZrO_7 , Li_2ZrO_3 y $LaAlO_3$. Los parámetros refinados incluyeron **los** parámetros de red (a, b, c, α , β , γ), función de background (fondo), parámetros de perfil de pico, factor de escala y posiciones atómicas fraccionales (x, y, z).

La Tabla 9 muestra los porcentajes estimados de cada fase obtenida en la síntesis a 900°C . Los picos de mayor intensidad, aquellos en 28.61° y 47.56° , corresponden a los picos característicos de los planos (222) y (404) del La_2ZrO_7 . A pesar de ser la fase con las señales más intensas, esta fase solo equivale al 22.67% peso/peso de la muestra. Incluso cuando sus picos son solo la mitad de intensos que la de otro compuesto, el porcentaje peso/peso calculado para el $Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$ es de 58.84%. Esto se debe al gran peso molecular de este compuesto.

Tabla 9. Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: X= 0.15, Y=0.20 y temperatura de 900°C.

Fase	% peso/peso
$Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$	58.83
La_2ZrO_7	22.66
$LaAlO_3$	7.83
Li_2ZrO_3	10.68

En Figura 9 se muestra el patrón obtenido de la síntesis a temperatura de 950°C. En esta muestra se observa que la señal en 30.69° con intensidad arbitraria de 4894 correspondiente al plano (420) correspondiente a la fase cubica del LLZO que la más prominente. Esto se corrobora con los resultados del refinamiento Rietveld que indican que la fase del LLZO corresponde al 90.58%. La presencia de un pico de alta intensidad del Li_2ZrO_3 sugiere que gran parte del 15% adicional de litio permanece en la muestra y forma fases no deseadas con otros precursores. La Tabla 10 muestra los porcentajes peso/peso estimados para cada fase identificada.

Con base a estos resultados, estas condiciones se usaron para refinar los parámetros de tiempo y porcentaje de litio en la siguiente ronda de síntesis. Debido a la gran intensidad de los picos asociados a Li_2ZrO_3 se dedujo que disminuir el porcentaje de litio adicional al igual que aumentar el tiempo de reacción podría disminuir la aparición de esta fase.

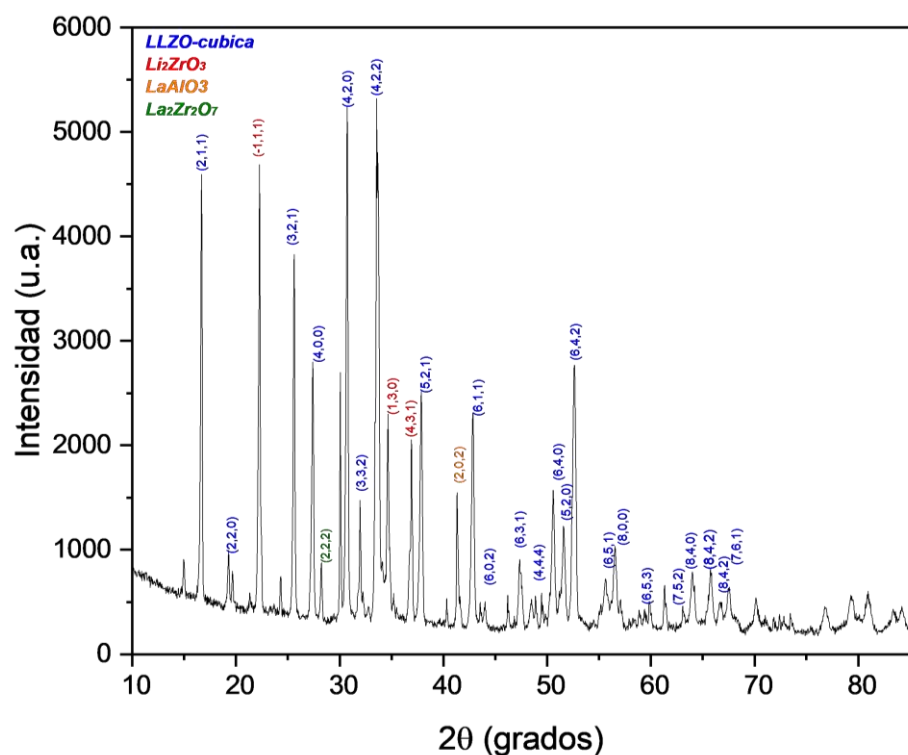


Figura 9. Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: X= 0.55, Y=0.35 y temperatura de 950°C.

Tabla 10. Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: X= 0.55, Y=0.35 y temperatura de 950°C.

Fase	% peso/peso
$Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$	90.59
Li_2ZrO_3	6.00
$LaAlO_3$	2.44
La_2ZrO_7	0.97

En las Figura 10 y 11 los picos de mayor intensidad son aquellos correspondientes al $LaAlO_3$. El refinamiento de ambos patrones muestran una retroceso en la cantidad de fase cubica del LLZO obtenida llegado hasta la ausencia de sus picos característicos cuando la reacción se lleva a cabo a 1050°C como se observa en

la Figura 10. Analizando ambas figuras juntas se concluye que elevar la temperatura de síntesis por arriba a 950°C promueve la formación de $LaAlO_3$ y la posible descomposición de LLZO. Las Tablas 11 y 12 muestran los porcentajes peso/peso estimados para las muestras sintetizadas a 1000°C y 1050°C respectivamente. La Tabla 13 resume los porcentajes estimados de cada síntesis realizada en la primera ronda.

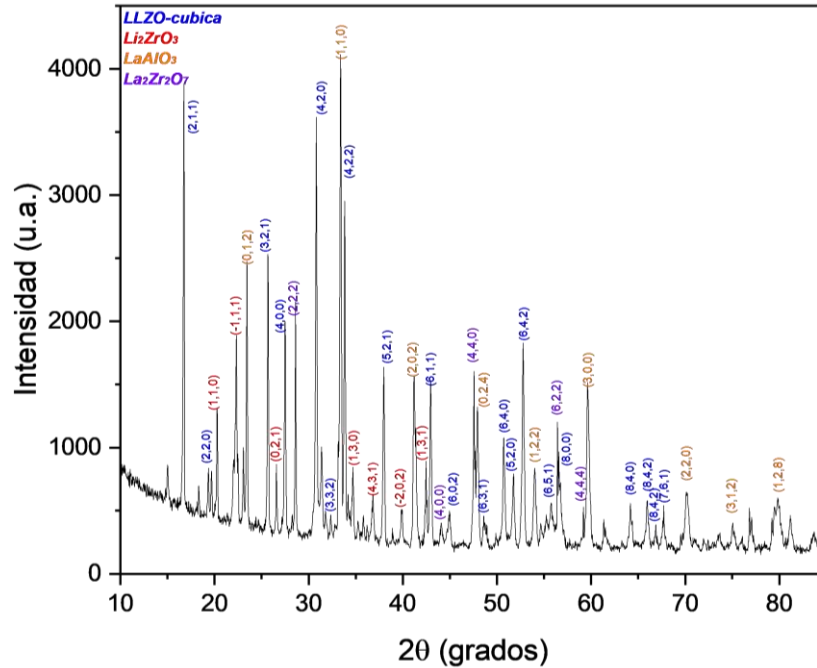


Figura 10. Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: X= 0.40, Y=0.30 y temperatura de 1000°C.

Tabla 11. Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: X= 0.40, Y=0.30 y temperatura de 1000°C.

Fase	% peso/peso
$Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$	45.32
Li_2ZrO_3	13.15
$LaAlO_3$	28.61
La_2ZrO_7	12.92

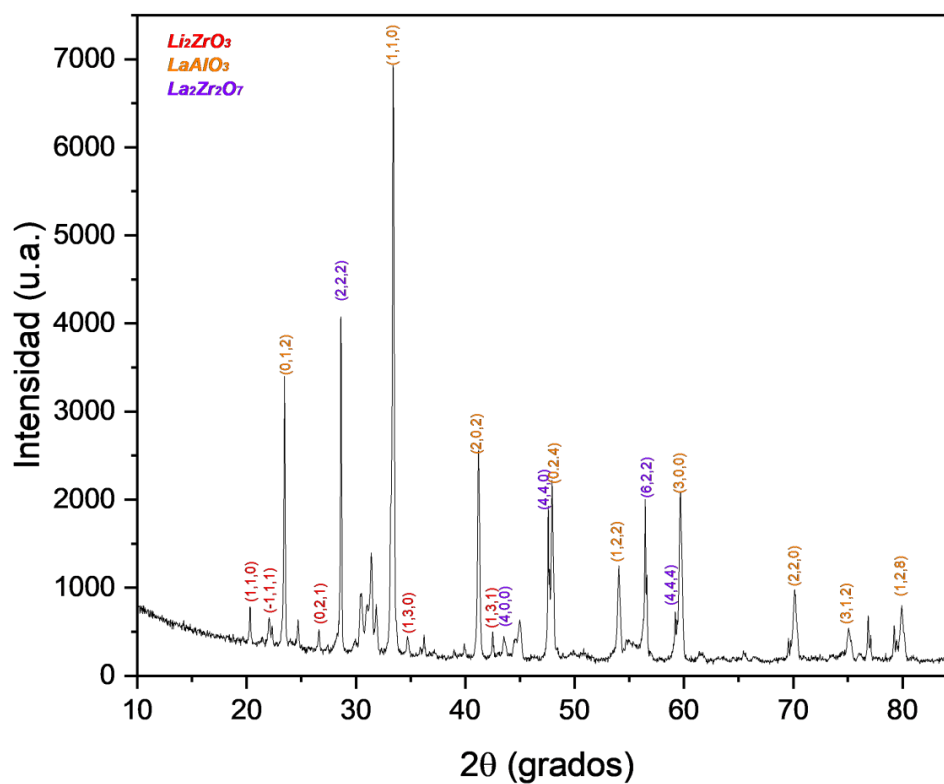


Figura 11. Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: X= 0.25, Y=0.25 y temperatura de 1050°C.

Tabla 12. Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: X= 0.25 Y=0.25 y temperatura de 1050°C.

Fase	% peso/peso
Li_2ZrO_3	12.51
$LaAlO_3$	51.30
$La_2Zr_2O_7$	36.19

Tabla 13. Porcentajes peso/peso de cada fase presente en los blancos sintetizados en la primera ronda de refinamiento de parámetros de acuerdo a la temperatura de síntesis.

Temperatura (°C)	Fase (% peso/peso)			
	$Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$	Li_2ZrO_3	$LaAlO_3$	La_2ZrO_7
900	58.83	22.66	7.83	10.68
950	90.59	6.00	2.44	0.97
1000	45.32	13.15	28.61	12.92
1050	0.0	12.51	51.30	36.19

En la segunda ronda de refinamiento de parámetros se seleccionó como temperatura de reacción a 950°C, debido a que fue la temperatura a la que se produjo mayor cantidad de LLZO cubico. Los parámetros a probar en esta ronda fueron el porcentaje adicional de litio con valor de 10% o 15% y tiempo de reacción de 8 o 12 horas. Estos parámetros se eligieron con base a la alta presencia de compuestos secundarios ricos en litio en la muestra sintetizada a 950°C como se muestra en la Figura 9. Se esperaba que el ajuste a estos parámetros favoreciera la conversión de subproductos a la fase deseada y simultáneamente limitar la cantidad de subproductos que se formasen.

Bajo las condiciones de 12 horas de síntesis, 10% de litio adicional y temperatura de reacción a 950°C se logró obtener un estimado de 97.69% de fase cubica del LLZO. En la Figura 12 se observan que los picos de mayor intensidad, a 31.02° y 34.06°, corresponden a los señales características de la fase cubica deseada. Los picos correspondientes a Li_2ZrO_3 y $LaAlO_3$ siguen siendo notables, pero al ser compuestos con un peso molecular mucho menor al del $Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$ su contribución combinada a la masa del blanco final se estima en menos de 2.4%. Los porcentajes estimados para cada fase identificada se presentan en la Tabla 14.

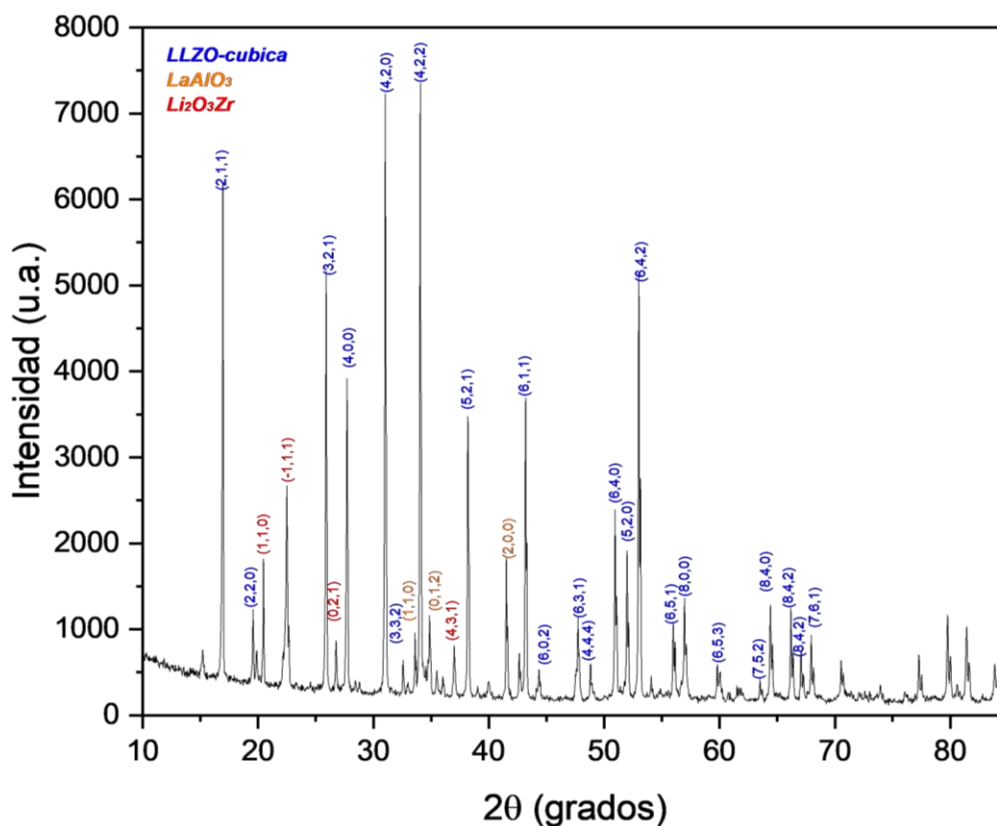


Figura 12: Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 12 horas y litio adicional= 10%.

Tabla 14: Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 12 horas y litio adicional= 10%.

Fase	% peso/peso
$Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$	97.69
Li_2ZrO_3	1.54
$LaAlO_3$	0.76

El blanco sintetizado durante 12 horas con 15% de litio mostro picos con mayor intensidad correspondientes al LLZO cubico, esto se muestra en la Figura 13. Con una estimación de 93.12% de LLZO, estas condiciones también mostraron excelentes resultados. Sin embargo, presenta mayor formación de Li_2ZrO_3

(4.97%) en comparación con el blanco sintetizado con 10% adicional de litio. Esto corrobora que la adición de litio fue más elevada de lo necesario dando oportunidad a la formación de subproductos [23, 51].

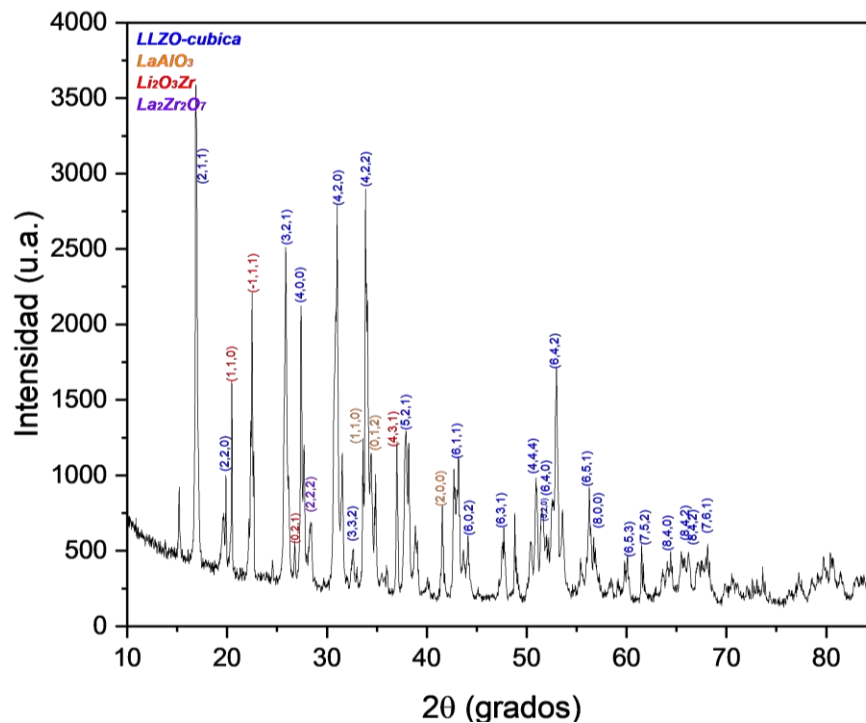


Figura 13: Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 12 horas y litio adicional= 15%.

Tabla 15: Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 12 horas y litio adicional= 15%.

Fase	% peso/peso
$Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$	93.12
Li_2ZrO_3	4.97
$LaAlO_3$	1.26
La_2ZrO_7	0.64

Un tiempo síntesis de 8 horas mostro ser inferior al tiempo mas prolongado de 12 horas que produjo los mejores resultado. Ambos blancos sintetizados por esta

duracion mostraron menor presencia de la fase deseada, siendo esta estimada en tan solo 54.23% y 78.31% de la masa final en los de 15% adicional de litio y 10% adiccion de litio respectivamente. La formacion de productos secundarios asociados al exceso de litio se vio amplificada en comparacion a las muestra con tiempo de reaccion mayor [23, 52].

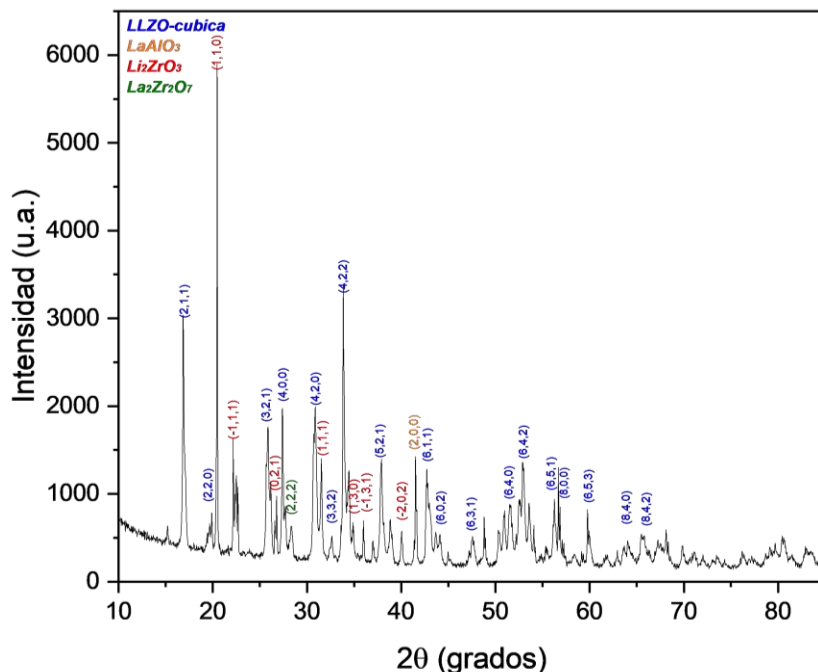


Figura 14: Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 8 horas y litio adicional= 15%.

Tabla 16: Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 8 horas y litio adicional= 15%.

Fase	% peso/peso
$Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$	54.23
Li_2ZrO_3	26.90
$LaAlO_3$	5.10
La_2ZrO_7	13.76

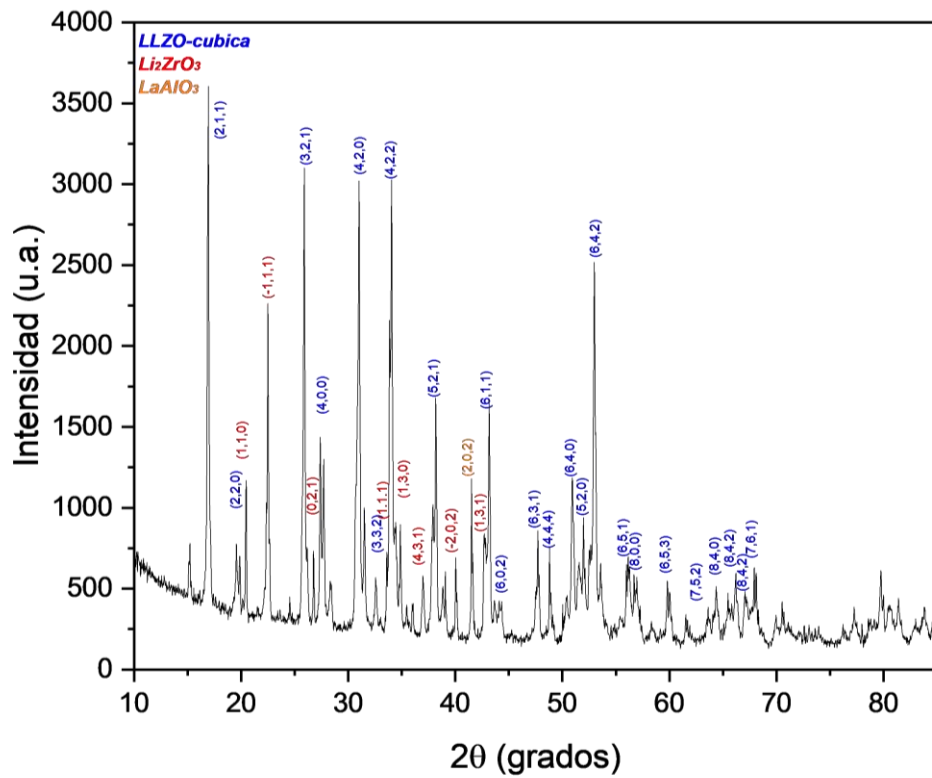


Figura 15: Patrón de difracción de la muestra con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 8 horas y litio adicional= 10%.

Tabla 17: Porcentajes peso/peso de cada fase presente en el blanco con parámetros de síntesis: tiempo de síntesis 8 horas y litio adicional= 10%.

Fase	% peso/peso
$Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$	91.11
Li_2ZrO_3	7.37
$LaAlO_3$	1.22
La_2ZrO_7	0.3

Con base a los resultados de estas síntesis se tomaron como los parámetros de síntesis más favorables usados en este proyectos los siguientes valores:

temperatura 950 °C, porcentaje de litio adicional 10% y tiempo de síntesis de 12 horas. La Tabla 18 muestra los resultados conjuntos de todas las síntesis que se llevaron a cabo en la segunda ronda de refinamientos de parámetros de síntesis.

Tabla 18. Porcentajes peso/peso de cada fase presente en los blancos sintetizados en la primera ronda de refinamiento de parámetros de acuerdo a la temperatura de síntesis.

Muestra	Fase (% peso/peso)			
	$Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$	Li_2ZrO_3	$LaAlO_3$	La_2ZrO_7
4-4	97.69	1.54	0.76	0.00
4-5	93.12	4.97	1.26	0.64
4-6	54.23	26.90	5.10	13.76
4-7	91.11	7.37	1.22	0.30

6.3. Contracción de la celda cristalina del $Li_7Li_{6.5}Al_{0.35}La_{2.45}Ca_{0.55}Zr_2O_{12}$

Los ángulos de los picos de la muestra con composición $Li_7Li_{6.5}Al_{0.35}La_{2.45}Ca_{0.55}Zr_2O_{12}$ presentan un desplazamiento hacia valores superiores indicando una contracción de la celda unitaria. La integración de los átomos de Li y Al en los sitios ocupados por el lantano y litio respectivamente explica la contracción debido al menor tamaño de los sustituyentes (Ca: 1.12 Å en lugar de La: 1.16 Å y Al: 0.68 Å en lugar de Li: 0.76 Å) [53] El desplazamiento de los picos con respecto al estándar se muestra en la Figura 16.

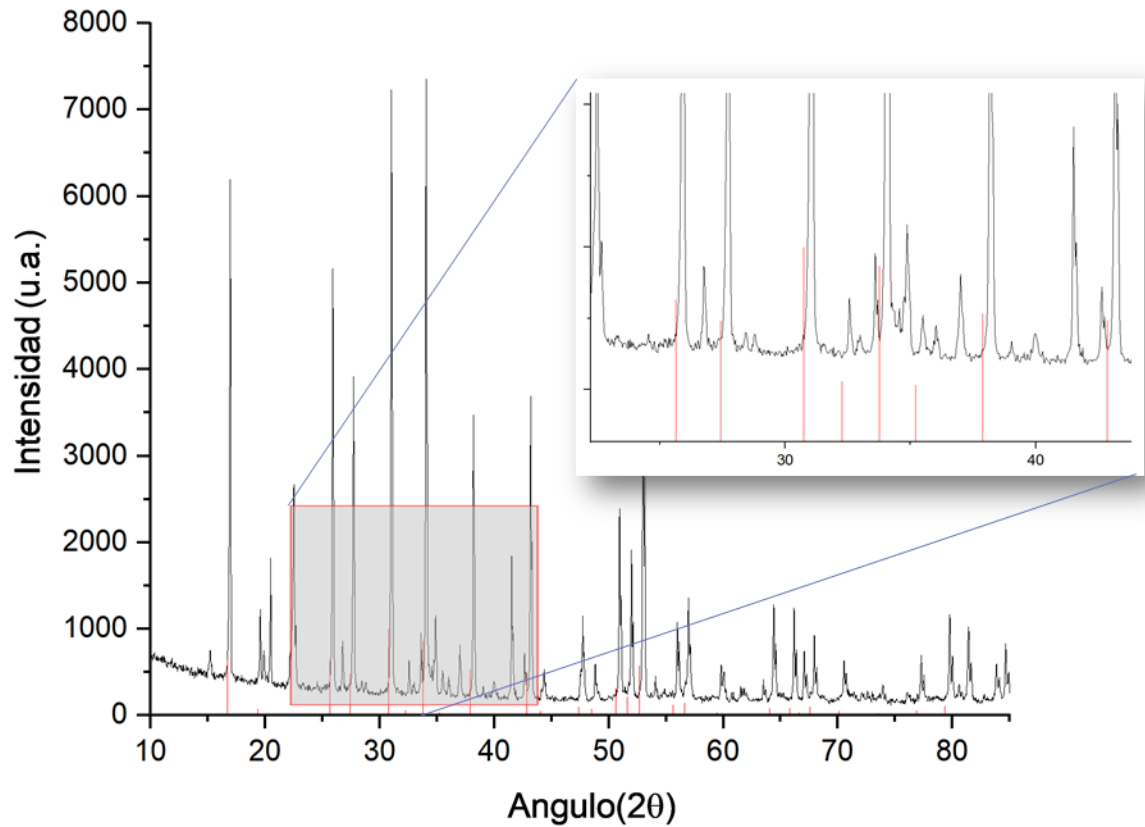


Figura 16. Corrimiento de los ángulos característicos de los picos hacia los valores superiores en el difractograma de $Li_{6.5}Al_{0.35}La_{2.45}Ca_{0.55}Zr_2O_{12}$

A partir del patrón de DRX del blanco se calculó la constante de red a para la estructura cubica a partir de la posición de los picos correspondientes a las reflexiones más intensas de (211), (420), (402), y usando la ecuación (7) para la estructura cubica, se muestra en la Tabla 19.

$$d_{hkl} = \frac{a}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (7)$$

La constante de red (a) se muestran en la Tabla 19. Para el material $Li_7Li_{6.5}Al_{0.35}La_{2.45}Ca_{0.55}Zr_2O_{12}$ la constante de red calculada es $a=b=c= 12.94 \text{ \AA}$. Este valor es muy cercano al valor ($12.954 \text{ \AA}$) que resulta en la energía de activación optima de encontrado por Zhang *et al* [54].

Tabla 19. Constante a de red para el blanco de $Li_7Li_{6.5}Al_{0.35}La_{2.45}Ca_{0.55}Zr_2O_{12}$

Material	a (Å)
$Li_7Li_{6.5}Al_{0.35}La_{2.45}Ca_{0.55}Zr_2O_{12}$	12.94
PDF#00-063-0174	12.97

6.4. Caracterización de películas delgadas de $Li_7Li_{6.5}Al_{0.35}La_{2.45}Ca_{0.55}Zr_2O_{12}$

Después de obtener la fase conductora del LLZO, el segundo reto en la implementación de este electrolito en la fabricación de la siguiente generación de baterías de estado sólido es la obtención de películas delgadas de alta calidad. Entre los diversos métodos usados para la obtención de estas películas se encuentran el PLD, este método ha mostrado la capacidad de producir películas delgadas que conservan la composición química y conductividad presentes en los las pastillas usadas como blancos.

En este trabajo se depositaron tres películas delgadas de LLZO-CaAl con composición $Li_7Li_{6.5}Al_{0.35}La_{2.45}Ca_{0.55}Zr_2O_{12}$ usando la técnica de PLD. Se usaron temperaturas de sustrato de 400°C y 500°C, tiempo de depósito de 10 minutos y distancia entre blanco y sustrato de 3.5cm o 4.5cm. La Tabla 20 exhibe las combinaciones de factores usados.

Tabla 20. Condiciones usadas en el depósito de las películas:

Condiciones	Temperatura del sustrato °C	Distancia entre sustrato y blanco (cm)	Tiempo(min)
C1	300	3.5	10
C2	400	3.5	10
C3	300	4.5	10

Para estudiar la morfología superficial de las películas de LLZO se utilizó la microscopia de fuerza atómica (AFM). Las micrografías de $3 \times 3 \mu\text{m}$ se presentan en la Figura 17. Se puede observar que las películas depositadas a 300°C presentan una morfología granular donde predomina la formación de crestas sobre los valles. Esta morfología indica un proceso en una etapa temprana con nucleación heterogénea. La película depositada a 400°C exhibe una superficie rugosa con la presencia de crestas de gran área superficial a esta escala. Esto indica que la temperatura más elevada promueve la coalescencia de los granos depositados.

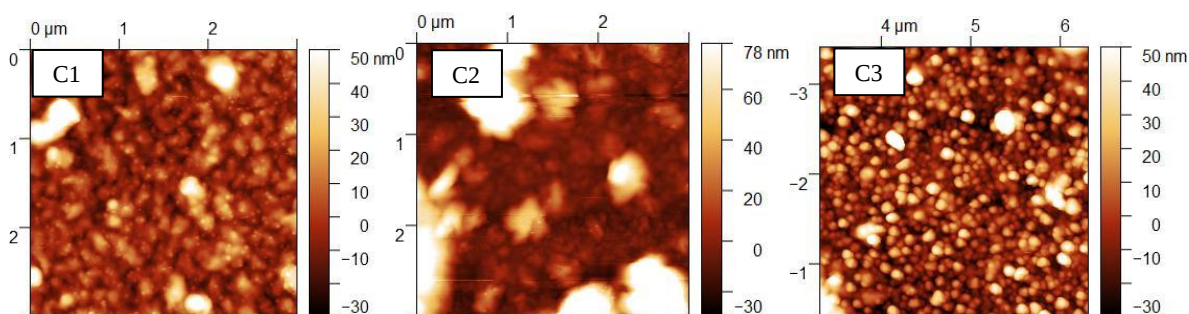


Figura 17: Micrografías de las películas depositadas bajo las condiciones a) C1, b) C2 y c) C3

La función de trabajo (ϕ) se determinó mediante Microscopía de Fuerza Atómica de Sonda Kelvin (KPFM). Se operó en modo de doble paso: primero adquiere la topografía en modo tapping convencional y posteriormente se midió la diferencia de potencial de contacto entre la punta conductora y la muestra a altura constante. Los valores obtenidos para las películas de LLZO estuvieron entre 5.3 y 5.4 eV para ambas temperaturas de depósito, siendo consistentes con reportes previos para electrolitos de estado sólido basados en óxidos y con mediciones reportadas para granates similares [55, 56].

En baterías de estado sólido, la función de trabajo del electrolito determina la formación de barreras energéticas en las interfaces con los electrodos. Una

diferencia excesiva entre la función de trabajo del electrolito y del electrodo genera una barrera que incrementa la resistencia de transferencia de carga interfacial [57]. Para los valores de función de trabajo del LLZO sintetizado la compatibilidad con ánodos de litio metálico ($\phi_{Li} = 2.9$ eV) implica una diferencia de ~ 2.4 eV. Lo cual puede promover la formación de capas de carga espacial que limitarían el transporte iónico en la interface [58]. En contraparte este valor indica compatibilidad para su uso con cátodos de óxidos de transición ($LiCoO_2$, $LiNi_xMn_yCo_zO_2$) cuyas funciones de trabajo están en el rango de 5.0-5.5 eV [59].

La similitud en los valores de función de trabajo para las películas depositadas a 300°C y 400°C sugiere que, aunque la temperatura afecta la cristalinidad y morfología superficial, la composición química superficial y la estructura electrónica permanecen esencialmente invariantes en este rango de temperaturas.

Tabla 19: Función de trabajo de las películas obtenidas por PLD

Película	Función de trabajo (eV)
C1	5.34
C2	5.32
C3	5.39

7. Conclusiones

Por medio de una reacción de estado sólido se fabricaron exitosamente blancos cerámicos de $Li_{7+x-3y}Al_yLa_{3-x}Ca_xZr_2O_{12}$ ($X= 0.20-0.35$ y $Y= 0.10-0.55$). Dichos niveles de impurificación con calcio y aluminio mostraron tener como efecto la generación preferencial de la fase cubica del LLZO.

Se determinó que una temperatura de reacción de 950°C, 10% adicional de litio y

12 horas de tiempo de reacción son las condiciones probadas que produjeron los blancos con el mayor porcentaje peso/peso de la fase cubica deseada. Para el blanco con composición teórica $Li_7Li_{6.5}Al_{0.35}La_{2.45}Ca_{0.55}Zr_2O_{12}$ se obtuvo un porcentaje estimado de 97.69% de la fase deseada. Un valor de 12.94 Å del parámetro de red “a” representa una contracción con respecto al valor de 12.97 Å reportado en la literatura para la fase sin impurificar. Esto indico una correcta incorporación de los impurificantes en la estructura.

Tres películas fueron depositadas mediante PLD usando el blanco con composición $Li_7Li_{6.5}Al_{0.35}La_{2.45}Ca_{0.55}Zr_2O_{12}$. El análisis por DRX mostro que las condiciones de depósito fueron inadecuadas ya que produjeron películas demasiado delgadas al solo producir difractogramas sin señales del LLZO. Usando KPFM se obtuvieron valores de 5.3-5.4 eV de función de trabajo para la películas, lo cual sugiere que para uso en baterías de estado sólido será necesario desarrollar técnicas para evitar la formación de interfaces que afecten negativamente la eficiencia de las baterías.

8. Referencias

- [1] B. Vedhanarayanan and K. C. Seetha Lakshmi, "Beyond lithium-ion: Emerging frontiers in next-generation battery technologies," *Front. Batteries Electrochem.*, vol. 3, art. no. 1377192, Apr. 2024. doi: 10.3389/fbael.2024.1377192
- [2] T. Chen, Y. Jin, H. Lv, A. Yang, M. Liu, B. Chen, Y. Xie, and Q. Chen, "Applications of lithium-ion batteries in grid-scale energy storage systems," *Trans. Tianjin Univ.*, vol. 26, no. 3, pp. 208–217, Jun. 2020. doi: 10.1007/s12209-020-00236-w

- [3] H. Zhang, Y. Yang, D. Ren, L. Wang, and X. He, "Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances," *Energy Storage Mater.*, vol. 36, pp. 147–170, Apr. 2021. doi: 10.1016/j.ensm.2020.12.027
- [4] Z. Gao, H. Sun, L. Fu, F. Ye, Y. Zhang, W. Luo, and Y. Huang, "Promises, challenges, and recent progress of inorganic solid-state electrolytes for all-solid-state lithium batteries," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 33, art. no. 1705702, Aug. 2018. doi: 10.1002/adma.201705702
- [5] M. Wu, S. Han, S. Liu, J. Zhao, and W. Xie, "Fire-safe polymer electrolyte strategies for lithium batteries," *Chem. Res. Chin. Univ.*, vol. 40, no. 1, pp. 64–87, Feb. 2024. doi: 10.1007/s40242-024-3278-7
- [6] T. Krauskopf, F. H. Richter, W. G. Zeier, and J. Janek, "Physicochemical concepts of the lithium metal anode in solid-state batteries," *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 15, pp. 7745–7794, Aug. 2020. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00431
- [7] W. Lu, M. Xue, and C. Zhang, "Modified $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) and LLZO-polymer composites for solid-state lithium batteries," *Energy Storage Mater.*, vol. 39, pp. 108–129, Aug. 2021. doi: 10.1016/j.ensm.2021.04.016
- [8] Y. Zhu, X. He, and Y. Mo, "Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: Insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 42, pp. 23685–23693, Oct. 2015. doi: 10.1021/acsami.5b07517
- [9] Y. Liu, Y. Zhu, and Y. Cui, "Challenges and opportunities towards fast-charging battery materials," *Nat. Energy*, vol. 4, no. 7, pp. 540–550, Jul. 2019. doi: 10.1038/s41560-019-0405-3
- [10] Q. Liu, T. Liu, G. Geng, C. Han, Y. Fu, S. Li, Y. B. He, F. Y. Kang, and B. H. Li, "Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state

- lithium batteries," *J. Power Sources*, vol. 389, pp. 120–134, Jun. 2018. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.019
- [11] G. L. Zhu, C. Z. Zhao, J. Q. Huang, C. He, J. Zhang, S. Chen, L. Xu, H. Yuan, and Q. Zhang, "Fast charging lithium batteries: Recent progress and future prospects," *Small*, vol. 15, no. 15, art. no. 1805389, Apr. 2019. doi: 10.1002/smll.201805389
- [12] S. Ali *et al.*, "Garnet-type LLZO electrolytes for solid-state lithium batteries: Interfaces, conductivity, in-situ processing, and industrial prospects," *Chem. Eng. J.*, vol. 500, art. no. 156685, Jan. 2025. doi: 10.1016/j.cej.2024.156685
- [13] A. J. Samson, K. Hofstetter, S. Bag, and V. Thangadurai, "A bird's-eye view of Li-stuffed garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolytes for advanced all-solid-state Li batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 10, pp. 2957–2975, Oct. 2019. doi: 10.1039/C9EE01548E
- [14] X. Fan, B. Liu, J. Liu, J. Ding, X. Han, Y. Deng, X. Lv, Y. Xie, B. Chen, W. Hu, and C. Zhong, "Battery technologies for grid-level large-scale electrical energy storage," *Trans. Tianjin Univ.*, vol. 26, no. 2, pp. 92–103, Apr. 2020. doi: 10.1007/s12209-019-00231-w
- [15] M. M. Raju, F. Altayran, M. Johnson, D. Wang, and Q. Zhang, "Crystal structure and preparation of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) solid-state electrolyte and doping impacts on the conductivity: An overview," *Electrochem*, vol. 2, no. 3, pp. 390–414, Sep. 2021. doi: 10.3390/electrochem2030026
- [16] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, "High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors," *Nat. Energy*, vol. 1, art. no. 16030, Apr. 2016. doi: 10.1038/nenergy.2016.30

- [17] R. Xu, X. Xia, Z. Yao, X.-Q. Wang, C.-D. Gu, and J.-P. Tu, "Preparation and electrochemical properties of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte by spark plasma sintering," *J. Power Sources*, vol. 278, pp. 192–197, Mar. 2015. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.082
- [18] S. Yang, C. Bremner, C. Menictas, and M. Kay, "Battery energy storage system size determination in renewable energy systems: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 91, pp. 109–125, Aug. 2018. doi: 10.1016/j.rser.2018.03.047
- [19] A. Méry, S. Rousselot, D. Lepage, and M. Dollé, "A critical review for an accurate electrochemical stability window measurement of solid polymer and composite electrolytes," *Materials*, vol. 14, no. 14, art. no. 3840, Jul. 2021. doi: 10.3390/ma14143840
- [20] C. Wang, K. Fu, S. P. Kammampata, D. W. McOwen, A. J. Samson, L. Zhang, G. T. Hitz, A. M. Nolan, E. D. Wachsman, Y. Mo, V. Thangadurai, and L. Hu, "Garnet-type solid-state electrolytes: Materials, interfaces, and batteries," *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 10, pp. 4257–4300, May 2020. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00427
- [21] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, and J. Akimoto, "Crystal structure of fast lithium-ion-conducting cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Chem. Lett.*, vol. 40, no. 1, pp. 60–62, Jan. 2011. doi: 10.1246/cl.2011.60
- [22] Y. Zhang, F. Chen, R. Tu, Q. Shen, X. Zhang, and L. Zhang, " Li^+ transport channel size governing Li^+ migration in garnet-based all-solid-state lithium batteries," *J. Alloys Compd.*, vol. 767, pp. 899–904, Oct. 2018. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.07.174
- [23] X. Wang, Y. Zhai, Y. Li, Y. Wang, Y. Guo, D. Liu, H. Liu, and J. Zhao, "High lithium ionic conductivity of garnet-type oxide $\text{Li}_{7+x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0\text{--}0.1$)

ceramics," *Mater. Lett.*, vol. 231, pp. 43–46, Nov. 2018. doi: 10.1016/j.matlet.2018.08.006

- [24] L. J. Miara, W. D. Richards, Y. E. Wang, and G. Ceder, "First-principles studies on cation dopants and electrolyte|cathode interphases for lithium garnets," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 11, pp. 4040–4047, Jun. 2015. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01023
- [25] D. H. Kim, D. Y. Oh, K. H. Park, Y. E. Choi, Y. J. Nam, H. A. Lee, S.-M. Lee, and Y. S. Jung, "Fabrication and electrochemical characteristics of NCM-based all-solid lithium batteries using nano-grade garnet Al-LLZO powder," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 71, pp. 445–451, Mar. 2019. doi: 10.1016/j.jiec.2018.12.001
- [26] Y. Luo, X. Li, Y. Zhang, L. Ge, H. Chen, and L. Guo, "Electrochemical properties and structural stability of Ga- and Y- co-doping in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolytes for lithium-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 294, pp. 217–225, Jan. 2019. doi: 10.1016/j.electacta.2018.10.078
- [27] X. Xiang, Y. Liu, F. Chen, W. Yang, J. Yang, X. Ma, D. Chen, K. Su, Q. Shen, and L. Zhang, "Crystal structure and lithium ionic transport behavior of Li site doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 8, pp. 3065–3071, Jul. 2020. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.054
- [28] J. Qu, X. Duan, K. Xue, and S. An, "Preparation and electrochemical characteristics of the co-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte with Fe^{3+} and Bi^{3+} ," *Molecules*, vol. 30, no. 9, art. no. 2028, May 2025. doi: 10.3390/molecules30092028
- [29] Y. Luo, Q. Zhang, A. Shen, M. Shen, D. Xie, and Y. Yan, "Calcium-doping effects on structure and electric performances of garnet-type $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_{12}$ solid-state electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 374, art. no. 115812, Jan. 2022. doi: 10.1016/j.ssi.2021.115812

- [30] Y. Tian, Y. Zhou, W. Wang, and Y. Zhou, "Effects of Ga–Ba co-doping on the morphology and conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte synthesized by sol-gel method," *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 1, pp. 963–970, Jan. 2022. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.09.181
- [31] Y. Zhou, X. Li, Y. Yang, X. Huang, and B. Tian, "Production of Ta-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte with high critical current density," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, no. 11, pp. 13817–13828, Nov. 2022. doi: 10.1021/acsaem.2c02441
- [32] X. Huang, T. Xiu, M. E. Badding, and Z. Wen, "Two-step sintering strategy to prepare dense Li-garnet electrolyte ceramics with high Li^+ conductivity," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 5660–5667, Apr. 2018. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.217
- [33] C. Lopez-Puga and J. Du, "Enhancing lithium ion conduction in LLZO-based solid electrolytes through anion doping for advanced energy storage: Insights from molecular dynamics simulations," *Chem. Mater.*, vol. 36, no. 23, pp. 11570–11582, Dec. 2024. doi: 10.1021/acs.chemmater.4c02506
- [34] M. Aote and A. V. Deshpande, "Study of Ge-doped garnet type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as solid electrolyte for Li-ion battery application," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 35, art. no. 586, Mar. 2024. doi: 10.1007/s10854-024-12338-5
- [35] X. Liang, S. Li, G. Yang, B. Li, J. Huang, and D. Yang, "High lithium-ion conductivity in all-solid-state lithium batteries by Sb doping LLZO," *Appl. Phys. A*, vol. 128, art. no. 4, Dec. 2022. doi: 10.1007/s00339-021-05128-x
- [36] X. Huang, J. Su, Z. Song, T. Xiu, J. Jin, M. E. Badding, and Z. Wen, "Synthesis of Ga-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte with high Li^+ ion conductivity," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 17, pp. 17335–17342, Dec. 2020. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.047

- [37] R. Wang, F. Liu, J. Duan, Y. Ren, M. Li, and J. Cao, "Enhanced electrochemical performance of Al- and Nb-codoped LLZO ceramic powder and its composite solid electrolyte," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, no. 12, pp. 13912–13921, Dec. 2021. doi: 10.1021/acsaem.1c02644
- [38] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, 2nd ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2014, pp. 222–229.
- [39] K. Rodríguez-Rosales, "Propiedades optoelectrónicas de electrodos transparentes tipo p para su uso en celdas solares basadas en CdS/CdTe," M.S. thesis, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, México, 2018.
- [40] N. A. Shepelin, Z. Tehrani, F. Ohlan, R. Carlescu, J. Jin, A. Z. Kouzani, D. Chukov, A. M. Tsampas, E. N. Naumkin, and A. Nazarov, "A practical guide to pulsed laser deposition," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 52, no. 7, pp. 2294–2321, Mar. 2023. doi: 10.1039/d2cs00938b
- [41] M. I. Oliva, C. I. Zandalazini, J. C. Ferrero, and H. R. Bertorello, "Development of a low cost pulsed laser deposition system for thin films growth," *Mod. Instrum.*, vol. 1, no. 4, pp. 41–48, Oct. 2012. doi: 10.4236/mi.2012.14006
- [42] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, "X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions," *Minerals*, vol. 12, no. 2, art. no. 205, Feb. 2022. doi: 10.3390/min12020205
- [43] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D'Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito, and G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 98, no. 6, pp. 1255–1266, Jun. 2020. doi: 10.1002/cjce.23747

- [44] P. Nguyen-Tri, P. Ghassemi, P. Carriere, S. Nanda, A. A. Assadi, and D. D. Nguyen, "Recent applications of advanced atomic force microscopy in polymer science: A review," *Polymers*, vol. 12, no. 5, art. no. 1142, May 2020. doi: 10.3390/polym12051142
- [45] National Institute of Standards and Technology, "Scanning probe microscopy for advanced materials and processes," NIST Programs & Projects. [2025], <https://www.nist.gov/programs-projects/scanning-probe-microscopy-advanced-materials-and-processes>
- [46] A. Zahmatkeshsaredorahi, R. Millan-Solsona, D. S. Jakob, A. Konings, M. Stefik, F. J. Torcal-Milla, and S. Gomez-Esteban, "Kelvin probe force microscopy under ambient conditions," *Nat. Rev. Methods Primers*, vol. 5, art. no. 53, Jan. 2025. doi: 10.1038/s43586-025-00424-9
- [47] D. Aleksandrov, P. Novikov, A. Popovich, and Q. Wang, "Superionic solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ synthesis and thermodynamics for application in all-solid-state lithium-ion batteries," *Materials*, vol. 15, no. 1, art. no. 281, Jan. 2022. doi: 10.3390/ma15010281
- [48] X. Huang, H. Guo, W. Zha, Z. Wen, and J. Jin, "Synthesis conditions affecting electrochemical and chemical stabilities of Ga-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte," *EcoEnergy*, vol. 2, no. 2, pp. 242–253, Jun. 2024. doi: 10.1002/ece2.24
- [49] Y. Gao, X. Li, H. Liu, C. Yang, Y. Guo, M. Guo, J. Chang, X. Wang, D. Li, H. Song, Q. Hu, Y. Tang, Y. Hao, P. Li, and Z. Feng, "Synthesis of n-type ZrO_2 doped $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films by PLD fabrication of Schottky diode," *J. Alloys Compd.*, vol. 900, art. no. 163120, Apr. 2022. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.163120

- [50] P. Scardi, "Diffraction line profiles in the Rietveld method," *Cryst. Growth Des.*, vol. 20, no. 10, pp. 6903–6916, Oct. 2020. doi: 10.1021/acs.cgd.0c00956
- [51] S. Song, B. Chen, Y. Ruan, J. Sun, L. Yu, Y. Wang, and J. Thokchom, "Gd-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet-type solid electrolytes for all-solid-state Li-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 270, pp. 501–508, Apr. 2018. doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.101
- [52] W. Wang, H. Zhang, C. Xia, J. Peng, Z. Yuan, J. Huang, Y. Gan, Y. Xia, X. Tao, and W. Zhang, "Synergistic impacts of Ca^{2+} and Ta^{5+} dopants on electrical performance of garnet-type electrolytes," *J. Alloys Compd.*, vol. 879, art. no. 160420, Oct. 2021. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160420
- [53] M. Amores, N. S. Dawes, G. O. Katcho, D. O. Scanlon, and R. Grau-Crespo, "The effect of aliovalent dopants on the structural and transport properties of $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ garnet Li-ion solid electrolytes," *Mater. Adv.*, vol. 5, no. 22, pp. 8826–8835, Nov. 2024. doi: 10.1039/d4ma00679h
- [54] J. L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, and J. Sakamoto, "Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *J. Power Sources*, vol. 206, pp. 315–319, May 2012. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.131
- [55] D. Wrana, C. Rodenbücher, B. R. Jany, O. Kryshtal, G. Cempura, A. Kruk, P. Indyka, K. Szot, and F. Krok, "Kelvin probe force microscopy work function characterization of transition metal oxide crystals under ongoing reduction and oxidation," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 10, pp. 1596–1608, Aug. 2019. doi: 10.3762/bjnano.10.155
- [56] G. Lozano-Onrubia, M. A. Nazarov, and G. C. Walker, "A tutorial on instrumental parameters in pulsed force Kelvin probe force microscopy," *Langmuir*, vol. 40, no. 48, pp. 25367–25380, Dec. 2024. doi: 10.1021/acs.langmuir.4c03719

- [57] Y. Qi, M. W. Swift, E. J. Fuller, Y. J. Kwon, A. A. Talin, and E. Garfunkel, "Interface potentials inside solid-state batteries: Origins and implications," *MRS Bull.*, vol. 48, no. 12, pp. 1239–1246, Dec. 2023. doi: 10.1557/s43577-023-00625-
- [58] B. Wu, C. Chen, D. L. Danilov, R.-A. Eichel, and P. H. L. Notten, "All-solid-state thin film Li-ion batteries: New challenges, new materials, and new designs," *Batteries*, vol. 9, no. 3, art. no. 186, Mar. 2023. doi: 10.3390/batteries9030186
- [59] S. Schuld, R. Hausbrand, M. Fingerle-Straß, W. Jaegermann, and K.-M. Weitzel, "Experimental studies on work functions of Li^+ ions and electrons in the battery electrode material LiCoO_2 : A thermodynamic cycle combining ionic and electronic structure," *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 14, art. no. 1703411, May 2018. doi: 10.1002/aenm.201703411