



40 años



Open Access



40 años

Revista Boliviana de Química 40 años

ISSN 0250-5460 Rev. Bol. Quim. Paper edition

ISSN 2078-3949 Rev. boliv. quim. Electronic edition

Received 10 03 2022 Accepted 04 22 2023 Published 04 30 2023

Vol. 40, No.1, pp. 8-20, Ene./Abr.2023, Revista Boliviana de Química

Vol. 40, Issue 1, 8-20, Jan./Apr. 2023, Bolivian Journal of Chemistry

DOI: <https://doi.org/10.34098/2078-3949.40.1.2>

NUEVA RUTA DE SÍNTESIS ATRANO/HIDRO-SOLVOTERMAL PARA EL CONTROL DEL TAMAÑO DE NANOPARTÍCULA DE $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A TRAVÉS DEL USO DE TOHAC's

Original article

Peer-reviewed

Luz J. Pozadas^{1,*}, Cesario Ajpi², Max Vargas¹, Saúl Cabrera^{1†}, Gustavo García¹

¹ Área Ciencia de Materiales, Catálisis y Petroquímica, Instituto de Investigaciones Químicas, Carrera de Ciencias Químicas, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Ciudad Universitaria, Cota Cota, La Paz, Bolivia, <http://iiq.umsa.bo/>

² Área Académica de Química Inorgánica, Carrera de Ciencias Químicas, Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Ciudad Universitaria, Cota Cota, La Paz, Bolivia

Keywords: Lithium titanate, Titanium-oxo-hydroxo atrane clusters, TOHAC's, Atrane, Litanatrane, Tithiatrane, Building blocks. **Palabras clave:** Titanato de Litio, Titanium-oxo-hydroxo atrane clusters, TOHAC's, Atrano, Titanatrano, Litiatrano, Bloques de construcción.

ABSTRACT

New atrane/ hydro-solvothermal synthesis route for the control of the size of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticle through the use of TOHAC's. In the present work, a new wet chemical synthesis route called "Atrane/Hydro-Solvothermal" is proposed, which allows obtaining $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) nanoparticles with predefined sizes. This is achieved by controlling the growth rate of the hydrolysis and condensation processes of metal atrane clusters formed in aqueous and solvothermal solutions. LTO nanoparticles were synthesized from atrane precursors (lithiatrane, titanatrane). These form complexes of oligomeric species called "Titanium-Oxo-Hydroxo-atrane clusters" (TOHAC's) nanoparticles. The TOHAC's with predefined sizes are obtained by controlling the hydrolysis and condensation time. The average diameter size of the formed TOHAC's was characterized by the dynamic light scattering technique (DLS), obtaining average sizes of 2.4, 7.17, 20.13, 40 nm for the samples (B:0), (B:48), (B:144), and (B:288), respectively. The TOHAC's are used as building blocks, followed by a Hydro-Solvothermal treatment, and a

thermal treatment at 500°C. The XRD diffractograms of the products have shown the presence of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) as the major phase with a spinel structure, and the monoclinic $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ as the minor phase. The SEM images show particles with an average size of 12.82 ± 5 nm (LTO: B:0), 10.03 ± 3 nm (LTO: B:48), 20.03 ± 7.6 nm (LTO: B:144), and 40.0 ± 5 nm (LTO: B:288). The particle sizes were correlated with the TOHAC's (building blocks) used.

*Correspondent autor: luzjimenapz@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se propone un nuevo método de síntesis por vía húmeda denominada "Atrano/Hidro-Solvotermal", que permite obtener nanopartículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) con tamaños predefinidos. Estas nanopartículas se obtienen mediante un control de velocidad de crecimiento de los atrano-clúster metálicos formados durante los procesos de hidrólisis y condensación en solución acuosa y solvotermal. Se sintetizaron nanopartículas de LTO a partir de



precursores tipo atrano (litiatrano, titanatrano). Éstos forman complejos de especies oligoméricas “Clústers de Titanio-Oxo-Hidroxo-Atrano” (TOHAC’s). Los TOHAC’s con tamaños predefinidos fueron obtenidos mediante un control del tiempo de hidrólisis y condensación. El tamaño promedio de los TOHAC’s formados se caracterizaron mediante la técnica dispersión dinámica de la luz (DLS), obteniéndose tamaños promedio de 2.40, 7.17, 20.13, y 40.00 nm para las muestras (B:0), (B:48), (B:144) y (B:288) respectivamente. Los TOHAC’s fueron utilizados como

bloques de construcción (building blocks), seguidos de un tratamiento Hidro-Solvotermal, y un tratamiento térmico a 500°C. Los difractogramas de DRX de los productos obtenidos muestran la presencia mayoritaria de la fase de interés $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) con estructura tipo espinela, y $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ monoclinico como fase secundaria. Las imágenes SEM muestran partículas de diámetro promedio de 12.82 ± 5 nm (LTO: B:0) 10.03 ± 3 nm (LTO: B:48), 20.03 ± 7.6 nm (LTO: B:144), y 40.0 ± 5 nm (LTO: B:288). Estos tamaños de partícula van en correlación con los TOHAC’s (building blocks) empleados.

INTRODUCCIÓN

La necesidad de nuevos materiales requeridos por la industria demanda el desarrollo de materiales avanzados que exigen nuevas técnicas avanzadas de síntesis. Estas técnicas deben permitir generar un control del tamaño, homogeneidad, forma, y otros factores que determinan el comportamiento y funcionalidad de los nanomateriales. Uno de estos materiales es el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) que ha recibido una atención considerable por su aplicación como material anódico para baterías de iones de litio [1-4]. Actualmente, este material tiene un enorme interés de investigación debido a ciertas características estructurales y electroquímicas como ser su excelente ciclabilidad, alta seguridad con respecto a otros materiales tradicionales a base de grafito, excelente estabilidad térmica, además de ser amigable con el medio ambiente. Todo esto hace que el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sea uno de los materiales anódicos más prometedores para sistemas estacionarios de almacenamiento de energía (Baterías de ion Litio) [5-7].

Los métodos de síntesis más relevantes, aplicados en la síntesis de LTO incluyen la síntesis por estado sólido [7-10], método sol-gel [11-13], método hidrotermal [14,15], y método solvotermal entre otros. En el método Estado sólido, las altas temperaturas provocan el crecimiento de partículas que resultan en la reducción de la velocidad de difusión de iones litio. En ese sentido, se suele aplicar adicionalmente técnicas de molienda de bolas para reducir el tamaño de las partículas de los reactivos. Por otra parte, en el método sol-gel hidrotermal y en el método solvotermal se puede obtener productos a escala nanométrica, los cuales, no permiten controlar el tamaño de la nanopartícula. Sin embargo, el método solvotermal presenta gran potencial y ha sido poco explorado hasta ahora [16-18]. Debido a que el uso de diferentes solventes permite un manejo más versátil de los productos sintetizados controlando independientemente la polaridad, el precursor, la solubilidad del producto, temperatura crítica y presión [4]. A pesar de los recientes avances en la investigación química, existe poca información de procedimientos para el control del tamaño de partícula a nano escala en la obtención de estos compuestos.

Las investigaciones actuales presentan nuevos datos experimentales sobre los mecanismos de modificación química, hidrólisis y policondensación de los alcóxidos. Así también, demuestran posibilidades de abordar nuevas clases de materiales, explotando estos mecanismos. La introducción de ligandos quelantes modificadores conduce generalmente a una mejora en la distribución de carga de las moléculas precursoras facilitando la cinética de hidrólisis y policondensación. Varios estudios demostraron que los complejos más estables se observaron entre las aminas y alcóxidos de titanio o circonio, donde las aminas muestran la mayor acidez de Bronsted, produciendo una mejor distribución de carga [19].

Existe la necesidad de un mayor control de las velocidades de los procesos de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos termodinámicamente inestables en solución acuosa. Esto debido a que los alcóxidos suelen reaccionar fácilmente con el agua formando precipitados [20]. El carácter quelante de la TEAH₃ y la capacidad del titanio de extender su índice de coordinación hace posible la formación de especies oligoméricas con estructuras que les proporciona una gran estabilidad interna posibilitando tener procesos de hidrólisis lentos y, por tanto, controlables [21].

En el presente trabajo se propone una ruta química por vía húmeda Atrano/Hidro-Solvotermal, que consiste en la preparación de precursores de complejos metal orgánicos tipo atranos. El precursor Atrano (N (CH₂CH₂O)₃ M – Z) (Figura 1), está formado por un metal en coordinación con tres oxígenos provenientes de la trietanolamina N(CH₂CH₂OH)₃ y un sustituyente tipo variable Z (Z = alcoxi OR, OH, CH₃, entre otros); M es el metal de coordinación (B, Si, Fe, Cr, Al, Ti, entre otros). Además, se presenta un enlace M←:N dando una estructura de complejo tricíclico pentacoordinado, que permite un mayor control ante las reacciones de hidrólisis y condensación de las especies presentes en solución.

A partir de los complejos atranos formados y bajo procesos de química suave, se pueden obtener partículas de oxo – alcoxo metálicas, para promover un mecanismo de crecimiento controlado de las nanopartículas de óxido de titanio lito.

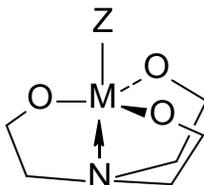


Figura 1. Estructura tricíclica robusta denominada: complejo Atrano.

EXPERIMENTAL

La metodología de síntesis de las nanopartículas de titanato de litio comprende dos etapas: la preparación de los precursores tipo atrano seguido de un proceso Hidro-Solvotermal.

Etapa 1: Preparación de precursores tipo atrano, formación de TOHAC's

1) Síntesis del Precursor titanatrano. (Sol. A)

Butóxido de titanio (IV) (TBT, 97% Sigma-Aldrich) se disolvió en una solución de trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$) (TEAH₃, 98% Sigma – Aldrich), a una temperatura de $135 \pm 5^\circ C$, relación molar $[Ti:TEAH_3] = 2:7$ y agitación constante hasta la eliminación del butanol formado según procedimiento propuesto por Cabrera, et al., 2000.

2) Formación de clústers de Titanio-Oxo-Hidroxo-atrano “TOHAC’s”. (Sol. B)

La formación de TOHAC's se produce por la reacción entre el titanatrano y el agua a $70^\circ C$. Se agregó agua con una relación molar $[H_2O: Ti] = 278:1$, produciendo procesos de hidrólisis y condensación para la formación de clusters (por su terminología en inglés) de TOHAC. El tamaño de los clusters fue controlado en función del tiempo, según el procedimiento propuesto por Laura, et al., 2017 [26]. Los tiempos de tratamiento de procesos de hidrólisis y condensación de este trabajo corresponden a 0, 48, 144 y 288 horas, codificados como B:0, B:48, B:144, B:288, respectivamente.

3) Síntesis del Precursor litiatrano. (Sol. C)

Hidróxido de Litio (LiOH 98%, Sigma-Aldrich) disuelto en agua se agregó en la solución de trietanolamina, a $140^\circ C$, con una relación molar de $[Li: TEAH_3] = 0.5:7$ bajo agitación constante durante 30 min.

Etapa 2: Proceso hidro-solvotermal (LTO-HS).

Los TOHAC's con diámetros promedio de partícula predefinidos de 2.4, 7.17, 20.13, y 40 nm determinados mediante la técnica de “Dispersión de Luz Dinámica” Dynamic Light Scattering (DLS), correspondientes a las soluciones B:0, B:48, B:144, B:288, se llevaron a un proceso de evaporación hasta llegar a una relación molar $H_2O:Ti = 139:1$. Esta solución se mezcló con la solución de litiatrano (Sol.C) bajo una relación molar $Li:Ti = 6.5:5$ a pH 9. La mezcla se llevó a un proceso Hidro-Solvotermal en una autoclave de acero inoxidable, por un tiempo de 6 horas a $180^\circ C$. Los geles obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento de 0, 48, 144 y 288 horas, son codificados como G:0, G:48, G:144, G:288, respectivamente. Estos mismos se llevaron a un tratamiento térmico a $500^\circ C$ con una lenta rampa de velocidad de calentamiento para evitar procesos de sinterización. Los polvos obtenidos se codificaron como LTO: G:0, LTO: G:48, LTO: G:144, LTO: G:288 referenciando la solución precursora.

Caracterización estructural y morfológica

La distribución promedio del diámetro de las partículas de TOHAC's en medio acuoso fue medido mediante la técnica de Dispersión Dinámica de la luz DLS (Dynamic Light Scattering) con el equipo Zetasizer nano S90 con un

rango de detección de 0.3 – 5000 nm. La distribución promedio se la realiza con tres corridas de más de 30 barridos cada una (dependiendo de la muestra).

La obtención de espectros de Difracción de Rayos X de polvo (DRX-P) se realizó en un difractor de rayos X Panalytical, equipado con un goniómetro y una lámpara de Cu (línea $K\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Mediante el programa de análisis X'pert se identificaron los picos característicos de las fases presentes y la cristalinidad. El tamaño de cristalito de la fase LTO es calculada utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Dónde D_{hkl} es el tamaño del cristal en nanómetros, k es una constante que depende de la forma del cristal, λ es la longitud de onda, β es el ancho de pico a media altura atribuido a la muestra en radianes, y θ es la mitad del ángulo de Bragg (2θ).

El refinado de los difractoros se lo realiza por el método Rietveld para realizar la cuantificación y encontrar los parámetros estructurales o parámetros de red de las fases identificadas.

La morfología y distribución de partículas se observaron mediante un Microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips XL-30 SEM que opera con un voltaje de 15 KV con resolución de $1 \mu\text{m}$, y un rango de ampliación de 200X hasta 5000X. Las muestras no requieren recubrimiento de Au por tratarse de materiales altamente conductores.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Etapa 1. síntesis de precursor titanatrano - formación y crecimiento de los TOHAC's, en medio acuoso.

1.1 Síntesis del Precursor titanatrano. (Sol. A)

Debido a que las trietanolaminas forman complejos de titanio (IV) muy estables, la síntesis del complejo estable titanatrano se basa en el uso de un polialcohol acomplejante como la trietanolamina (TEAH₃). Por lo tanto, en el método estudiado, la reacción de TBT y TEAH₃ resulta en la formación de grandes ligandos de trietanolamina sobre átomos de titanio (reacción 1). Los grupos hidroxilo más ácidos desplazan a los grupos alcoxi, produciendo una reacción de intercambio del alcohol entre las fracciones alcohólicas de la trietanolamina y los grupos butoxi. En esta reacción, el átomo de N de la TEAH₃ puede unirse de forma dativa con el átomo de titanio [22,23], formándose así el complejo quelado llamado titanatrano mostrado en la Figura 2a.

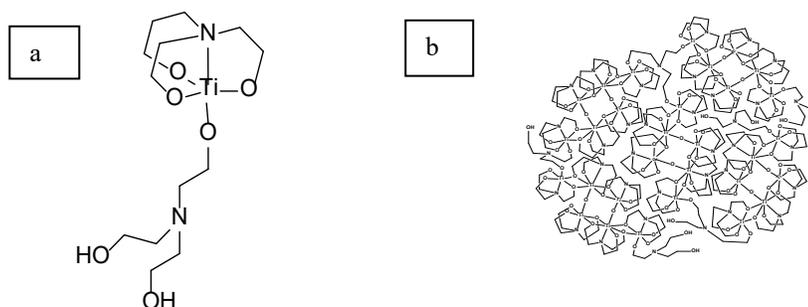


Figura 2. a) Complejo titanatrano, b) Clúster del oligómero de complejo titanatrano formado en un medio anhidro

En un medio anhidro, las medidas tomadas por DLS (Figura 3a), muestra dos señales con la distribución del diámetro de partículas. Los promedios del diámetro de partículas de cada pico son de 0.66 nm y 53.74 nm correspondientes a los grupos de titanatrano no hidrolíticos preparados en una relación 2Ti:7TEAH₃, en medio de trietanolamina. La primera señal corresponde a especies del tipo I (Figura 3b) y la segunda señal corresponde a un clúster formado por una red continua de oligómeros de complejo titanatrano (Figura 2b). En este clúster, los átomos de titanio extienden su esfera de coordinación de V a VI [24]. Estudios realizados por espectroscopia de masas mediante técnicas de bombardeo atómico rápido, FAB (Fast Atom Bombardment) e Ionización por electrospray ESI



(Electrospray Ionization), sugieren que esta red oligomérica en el sistema anhidro está formada por especies que se muestran en la figura 3b [21,22,25].

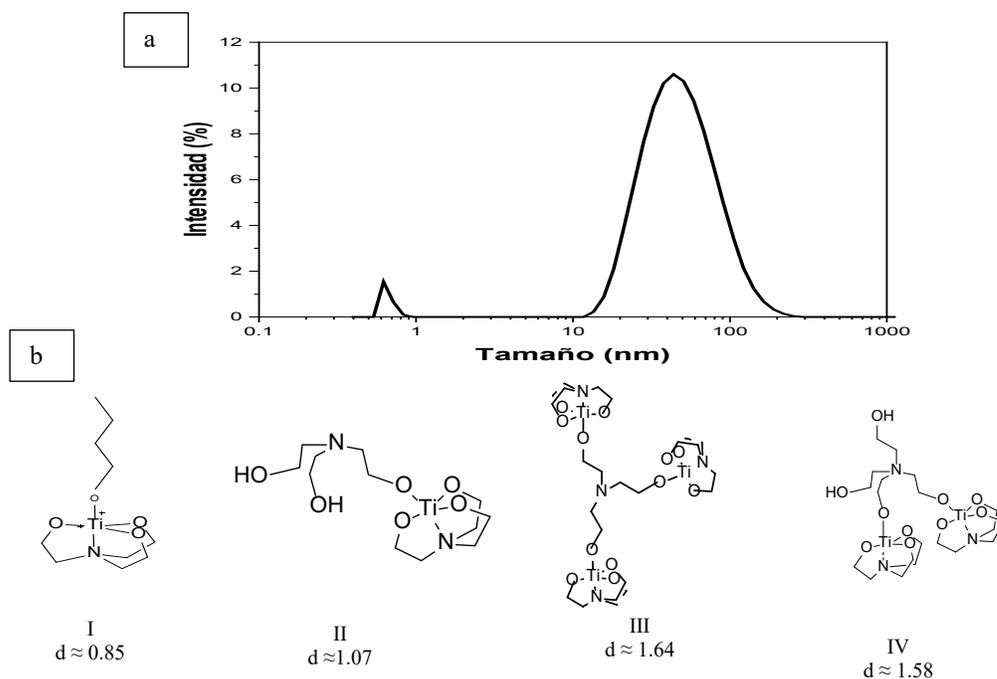


Figura 3. a) Distribución del diámetro de partículas del Complejo titanatrano anhidro. El diámetro promedio de partículas presentes de las especies mayoritaria es de 53.74nm obtenido por DLS. b) especies reportadas en medio anhidro, donde d es el diámetro promedio calculado con el programa HyperChem.

1.2 Formación de especies oligoméricas iniciales de TOHAC's (sol B), a partir de la ruptura de la red oligomérica en presencia de agua.

Una vez formada la red oligomérica anteriormente descrita (Figura 2b), la adición de agua da lugar al titanatrano hidrolizado (sol. B), formando un quelato de hidroxititanio, que le permite ser estable en formulaciones acuosas durante períodos prolongados. Las mediciones por DLS del titanatrano hidrolizado inicial (Figura 4), muestra tres señales (picos) dentro de un rango de distribución de diámetros de partícula de 0.2 a 500 nm. Los promedios de distribución del diámetro de partícula de cada señal son de 2.4 nm (28.8%), 8.4 nm (24.5%) y 147 nm (44.2%), respectivamente (Los porcentajes entre paréntesis corresponden a las fracciones porcentuales de partículas con un diámetro determinado). Estos promedios de diámetro de partícula son atribuidos al efecto de dos factores: (1) la rápida ruptura de la red oligomérica por la presencia de agua y (2) a procesos de ruptura lenta de estas mismas especies pseudo – hidrolizadas, a través de ataques nucleofílicos del agua en la superficie de los clústers primarios en formación, denominados “Clústers Oxo – Hidroxo – Atrato de titanio” (TOHAC's) [26]. Los análisis de FAB reportados en literatura de las especies presentes en un medio acuoso, son las mismas que en el sistema anhidro [25,26]. La diferencia radica en que la adición de agua en procesos de hidrólisis controlada de titanatrano promueve la formación de puentes oxo lineales Ti-O-Ti, produciendo un aumento de las especies dimericas o agrupaciones triméricas de titanatrano con diámetros de partícula de aproximadamente 1.2 nm y 1.7 nm (calculados mediante el programa HyperChem), respectivamente, ver Tabla 1.

Por tanto, la señal producida a 2.4 ± 1 nm (Tabla 1) corresponde a especies oligoméricas iniciales constituidas por uno hasta dos átomos de Ti. Debido a los requisitos de coordinación del titanio, se hace improbable la formación de otras especies diferentes a la de un clúster con 6 átomos de titanio. Estos clusters consisten en agrupaciones de especies triméricas de titanatrano de gran estabilidad debido a los puentes oxo formados [25,27]. La señal a 8.4 nm es asignada a clústeres formados por especies hexámeras, trímeras y monómeras. La señal a 147.1 nm con intensidad de 44.2% corresponde a cientos de unidades de especies oligómeras de titanatrano iniciales.

Tabla 1. Especies de oligómeros primarios favorecidos en medio acuoso, donde d es el promedio del diámetro de partícula

Tamaño promedio de TOHAC's	2.4 nm	8.4 nm	147.1 nm
Tamaño promedio de diámetros de partícula calculados (HyperChem)	d dímero ≈ 1.2nm d trímero ≈ 1.7nm	d hexámero ≈ 2.24 nm	
Especies formadas en medio acuoso (oligómeros iniciales) R= TEA,	<p>COMBINACIÓN DE DÍMEROS/TRÍMEROS</p>	<p>COMBINACIÓN DE DÍMEROS/TRÍMEROS/HEXÁMEROS</p>	<p>RED OLIGOMÉRICA</p>

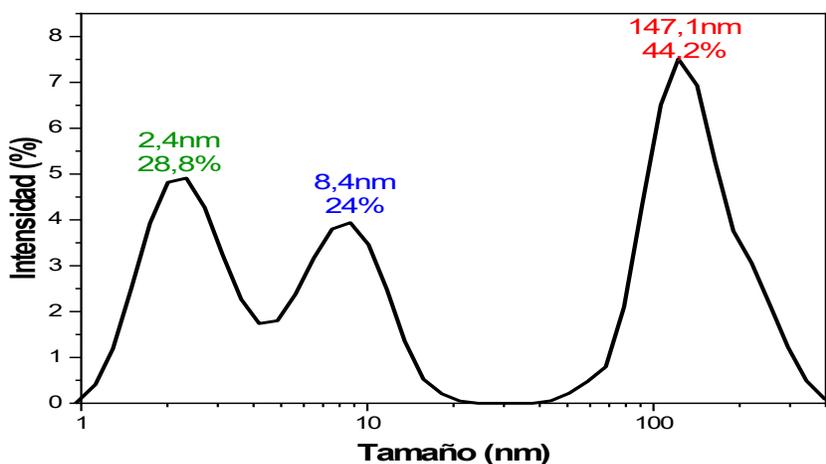


Figura 4. Distribución de diámetros de partícula del complejo Titanatrano en medio acuoso $H_2O/Ti = 278$ (sol. B) que presenta tres señales producto de la ruptura del oligómero inicial.

1.3 Crecimiento de los oligómeros de TOHAC's mediante procesos de hidrólisis en función del tiempo.

Con el propósito de obtener tamaños predefinidos de TOHAC's, se inicia el control de crecimiento de la Sol B mediante procesos de hidrólisis y condensación en función del tiempo durante 48 (B:48), 144 (B:144), 288 (B:288) horas. Estos periodos de tiempo corresponden a puntos antes, después del tiempo de inducción y antes del tiempo de gelificación respectivamente para una relación $[H_2O]/[Titanatrano]=278$ basándonos en el crecimiento cinético reportado por Laura et al. [27]

El seguimiento del crecimiento de los TOHAC's en función del tiempo se realizó mediante DLS. La señal de los oligómeros primarios de titanatrano con diámetro promedio de partícula de 2.4 nm, e intensidad de luz dispersada de 28.8 % (Figura 5a), corresponde a oligómeros iniciales (producto de la ruptura de la red oligomérica). Esta señal



se desplaza a un tamaño de 7.2 nm con un considerable aumento en la intensidad a 71.3% a las 48h de estar bajo procesos de hidrólisis y condensación (B:48) (Figura 5b). El desplazamiento corresponde al primer periodo de formación de especies pseudo hidrolizadas que por procesos de policondensación llegan a formar núcleos primarios de TOHAC's (con especies oligoméricas estables con 6 átomos de Ti o 2 átomos de Ti) hasta un tamaño crítico y una concentración crítica registrándose un incremento en el porcentaje de la intensidad de la señal. De forma contraria, la señal a 147 nm con una intensidad de 44.2% disminuye tanto en tamaño como en intensidad a 55.12 nm y 25.1%, ya que como se mencionó, esta señal corresponde a la red oligomérica que sigue en proceso de hidrólisis para la formación de núcleos primarios estables (TOHAC's).

La Figura 5c corresponde al seguimiento por DLS del crecimiento de las partículas en solución producto de los procesos de hidrólisis y condensación a 144 h (B:144) que, comparado con (B:48), muestra un desplazamiento de la primera señal de 7.2 nm a 20.1nm con un incremento de la intensidad a 91.4%, y una segunda señal desplazada a 371.2 nm con 1.6% de intensidad. Este desplazamiento e incremento en el porcentaje de luz dispersada de la primera señal se debe principalmente a procesos de policondensación (condensación intra e inter molecular) de los TOHAC's primarios. El engrosamiento de la segunda señal corresponde a procesos de agregación o aglomeración de los TOHAC's que implica el crecimiento de partículas más grandes a expensas de partículas más pequeñas [28,29], lo que ocasiona un aumento en la amplitud de la señal y una disminución en su intensidad. Estos resultados son consistentes con la alta variación de la absorbancia reportada por Laura et al. 2017 [26].

La Figura 5d corresponde a 288 h transcurridas de procesos de hidrólisis y condensación (B:288). Esta figura muestra una señal con un diámetro promedio de partícula de 42.1nm y una intensidad de 98.1%. Esta señal responde a una tercera etapa en la que se promociona los procesos finales de crecimiento en función del tiempo de hidrólisis de los TOHAC's debido a procesos de aglomeración.

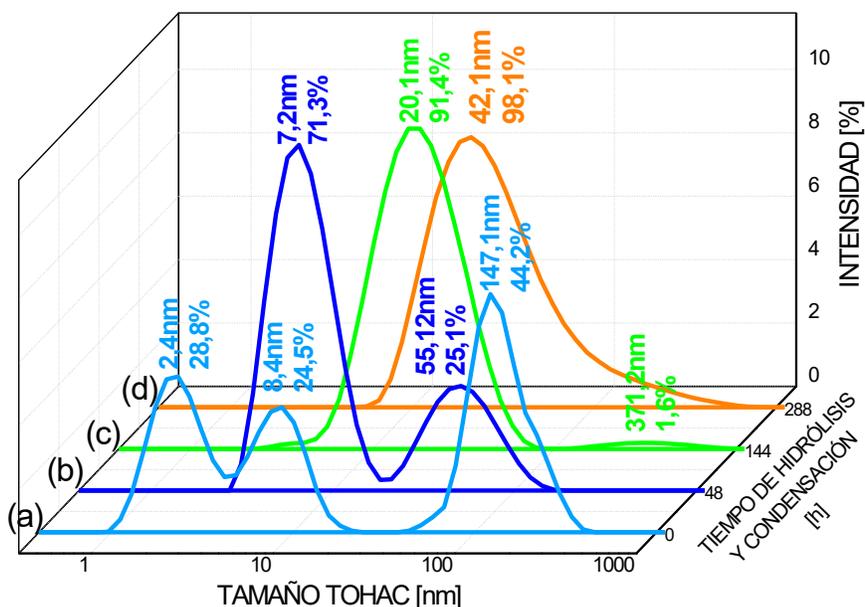


Figura 5. Distribución del tamaño de formación de los TOHAC's a partir de núcleos primarios en función del tiempo de hidrólisis y condensación (a) Solución B:0, (b) Solución B:48, (c) Solución B:144, (d) Solución B:288.

Etapa 2. Síntesis del precursor Litiatrano (LiTEA), proceso Solvo-Hidrotermal para la obtención de LTO con tamaños definidos

2.1 Síntesis del precursor litiatrano (Sol. C)

Con el fin de dotar estabilidad al ion litio en un medio Hidro-Solvotermal y no afectar a la estructura del TOHAC ante la incorporación del litio en su estructura, se prepara una solución de LiTEA. Para esto, se tomó en cuenta la capacidad de la TEAH₃ para formar estructuras quelantes robustas monoméricas tricíclicas tipo atrano que por su gran labilidad son fácilmente solvables. Debido a su bajo estado de oxidación, los metales de los grupos 1 y

2 no pueden formar estructuras tipo A (Figura 1). Por esta razón, y en base a informes y limitados estudios que se hicieron de este complejo se muestra un marco de metal-oxígeno-carbono-nitrógeno como se muestra en la Figura 6. En esta figura el Litio está octacoordinado por dos fracciones de TEA en monómero de carga neutra que están conectadas en dos dimensiones por puentes de hidrógeno con las moléculas de etanol [30].

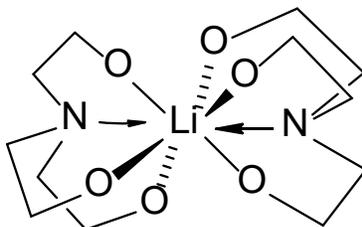


Figura 6. Estructura tipo atrano para metales del grupo 1 y 2

2.2 Proceso Atrano/Hidro-Solvotermal para la obtención de LTO con tamaños definidos

Las soluciones B:0, B:48, B:144, B:288 con tamaños promedio de TOHAC predefinidos, 2.4nm (28.8%), 7.2nm (71.3%), 20.1nm (91.4%) y 42.1nm (98.1%) respectivamente, se llevaron a un proceso de evaporación de agua hasta llegar a una relación molar $[H_2O: Ti] = 139:1$. Esto se realiza para retardar el proceso de crecimiento. El TOHAC formado promueve la condensación del óxido de Titanio de estructura fase anatasa por las condiciones experimentales de trabajo. Esta disposición estructural sirve de malla para la difusión de los iones litio una vez incorporada la solución de LiTEA bajo agitación, ya que la intercalación de litio se puede realizar a temperaturas muy bajas 60-100°C [31].

Por otro lado, los iones litio dentro de la estructura de los TOHAC's, forman un complejo mixto de titanio-litio hidratado, para una cristalización directa de una fase hidratada de LTO de tamaños predefinidos que funcionan como building blocks en la formación del LTO en el proceso Hidro-Solvotermal. La mezcla es llevada al proceso Hidro-Solvotermal en las condiciones descritas en LTO-HS para promover la cinética de la reacción y mejorar la uniformidad del producto.

El tratamiento Atrano/Hidro-Solvotermal conduce a la formación de un gel blanquecino. El color blanco indica el contenido de Ti tetravalente [16]. El gel es una mezcla de un óxido ternario Li-Ti-O mezclado con material orgánico proveniente de la TEAH₃. Este material no se puede eliminar por filtración o lavados y requiere de un proceso de calcinación. Se cree que la litiación de TiO₂ amorfo acompaña a un proceso de protonación. Por tanto, la reacción general puede ser descrita de la siguiente forma (reacción 2): (mecanismo de LTO)



Los valores de x son críticamente dependientes de las condiciones de síntesis. Las relaciones molares Li/Ti de las muestras son más altas que la relación estequiométrica debido a que parte del TOHAC amorfo hidratado permanece sin reaccionar, además que se tomó en cuenta la evaporación de litio que podría haber ocurrido. El TOHAC amorfo al tener tamaño nanométrico posee alta área superficial lo que facilita el proceso de litiación y por tanto una reducción en el tiempo de proceso hidrotérmico para la transición de la fase hacia una estructura metaestable de LTO. La reacción es lo suficientemente rápida por encima de 150°C con una conversión completa en 90 minutos [16].

El proceso de calcinación posterior a 500°C (LTO: B:0, LTO: B:48, LTO: B:144, LTO: B:288) induce la deshidratación y un ordenamiento de las estructuras metaestables de las nanofases desordenadas para producir una estructura convencional de espinela formando espinela Li₄Ti₅O₁₂. La reacción general se la puede describir de la siguiente forma (reacción 3).

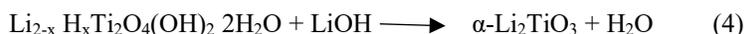


Adicionalmente, el proceso de calcinación eliminará el material orgánico atrapado dentro de la estructura y mejorará la cristalinidad del producto.

Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM)



En la Figura 8 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras de LTO: B0, LTO: B:48, LTO: B:144, LTO: B:288. Generalmente, la débil intensidad de los picos de difracción puede ser explicada por los pequeños tamaños de partícula de los productos. Estos picos corresponden a la estructura de espinela cúbica de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [JCPDS 49-0207] con grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (Figura 9a), con picos característicos en la región 2θ a 18.3° , 35.5° , 43.2° , 57.1° . Se pueden observar algunos otros picos intensos característicos de una segunda fase cristalina identificados como estructura monoclinica $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ [JCPDS 33-0831], con grupo espacial $\text{C}2/\text{c}$ (Figura 9b) con picos característicos en la región de 2θ entre 20° y 35° . La presencia de la segunda fase, se debe principalmente al óxido de titanio sin reaccionar que depende críticamente de las condiciones de síntesis (proporción de precursores Li: Ti, tiempo, temperatura). El $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ cúbico (grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) es producto de la síntesis hidrotérmal y solvotérmal (reacción 4) [32,33]. Curiosamente, imponer una condición excesiva de proceso hidrotérmal conduce a la aparición de una fase adicional $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, pero se han publicado datos ambiguos sobre su composición y propiedades estructurales [34-36]. Las ambigüedades se refieren especialmente al contenido de litio, y por lo tanto, el $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ queda como impureza en la muestra final después de la calcinación.



Luego de la calcinación por encima de 300°C $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ se transforma irreversiblemente al monoclinico $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (grupo espacial $\text{C}2/\text{c}$) Figura 1b [31,33].

Los resultados obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld se muestran en la Tabla 2 donde podemos notar que la relación molar de síntesis Li: Ti = 6.5:5 promueve a un promedio mayoritario de 75% de fase $\text{Li}_5\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y un 25% de fase Li_2TiO_3 . Las fallas en la litación y, por tanto, el control de la pureza se debe principalmente a la falta de litación completa en el proceso atrano/Hidro-Solvotérmal (debido a la inadecuada relación molar Li:Ti), un exceso en el tiempo bajo la condición Hidro-Solvotérmal (lo que podría conducir a un gran déficit de TiO_2 influyendo en el mecanismo de formación del LTO), y debido a la evaporación de litio en el proceso de calcinación originando como producto la presencia de la fase $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$.

Tabla 2. Relación de fases mediante refinamiento Rietveld

MUESTRA	% LTO	% Li_2TiO_3
(a) LTO:0	76.2	23.8
(b) LTO:B:48	73.7	26.3
(c) LTO:B:144	74.4	25.6
(d) LTO:B:288	75.7	24.3

Las imágenes por SEM de alta resolución (Figura 9) muestran tamaños de partícula promedio de 12.82 ± 0.5 nm; 10.03 ± 0.3 nm; 20.03 ± 7.6 nm y 40 ± 5.0 nm de diámetro para las muestras LTO: B:0, LTO: B:48, LTO: B:144, LTO: B:288, respectivamente. Los tamaños de partícula obtenidos muestran una correlación directa con los tamaños de TOHAC's predefinidos (Tabla 3). Al parecer la formación de un complejo mixto de Titanio y Litio sirve de una excelente plantilla para la síntesis de titanatos esféricos de tamaños controlados. La herencia de la morfología esférica original de los TOHAC's sugiere una cristalización de fases intermedias de LTO para su transición topológica a la fase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a través del proceso de calcinación.

Tabla 3. Correlación entre tamaño promedio de TOHAC, tamaño de cristal y tamaño de partícula LTO.

Muestra	Tamaño de TOHAC's (DLS) (Diámetro, nm)	Tamaño de cristalito (DRX) (Diámetro, nm)	Tamaño de partícula (SEM)(Diámetro, nm)
LTO: B:0	2.4	9.86	12.82 ± 5.0
LTO: B:48	7.17	7.17	10.03 ± 0.3
LTO: B:144	20.13	20.0	20.03 ± 7.6
LTO: B:288.	42.1	42.1	40.00 ± 5.0

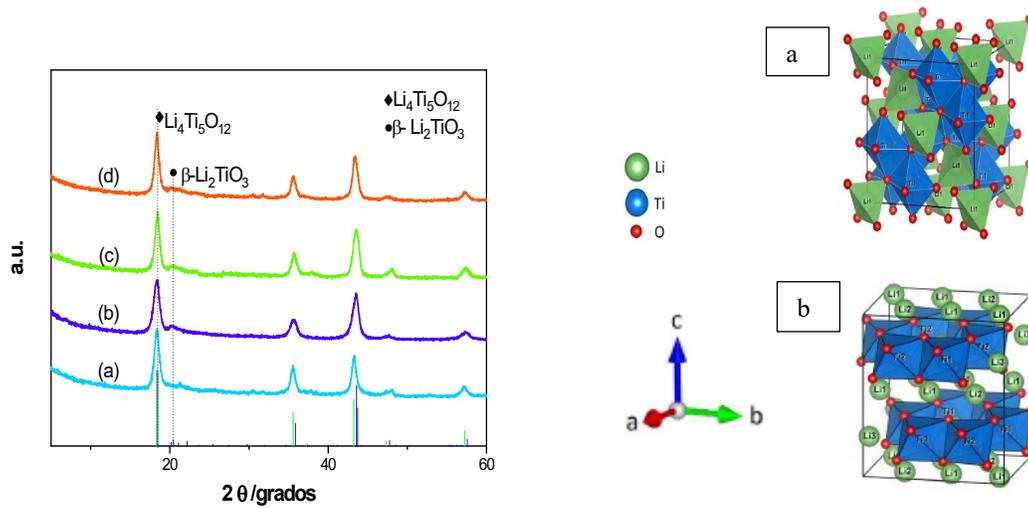


Figura 7. DRX de las muestras (a) LTO:0, (b) LTO:B:48, (c) LTO:B:144, (d) LTO:B:288, en todas las muestras se observa la presencia de dos fases correspondientes a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$

Figura 8. a) Estructura espinela del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ grupo espacial $Fd\bar{3}m$ b) Estructura monoclinica $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ grupo espacial $C2/c$. [33]

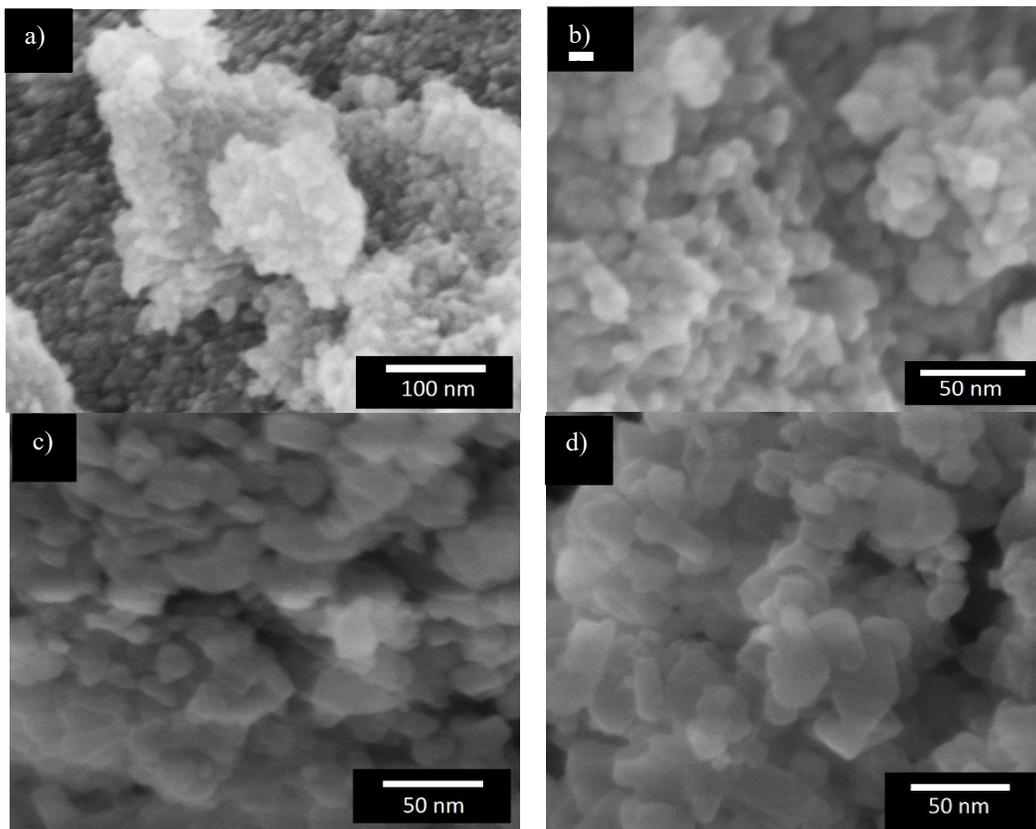


Figura 9. Imágenes SEM de las muestras: a) LTO: B:0, b) LTO: B:48, c) LTO: B:144, d) LTO: B:288.

Correlación: tiempo de proceso de hidrólisis y condensación - tamaño de TOHAC's – tamaño de partícula LTO.

Haciendo una gráfica entre el tiempo de procesos de hidrólisis y condensación, tamaño promedio de partícula de TOHAC's y el tamaño promedio de partícula de LTO obtenido después del proceso Hidro-Solvotermal (Figura 10), se observa que hay una correlación directa entre el tamaño predefinido de TOHAC's de acuerdo al tiempo de los procesos de hidrólisis y condensación con el tamaño de LTO obtenido. Según estudios realizados por Laumann et. al., los dominios del producto se forman dentro de las partículas de Titanio con tamaños definidos. La formación de dominios de LTO se produce desde dentro de las partículas de TOHAC's predefinidas ya que, para la formación de LTO, se sugiere un mecanismo de transformación topotáctica. El proceso Hidro-Solvotermal concretiza la estructura del LTO y favorece el proceso de condensación con tamaños pre-establecidos.

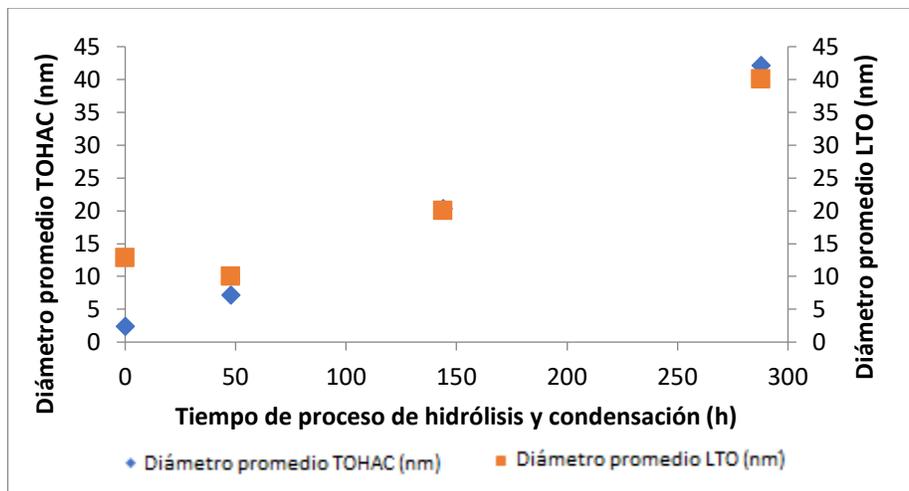


Figura 10. Correlación: Tiempo de proceso de hidrólisis y condensación – diámetro promedio de TOHAC – Diámetro promedio de partícula de LTO

CONCLUSIÓN

La nueva ruta Atrano/Hidro-Solvotermal es una ruta atractiva para la obtención de nanopartículas de óxidos de titanatos de litio con tamaños definidos. Si bien este proceso no puede generar directamente LTO como fase única, puede generar complejos atranos mixtos de titanio-litio hidratado. Estos complejos pueden emplearse como bloques de construcción (building blocks), para una cristalización directa de una fase solvo-hidratada de LTO, de tamaños predefinidos por el tiempo de crecimiento controlado de los TOHAC's. La eventual calcinación induce la formación de LTO a través de la reacción de estado sólido de los complejos mixtos titanio litio hidratados y los TiO_2 residuales formados en el tratamiento Atrano/Hidro-Solvotermal. La pureza de la fase de LTO es críticamente dependiente de los parámetros de síntesis y el control preciso del nivel de litiación de los TOHAC's. La relación molar Li: Ti = 6.5:5 empleada es mucho mayor a la estequiométrica de Li: Ti=4:5 debido a la necesidad de compensar la pérdida de especies de Li^+ por evaporación durante la calcinación. El tamaño de las nanopartículas de las fases LTO y $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, tienen directa correlación con los TOHAC's de tamaños definidos. Por tanto, se concluye que TOHAC's con tamaños controlados en función del tiempo de procesos de hidrólisis y condensación sirven como "building blocks" en el proceso atrano/Hidro-Solvotermal. Adicionalmente, sirven como una malla de control de crecimiento en el proceso de calcinación, evitando el crecimiento de las nanopartículas. Con este nuevo proceso de síntesis para la obtención de nanopartículas de LTO con tamaños definidos, se obtuvo un rendimiento del 85% en masa respecto a la cantidad de titanio utilizado.

RECONOCIMIENTOS

Los Autores expresan su gratitud al laboratorio del Instituto de Geología y Medio Ambiente, Responsable: Ing. Mario Blanco. Al proyecto "Materiales, nanomateriales y energías renovables" financiado por la Cooperación Sueca para el Desarrollo ASDI, por el financiamiento al presente estudio.



DEDICATORIA IN MEMORIAM

Este trabajo está dedicado a la memoria del Prof. Dr. Saúl Orlando Cabrera Medina (†), docente investigador emérito de la Carrera de Ciencias Químicas, jefe del Área de investigación de ciencia de materiales, catálisis y petroquímica del Instituto de Investigaciones Químicas, quien fuera profesor guía del presente estudio. Por todo su compromiso, entrega y apoyo permanente a lo largo del desarrollo del mismo, nuestro más sentido agradecimiento.

REFERENCIAS

1. Wang, S., Quan, W., Zhu, Z., Yang, Y., Liu, Q., Ren, Y., Zhang, 2017, Lithium titanate hydrates with superfast and stable cyclin_ 10.1038/s41467-017-00574-9
2. Wen, Z., Gu, Z., Huang, S., Yang, J., Lin, Z., Yamamoto, O. 2005, Research on spray-dried lithium titanate as electrode materials for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 146(1-2), 670-673. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.065
3. Sandhya, C.P., John, B., Gouri, C. 2014, Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: a review, *Ionics*, 20, 601-620, DOI: 10.1007/s11581-014-1113-4
4. Kostlánová, T., Makarova, M.V., Krtíl, P. 2008, Solvothermal approach to nanocrystalline Li-Ti-O insertion hosts-solvent polarity effect, *Journal of Materials Research*, 23, 1136-1146. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0145>
5. Zhang, H., Yang, Y., Xu, H., Wang, L., Lu, X., He, X. 2021, Li₄Ti₅O₁₂ spinel anode: Fundamentals and advances in rechargeable batteries, *InfoMat*, 4(e), 12228. DOI: <https://doi.org/10.1002/inf2.12228>
6. Sun, X., Radovanovic, P.V., Cui, Bo. 2015, Advances in spinel Li₄Ti₅O₁₂ anode materials for lithium-ion batteries, *New Journal of Chemistry*, 39(1), 38-63, DOI: <https://doi.org/10.1039/C4NJ01390E>
7. Sarantuya, L., Sevjiduren, G., Altantsog, P., Tsogbadrakh, N. 2018, Synthesis, Structure and Electronic Properties of Li₄Ti₅O₁₂ Anode Material for Lithium Ion Batteries, *Solid State Phenomena*, 271, 9-17 DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.271.9>
8. Li, D., Zhang, X., Miao, X., Liu, Y., Chen, S., Chen, Y., Wang, W., Zhang, Y. 2019, Solid-state synthesized Li₄Ti₅O₁₂ for ultrafast lithium ion storage enabled by carbon-coating induced particle size tailoring, *Journal of Alloys and Compounds*, 797, 1258-1267. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.164>
9. Shen, Y., Søndergaard, M., Christensen, M., Birgisson, S., Iversen, B.B. 2014, Solid State Formation Mechanism of Li₄Ti₅O₁₂ from an Anatase TiO₂ Source, *Chemistry of Materials*, 26(12), 3679-3686. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm500934z>
10. Han, S-W., Shin J-W., Yoon, D-H. 2012, Synthesis of pure nano-sized Li₄Ti₅O₁₂ powder via solid-state reaction using very fine grinding media, *Ceramics International*, 38(8), 6963-6968, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.072>
11. Hao, Y., Lai, Q., Xu, Z., Liu, X., Ji, X. 2005, Synthesis by TEA sol-gel method and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium-ion battery, *Solid State Ionics*, 176(13-14), 1201-1206. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.02.010>
12. Hao, Y-J., Lai, Q-Y., Lu, J-Z., Wang, H-L., Chen, Y-D., Ji, X-Y. 2006, Synthesis and characterization of spinel Li₄Ti₅O₁₂ anode material by oxalic acid-assisted sol-gel method, *Journal of Power Sources*, 158(2), 1358-1364. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.063
13. Ho, R.Y., Kanamura, K., Umegaki, T. 2001, Preparation of Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ Thin Film Anode with High Electrochemical Response for Rechargeable Lithium Batteries by Sol-Gel Method, *Chemistry Letters*, 30(12), 1322-1323, DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.2001.1322>
14. Zhang, W., Li, J., Guan, Y., Jin, Y., Zhu, W., Guo, X., Qiu, X. 2013, Nano-Li₄Ti₅O₁₂ with high rate performance synthesized by a glycerol assisted hydrothermal method, *Journal of Power Sources*, 243(1), 661-667. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.010>
15. Yan, H., Zhu, Z., Zhang, D., Li, W., Qilu. 2012, A new hydrothermal synthesis of spherical Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium-ion secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 219(1), 45-51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.023>
16. Fattakhova, D., Petrykin, V., Brus, J., Kostlánová, T., Dědeček, J., Krtíl, P. 2005, Solvothermal synthesis and electrochemical behavior of nanocrystalline cubic Li-Ti-O oxides with cationic disorder, *Solid State Ionics*, 176(23-24), 1877-1885. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.05.013>
17. Zhang, Y., Zeng, M., Wu, X., Bai, Y., Li, J. 2020, Solvothermal synthesis method for dual-phase Li₄Ti₅O₁₂/TiO₂ composites for high-stability lithium storage, *Materials Research Express*, 7, 015515, DOI: 10.1088/2053-1591/ab653a
18. Yang, Q., Zhao, H., Wang, J., Wang, J., Wang, C., Hou, X. 2014, Synthesis parameter dependence of the electrochemical performance of solvothermally synthesized Li₄Ti₅O₁₂, *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 3, 24. DOI: 10.1007/s40243-014-0024-7
19. Kessler, V.G., Spijksma, G.L., Seisenbaeva, G.A., Håkansson, S., Blank, D.H.A., Bouwmeeester, H.J.M. 2006, New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: A possibility to approach new classes of materials, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 40, 163-179. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-006-9209-6>
20. Kakihana, M., Kobayashi, M., Tomita, K., Petrykin, V. 2010, Application of Water-Soluble Titanium Complexes as Precursors for Synthesis of Titanium-Containing Oxides via Aqueous Solution Processes, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 83(11), 1285-1308, DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.20100103>
21. Cabrera, S. 1999, Química en medios organizados para la obtención de nuevas alúminas, aluminosilitacos y ALPO's mesoporosos con tamaño de poro modulable, (PhD Tesis), Universitat de València, Valencia, España.
22. Menge, W.M.P.B., Verkade, J.G. 1991, Monomeric and dimeric titanatranes, *Inorganic Chemistry*, 30(24), 4628-4631, DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00024a032>
23. Ban, T., Ohya, Y., Takahashi, Y. 2003, Reaction of Titanium Isopropoxide with Alkanolamines and Association of the Resultant Ti Species, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 27, 363-372. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1024033423389>
24. Bradley, D.C. Metal Alkoxides, In: *Metal-organic compounds*, ed by American Chemical Society, 1959, *Advances in Chemistry*, 23, 10-36. DOI: 10.1021/ba-1959-0023.ch002.
25. Kemmitt, T., Al-Salim, N.I., Gainsford, G.J. 2000, Isolation and Structural Characterization of Triethanolaminotitanatranes: X-ray Structures of Partial Hydrolysis Condensates, *Inorganic Chemistry*, 39(26), 6067-6071, DOI: <https://doi.org/10.1021/ic000510u>



40 años



26. Laura, M.G. **2017**, Caracterización de la formación de partículas oxo-alcoxo metálicos (M=Ti, Si, Al) obtenidas mediante procesos de química suave a partir de complejos tipo atrano (MSc tesis), Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, recuperado de <http://repositorio.umsa.bo/xmlui/handle/123456789/17875>
27. Laura, M., Santelices, J.C., Cabrera, S. **2018**, Titanium - Oxo- Hidroxo-Atrane Cluster (TOHAC): Nucleation in Aqueous System, *Revista Boliviana de Química*, 35(2), 64-72.
28. Oskam, G., Nellore, A., Penn, R.L., Searson, P.C. **2003**, The Growth Kinetics of TiO₂ Nanoparticles from Titanium (IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(8), 1734-1738. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp021237f>
29. Dalmaschio, C.J., Ribeiro, C., Leite, E.R. **2010**, Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism, *Nanoscale*, 2, 2336-2345, DOI: <https://doi.org/10.1039/C0NR00338G>
30. Naiini, A.A., Pinkas, J., Plass, W., Young Jr, V.G., Verkade, J.G. **1994**, Triethanolamine Complexes of H⁺, Li⁺, Na⁺, SrZ⁺, and BaZ⁺ Perchlorates, *Inorganic Chemistry*, 33(10), 2137-2141, DOI: 10.1021/ic00088a014.
31. Laumann, A. **2010**, Novel routes to Li₄Ti₅O₁₂ spinel: Characterization and phase relations, (PhD Tesis) Ludwig-Maximilians-Universität München, München, Alemania.
32. Kageyama, H., Oaki, Y., Imai, H. **2014**, Basicity-controlled synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ nanocrystals by a solvothermal method, *RSC Advances*, 4,44124-44129, DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA06646D>
33. Becker, D., Haberkorn, R., Kickelbick, G. **2018**, Mechanochemical induced structure transformations in lithium titanates: A detailed PXRD and ⁶Li MAS NMR Study, *Inorganics*, 6(4), 117. DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics6040117>
34. Fattakhova, D., Krttil, P. **2002**, Electrochemical Activity of Hydrothermally Synthesized Li-Ti-O Cubic Oxides toward Li Insertion, *Journal of The Electrochemical Society*, 149, A1224. DOI: 10.1149/1.1499500
35. Laumann, A., Fehr, K.T., Boysen, H., Hölzel, M., Holzapfel, M. **2011**, Temperature-dependent structural transformations of hydrothermally synthesized cubic Li₂TiO₃ studied by *in-situ* neutron diffraction, *Zeitschrift für Kristallographie*, 226(1), 53-61, DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1286>
36. Laumann, A., Fehr, K.T., Wachsmann, M., Holzapfel, M., Iversen, B.B. **2010**, Metastable formation of low temperature cubic Li₂TiO₃ under hydrothermal conditions — Its stability and structural properties, *Solid State Ionics*, 181(33-34), 1525-1529, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.08.017>