



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PEROVSKITAS DE NIOBATO
DE LITIO Y LANTANO PARA ELECTROLITO DE BATERÍAS SÓLIDAS DE
ION LITIO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL MECÁNICA

CONSTANZA PAZ MENDOZA GUAICO

PROFESOR GUÍA:
ALI AKBARIFAKHRABADI

PROFESORA CO-GUÍA:
MELANIE COLET LAGRILLE

COMISIÓN:
VENKATA AEPURU

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:
FONDECYT, PROYECTO N°1200141

SANTIAGO DE CHILE
2023

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PEROVSKITAS DE NIOBATO DE LITIO Y LANTANO PARA ELECTROLITO DE BATERÍAS SÓLIDAS DE ION LITIO

Con la creciente preocupación por los efectos de la crisis climática experimentada a nivel mundial, nuevas tecnologías y dispositivos se posicionan bajo la categoría de "verde". Para el caso particular abarcado en este trabajo, se plantea la investigación de uno de los materiales candidatos para la nueva generación de dispositivos de almacenamiento energético, las baterías de estado sólido.

Las baterías de estado sólido se distinguen de las baterías de ion litio en el estado de su componente central y que permite el movimiento de los iones cargados: el electrolito. El electrolito sólido permite el movimiento de los iones de litio directamente a través de este, sin la necesidad de membranas u componentes adicionales. Y al tratarse de un material sólido y rígido, otorga estabilidad y la posibilidad de crear dispositivos más compactos con aplicaciones en medicina, electromovilidad, entre otros.

Dentro de los posibles materiales estudiados para electrolito sólido, se encuentra el centro de este trabajo: el niobato de litio y lantano (LLNO), una perovskita de estructura ABO_3 que nace del dopaje del niobato de lantano $LaNbO_3$, el cual con vacancias en la posición A permite el movimiento de los iones de litio dentro de la red cristalina. El creciente interés de la comunidad científica en el desarrollo e investigación de este material, y otros similares, reporta a la fecha múltiples investigaciones y registros referentes a la fabricación del LLNO mediante los métodos de solución sólida, solidificación direccional y precipitado. Sin embargo, el diseño de una ruta de fabricación mediante el método sol-gel permitiría reducir sus costos y acelerar el desarrollo de esta tecnología hacia la masificación industrial.

El objetivo general del trabajo consta en fabricar y caracterizar la cristalografía de las muestras de niobato de litio y lantano sintetizada mediante el método de sol-gel. Por lo que el trabajo presentado reúne las distintas modificaciones al método de fabricación, utilizando los materiales e instrumentos disponibles en el Laboratorio de Materiales Avanzados (AmLab). Muestra los resultados de la caracterización cristalográfica realizada mediante el análisis de difracción de rayos X a cada una de las muestras resultantes.

Finalmente el trabajo concluye la no factibilidad de fabricación del material objetivo con el método propuesto, sin embargo distingue experiencias y aprendizajes aplicables a la fabricación de otros materiales como lo es el caso de $LaNbO_4$ principal material obtenido en el procedimiento experimental.

*¿T de Troy?
T de Titulada.*

Agradecimientos

No hay espacio ni palabras suficientes para expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que han sido parte de una u otra forma de este largo camino que concluye en la realización de este trabajo (¡Si se pudo!). En primer lugar, quiero dar las gracias a mi familia por su apoyo y comprensión a lo largo de este arduo proceso, nunca he sido una persona fácil y contar con ustedes fue fundamental para seguir adelante. Gracias mamá, Flo y Diego

A mis amigos, no los voy a nombrar a cada uno pero ustedes saben quienes son, les agradezco por los risas, los buenos ratos y la compañía en lo que fueron estos años de universidad. Espero que nuestra amistad continúe así más allá de lo que nos unió en un ambiente universitario o escolar.

A mis mascotas, a los que están y los que ya no. Por acompañarme sin dudar en todas esas largas noches de estudio, su cariño incondicional me ha motivado a seguir esforzándome cada vez más.

A mi pololo Rodrigo, quien ha sido una fuerza de apoyo tremenda en el último tiempo y a lo largo de la realización de este trabajo. Que con sus palabras de motivación ha logrado ayudarme en los momentos más duros y difíciles de este proceso.

Además, quiero expresar mi gratitud a mis profesores y mentores por su orientación y sabios consejos. Sus conocimientos y experiencia han sido invaluable para mi crecimiento académico y personal. Cada discusión y sugerencia han contribuido significativamente a la calidad de este trabajo.

Este logro no habría sido posible sin el apoyo inquebrantable de mi familia: mi padres, mis hermanos, abuelos, primos, tíos y la amistad sincera de mis amigos. Estoy profundamente agradecida por todas las personas maravillosas que han cruzado mi camino y han dejado una huella en mi vida.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo general	3
1.2.2. Objetivos específicos	3
1.3. Alcances	3
2. Antecedentes	4
2.1. Perovskitas	4
2.1.1. Definición	4
2.1.2. Estructura ABO_3	4
2.2. Niobato de Litio y Lantano	5
2.2.1. Métodos de fabricación existentes	6
2.2.2. Otras perovskitas	6
3. Metodología	7
3.1. Fabricación	7
3.1.1. Método sol-gel	7
3.1.2. Muestra LLNO(1)	11
3.1.3. Muestra LLNO(2)	12
3.1.4. Muestra LLNO(3)	13
3.1.5. Muestra LLNO(4)	14
3.1.6. Muestra LLNO(5)	17
3.1.7. Muestra LLNO(6)	19
3.1.8. Muestra LLNO(7)	22
3.1.9. Muestra Experimentación	24
4. Resultados	27
4.1. Difracción de rayos x	27
4.1.1. DRX LLNO(1)	27
4.1.2. DRX LLNO(2)	28
4.1.3. DRX LLNO(3)	28
4.1.4. DRX LLNO(4)	29
4.1.5. DRX LLNO(5)	30
4.1.6. DRX LLNO(6)	31
4.1.7. DRX LLNO(7)	32
4.2. Termogravimetría	32

4.2.1. TGA LLNO(5)	33
4.2.2. TGA LLNO(6)	33
5. Análisis de Resultados	34
5.1. Fabricación de muestras	34
5.2. Difracción de rayos X	34
5.3. Termogravimetría	35
5.4. Fuentes de error	35
6. Conclusiones y recomendaciones	37
Bibliografía	38
Anexos	39
Anexo A. Detalle difracción de rayos x	39

Índice de Tablas

3.1.	Listado de muestras	11
3.2.	Masa precursores sol-gel LLNO(1)	11
3.3.	Masa precursores sol-gel LLNO(2)	12
3.4.	Masa precursores sol-gel LLNO(3)	13
3.5.	Registro de PH proceso de fabricación LLNO(3)	13
3.6.	Masa precursores sol-gel LLNO(4)	15
3.7.	Registro de PH proceso de fabricación LLNO(4)	15
3.8.	Masa Precursores LLNO(5)	17
3.9.	Registro de PH proceso de fabricación LLNO(5)	18
3.10.	Masa precursores LLNO(7)	22
3.11.	Masa precursores sol-gel LLNO experimental	24
3.12.	Registro de PH proceso de fabricación LLNO experimental	26
A.1.	DRX LLNO(1)	39
A.2.	DRX LLNO(2)	41
A.3.	DRX LLNO(3)	43
A.4.	DRX LLNO(4)	45
A.5.	DRX LLNO(5)	47
A.6.	DRX LLNO(6)	50
A.7.	DRX LLNO(7)	52

Índice de Ilustraciones

2.1.	Estructuras cristalinas de perovskitas. De izquierda a derecha: Cúbica ideal, tetragonal y ortorrómbica	5
2.2.	Estructura perovskita de niobato de lantano $La_{1/3}NbO_3$, con vacancias en el sitio A	5
3.1.	Polvos precursores principales. De izquierda a derecha: Hidróxido de Litio, Nitrato de Litio, Nitrato de Lantano Hexahidrato y Hidrato de Oxalato de Niobato de Amonio	8
3.2.	Otros compuestos utilizados. De izquierda a derecha: Ácido Cítrico, Glicol de Etileno y EDTA	8
3.3.	Solución precursora sobre agitador magnético a $80^{\circ}C$	9
3.4.	Preparación de polvos para calcinación	10
3.5.	Disco de LLNO sinterizado	10
3.6.	Diagrama de fabricación gel LLNO(1)	12
3.7.	Diagrama de fabricación gel LLNO(3)	14
3.8.	Diagrama de fabricación gel LLNO(4)	16
3.9.	Configuración de laboratorio	17
3.10.	Diagrama de fabricación gel LLNO(5)	19
3.11.	Solución precursora de LLNO(6) previo a corrección de PH	20
3.12.	Diagrama de fabricación gel LLNO(6)	21
3.13.	Diagrama de fabricación gel LLNO(7)	23
3.14.	Diagrama de fabricación gel LLNO experimental	25
4.1.	Difracción de rayos x de la muestra LLNO(1)	27
4.2.	Difracción de rayos x de la muestra LLNO(2)	28
4.3.	Planos característicos de la muestra LLNO(2)	28
4.4.	Difracción de rayos x de la muestra LLNO(3)	28
4.5.	Planos característicos de la muestra LLNO(3)	29
4.6.	Difracción de rayos x de la muestra LLNO(4)	29
4.7.	Planos característicos de la muestra LLNO(4)	29
4.8.	Difracción de rayos x de la muestra LLNO(5)	30
4.9.	Planos característicos de la muestra LLNO(5)	30
4.10.	Difracción de rayos x de la muestra LLNO(6)	31
4.11.	Planos característicos de la muestra LLNO(6)	31
4.12.	Difracción de rayos x de la muestra LLNO(7)	32
4.13.	Planos característicos de la muestra LLNO(7)	32
4.14.	Análisis termogravimétrico muestra LLNO(5)	33
4.15.	Análisis termogravimétrico muestra LLNO(6)	33

1. Introducción

El presente informe busca reportar el procedimiento experimental y hallazgos encontrados durante la fabricación de perovskita de niobato de litio y lantano mediante el método de sol-gel.

La perovskita de niobato de litio y lantano (LLNO) es uno de los tantos materiales propuestos para aplicación como electrolito en baterías de estado sólido. Por lo que se vuelve relevante y de interés para el mundo científico e industrial estudiar sus propiedades y métodos de fabricación alternativos que en el largo plazo puedan permitir su fabricación a gran escala más allá del laboratorio.

El trabajo propone fabricación de LLNO mediante método sol-gel y la caracterización del material resultante en comparación a LLNO obtenido mediante métodos alternativos.

1.1. Motivación

Las baterías son una de las principales tecnologías habilitantes para la utilización de dispositivos energizados de forma portátil e inalámbrica, caracterizadas por su capacidad de almacenamiento y transformación de energía electroquímica en energía eléctrica permiten aplicaciones de distinto tamaño y de uso transversal a distintas áreas de aplicación desde dispositivos médicos a electrodomésticos, llegando a aplicaciones de mayor magnitud como en el caso de vehículos eléctricos.

Dentro de los tipos de baterías existentes, se destaca el uso de las baterías de ion-litio (LIB's por sus siglas en inglés (*lithium-ion batteries*)) ampliamente adaptadas a distintos usos y aplicaciones. A lo largo de los años, junto al avance tecnológico se plantean alternativas para el desarrollo de una nueva generación de baterías que superen las limitaciones actuales de las LIB's.

Las baterías de estado sólido (ASSB's por sus siglas en inglés (*all solid state batteries*)) reciben su nombre debido al empleo de electrolitos en estado sólido en lugar de líquido en su interior y se presentan como una tecnología innovadora en términos de almacenamiento energético, permitiendo mejorar las características de almacenamiento respecto a densidad energética y a seguridad debido a la estabilidad de sus componentes [1].

Adicionalmente se considera la relevancia a nivel nacional por desarrollar materiales avanzados de litio para baterías, como en el caso de electrolitos sólidos en base a óxidos de litio. Tanto la investigación, fabricación y pruebas de materiales avanzados de litio con aplicaciones

en el sector energético del país se encuentra dentro de los ejes traccionantes del Roadmap: Estrategia Tecnológica del Litio en Chile[2].

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

El objetivo general es fabricar y caracterizar muestras de perovskita de niobato de litio y lantano. Para esto se definen tres objetivos específicos:

1.2.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos buscados con este trabajo son:

- Síntesis de nanopulvos de $Li_{3x}La_{1/3-x}NbO_3$ con $(0,03 \geq 3x \leq 0,06)$ con el método sol-gel.
- Caracterizar las muestras de acuerdo a su estructura cristalina con el método de difracción de rayos x,

1.3. Alcances

- Síntesis de material mediante el método sol-gel. Con los materiales y equipos disponibles en el Laboratorio de Materiales Avanzado (AmLab).
- Caracterización del material a presión y temperatura ambiente.

2. Antecedentes

2.1. Perovskitas

2.1.1. Definición

Se llama perovskita a todo material cerámico que comparte estructura cristalina con el titanato calcio $CaTiO_3$, mineral al cual se le atribuye el nombre del grupo con estructura base o derivada de la forma ABX_3 . Donde A se trata de un catión de gran tamaño, B un catión de tamaño medio y X un anión (normalmente correspondiente a oxígeno)[?].

El interés en el estudio de perovskitas dentro del ámbito de cerámicos avanzados se debe debido a las propiedades dieléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas, de conducción eléctrica, de difusión y conducción iónica, exhibidas por algunos materiales del grupo.

2.1.2. Estructura ABO_3

Una perovskita ideal tiene una estructura cubica con los aniones de oxígeno(X) centrados en sus caras. el catión B de menor tamaño centrado en la estructura y el catión A situado en los vértices.

Sin embargo, para el caso del niobato de litio y lantano se tiene que este presenta una estructura cristalina distorsionada que varía entre una fase tetragonal y ortorrómbica a temperatura ambiente para distintas composiciones de litio y lantano bajo la formula $Li_{3x}La_{1/3-x}NbO_3$ [4]:

- Ortorrómbica: con $x \leq 0,02$
- Tetragonal: con $x \geq 0,04$

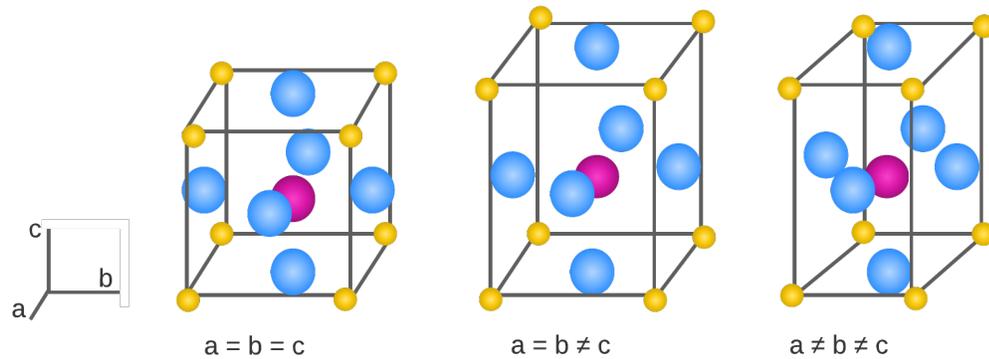


Figura 2.1: Estructuras cristalinas de perovskitas. De izquierda a derecha: Cúbica ideal, tetragonal y ortorrómbica

2.2. Niobato de Litio y Lantano

La perovskita niobato de lantano $La_{1/3}NbO_3$ con deficiencia de cationes en la posición A sirve de estructura huésped para iones de Litio, resultando en niobato de litio y lantano $Li_{3x}La_{1/3-x}NbO_3$. La proporción en que los cationes se relacionan da lugar al mecanismo de conducción de los iones de litio a través de los espacios y canales en la estructura cristalina.[5].

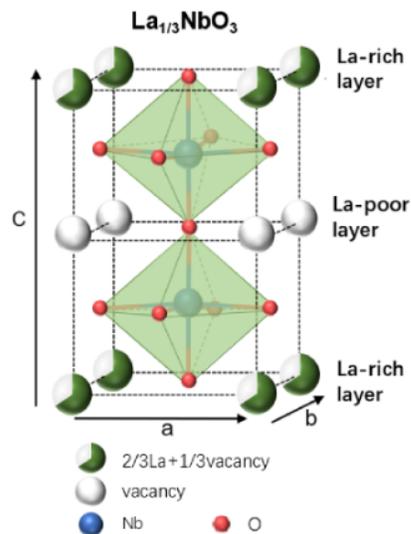


Figura 2.2: Estructura perovskita de niobato de lantano $La_{1/3}NbO_3$, con vacancias en el sitio A

2.2.1. Métodos de fabricación existentes

A la fecha se ha reportado la síntesis de LLNO mediante los métodos de solución sólida[4], solidificación direccional [6], precipitación de solución[7], sol-gel con alcohol como solvente[8], entre otros.

El uso del método sol-gel en medio acuoso y condiciones temperatura y presión ambiente, no se encuentra documentado.

2.2.2. Otras perovskitas

El niobato de litio y lantano pertenece al grupo estudiado de cerámicos avanzados del tipo L-L-M-O, con M un metal de transición. Otros materiales candidatos a aplicaciones similares para dispositivos de conversión y almacenamiento energético son:

- Titanato de litio y lantano, de fórmula $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$. Propuesto como ánodo de baterías de ión-litio y electrolito en baterías de estado sólido [9].
- Tantalato de litio y lantano, de fórmula $Li_{3x}La_{1/3-x}TaO_3$. Propuesto para uso como electrolito en baterías de estado sólido [10]

3. Metodología

3.1. Fabricación

La fabricación del material objetivo Niobato de Litio y Lantano es llevada a cabo mediante el método de sol-gel en medio acuoso. Al no tratarse de una ruta de fabricación previamente documentada, se realiza una serie de variaciones a la metodología con el objetivo de formar el material deseado.

En esta sección se detallan las modificaciones y metodología seguida para cada una de las muestras realizadas. Con el objetivo de hacer comparables los resultados de caracterización, solo se realizan variaciones al proceso de formación de geles, manteniendo el resto de parámetros de fabricación constantes.

3.1.1. Método sol-gel

Utilizado para la fabricación de materiales sólidos a partir de moléculas pequeñas en formato de polvo. Recibe su nombre debido a las etapas que componen el proceso: *sol* o solución precursora en la que cual se disuelven los polvos, y *gel* por el estado alcanzado por la solución debido a la aglomeración de partículas.

Se definen como precursores principales a aquellos que contienen los elementos presentes en el material objetivo Niobato de Litio y Lantano (Li, La y Nb). Los polvos precursores contenedores de Litio utilizados son Hidróxido de Litio ($LiOH$) y Nitrato de Litio ($LiNO_3$), mientras que para los polvos precursores con contenido de Lantano y Niobio se tiene Nitrato de Lantano Hexahidrato ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) y Hidrato de Oxalato de Niobato de Amonio ($C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O$) respectivamente.



Figura 3.1: Polvos precursores principales. De izquierda a derecha: Hidróxido de Litio, Nitrato de Litio, Nitrato de Lantano Hexahidrato y Hidrato de Oxalato de Niobato de Amonio

Otros compuestos utilizados incluyen el uso de Glicol de Etileno ($(CH_2OH)_2$) como materia prima en la formación de geles, el uso Ácido Cítrico ($C_6H_8O_7$) y Ácido Etilendiaminotetraacético ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) como combustibles. Además de emplear Hidróxido de Amonio (NH_4OH) como base y Ácido Nítrico (HNO_3) como ácido para el ajuste de PH.



Figura 3.2: Otros compuestos utilizados. De izquierda a derecha: Ácido Cítrico, Glicol de Etileno y EDTA

A grandes rasgos el proceso se compone de los siguiente pasos:

1. Formación de gel
2. Secado: En horno a $200C$ por 10 horas

3. Calcinado: En horno tubular a 900°C por 5 horas

4. Sintetizado: En horno a 1300°C por 10 horas

Para la formación del gel se debe disolver los polvos precursores, combustibles y agentes ligantes en agua destilada, luego se coloca sobre un agitador magnético a 80°C hasta evaporar el contenido de solvente.

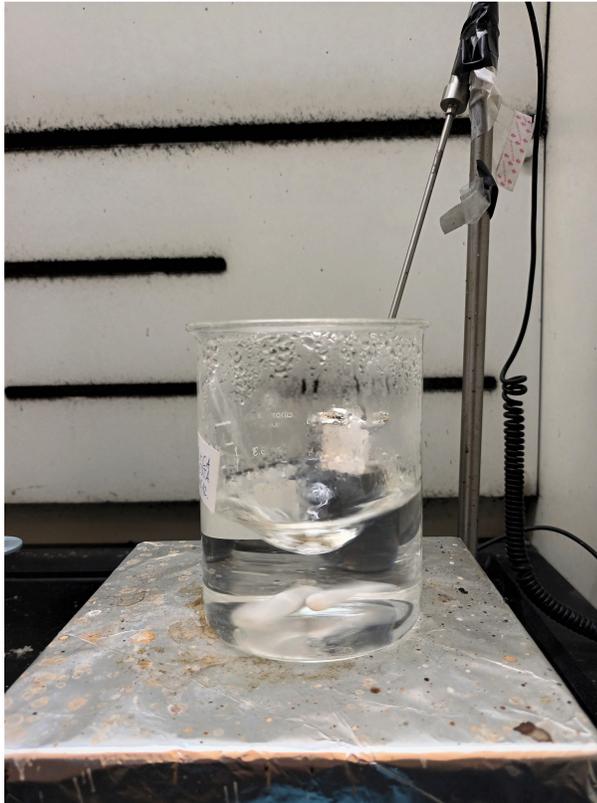
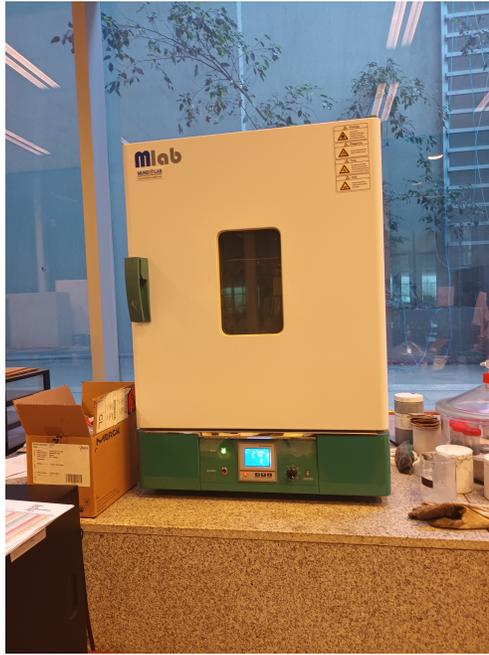


Figura 3.3: Solución precursora sobre agitador magnético a 80°C

Luego y previo a la etapa de calcinación se debe asegurar el secado, por lo que se lleva a un horno a 200°C durante 12 horas. El material resultante es llevado a polvo mediante la acción manual en mortero.



(a) Horno de secado



(b) Polvos en mortero

Figura 3.4: Preparación de polvos para calcinación

Los polvos resultantes se colocan en botes cerámicos para calcinación a 900°C durante 5 horas al interior de un horno tubular. Transcurrido ese tiempo, y habiendo dejado enfriar los polvos se pulverizan nuevamente en un mortero.

La preparación para el proceso de sinterizado consta de la compresión de polvos en discos de 5 mm de diámetro a una presión de durante 5 minutos.



Figura 3.5: Disco de LLNO sinterizado

En total se realizan ocho variaciones al método de fabricación de geles, donde es posible distinguir dos series principales de muestras basado en la disponibilidad de los polvos precursores contenedores de Litio empleados. La primera serie que comprende las primeras 5

muestras utiliza Hidróxido de Litio ($LiOH$), posteriormente y con la llegada de Nitrato de Litio ($LiNO_3$) se realiza una serie adicional con 3 muestras.

El listado de variaciones y los procedimientos realizados para su obtención se resumen a continuación en la Tabla 3.1, y son detallados en las subsecciones a continuación:

Tabla 3.1: Listado de muestras

Serie	Muestra	Combustible	Control de PH
1 LiOH	LLNO(1)	CA	
	LLNO(2)	CA	
	LLNO(3)	EDTA	•
	LLNO(4)	CA	•
2 LiNO ₃	LLNO(5)	CA	•
	LLNO(6)	CA	•
	LLNO(7)	CA	

3.1.2. Muestra LLNO(1)

Al tratarse de la primera iteración del gel para niobato de litio y lantano, se prueba la metodología y se prepara una pequeña cantidad de solución utilizando las masas de polvos precursores indicados en la Tabla 3.2

Tabla 3.2: Masa precursores sol-gel LLNO(1)

LLNO(1)	
Precursor	Cantidad [g]
LiOH	0,09
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2,37
C ₄ H ₄ NNbO ₉ ·xH ₂ O	6,06
C ₆ H ₈ O ₇	0,06
(CH ₂ OH) ₂	0,03

Se comienza por medir las cantidades de cada uno de los precursores principales en un vaso de precipitado para luego disolver los contenidos sólidos en agua destilada sobre un agitador magnético. La solución adquiere un aspecto turbio, indicador de insolubilidad de los polvos en las condiciones entregadas.

La Figura 3.6 muestra el diagrama de fabricación de la solución precursora utilizada. De acuerdo a la ruta establecida se procede a añadir Ácido Cítrico y Glicol de Etileno para luego, continuar con el proceso de fabricación se continúa de acuerdo a los pasos definidos inicialmente.

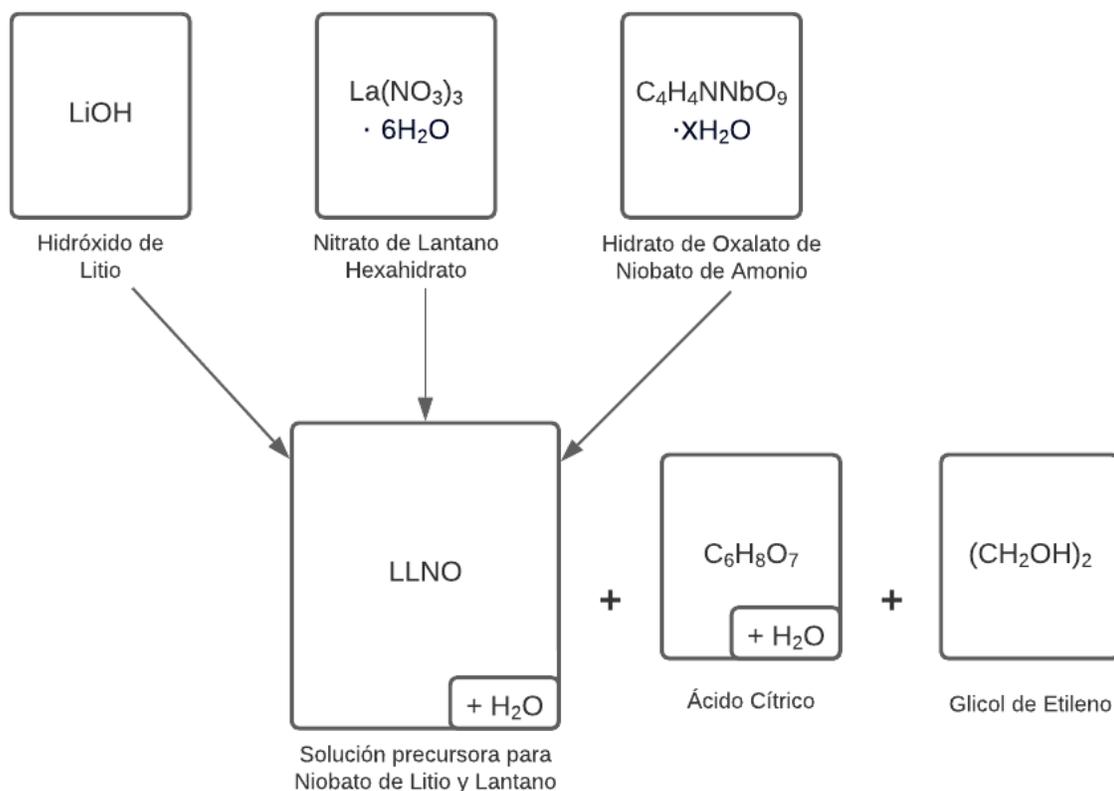


Figura 3.6: Diagrama de fabricación gel LLNO(1)

3.1.3. Muestra LLNO(2)

La fabricación de la segunda muestra consta de un proceso análogo al reportado para la muestra LLNO(1), los cambios realizados corresponden al ajuste de la proporción de Ácido Cítrico utilizado.

Tabla 3.3: Masa precursores sol-gel LLNO(2)

LLNO(2)	
Precursor	Cantidad [g]
LiOH	0,09
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2,37
C ₄ H ₄ NNbO ₉ ·xH ₂ O	6,06
C ₆ H ₈ O ₇	2,79
(CH ₂ OH) ₂	0,90

La solución precursora de gel formada por la disolución de los polvos en agua destilada adquiere una tonalidad opaca. Tras añadir Glicol de Etileno y colocar sobre un agitador magnético, se continúa con el proceso de fabricación de acuerdo a los pasos establecidos previamente.

3.1.4. Muestra LLNO(3)

Se propone el uso de ácido etilendiaminotetraacético como sustituto para ácido cítrico en la preparación de la solución precursora que da lugar al gel.

Utilizando las cantidades señaladas en la Tabla 3.4 y con el objetivo de segmentar el proceso de fabricación en búsqueda de puntos de falla, se designan tres líneas para la preparación de soluciones, una para cada uno de los elementos precursores necesario en el material objetivo (Li, La y Nb).

Tabla 3.4: Masa precursores sol-gel LLNO(3)

LLNO(3)	
Precursor	Cantidad [g]
LiOH	0,22
EDTA para LiOH	1,32
La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	2,96
EDTA para La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	2,00
C ₄ H ₄ NNbO ₉ · xH ₂ O	7,57
EDTA para C ₄ H ₄ NNbO ₉ · xH ₂ O	7,31
Glicol de Etileno (CH ₂ OH) ₂	21,24

Se comienza por disolver en vasos separados y con la ayuda de un agitador magnético cada uno de los precursores en agua destilada. Luego se mezcla cada una de las soluciones metálicas con su respectiva proporción de EDTA, formando tres nuevas soluciones 1) *LiOH* con EDTA, 2) *La(NO₃)₃ · 6H₂O* con EDTA y 3) *C₄H₄NNbO₉ · xH₂O* con EDTA. Las soluciones presentan precipitado.

A continuación, utilizando un medidor de PH electrónico, se controla el PH de cada una de las soluciones y se ajusta a un entorno cercano $PH = 8,5$, medio apto para la disolución del ácido etilendiaminotetraacético. Los valores registrados previo y posterior al ajuste mediante la aplicación por goteo de Hidróxido de Amonio (*NH₄OH*) se registran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Registro de PH proceso de fabricación LLNO(3)

Control de PH fabricación LLNO(3)		
Solución	PH inicial	PH final
Solución LiOH con EDTA	4,39	8,64
Solución La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O con EDTA	1,82	8,68
Solución C ₄ H ₄ NNbO ₉ · xH ₂ O con EDTA	1,34	8,46
Solución precursora LLNO(3)		8,19

Se observa que al alcanzar un PH dentro de la vecindad de 8,5, las tres soluciones se encuentran en estado disuelto. A continuación, se integran las tres soluciones de aspecto transparente, las cuales al contacto entre ellas precipitan nuevamente.

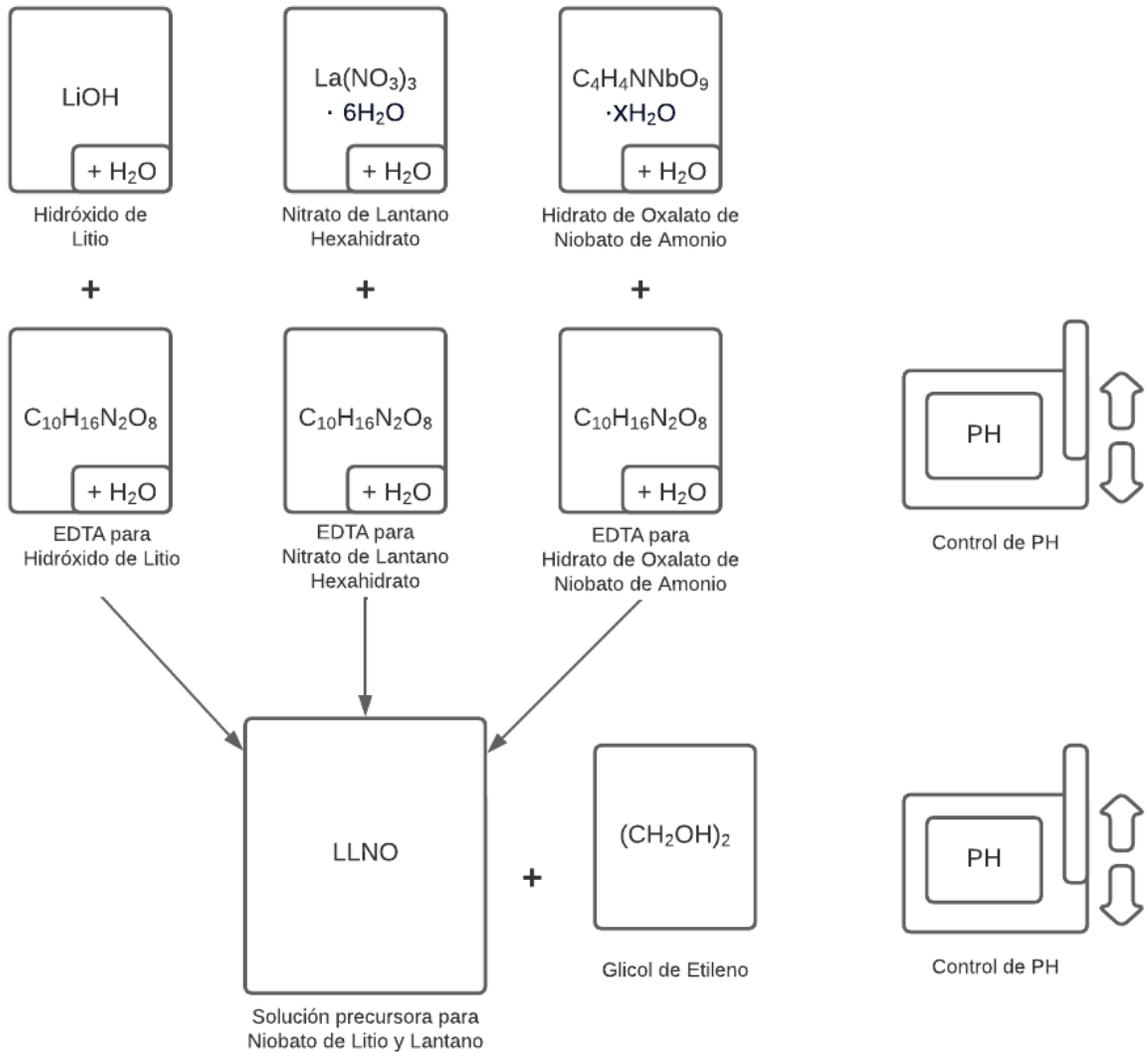


Figura 3.7: Diagrama de fabricación gel LLNO(3)

Se continúa con el proceso de fabricación de acuerdo al método sol-gel con la adición por goteo del Glicol de Etileno ($(\text{CH}_2\text{OH})_2$). Posteriormente se sitúa sobre un agitador magnético a 80°C durante 10 horas para la evaporación del contenido de agua y formación del estado de gel.

El proceso de fabricación sigue de acuerdo a los pasos establecido inicialmente por la metodología.

3.1.5. Muestra LLNO(4)

Utilizando las cantidades indicadas en la Tabla 3.6 se busca replicar el proceso de fabricación utilizado en las Muestras LLNO(1) y LLNO(2), pero con la separación en líneas de preparación de soluciones contenedoras de los elementos presentes en el material objetivo (Litio, Lantano y Niobio), y así detectar puntos de conflicto en la formación de la solución

precursora.

Tabla 3.6: Masa precursores sol-gel LLNO(4)

LLNO(4)	
Precursor	Cantidad [g]
LiOH	0,22
CA para LiOH	1,73
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2,96
CA para La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2,63
C ₄ H ₄ NNbO ₉ ·xH ₂ O	7,57
CA para C ₄ H ₄ NNbO ₉ ·xH ₂ O	9,61
Etilenglicol (CH ₂ OH) ₂	9,02

Se disuelve en vasos separados cada uno de los precursores en agua destilada. Se observa que tanto los polvos de *LiOH*, *La(NO₃)₃ · 6H₂O*, *C₄H₄NNbO₉ · xH₂O* y el Ácido Cítrico *C₆H₈O₇* son solubles en medio acuoso a temperatura ambiente, por lo que presentan visibilidad transparente y no se realiza corrección de PH.

Se procede a la mezcla de cada uno de los precursores principales con su respectiva proporción de Ácido Cítrico para luego integrar las tres líneas en la solución precursora de LLNO(5), registrando el PH medido en cada paso. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Registro de PH proceso de fabricación LLNO(4)

Control de PH fabricación LLNO(4)		
Solución	PH inicial	PH final
Solución LiOH en agua destilada	12,34	
Solución LiOH con CA	3,65	
Solución La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O en agua destilada	3,59	
Solución La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O con CA	1,40	
Solución C ₄ H ₄ NNbO ₉ · xH ₂ O en agua destilada	1,02	
Solución C ₄ H ₄ NNbO ₉ · xH ₂ O con CA	1,17	
Solución precursora LLNO(5)	1,49	6,84

Para integrar las soluciones principales que contienen los elementos necesarios para el material objetivo (Li, La y Nb) se procede en el siguiente orden: 1) en primer lugar se mezcla los vasos que contienen *LiOH* con CA y *La(NO₃)₃ · 6H₂O* con CA, para luego 2) agregar el vaso que contiene *C₄H₄NNbO₉ · xH₂O* con CA.

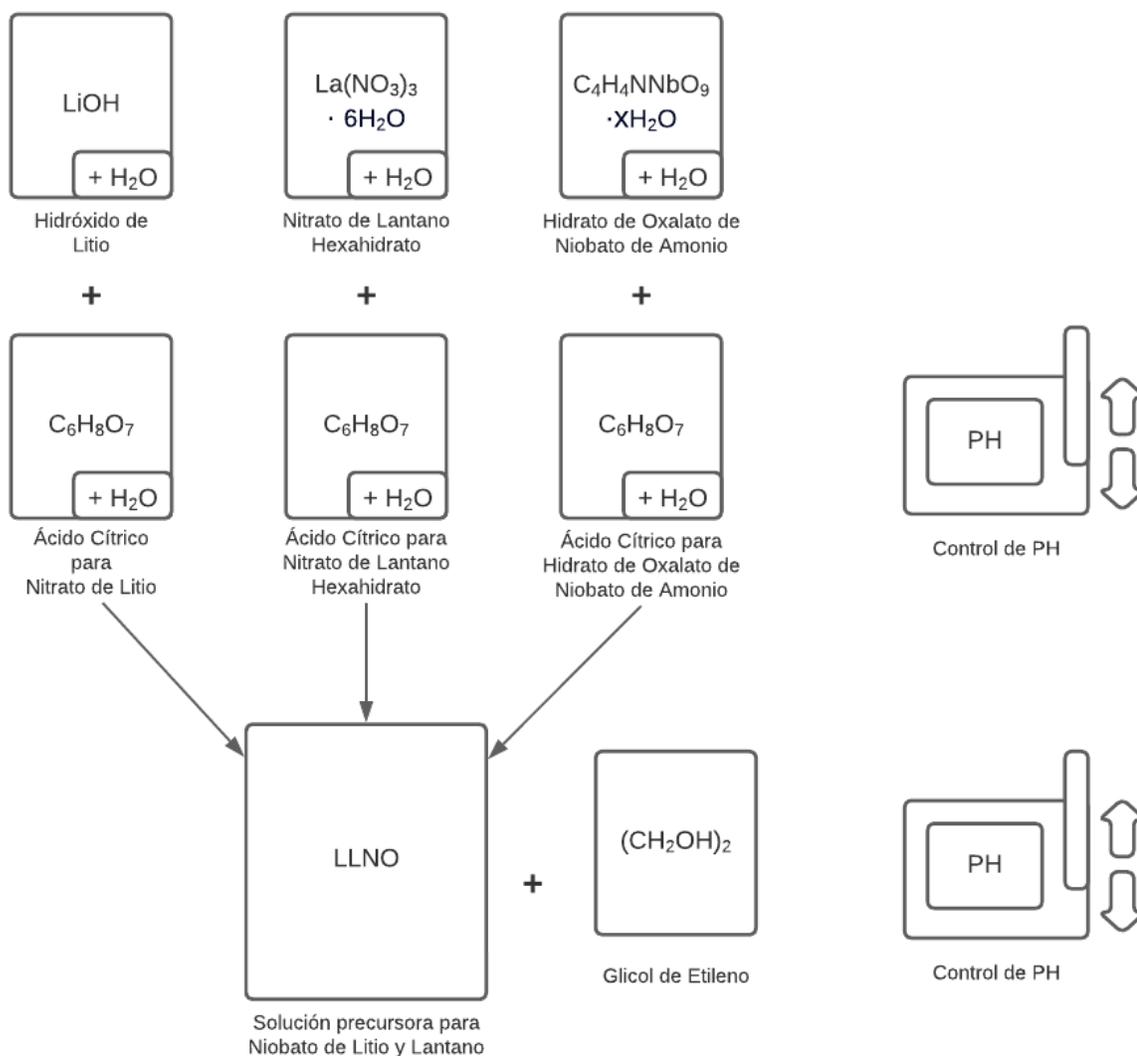


Figura 3.8: Diagrama de fabricación gel LLNO(4)

Durante todo el primer paso las soluciones conservan una apariencia transparente en muestra de la disolución de sus contenidos, mientras que llegado al paso 2) los contenidos precipitan al contacto. Motivo por el cual se procede a la modificación del PH de acuerdo a las siguientes estrategias:

1. Bajar el PH hasta 1,17 (punto en el que la solución de $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con CA se encontraba disuelta) por medio de la aplicación por goteo de Ácido Nítrico.
2. Subir el PH cercano al entorno neutro por medio de la aplicación por goteo de Hidróxido de Amonio.

Ambas estrategias se prueban secuencialmente, siendo la última la cual obtiene el efecto deseado de devolver la transparencia a la solución. Se procede con la aplicación del Glicol de Etileno para la aglomeración de los productos en solución y se procede con el procedimiento

de formación de gel según lo establecido.

3.1.6. Muestra LLNO(5)

Con la llegada del precursor de litio $LiNO_3$ se prepara una nueva muestra de LLNO. Siguiendo con metodología adoptada en las muestras anteriores, se utilizarán vasos separados para la medición y disolución de cada uno de los polvos precursores. La Figura 3.9 muestra la configuración de instrumentos utilizados para la fabricación de la muestra.



Figura 3.9: Configuración de laboratorio

Utilizando las cantidades señaladas en 3.8 se disuelve el contenido de cada uno de los precursores y ácido cítrico en agua destilada.

Tabla 3.8: Masa Precursores LLNO(5)

LLNO(5)	
Precursor	Cantidad [g]
$LiNO_3$	0,31
CA para $LiNO_3$	0,86
Etilenglicol para $LiNO_3$	0,56
$La(NO_3)3 \cdot 6H_2O$	2,96
CA para $La(NO_3)3 \cdot 6H_2O$	1,31
Etilenglicole para $La(NO_3)3 \cdot 6H_2O$	0,85
$C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O$	7,57
CA para $C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O$	4,80
Etilenglicol para $C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O$	3,10

Para luego integrar secuencialmente los contenidos de los vasos precipitados, tal como se muestra en el diagrama de la Figura 3.10, registrando las variaciones del PH en cada una de las etapas. Los registros de la medición de PH en la Tabla ?? se acompañan de las anotaciones

respecto a la apariencia de la solución realizadas durante el proceso de fabricación.

Tabla 3.9: Registro de PH proceso de fabricación LLNO(5)

Control de PH fabricación LLNO(5)		
Solución	PH inicial	PH final
Solución LiNO ₃ en agua destilada	5,95	
Solución LiNO ₃ con CA	1,97	
Solución LiNO ₃ con CA y EG	2,01	6,96
Solución La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O en agua destilada	3,62	
Solución La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O con CA	1,51	
Solución La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O con CA y EG	1,59	2,10
Solución C ₄ H ₄ NNbO ₉ · xH ₂ O en agua destilada	0,93	
Solución C ₄ H ₄ NNbO ₉ · xH ₂ O con CA	1,09	
Solución C ₄ H ₄ NNbO ₉ · xH ₂ O con CA y EG	1,13	6,99
Solución precursora LLNO(5)	5,67	7,15

Con respecto a la apariencia de la solución en los distintos puntos del proceso de fabricación al agregar las distintas soluciones para formar la solución precursora del gel par LLNO(5). Se detallan las siguientes anotaciones:

- En la primera etapa, los vasos que contienen los polvos precursores principales disueltos en agua destilada. Las tres soluciones presentan una apariencia transparente en señal de la correcta disolución de los contenidos.
- En los dos pasos posteriores y previo a la inclusión de las tres líneas principales en la solución precursora. Las soluciones cambian su nivel de PH, pero manteniendo su apariencia disuelta.
- En base a la experiencia adquirida en las iteraciones anteriores de fabricación de gel, se decide aumentar el PH con hidróxido de amonio de cada una de las soluciones.

Las soluciones que contienen Li y Nb alcanzan un PH cercano al neutro manteniendo su estado de disolución transparente.

La solución que contiene La precipita al alcanzar un PH de 2,1

- Al integrar las tres líneas en la solución precursora de LLNO(5), esta alcanza un PH de 5,67 y obtiene una apariencia opaca en presencia de precipitado.
- Se corrige nuevamente el PH hasta un entorno cercano al neutro.

Para finalizar, el proceso de fabricación de gel continúa de acuerdo a lo establecido en previamente.

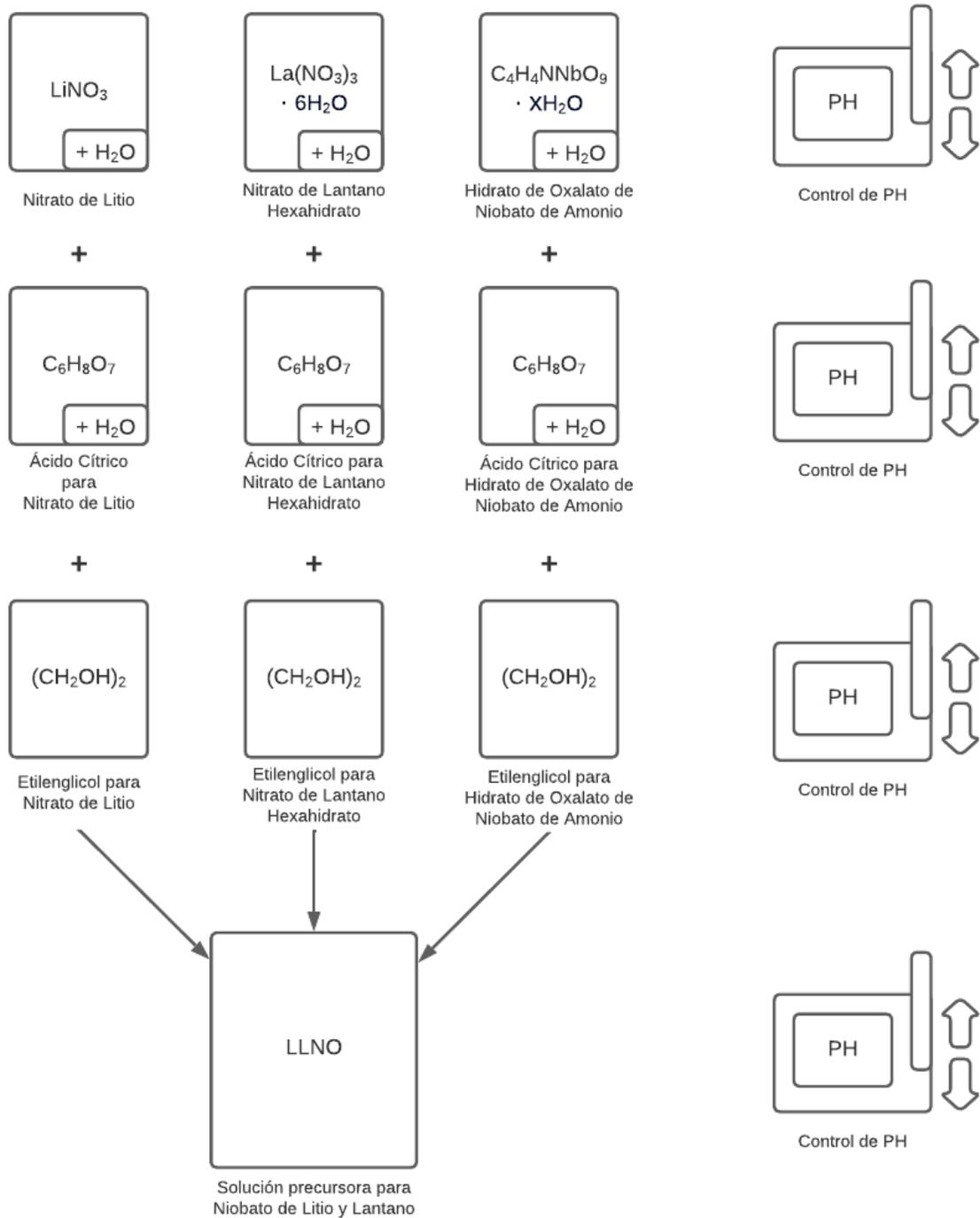


Figura 3.10: Diagrama de fabricación gel LLNO(5)

3.1.7. Muestra LLNO(6)

Para la elaboración del gel precursor de la muestra LLNO(6) se realiza un proceso análogo al LLNO(5) pero con cambios en el proceso de ajuste de PH.

Las cantidades utilizadas son las mismas indicadas en Tabla 3.8.

La principal diferencia entre los procesos de fabricación se evidencia al comparar las Figuras 3.10 y 3.12 donde el control de PH se realiza únicamente sobre la solución precursora para niobato de litio y lantano, y no en sus etapas anteriores.

Llegado al paso previo a la integración de las líneas que contienen Li, La y Nb, se procede se la siguiente forma:

- Primero se mezclan los vasos que contienen litio y lantano. No se observan problemas, la solución mantiene un aspecto transparente en señal de la completa disolución de los contenidos precursores.
- Al integrar el vaso que contiene niobio, la solución precipita inmediatamente, tal como se muestra en la Figura 3.11. Se registra el PH de la solución en 1,45.
- Se aumenta el PH de la solución precursora hasta un entorno cercano al neutro, punto en que la solución recupera su apariencia transparente.

Una vez recuperada la solución precursora, el proceso de fabricación continúa de acuerdo a lo estipulado inicialmente.



Figura 3.11: Solución precursora de LLNO(6) previo a corrección de PH

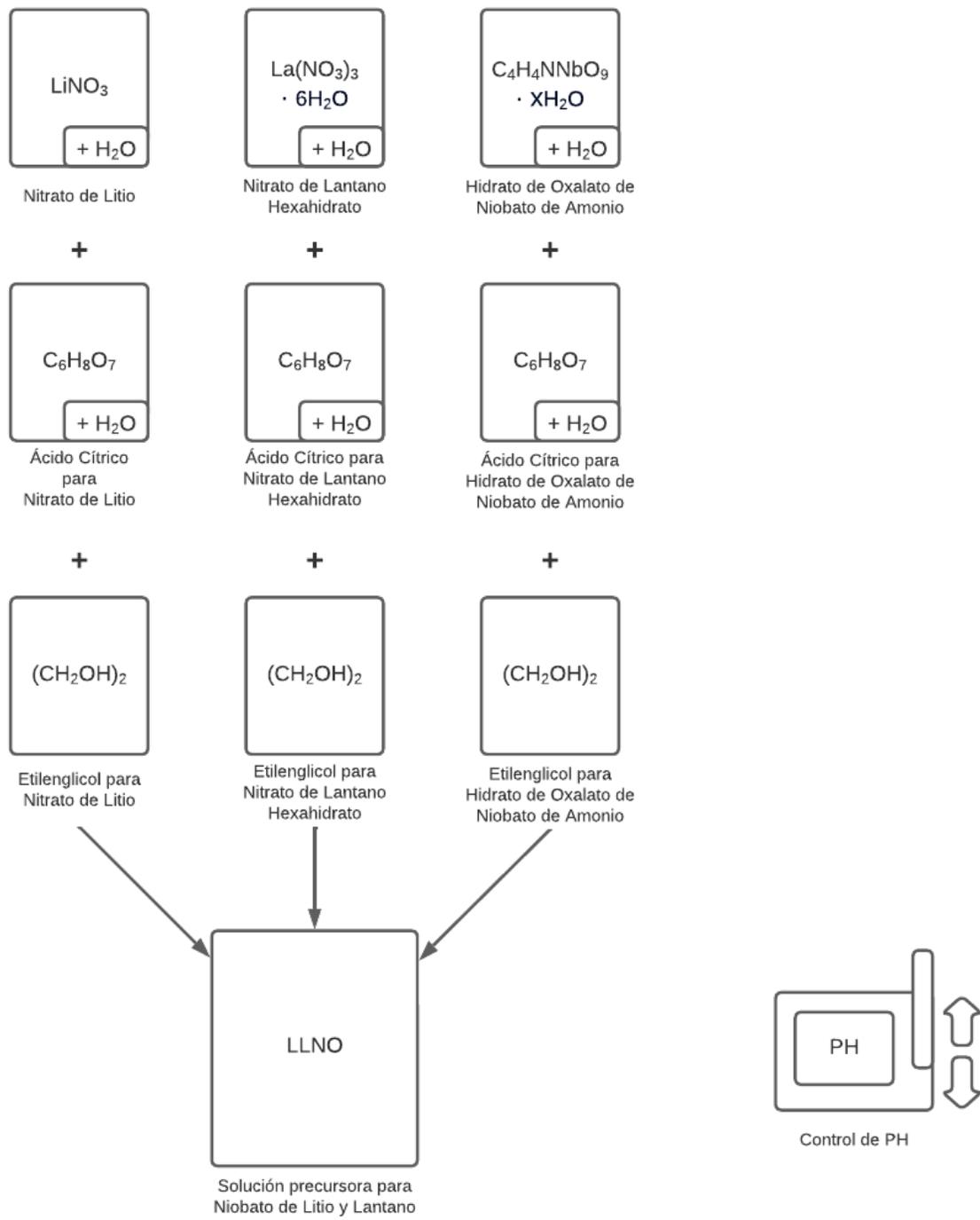


Figura 3.12: Diagrama de fabricación gel LLNO(6)

3.1.8. Muestra LLNO(7)

Muestra realizada fuera de los alcances declarados, utiliza una modificación a metodología reportada por Kobylanska al utilizar alcohol isopropílico como solvente en el método sol-gel.

Los precursores y las cantidades utilizadas se detallan en la Tabla 3.10 a continuación:

Tabla 3.10: Masa precursores LLNO(7)

LLNO(7)	
Precursor	Cantidad [g]
LiNO ₃	0,31
CA para LiNO ₃	0,86
Etilenglicol para LiNO ₃	0,56
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2,96
CA para La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1,31
C ₄ H ₄ NNbO ₉ ·xH ₂ O	7,57
CA para C ₄ H ₄ NNbO ₉ ·xH ₂ O	4,80

El proceso de fabricación del gel precursor se resume en los siguientes pasos y se visualiza en el diagrama de la Figura 3.13:

1. Disolver precursor contenedor de niobio en alcohol isopropílico.
2. Se añade ácido cítrico y glicol de etileno a la solución obtenida.
3. Separadamente se disuelven los polvos precursores de litio y lantano en agua destilada, para luego añadir ácido cítrico.
4. Se integran los contenidos de los pasos anteriores en un vaso precipitado de 500 ml para luego ser colocado sobre un agitador magnético a 80°C de temperatura para evaporar el contenido líquido de la solución.

Al tratarse de una ruta de fabricación documentada, no se realiza control de PH a lo largo del proceso. Sin embargo, al tratarse de una adaptación, nos cuentan con los mismos precursores utilizados en la publicación.

Una vez formado el gel precursor, se continúa con el proceso de secado, calcinación y sinterizado ya definidos.

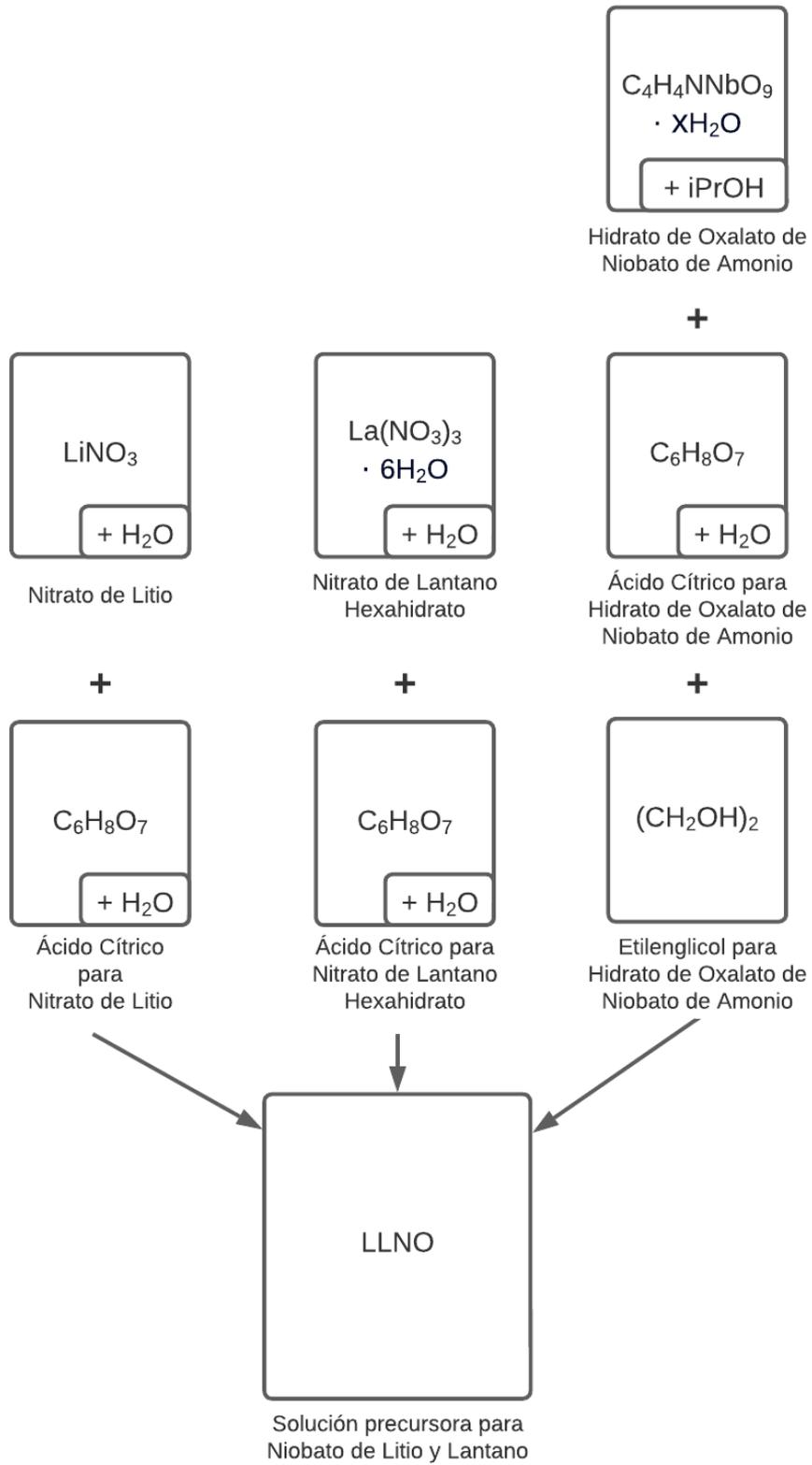


Figura 3.13: Diagrama de fabricación gel LLNO(7)

3.1.9. Muestra Experimentación

La muestra cronológicamente realizada posterior a la muestra LLNO(2), es realizada con el objetivo de probar experimentalmente distintas teorías respecto al comportamiento de la solución en distintos entornos de PH.

Utilizando las cantidades dispuestas en la Tabla 3.11 y con el objetivo de probar los efectos del ácido cítrico (CA) en combinación con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), en ausencia de glicol de etileno ($(C_2H_4O)_2$). Se designan tres líneas para la preparación de soluciones, una para cada uno de los elementos precursores necesarios para el material objetivo (Li, La, Nb).

Tabla 3.11: Masa precursores sol-gel LLNO experimental

LLNO(4)	
Precursor	Cantidad [g]
LiOH	0,22
CA para LiOH	1,73
EDTA para LiOH	1,32
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2,96
CA para La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2,63
EDTA para La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2,00
C ₄ H ₄ NNbO ₉ ·xH ₂ O	7,57
CA para C ₄ H ₄ NNbO ₉ ·xH ₂ O	9,61
EDTA para C ₄ H ₄ NNbO ₉ ·xH ₂ O	7,31

Se comienza por disolver en vasos separados y con la ayuda de un agitador magnético cada uno de los precursores en agua destilada. Se observa que tanto los precursores portadores de los elementos Li, La y NB, como el Ácido Cítrico, alcanzan su solubilidad en el medio acuoso. Mientras que EDTA presenta signos de precipitado.

Con el objetivo de disolver el contenido de EDTA en agua destilada: Se opta por ajustar el PH a un entorno cercano a 8,5, punto en que alcanza una solubilidad estable.

Una vez se cuenta con todos los precursores disueltos se procede a la mezcla de cada una las soluciones dentro de cada una de las líneas de fabricación definidas. Se mezclan secuencialmente las soluciones que contienen los elementos Li, La y Nb con sus respectivas proporciones de Ácido Cítrico (CA) y EDTA formando: 1) *LiOH* con CA y EDTA, 2) *La(NO₃)₃ · 6H₂O* con CA y EDTA, y 3) *C₄H₄NNbO₉ · xH₂O* con CA y EDTA

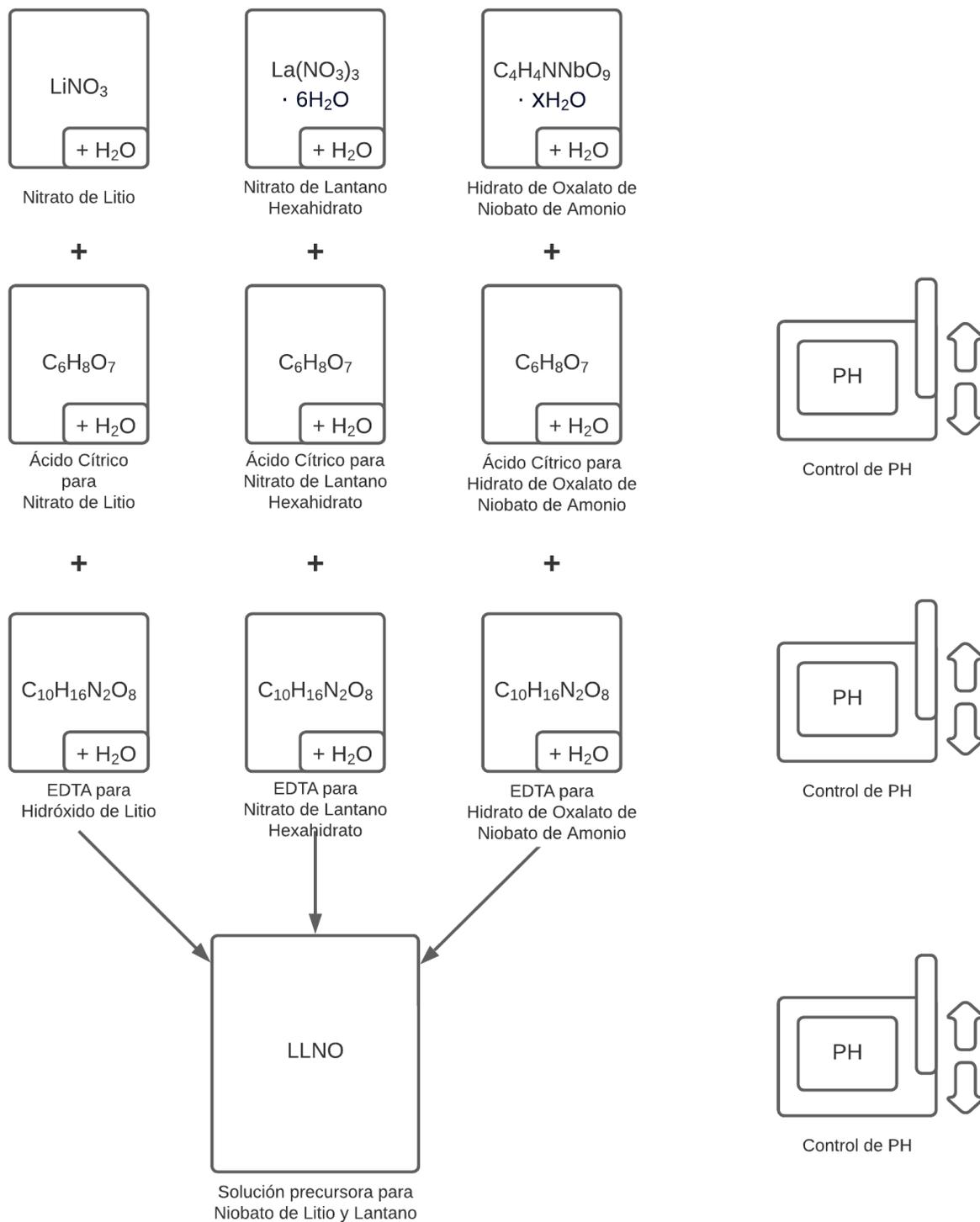


Figura 3.14: Diagrama de fabricación gel LLNO experimental

Con el apoyo de un medidor de PH electrónico, se controlan las variaciones de PH al integrar cada uno de los precursores. Las lecturas registradas se muestran en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12: Registro de PH proceso de fabricación LLNO experimental

Control de PH fabricación LLNO experimental		
Solución	PH inicial	PH final
Solución EDTA en agua destilada	2,80	8,50
Solución LiOH con CA	3,48	
Solución $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con CA	1,08	
Solución $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con CA	3,48	
Solución LiOH con CA y EDTA		
Solución $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con CA y EDTA	2,47	8,15
Solución $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con CA y EDTA	3,16	3,80
Solución precursora LLNO(4)		7,09

Se observa para las tres líneas de solución:

1. LiOH con CA y EDTA: Completamente disuelta
2. $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con CA y EDTA: Leve presencia de precipitado
3. $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con CA y EDTA: Fuerte presencia de precipitado

Con el objetivo de alcanzar una disolución completa de cada una de las líneas de fabricación antes de su incorporación final a la solución precursora de LLNO, se propone la variación de PH con Hidróxido de Amonio y Ácido Nítrico hasta alcanzar un estado de transparencia indicadora de la disolución de los precursores. Una vez alcanzado dicho estado se presenta nueva evidencia de precipitado producto del contacto de las soluciones, por lo que se ajusta nuevamente el PH hasta un entorno cercano al neutro hasta alcanzar un estado disuelto.

Finalmente se continúa con el procedimiento dado por el método sol-gel, dónde la solución precursora de LLNO se sitúa sobre un agitador magnético a 80°C durante 10 horas para la evaporación del contenido de agua y formación del estado de gel.

El gel es llevado a un horno para secado a 200°C durante 10 horas. Una vez terminado el proceso se lleva a un mortero para la obtención de polvos, los cuales son calcinados a 900°C durante 5 horas y posteriormente sinterizados en forma de disco a 1300°C durante 10 horas.

4. Resultados

4.1. Difracción de rayos x

Las muestras obtenidas se someten a caracterización por difracción de rayos x para la determinación del material obtenido luego de las variaciones realizadas durante el proceso de fabricación.

El estudio realizado por el Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos-X del Departamento de Física de la Universidad de Chile. Los datos resultantes son analizados con el software X'Pert HighScore Plus y comparados con los bancos de referencias de PANalytical HighScore, Crystallography Open Database (COD) y Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

A continuación se incluyen los gráficos obtenidos, adicionalmente se incluye el listado en detalle para cada una de los estudios realizados en Anexos.

4.1.1. DRX LLNO(1)

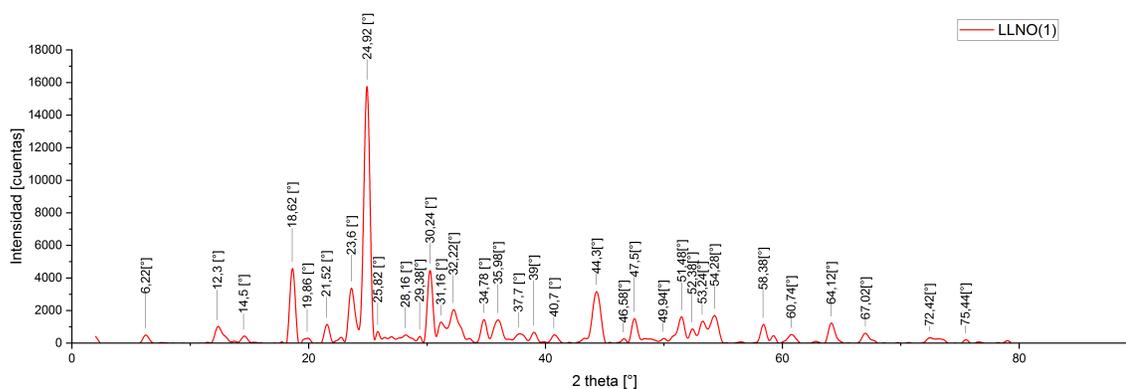


Figura 4.1: Difracción de rayos x de la muestra LLNO(1)

4.1.2. DRX LLNO(2)

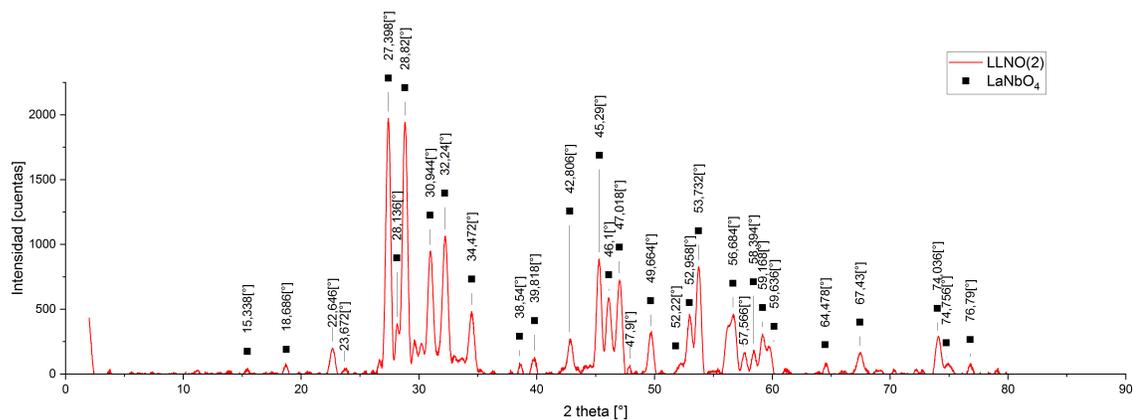


Figura 4.2: Difracción de rayos x de la muestra LLNO(2)

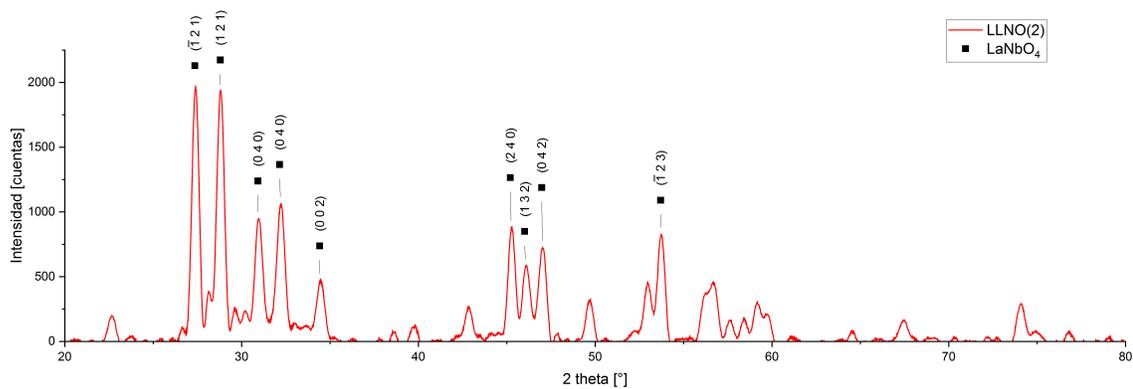


Figura 4.3: Planos característicos de la muestra LLNO(2)

4.1.3. DRX LLNO(3)

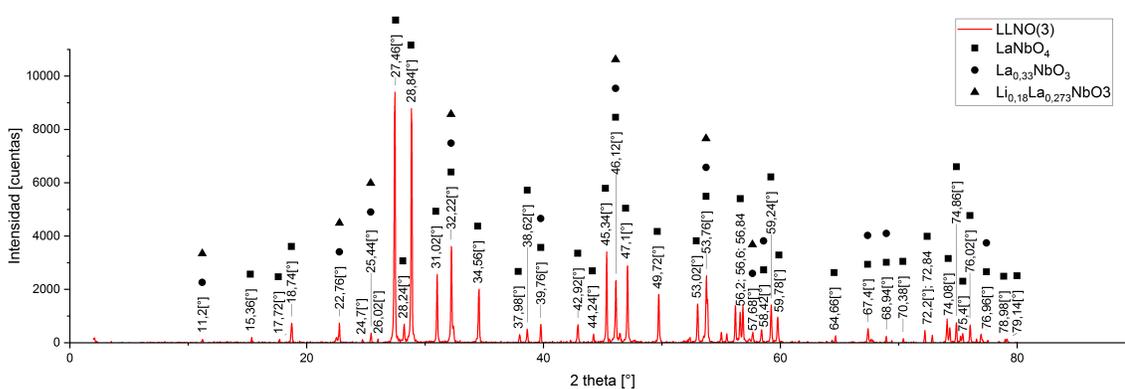


Figura 4.4: Difracción de rayos x de la muestra LLNO(3)

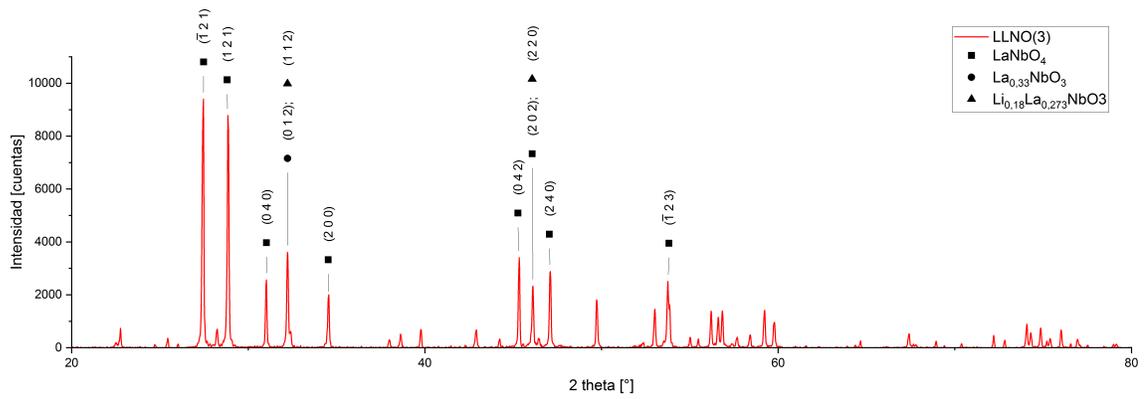


Figura 4.5: Planos característicos de la muestra LLNO(3)

4.1.4. DRX LLNO(4)

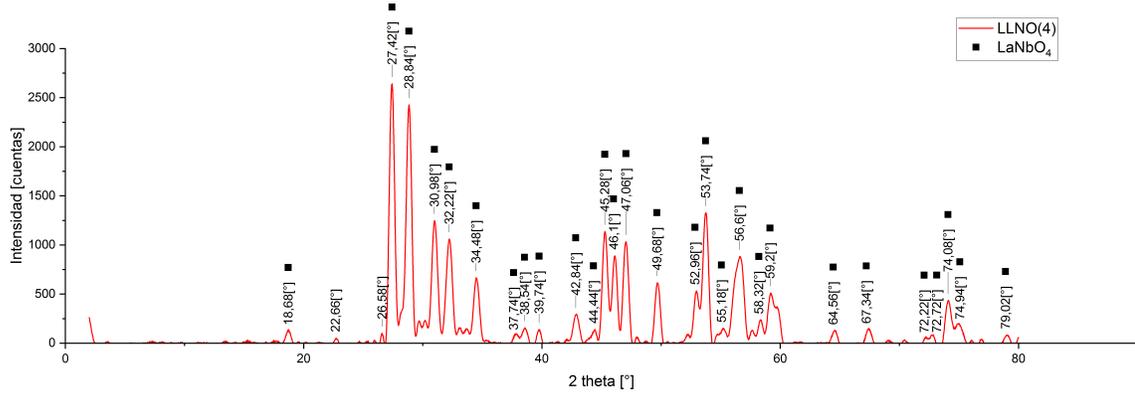


Figura 4.6: Difracción de rayos x de la muestra LLNO(4)

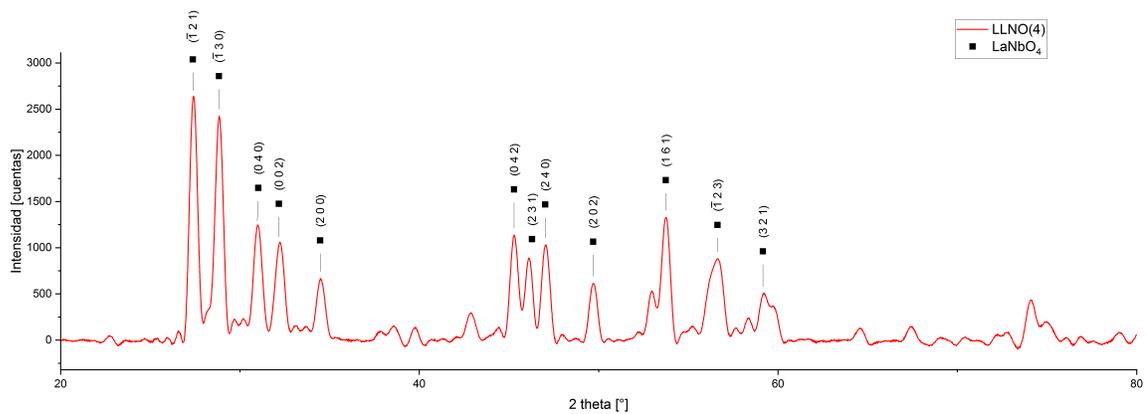


Figura 4.7: Planos característicos de la muestra LLNO(4)

4.1.5. DRX LLNO(5)

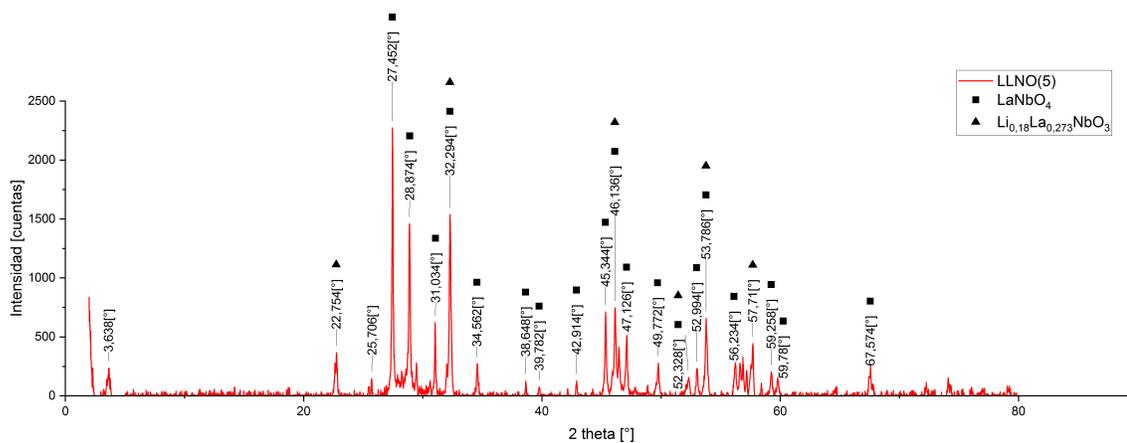


Figura 4.8: Difracción de rayos x de la muestra LLNO(5)

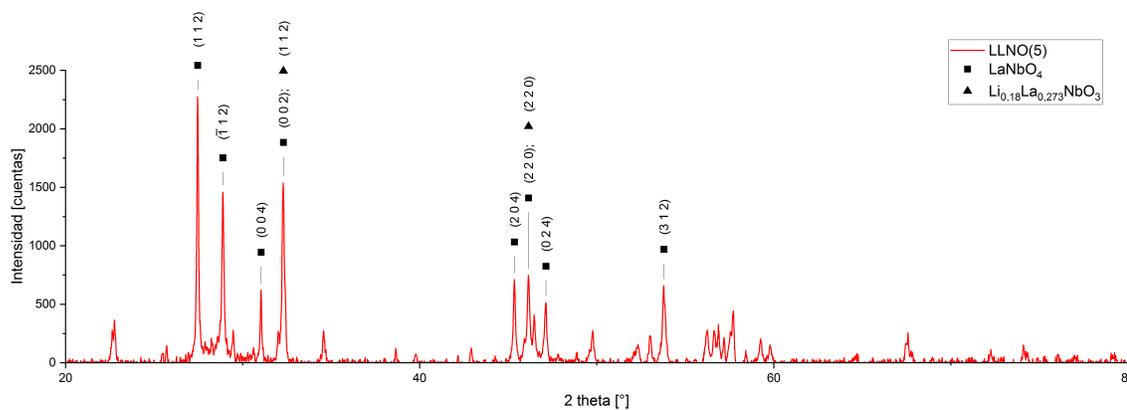


Figura 4.9: Planos característicos de la muestra LLNO(5)

4.1.6. DRX LLNO(6)

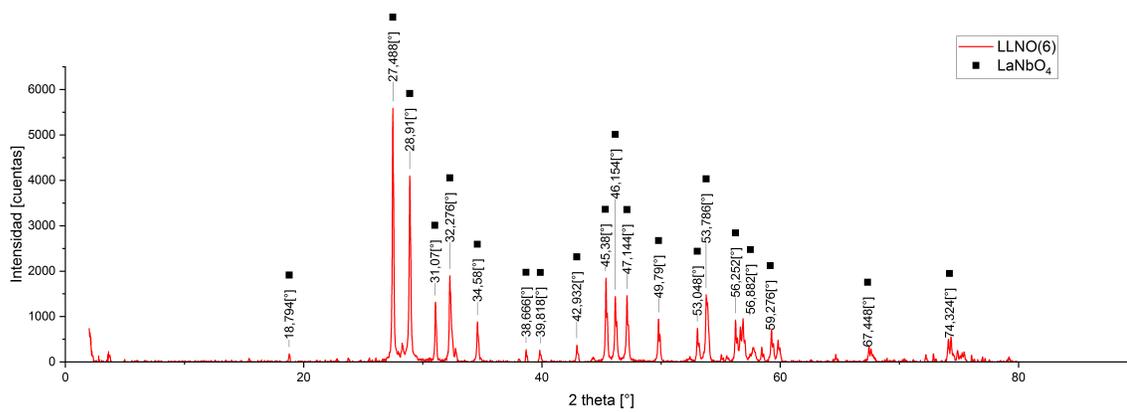


Figura 4.10: Difracción de rayos x de la muestra LLNO(6)

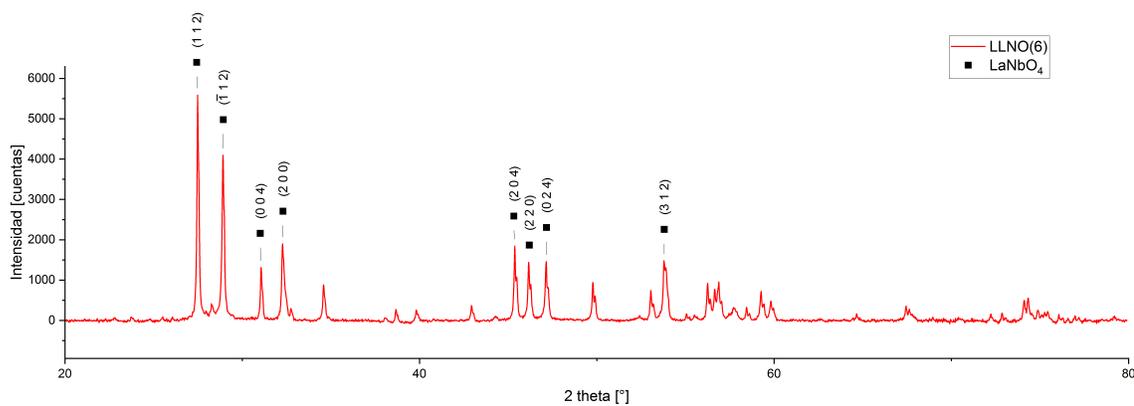


Figura 4.11: Planos característicos de la muestra LLNO(6)

4.1.7. DRX LLNO(7)

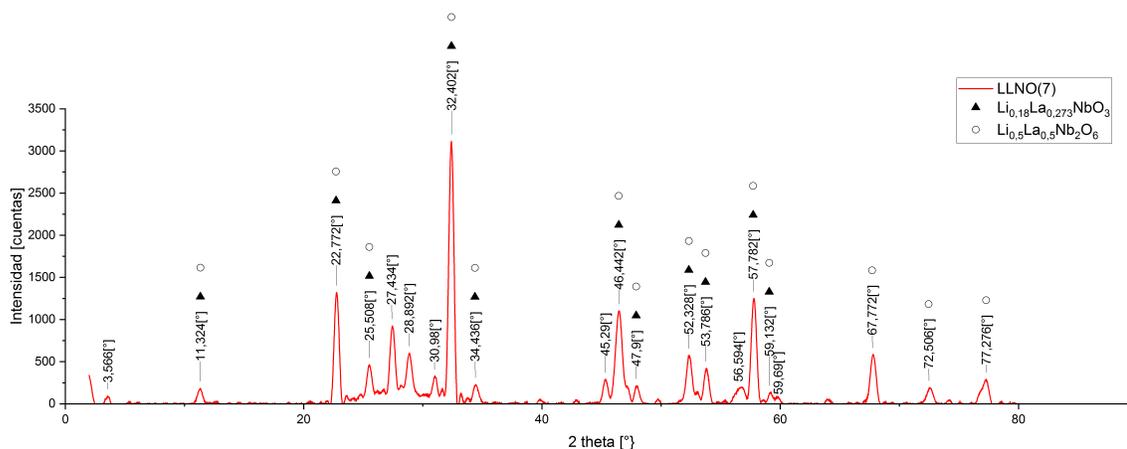


Figura 4.12: Difracción de rayos x de la muestra LLNO(7)

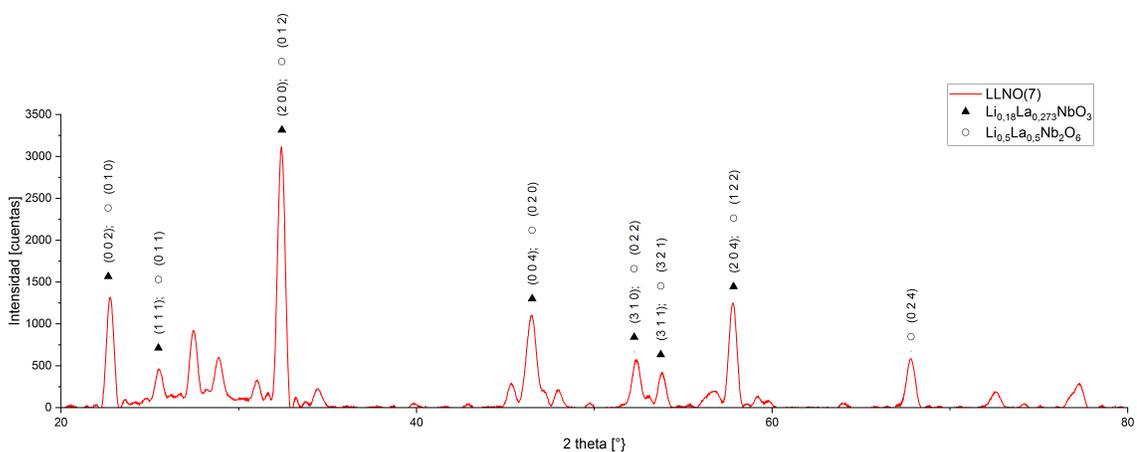


Figura 4.13: Planos característicos de la muestra LLNO(7)

4.2. Termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TGA) se lleva a cabo previo a la etapa de calcinación. Realizado únicamente para las muestras LLNO(5) y LLNO(6) realizadas con LiNO_3 como precursor de litio para la fabricación del niobato de litio y lantano.

El estudio fue realizado por el Laboratorio de Caracterización de Materiales del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Universidad de Chile.

A continuación se presentan los gráficos obtenidos:

4.2.1. TGA LLNO(5)

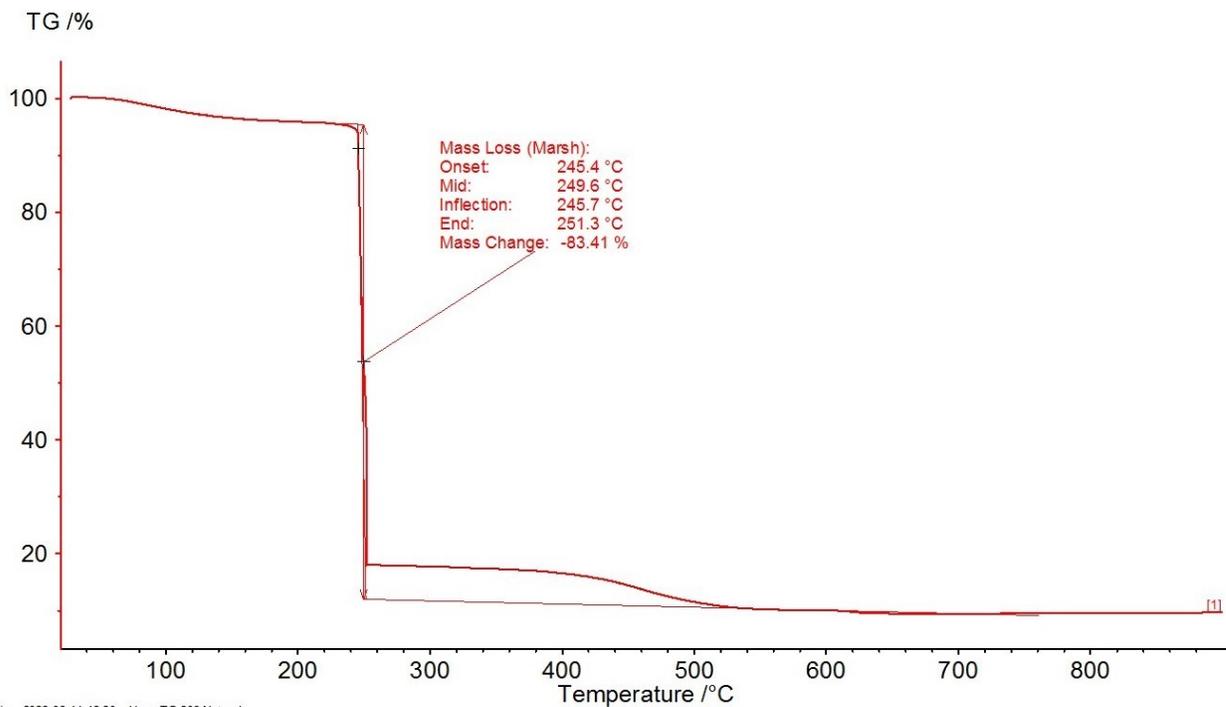


Figura 4.14: Análisis termogravimétrico muestra LLNO(5)

4.2.2. TGA LLNO(6)

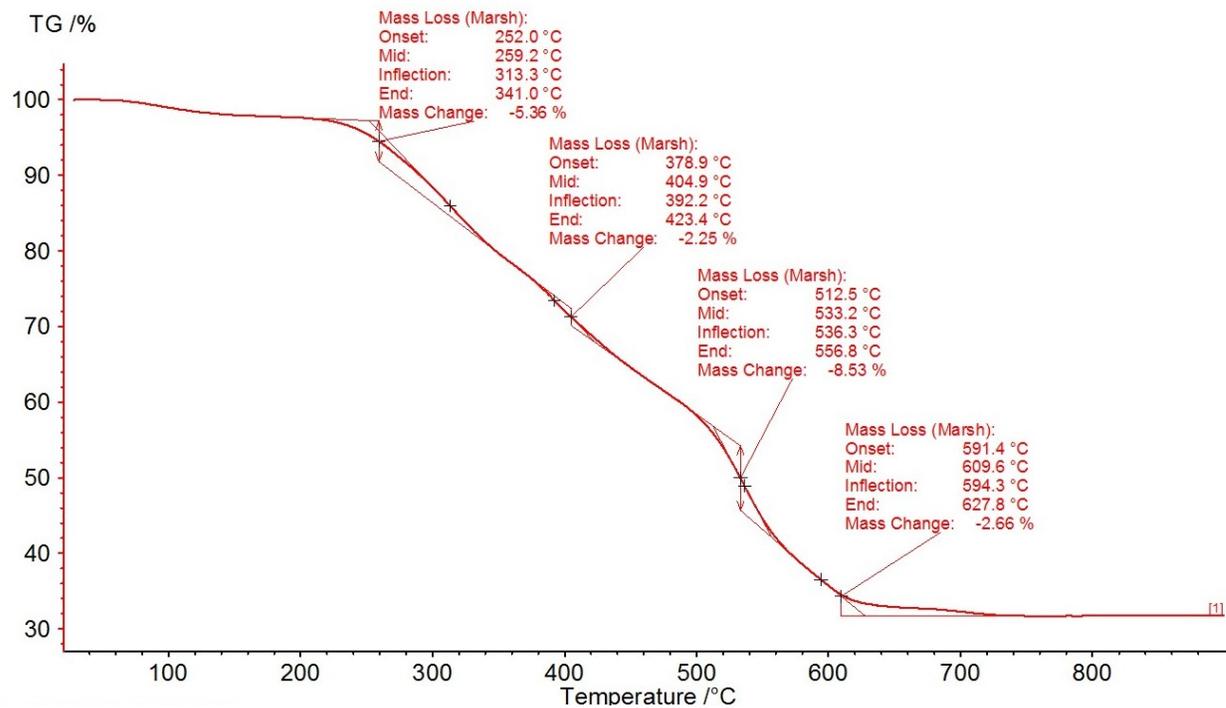


Figura 4.15: Análisis termogravimétrico muestra LLNO(6)

5. Análisis de Resultados

5.1. Fabricación de muestras

El proceso experimental de fabricación de muestras arroja como resultado siete muestras distintas cuya composición es discutida en la sección correspondiente a análisis del estudio de difracción de rayos x. Sin embargo, y de acuerdo a lo observado en el proceso de fabricación de geles, el principal punto de observación y análisis es el efecto del PH por sobre las propiedades de solubilidad de las soluciones precursoras.

A través de lo observado en la Muestra Experimental y aplicado en las muestras LLNO(3), LLNO(4), LLNO(5) y LLNO(6). Se tiene que la corrección de PH de la solución precursora a un entorno cercano al neutro tiene efectos positivos en la apariencia "transparente" de una solución, lo cual indicaría que los contenidos sólidos han sido completamente disueltos.

La importancia de obtener una solución correcta y completamente disuelta radica en que en el caso contrario la formación de precipitado, en conjunto con la evaporación del soluto para la formación de gel, puede formar gradientes de concentración dentro de la solución. Lo cual puede traducirse en la formación de un material no homogéneo, e incluso afectar la relación de enlace entre compuestos impidiendo la formación del material objetivo.

5.2. Difracción de rayos X

Estudio realizado sobre discos de material sinterizado. Los gráficos resultantes encuentran una serie de coincidencias cristalográficas en las bases de datos que sugieren la presencia de distintas fases para cada una de las muestras. A continuación se presenta un resumen de los hallazgos en cada uno de los resultados:

1. **LLNO(1):** Si bien el gráfico señala la posición de los peaks, estos no encuentran coincidencias dentro de las bases de datos utilizadas.
La alta intensidad de los peaks, en comparación a lo observado en las otras muestras analizadas, puede explicarse debido a alto nivel de cristalización de la estructura resultante o una terminación no idonéa del disco estudiado.
2. **LLNO(2):** Gran parte de los peaks son atribuibles a posiciones e intensidades correspondientes óxido de lantano y niobio $LaNbO_4$. Peaks sin identificar no encuentran coincidencias en las bases de datos y se atribuyen a productos contaminantes.
3. **LLNO(3):** El patrón de difracción de rayos x resultante encuentra coincidencias para

las fases de $LaNbO_4$, $La_{0,33}NbO_3$ y $Li_{0,18}La_{0,273}NbO_3$. La presencia de múltiples coincidencias puede ser indicador de una o más fases simultáneamente.

Al igual que en la muestra LLNO(2) se encuentra óxido de litio y lantano. Mientras que las otras dos fases corresponden al material objetivo niobato de litio y lantano con $x=0,06$, y niobato de lantano.

4. **LLNO(4):** Al tratarse de un proceso de fabricación corregido a partir de lo realizado para la muestra LLNO(2), es de esperar que el patrón de difracción se rayos x sea comparable. Se encuentra coincidencia de con la fase de $LaNbO_3$ con un menor número de peaks no identificados, indicador un menor nivel de fases contaminantes.
5. **LLNO(5):** Correspondiente a la primera muestra realizada con $LiNO_3$. Los peaks tienen coincidencia con $LaNbO_4$ y el material objetivo $Li_{0,18}La_{0,273}NbO_3$. Se entiende que ambas fases pueden hallarse de forma simultánea.
6. **LLNO(6):** Encuentra coincidencias con $LaNbO_4$, con la presencia de peaks no identificados en señal de formación de estructuras contaminantes no identificadas.
7. **LLNO(7):** Corresponde a la muestra fuera de los alcances, involucrando el uso de alcohol isopropílico como solvente para el método sol-gel. El patrón resultante halla coincidencias con el material objetivo $Li_{0,18}La_{0,273}NbO_3$ y $Li_{0,5}La_{0,5}Nb_2O_6$. El segundo fuera de los límites establecidos para las proporciones de litio y lantano.

El análisis de los planos característicos exhibidos en todas las muestra muestra predominancia por la estructura monoclinica, lo cual es coincidente con lo encontrado en la base de datos por la presencia $LaNbO_4$. Se determina cualitativamente tanto por la intensidad y cantidad de peaks bajo la estructura $LaNbO_4$ monoclinico que este corresponde al material formado.

5.3. Termogravimetría

Estudio realizado únicamente en las muestras LLNO(5) y LLNO(6) para la determinación de la correcta temperatura de calcinación.

Se observa el decrecimiento del peso de la muestra producto del aumento estable de la temperatura hasta que alcanza un nivel estable. Para el caso de LLNO(5) se determina en los $600^\circ C$, y $900^\circ C$ para LLNO(6). Lo cual indica que para una misma muestra con distintos procedimientos de control de PH, el efecto en la formación del gel precursor trae efectos en adelante en el proceso de fabricación.

5.4. Fuentes de error

La no obtención del material en estado puro como se planteó en primer lugar puede estar relacionada a la falta de documentación para la fabricación del LLNO mediante sol-gel en medio acuoso. La literatura señala opciones para la fabricación de otras perovskitas del tipo LLMO con M un metal de transición tales como titanio o tantalio, sin embargo para el caso de niobato de litio y lantano se encuentran referencias a sol-gel bajo condiciones fuera de los

alcances del trabajo.

La presencia de ruido y peaks sin identificar en los gráficos de difracción de rayos x puede explicarse debido a la formación de elementos contaminantes producto de contaminación cruzada por equipamiento de laboratorio.

6. Conclusiones y recomendaciones

Finalmente y en conclusión del trabajo realizado se tiene que relación a los riesgos de un trabajo de investigación experimental, no se cumplen los objetivos planteados originalmente. No fue posible sintetizar mediante el método sol-gel el niobato de litio y lantano en estado puro libre de productos contaminantes.

Sin embargo, el proceso experimental entregó información útil respecto al comportamiento de los compuestos precursores y sus soluciones a distintas condiciones de PH. Lo cual podrá ser utilizado en experiencias de laboratorio futuras.

Se realizan estudios de caracterización cristalina de difracción de rayos x para la identificación de fases presentes en las muestras evaluadas, las cuales muestran coincidencias a una combinación de fases de $LaNbO_4$, $La_{0,33}NbO_3$ y $Li_{0,18}La_{0,273}NbO_3$, por lo que no es posible determinar otras propiedades relacionadas al uso final del niobato de litio y lantano como electrolito de baterías de estado sólido.

Como recomendación se deja como trabajo posterior la evaluación de rutas de fabricación documentadas y probadas para la definición de factibilidad de fabricación dados los alcances y limitaciones de equipos y compuestos disponibles en laboratorio.

Adicionalmente como aprendizaje y recomendaciones trabajo futuro, se aconseja tomar como base la experiencia experimental presentada en este informe para futuras fabricaciones de materiales mediante el método sol-gel y los efectos del PH sobre el resultado obtenido.

Bibliografía

- [1] Huang, Y., Shao, B., Han, F. (2022). Solid State Batteries Volume 1: Emerging Materials and Applications. In Solid State Batteries Volume 1: Emerging Materials and Applications (pp. 1-20). American Chemical Society.
- [2] (2022). Roadmap: Estrategia tecnológica del litio en Chile. Corporación Alta Ley. pp 67-71
- [3] Tilley, R. J. (2016). Perovskites: structure-property relationships. John Wiley Sons
- [4] Araki, W., Nagakura, Y., Arai, Y. (2020). Thermo-mechanical behaviours of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{1/3-x}\text{MO}_3$ (M= Ta and Nb). *Ceramics International*, 46(5), 6270-6275
- [5] Yang, Z., Nakayama, M. (2022). Materials Simulation for the Modulated Arrangement in A-Site Deficient Perovskite-Type Lithium Doped Lanthanum Niobate as Solid Electrolytes for All Solid-State Li Ion Batteries. *Journal of the Physical Society of Japan*, 91(9), 091010.
- [6] Fujiwara, Y., Hoshikawa, K., Kohama, K. (2016). Growth of solid electrolyte $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)}/3\text{NbO}_3$ single crystals by the directional solidification method. *Journal of Crystal Growth*, 433, 48-53.
- [7] Belous, A., Gavrilenko, O., Pashkova, O., Bohnké, O., Bohnké, C. (2008). Structural Peculiarities and Electrophysical Properties of Lithium Ion Conducting Lanthanum Niobate Prepared by Solid-State Reaction and Precipitation from Solution.
- [8] Kobylanskaya, S., Gavrilenko, O., Belous, A. (2013). Kobylanskaya, S. D., Gavrilenko, O. N., Belous, A. G. (2013). Synthesis of nanosized (Li, La)Ti, Nb, Ta O₃ particles using the sol-gel method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 58, 637-643.
- [9] Stramare, S., Thangadurai, V., Weppner, W. (2003). Lithium lanthanum titanates: a review. *Chemistry of materials*, 15(21), 3974-3990.
- [10] Mizumoto, K., Hayashi, S. (1998). Lithium ion mobility and activation energy for lithium ion conduction in A-site deficient perovskites $\text{La}_{1/3-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 106(1232), 369-371.

Anexos

A. Detalle difracción de rayos x

Tabla A.1: DRX LLNO(1)

No.	Pos. [$^{\circ}$ Th.]	d-spacing [\AA]	Height [cts]	Matched by
1	6,163588	14,32807	464,4715	
2	7,519603	11,74705	28,48524	
3	11,4178	7,7437	39,25144	
4	12,24744	7,22094	936,7543	
5	14,56017	6,07876	430,3539	
6	17,74746	4,99359	80,12507	
7	18,64348	4,75557	4581,486	
8	19,48826	4,55129	167,2864	
9	20,08745	4,41686	246,8665	
10	21,56114	4,11818	1147,48	
11	22,76584	3,90291	347,9427	
12	23,50661	3,78157	3084,841	
13	24,93552	3,56801	15744,01	
14	25,83072	3,44635	710,5381	
15	26,35703	3,37871	299,8621	
16	27,00298	3,29934	366,8642	
17	28,20577	3,16132	499,2359	
18	29,53637	3,02186	246,3192	
19	30,25972	2,95125	4456,021	
20	31,03987	2,87883	1115,55	
21	32,19667	2,77799	2035,441	

22	33,63571	2,66235	271,2284	
23	34,86109	2,57153	1399,277	
24	36,00054	2,4927	1427,684	
25	38,15981	2,35647	462,6601	
26	39,01204	2,30693	665,0695	
27	39,92605	2,2562	66,9058	
28	40,75313	2,2123	509,5406	
29	42,03966	2,14753	46,09264	
30	43,32422	2,08678	286,9167	
31	44,27786	2,04403	3137,92	
32	45,39693	1,99621	42,70876	
33	46,69382	1,94374	252,4909	
34	47,54057	1,91108	1496,467	
35	48,38204	1,87979	259,933	
36	48,8988	1,86112	246,9347	
37	49,99519	1,82285	288,097	
38	51,53039	1,77209	1590,739	
39	52,34246	1,74649	828,4056	
40	53,22839	1,71949	1326,238	
41	54,43771	1,68412	1508,119	
42	55,31624	1,65943	16,95535	
43	56,48785	1,62776	69,95912	
44	58,36946	1,57969	1128,598	
45	59,25189	1,55825	424,968	
46	60,72632	1,5239	517,895	
47	62,7344	1,47986	95,43465	
48	64,04102	1,45278	1138,643	
49	65,56322	1,42269	13,98833	
50	67,03926	1,39491	603,2025	
51	68,63268	1,36636	15,99821	
52	69,73515	1,34743	34,33793	
53	70,68665	1,3316	35,14859	
54	72,50011	1,3027	325,9996	
55	73,43672	1,28838	248,9997	
56	74,59942	1,27115	15,99979	
57	75,50173	1,25819	193,9999	
58	76,5024	1,2442	67,68559	
59	78,15009	1,22204	32	
60	78,98981	1,21114	150	

Tabla A.2: DRX LLNO(2)

No.	Pos. [$^{\circ}2\theta$.]	d-spacing [\AA]	Height [cts]	Matched by
1	15,3804	5,75638	28,37255	01-083-1911
2	18,88039	4,69643	31,79349	01-083-1911
3	22,83358	3,89149	150,5304	
4	23,77985	3,73873	37,13868	
5	27,36078	3,257	1942,454	01-083-1911
6	28,1192	3,17085	359,1139	01-083-1911
7	28,9263	3,08419	1696,352	01-083-1911
8	31,06795	2,87629	867,7776	01-083-1911
9	32,25221	2,77333	1049,735	01-083-1911
10	34,4275	2,60291	461,1656	01-083-1911
11	38,61359	2,32982	73,77191	01-083-1911
12	39,8742	2,25902	98,63199	01-083-1911
13	42,23859	2,13787	31,28537	01-083-1911
14	42,8474	2,1089	262,6678	01-083-1911
15	44,12898	2,05058	59,42442	01-083-1911
16	44,69415	2,02595	49,46599	01-083-1911
17	45,28563	2,00085	874,249	01-083-1911
18	46,08714	1,9679	586,7266	01-083-1911
19	47,14841	1,92605	634,5461	01-083-1911
20	47,84301	1,8997	58,03076	
21	48,44506	1,87749	21,7419	01-083-1911
22	49,73357	1,83182	313,4309	01-083-1911
23	50,64878	1,80085	25,90041	
24	52,27554	1,74857	77,23779	01-083-1911
25	52,97134	1,72723	447,9186	01-083-1911
26	53,77502	1,7033	813,6602	01-083-1911
27	54,97475	1,66893	10,76288	01-083-1911
28	55,38401	1,65756	23,8425	01-083-1911
29	56,07693	1,63871	296,4979	01-083-1911
30	56,78184	1,62003	426,7777	01-083-1911
31	57,60246	1,59889	164,4943	
32	58,40218	1,57888	168,2674	01-083-1911
33	59,12617	1,56126	292,2741	01-083-1911
34	60,02205	1,54008	71,05402	01-083-1911
35	61,07515	1,51603	30,06488	01-083-1911
36	62,86485	1,4771	3,99895	01-083-1911
37	63,83928	1,45689	8,999991	01-083-1911

38	64,56343	1,44228	69,33854	01-083-1911
39	66,01777	1,41399	17,07278	01-083-1911
40	67,55096	1,38558	149,5578	01-083-1911
41	69,03866	1,35931	24,51411	01-083-1911
42	70,34235	1,33728	29,33611	01-083-1911
43	70,97701	1,32687	-1,000009	01-083-1911
44	72,15003	1,30815	30,26556	01-083-1911
45	73,71412	1,28422	55,95987	01-083-1911
46	75,08817	1,26409	59,80515	01-083-1911
47	76,05896	1,25035	-3,000009	01-083-1911
48	76,72881	1,24109	62,82891	01-083-1911
49	77,65702	1,22856	-4,000009	01-083-1911
50	78,30015	1,22008	1,999991	01-083-1911
51	79,06529	1,21018	28,71058	01-083-1911

Tabla A.3: DRX LLNO(3)

No.	Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	d-spacing [\AA]	Height [cts]	Matched by
1	11,22585	7,87567	104,6889	01-072-2080; 00-053-0648
2	15,36076	5,76369	189,0697	01-086-0909
3	17,68402	5,01137	78,01109	01-086-0909
4	18,75204	4,72828	701,1652	01-086-0909
5	22,76488	3,90308	738,8665	01-072-2080; 00-053-0648
6	24,69924	3,60161	118,9117	
7	25,45345	3,49657	316,0843	01-072-2080; 00-053-0648
8	26,02073	3,42162	140,3993	
9	27,44719	3,24694	9171,656	01-086-0909
10	28,22907	3,15876	672,1736	01-086-0909
11	28,86135	3,09098	8435,121	01-086-0909
12	31,01551	2,88104	2580,847	01-086-0909
13	32,22321	2,77576	3629,589	01-086-0909; 01-072-2080; 00-053-0648
14	34,54831	2,59409	1945,999	01-086-0909
15	37,99882	2,36609	283,2259	01-086-0909
16	38,63554	2,32854	493,9773	01-086-0909
17	39,77716	2,26431	688,4717	01-086-0909; 01-072-2080
18	42,90545	2,10618	663,2279	01-086-0909
19	44,23022	2,04612	335,2886	01-086-0909
20	45,33834	1,99865	3413,73	01-086-0909
21	46,11448	1,9668	2369,383	01-086-0909; 00-053-0648
22	46,44498	1,95357	304,9444	01-072-2080; 00-053-0648
23	47,09789	1,928	2896,003	01-086-0909
24	49,72561	1,8321	1830,703	01-086-0909
25	52,3527	1,74617	177,1901	01-086-0909; 01-072-2080; 00-053-0648
26	53,02063	1,72574	1453,698	01-086-0909
27	53,52441	1,71068	236,9331	01-086-0909; 01-072-2080
28	53,74553	1,70416	2354,071	01-086-0909; 01-072-2080; 00-053-0648
29	53,86974	1,70052	1505,466	01-086-0909
30	55,01703	1,66775	391,3151	01-086-0909
31	55,47533	1,65505	336,823	01-086-0909
32	56,20353	1,63532	1398,98	01-086-0909
33	56,61261	1,62447	1171,406	01-086-0909
34	56,84327	1,61842	1390,537	01-086-0909
35	57,39009	1,6043	140,0288	01-072-2080; 00-053-0648
36	57,67611	1,59702	398,977	01-072-2080; 00-053-0648
37	58,42407	1,57834	481,7834	01-086-0909; 01-072-2080

38	59,23428	1,55867	1452,651	01-086-0909
39	59,77837	1,54578	960,2781	01-086-0909
40	61,07215	1,5161	20,67729	01-086-0909
41	61,61399	1,50406	41,68791	01-086-0909
42	63,34689	1,46702	16,77765	01-086-0909; 01-072-2080
43	63,93475	1,45494	53,82936	01-086-0909; 01-072-2080
44	64,38332	1,44588	85,86881	01-086-0909
45	64,65414	1,44048	259,9331	01-086-0909
46	66,15751	1,41134	36,94081	01-086-0909
47	67,41316	1,38808	539,4532	01-086-0909; 01-072-2080
48	67,76321	1,38176	91,96544	01-072-2080
49	68,79284	1,36357	29,98124	01-086-0909; 01-072-2080
50	68,93698	1,36107	246,2303	01-086-0909; 01-072-2080
51	69,23756	1,35589	11,98806	01-086-0909
52	69,41647	1,35283	73,99081	01-086-0909
53	69,59539	1,34979	-11,00645	01-086-0909
54	70,18429	1,3399	-35,00024	01-086-0909
55	70,38359	1,33659	153,782	01-086-0909
56	71,08396	1,32513	20,99976	01-086-0909
57	72,21563	1,30713	447,7986	01-086-0909
58	72,8242	1,2977	275,6081	01-086-0909
59	73,55756	1,28656	7,999756	01-086-0909; 01-072-2080
60	74,08099	1,27876	894,9313	01-086-0909
61	74,314	1,27533	558,5878	01-086-0909
62	74,8629	1,26733	753,1589	01-086-0909
63	75,20933	1,26235	225,9998	01-086-0909
64	75,40755	1,25952	345,4696	01-086-0909
65	76,02725	1,25079	667,7123	01-086-0909
66	76,28793	1,24717	28,99976	01-086-0909; 01-072-2080
67	76,57841	1,24316	118,9998	01-086-0909
68	76,92798	1,23838	289,8006	01-086-0909; 01-072-2080
69	77,51551	1,23045	70,97559	01-086-0909; 01-072-2080
70	78,4446	1,21819	46,99976	01-086-0909
71	78,98645	1,21119	123,9998	01-086-0909
72	79,1398	1,20922	129,9998	01-086-0909

Tabla A.4: DRX LLNO(4)

No.	Pos. [$^{\circ}2\theta$.]	d-spacing [\AA]	Height [cts]	Matched by
1	15,37433	5,75863	10,74897	00-032-0496
2	18,70812	4,73928	128,579	00-032-0496
3	22,86461	3,88628	34,01103	
4	26,52054	3,35825	82,13618	
5	27,30043	3,26406	2354,369	00-032-0496
6	28,23577	3,15803	314,1213	00-032-0496
7	28,87049	3,09003	2405,16	00-032-0496
8	30,96871	2,88528	1235,825	00-032-0496
9	32,26159	2,77255	1048,96	00-032-0496
10	34,47524	2,59942	655,5844	00-032-0496
11	37,60022	2,39025	51,25085	00-032-0496
12	38,86936	2,31507	59,66691	00-032-0496
13	39,80786	2,26263	128,4136	00-032-0496
14	42,88239	2,10726	291,3994	00-032-0496
15	44,4314	2,03732	130,1132	00-032-0496
16	45,31558	1,9996	1125,518	00-032-0496
17	46,17966	1,96418	856,1581	00-032-0496
18	46,94166	1,93405	936,3683	00-032-0496
19	47,99045	1,89421	55,48041	
20	48,71949	1,86755	16,96144	
21	49,85822	1,82753	493,2737	00-032-0496
22	52,27	1,74874	80,53822	00-032-0496
23	52,87963	1,73001	496,2916	00-032-0496
24	53,81623	1,70209	1291,209	00-032-0496
25	54,96373	1,66924	96,97629	00-032-0496
26	56,00468	1,64065	438,7609	00-032-0496
27	56,8205	1,61902	767,9865	00-032-0496
28	58,34341	1,58033	237,1784	00-032-0496
29	59,1538	1,5606	496,4806	00-032-0496
30	59,76002	1,54621	359,8478	00-032-0496
31	61,52366	1,50605	5,281071	
32	64,60836	1,44139	124,8029	00-032-0496
33	67,46584	1,38712	120	00-032-0496
34	69,04415	1,35921	25,56937	00-032-0496
35	70,41968	1,336	30,34311	00-032-0496
36	72,15938	1,30801	57	00-032-0496
37	72,84868	1,29732	76,08047	00-032-0496

38	74,08718	1,27867	433,2565	00-032-0496
39	74,98843	1,26552	193	00-032-0496
40	75,38398	1,25986	90,64465	00-032-0496
41	76,06462	1,25027	25,89292	00-032-0496
42	76,81738	1,23988	34,53931	00-032-0496
43	77,56523	1,22979	-19	00-032-0496
44	79,16422	1,20891	69,84398	00-032-0496

Tabla A.5: DRX LLNO(5)

No.	Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	d-spacing [\AA]	Height [cts]	Matched by
1	3,638232	24,2658	164,2149	
2	11,27958	7,83827	41,87637	00-053-0648
3	15,37414	5,7587	31,1717	01-078-0157
4	17,73994	4,9957	19,87355	01-078-0157
5	18,75111	4,72852	31,19276	01-078-0157
6	22,63318	3,92549	273,3268	00-053-0648
7	22,76116	3,90371	361,3542	00-053-0648
8	25,49601	3,49083	69,6073	00-053-0648
9	25,69962	3,46363	140,2281	
10	26,94031	3,30687	87,25288	
11	27,4665	3,2447	2231,017	01-078-0157
12	28,26105	3,15526	151,9392	01-078-0157
13	28,88427	3,08858	1472,015	01-078-0157
14	31,03687	2,8791	624,0669	01-078-0157
15	32,29309	2,76991	1538,192	00-053-0648; 01-078-0157
16	34,25508	2,61562	20,27023	00-053-0648
17	34,39506	2,60529	68,25104	00-053-0648
18	34,57319	2,59228	253,4237	01-078-0157
19	35,9271	2,49763	31,38443	01-078-0157
20	36,44321	2,46343	3,769833	01-078-0157
21	38,00297	2,36584	34,13992	01-078-0157
22	38,64806	2,32782	123,9581	01-078-0157
23	39,78005	2,26415	72,5346	01-078-0157
24	40,13726	2,24482	1,155814	01-078-0157
25	40,14926	2,24417	-1,85595	01-078-0157
26	41,50105	2,17415	33,83117	00-053-0648
27	42,9171	2,10563	124,8604	01-078-0157
28	44,27098	2,04433	57,81461	01-078-0157
29	45,34892	1,99821	706,5396	01-078-0157
30	46,13659	1,96591	748,1387	00-053-0648; 01-078-0157
31	46,46108	1,95293	401,7405	00-053-0648
32	47,12676	1,92689	513,9408	01-078-0157
33	47,80104	1,90127	72,69513	00-053-0648
34	47,94102	1,89604	47,69039	00-053-0648
35	48,85074	1,86284	65,06453	01-078-0157
36	48,85704	1,86262	77,65939	01-078-0157
37	48,94516	1,85947	35,65641	01-078-0157

38	49,76694	1,83067	268,3653	01-078-0157
39	49,89301	1,82634	112,6243	01-078-0157
40	52,07303	1,75489	87,55054	00-053-0648
41	52,33967	1,74658	135,7959	00-053-0648; 01-078-0157
42	52,50097	1,74159	31,53605	00-053-0648; 01-078-0157
43	53,02695	1,72555	226,8882	01-078-0157
44	53,52502	1,71066	72,50139	01-078-0157
45	53,79092	1,70283	600,4507	00-053-0648; 01-078-0157
46	55,073	1,66618	37,449	01-078-0157
47	55,51299	1,65401	21,43411	01-078-0157
48	56,22777	1,63467	270,2088	01-078-0157
49	56,63302	1,62393	274,3962	01-078-0157
50	56,86499	1,61786	320,3883	01-078-0157
51	57,18375	1,60959	210,5988	
52	57,52298	1,60091	252,3661	00-053-0648
53	57,7151	1,59603	438,3596	00-053-0648
54	58,4365	1,57804	65,48513	01-078-0157
55	58,96898	1,56505	38,31714	00-053-0648
56	59,25811	1,5581	201,5365	01-078-0157
57	59,79717	1,54534	145,2132	01-078-0157
58	64,67706	1,44002	74,38011	01-078-0157
59	67,50842	1,38635	187,0113	01-078-0157
60	68,221	1,37359	1,313649	01-078-0157
61	68,83291	1,36287	19,64701	01-078-0157
62	68,95705	1,36072	45,35182	01-078-0157
63	69,341	1,35412	24,47851	01-078-0157
64	69,44098	1,35241	13,25528	01-078-0157
65	69,68494	1,34827	11,03348	01-078-0157
66	70,17293	1,34009	4,085254	01-078-0157
67	70,38499	1,33657	40,03582	01-078-0157
68	72,26136	1,30641	90,5046	01-078-0157
69	72,83901	1,29747	45,5139	01-078-0157
70	73,62296	1,28558	-4,199899	01-078-0157
71	74,13735	1,27793	110,7744	01-078-0157
72	74,34902	1,27481	80,66482	01-078-0157
73	74,90094	1,26678	37,48748	01-078-0157
74	75,309	1,26093	54,35636	01-078-0157
75	76,03394	1,2507	53,95168	01-078-0157
76	76,60307	1,24282	16,94056	01-078-0157

77	76,97901	1,23768	61,81976	01-078-0157
----	----------	---------	----------	-------------

Tabla A.6: DRX LLNO(6)

No.	Pos. [$^{\circ}2\theta$.]	d-spacing [\AA]	Height [cts]	Matched by
1	3,735553	23,6534	135,3848	
2	15,42719	5,74377	63,16129	01-078-0157
3	17,75045	4,99276	19,46771	01-078-0157
4	18,84501	4,70906	130,5719	01-078-0157
5	22,82359	3,89639	55,57316	
6	23,73525	3,74876	87,42695	
7	25,49527	3,49382	60,88904	
8	26,07229	3,41779	83,96429	
9	27,47779	3,24608	5351,661	01-078-0157
10	28,29903	3,15372	371,8142	01-078-0157
11	28,90665	3,0888	4060,348	01-078-0157
12	31,06254	2,87916	1323,696	01-078-0157
13	32,26003	2,77497	1863,91	01-078-0157
14	32,78633	2,73162	239,6608	
15	34,57993	2,59393	883,0712	01-078-0157
16	38,07976	2,3632	60,33379	01-078-0157
17	38,65988	2,32906	264,6599	01-078-0157
18	38,76042	2,32133	128,9319	01-078-0157
19	39,81789	2,26396	261,8986	01-078-0157
20	40,13024	2,24519	14,19119	01-078-0157
21	42,30355	2,13474	24,30299	
22	42,93804	2,1064	377,8082	01-078-0157
23	44,29492	2,04497	89,49171	01-078-0157
24	44,81749	2,02066	51,31824	01-078-0157
25	45,37219	1,99889	1848,639	01-078-0157
26	46,15448	1,96682	1444,103	01-078-0157
27	47,13518	1,92816	1450,149	01-078-0157
28	49,78079	1,83019	962,9911	01-078-0157
29	49,91708	1,83005	561,6998	
30	49,92608	1,82521	579,3492	01-078-0157
31	52,40828	1,74445	90,28977	01-078-0157
32	53,04744	1,72493	743,3781	01-078-0157
33	53,78507	1,703	1480,476	01-078-0157
34	55,06054	1,66653	163,566	01-078-0157
35	55,48955	1,65466	120,383	01-078-0157
36	56,25068	1,63406	922,5695	01-078-0157
37	56,65176	1,62344	781,7634	01-078-0157

38	56,88456	1,61735	955,4064	01-078-0157
39	57,79644	1,59398	269,5933	
40	58,45284	1,57763	329,4895	01-078-0157
41	59,26432	1,55795	694,6165	01-078-0157
42	59,81511	1,54492	479,1711	01-078-0157
43	64,43867	1,44478	54,43725	01-078-0157
44	64,71557	1,43926	88,78133	01-078-0157
45	67,43317	1,38771	310,7587	01-078-0157
46	67,6468	1,38385	277,4417	01-078-0157
47	68,94808	1,36087	73,8801	01-078-0157
48	70,48592	1,3349	34,76721	01-078-0157
49	72,22848	1,30693	166,0051	01-078-0157
50	72,86986	1,297	178,5162	01-078-0157
51	73,0731	1,29711	60,53523	
52	74,10843	1,27836	500,3158	01-078-0157
53	74,32721	1,27513	557,6069	01-078-0157
54	74,8792	1,2671	255,0296	01-078-0157
55	75,26585	1,26154	189,4417	01-078-0157
56	75,42803	1,25923	182,5962	01-078-0157
57	76,07066	1,25019	122,425	01-078-0157
58	76,28284	1,24724	54,44174	01-078-0157
59	76,61493	1,24266	40,44174	01-078-0157
60	76,9808	1,23766	114,4417	01-078-0157
61	77,18076	1,23495	66,52858	
62	77,5782	1,22961	42,44174	01-078-0157
63	78,51054	1,21733	28,44174	01-078-0157
64	79,02941	1,21064	28,44174	01-078-0157
65	79,14078	1,20921	48,35548	01-078-0157

Tabla A.7: DRX LLNO(7)

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Matched by
1	2,074216	42,55806	290,2956	
2	3,638329	24,26515	80,85456	
3	11,31093	7,81662	170,1477	00-051-0401; 00-053-0648
4	20,52288	4,32412	15,37858	
5	22,03627	4,03045	30,7976	
6	22,73556	3,90804	1306,044	00-051-0401; 00-053-0648
7	23,56285	3,77267	93,69175	
8	25,48696	3,49205	454,1269	00-051-0401; 00-053-0648
9	27,39618	3,25287	887,9176	
10	28,87224	3,08984	596,7826	
11	30,98867	2,88347	320,8418	
12	32,38988	2,76186	3112,055	00-051-0401; 00-053-0648
13	33,14785	2,70041	96,85339	
14	34,47853	2,59918	221,6197	00-051-0401; 00-053-0648
15	39,76264	2,2651	44,50379	00-051-0401
16	42,96431	2,10343	36,48987	
17	45,30795	1,99992	283,8232	
18	46,5029	1,95127	1096,142	00-051-0401; 00-053-0648
19	47,85374	1,8993	189,2767	00-051-0401; 00-053-0648
20	49,76694	1,83067	52,38465	
21	52,28497	1,74828	547,4044	00-051-0401; 00-053-0648
22	53,79343	1,70276	409,838	00-051-0401; 00-053-0648
23	56,70302	1,62209	195,1183	
24	57,71246	1,5961	1187,35	00-051-0401; 00-053-0648
25	59,15308	1,56062	131,8227	00-051-0401; 00-053-0648
26	59,84956	1,54411	74,30112	
27	63,90898	1,45547	46,34181	00-051-0401
28	67,76837	1,38166	578,4491	00-051-0401
29	72,65848	1,30025	180,494	00-051-0401
30	74,22055	1,2767	44,05256	00-051-0401
31	77,26221	1,23385	272,6894	00-051-0401
32	78,52665	1,21712	13,97618	00-051-0401