

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**NUEVOS CONDUCTORES DE-ION LITIO  
EN LOS SISTEMAS  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MO}_2$ ,  $\text{M}=\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ .**

**T E S I S**

**EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD: FISICOQUIMICA**

**PRESENTA:**

**ALEJANDRO GARCIA GARCIA**

**MONTERREY, N. L.**

**FEBRERO DE 1993**



TM

QC610

.4

G3

c.1

47



1080073272

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



EFECTOS CONDUCTIVOS DE LOS IONES DE LITIO EN LOS  
SISTEMAS  $LiO-AlO_2 \cdot nH_2O$ ,  $M = Si, Ge$

EFECTOS CONDUCTORES DE IONES DE LITIO  
EN LOS SISTEMAS  $LiO-AlO_2 \cdot nH_2O$ ,  $M = Si, Ge$   
AL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD: FÍSICOQUÍMICA

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO ACADÉMICO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD: FÍSICOQUÍMICA

PRESENTA:

ALEJANDRO GARCÍA GARCÍA

MEXICO, N.L.

FEBRERO 1993

MEXICO, N. L.

FEBRERO DE 1993

X M  
92610  
114  
173



UANL  
FONDO  
TESIS  
(73272)



UANL  
FONDO  
TESIS MAESTRIA

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

**NUEVOS CONDUCTORES DE ION LITIO EN LOS  
SISTEMAS  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MO}_2$ ,  $M = \text{Si, Ge}$**

**TESIS**

**EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD : FISICOQUIMICA**

**PRESENTA:**

**ALEJANDRO GARCIA GARCIA**

**MONTERREY, N.L.**

**FEBRERO 1993**

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

FEBRERO/1993

Q. I. ANDRES CERDA ONOFRE:

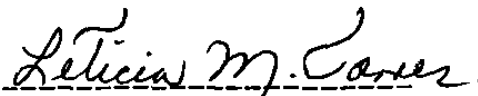
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

LA TESIS ELABORADA POR EL L. Q. I. ALEJANDRO GARCIA GARCIA, TITULADA " NUEVOS CONDUCTORES DEL ION LITIO EN LOS-SISTEMAS  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MO}_2$ , M = Si, Ge ", HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE -- MAESTRO EN CIENCIAS, ESPECIALIDAD FISICOQUIMICA.



PROF. A. R. WEST

ASESOR



DRA. LETICIA TORRES G.


CO - ASESORA

PRESIDENTE



DR. CARLOS GUERRERO S.

SECRETARIO



DRA. PATRICIA QUINTANA

VOCAL



DRA. MARIBEL SUAREZ C.

COORDINADORA DE LA ESCUELA DE GRADUA-  
DOS EN CIENCIAS

A LA MEMORIA DE AQUEL  
HOMBRE, SENCILLO Y GRANDE,  
QUIEN DESDE LO ALTO DEL  
CIELO GUIA MIS PASOS CON  
LA GRACIA DE DIOS NUESTRO  
SEÑOR.



# I N D I C E   G E N E R A L

	Página
RESUMEN	2
CAPITULO NO. 1	
Introducción	4
CAPITULO NO. 2	
Experimental	
2.1.- Reactivos	11
2.2.- Mezclas de reacción	11
2.3.- Sinterización	12
2.4.- Medición de propiedades eléctricas	13
2.5.- Técnicas	
2.5.1.- Difracción de rayos X	13
2.5.2.- Conductividad eléctrica	14
CAPITULO NO. 3	
Resultados para la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiAlSiO}_4$	
3.1.- Cristaloquímica	16
3.2.- Conductividad eléctrica	23
3.2.1.- Planos de impedancia compleja	25
3.2.2.- Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura	27
3.2.3.- Dependencia de la conductividad eléctrica con la composición	30
CAPITULO NO. 4	
Resultados para la unión $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-LiAlGeO}_4$	
4.1.- Cristaloquímica	71
4.2.- Conductividad eléctrica	74
4.2.1.- Planos de impedancia compleja	75
4.2.2.- Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura	77

	Página
4.2.3.- Dependencia de la conductividad eléctrica con la composición	79
CAPITULO NO. 5	
Relación de resultados de conductividad eléctrica de las soluciones sólidas de fórmulas $Li_{4-x}Al_xMO_4$ , M = Si, Ge	106
CAPITULO NO. 6	
Conclusiones Generales	110
REFERENCIAS	112

## I N D I C E   D E   F I G U R A S

No.		Página
1	Intervalo de solución sólida en el sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	16
2	Gráfica de distancia interplanar contra composición	20
3	Diagrama esquemático de líneas de difracción de rayos X	21
4	Plano de impedancia compleja tipo 1	32
5	Plano de impedancia compleja tipo 2	32
6	Curva espectroscópica correspondiente a la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.60$	33
7	Curva espectroscópica correspondiente a la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.10$	34
8	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.10$	35
9	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.15$	36
10	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.20$	37
11	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.225$	38
12	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.25$	39
13	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.2625$	40
14	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.275$	41
15	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.30$	42
16	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.325$	43



No.		Página
17	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.35$	44
18	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.40$	45
19	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.45$	46
20	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.50$	47
21	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.55$	49
22	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , $X = 0.60$	50
23	Gráficas de conductividad de Arrhenius para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$	51
24	Gráficas de Arrhenius de conductividad para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$	52
25	Dependencia de la conductividad eléctrica con la composición de $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$	53
26	Intervalo de solución sólida estudiado en el sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$	71
28	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , $X = 0.10$	82
29	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , $X = 0.20$	83
30	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , $X = 0.30$	84
31	Planos de impedancia compleja para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , $X = 0.35$	85
32	Planos de impedancia compleja para la solución Sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , $X = 0.50$	86
33	Gráficas de conductividad de Arrhenius para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$	87
34	Gráficas de conductividad de Arrhenius para la solución sólida $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$	88

No. •		Página
35	Dependencia de la conductividad eléctrica con la composición para $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$	89
36	Isotermas de conductividad eléctrica para las soluciones sólidas $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_{4-3X}\text{Ga}_X\text{SiO}_4$	107

I N D I C E D E T A B L A S

NO.		Página
1	Datos de difracción de rayos X en polvos para el $\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$	19
2	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.10$	54
3	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.15$	55
4	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.20$	56
5	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.225$	57
6	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.25$	58
7	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.2625$	59
8	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.275$	60
9	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.30$	61
10	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.325$	62
11	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.35$	63
12	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.40$	64
13	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.45$	65
14	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.50$	66
15	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.55$	67



NO.		Página
16	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo $X = 0.60$	68
17a	Parámetros de la ecuación de Arrhenius para $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$	69
17b	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.10$	90
18	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.125$	91
19	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.15$	92
20	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.175$	93
21	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.20$	94
22	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.225$	95
23	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.25$	96
24	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.275$	97
25	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.30$	98
26	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.325$	99
27	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.35$	100
28	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.40$	101
29	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.45$	102
30	Resultados de conductividad eléctrica para el $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo $X = 0.50$	103

NO.

Página

31

Parámetros de la ecuación de Arrhenius -  
para  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$

104

**R E S U M E N**



## RESUMEN

El presente trabajo plantea como objetivo principal la síntesis y caracterización de nuevos compuestos cerámicos, en los sistemas  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ , específicamente en las líneas de unión  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiAlSiO}_4$  y  $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{LiAlGeO}_4$ , respectivamente.

Las síntesis se llevaron a cabo por el método de reacción en estado sólido y la caracterización cristaloquímica de los compuestos obtenidos se realizó mediante difracción de rayos X de polvos, utilizando una cámara Hagg-Guinier con radiación  $\text{Cu}_{k\alpha 1}$ .

Se encontró la existencia de soluciones sólidas en las líneas de unión mencionadas, tanto en el sistema conteniendo Si como en el sistema con Ge.

De cada una de las soluciones sólidas sintetizadas, se evaluó su comportamiento eléctrico dentro de un intervalo de temperatura de  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  a  $275\text{ }^\circ\text{C}$ , empleando para ello dos analizadores de impedancia de respuesta a la frecuencia, controlados por un sistema computarizado.

Los resultados de conductividad eléctrica obtenidos -- fueron del orden de  $10^{-4}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  para el sistema conteniendo Ge, y del orden de  $10^{-5}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  para el sistema con Si, ambos valores a una temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

C A P I T U L O   N O .   1

I N T R O D U C C I O N

## INTRODUCCION

En los últimos años se ha registrado una revolución en el campo de la electroquímica del estado sólido, debido al descubrimiento de sólidos inorgánicos con una capacidad de conducción eléctrica comparable a la de algunos electrólitos acuosos [ 1 ]. La conducción eléctrica, para cualquier material, ocurre por la migración de sus electrones o de sus iones. Por lo general, uno de los tipos de migración es el que predomina.

Los compuestos sólidos iónicos son aquellos que presentan una alta conductividad iónica, independientemente de que se encuentre presente la conductividad electrónica o no. Dentro de este grupo de compuestos se encuentran los electrólitos sólidos, que son materiales con una alta conductividad iónica, ya sea catiónica o aniónica, y una conductividad electrónica de magnitud despreciable. Representan el equivalente de las sales fundidas o bien de los electrólitos fuertes líquidos. En ocasiones se les denomina conductores superiónicos o conductores de iones rápidos.

Junto a los electrólitos sólidos, para los que el número de transporte iónico es la unidad, existe un grupo de materiales que exhiben, al mismo tiempo, ambos tipos de conductividad. Estos son llamados conductores mixtos, materiales de in--

tercalación o electrodos de solución sólida.

Los electrólitos sólidos no son materiales cristalinos exclusivamente, de hecho la mayoría de estos últimos, como cloruro de sodio y óxido de magnesio, poseen una baja conductividad iónica porque, aunque los átomos o iones están sometidos a vibraciones térmicas, usualmente la energía implicada en ellas no es lo suficientemente grande como para que puedan escapar o moverse a lo largo de la estructura. El pequeño grupo de electrólitos sólidos constituyen una excepción. En éstos, un componente de la estructura, catiónico o aniónico, no está confinado a sitios específicos dentro del enrejado cristalino, sino que esencialmente se encuentra libre para desplazarse a través de dicha estructura. Los electrólitos sólidos son por lo tanto, intermedios en estructura y propiedades por un lado, entre sólidos cristalinos tradicionales con estructuras tridimensionales regulares y átomos o iones inmóviles, y por el otro lado, entre electrólitos líquidos que no tienen estructuras regulares, pero que poseen iones móviles.

Los defectos puntuales son los responsables de la conducción eléctrica. Los sólidos iónicos poseen estos defectos a cualquier temperatura arriba de cero Kelvin. J. Frenkel [ 2 ] y W. Schottky [ 3 ] desarrollaron modelos microscópicos clásicos que mostraban como mediante " saltos iónicos ", entre posiciones vacantes o intersticiales ( defectos puntuales ) en la es-

estructura rígida, se originaba una migración de iones. La creación de defectos iónicos se puede lograr al introducir impurezas a un material con una estructura capaz de aceptarlas. Tal es el caso del  $\text{Li}_4\text{XO}_4$ , en donde  $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ , que poseen estructuras adecuadas para formar soluciones sólidas, por ejemplo  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Li}_5\text{AlO}_4$ , [ 4 ]. En estas soluciones sólidas la conductividad se incrementa varios órdenes de magnitud, comparada con la conductividad de los miembros terminales. En general, se pueden establecer las siguientes características estructurales necesarias para que un material presente una conductividad iónica alta:

- i ) Un gran número de sitios vacíos para los iones móviles.
- ii ) Sitios vacíos y ocupados energéticamente equivalentes con energías de activación relativamente bajas.
- iii) Los sitios vacíos y ocupados deben estar interconectados formando canales de transporte a través de los cuales los iones puedan migrar, [ 5,6 ].

La conductividad del ión litio en sistemas tipo óxidos cerámicos ha sido ampliamente estudiada en diferentes grupos de materiales entre los que se pueden mencionar fases tipo  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , [7,8], soluciones sólidas  $\gamma$ , incluyendo LISICON obtenido a partir de fases estequiométricas como  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  [4, 9, 10], y aquellos con estructuras tipo silicatos, incluyendo eucryptita,  $\text{LiAlSiO}_4$  [ 11 ]. El valor más alto de conduc

tividad que se ha reportado en los materiales anteriores es de  $4 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , incrementándose a  $10^{-1} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  cuando la temperatura es de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . El valor de la conductividad a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  se encuentra varios órdenes de magnitud por debajo de los que se reportan para los mejores conductores iónicos de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Na}^+$ ; no obstante, se podrían sintetizar nuevos compuestos de  $\text{Li}^+$  con mejores características de conductividad eléctrica ( mayores valores de conductividad eléctrica a temperaturas relativamente bajas, cercana a la temperatura ambiente ).

El sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  ha sido estudiado anteriormente en las líneas de unión  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiAlSiO}_4$ , [ 11 ], informándose de valores de conductividad del orden de  $10^{-1}$  y  $10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, a una temperatura de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Así mismo se publica que en la unión  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Li}_5\text{AlO}_4$  se forma una solución sólida en un intervalo de composición de  $0 < X \leq 0.40$ , cuya fórmula es  $\text{Li}_{4+X}\text{Al}_X\text{Si}_{1-X}\text{O}_4$ . Por otro lado, en la unión  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiAlSiO}_4$  se informa de la formación de una solución sólida de fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , pero dentro de un intervalo de composición mucho más estrecho,  $0 < X < 0.06$ .

Posteriormente se publica el estudio efectuado en el sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , [ 12 ], del que se esperaría un comportamiento similar al encontrado en el sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , dado que solamente se sustituye al  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Ga}^{+3}$ , y es

Los cationes guardan una estrecha relación entre sí. En la línea de unión  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Li}_5\text{GaO}_4$  se presenta la formación de una solución sólida de fórmula  $\text{Li}_{4+X}\text{Ga}_X\text{Si}_{1-X}\text{O}_4$ , siendo  $0 < X < 0.30$ . La conductividad de esta fase, a una temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , es de aproximadamente  $1 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Acerca de la línea de unión  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiGaSiO}_4$ , se observa la formación de una solución sólida de fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Ga}_X\text{SiO}_4$  dentro de un intervalo de composición  $0 < X \leq 0.60$ , con una conductividad eléctrica de  $1 \times 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , a una temperatura de  $300^\circ\text{C}$ .

Resultó extraño que en el sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , la formación de una solución sólida estuviese restringida a un intervalo tan pequeño de composición, Este comportamiento "anómalo" fue lo que dió lugar al presente trabajo.

Posteriormente, como parte de este trabajo de tesis, - se efectuó el estudio del sistema conteniendo germanio en lugar de silicio, es decir,  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ , específicamente en la línea de unión  $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{LiAlGeO}_4$ , tomando en consideración los siguientes puntos:

- i ) Experimentalmente se encontró evidencia acerca de la formación de una solución sólida en el sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , esto, en un amplio intervalo de composición, en la línea de unión  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiAlSiO}_4$ .
- ii ) Tanto el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  como el  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  presentan estructuras ca



paces de aceptar " impurezas " dentro de ellas [ 4 ].

iii) El Ge (IV) y Si (IV) guardan una estrecha relación entre sí.

En concreto, el trabajo experimental desarrollado para la elaboración de la presente tesis, tuvo como objetivos los siguientes puntos:

- a) Determinar el intervalo de composición en el que se lleva a cabo la formación de solución sólida en la línea de unión -  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  -  $\text{LiAlSiO}_4$ , en el sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .
- b) Determinar las propiedades eléctricas de cada una de las -- preparaciones anteriores.
- c) Determinar los valores de Energía de activación para el proceso de conducción eléctrica en estos materiales.
- d) Determinar la posible existencia de una solución sólida en el sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ , en particular, en la línea de unión  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  -  $\text{LiAlGeO}_4$  y evaluar sus propiedades eléctricas en su caso.

C A P I T U L O   N O .   2

E X P E R I M E N T A L

## EXPERIMENTAL

### 2.1- REACTIVOS.-

Los reactivos utilizados aparecen listados a continuación --  
junto con su grado de pureza y programas de secado.

Reactivo	Características	Temperatura de secado	Tiempo de secado
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Cera, alta pureza	1000 °C	6 horas
$\text{GeO}_2$	Grado electrónico	600 °C	6 horas
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	ANALAR	160 °C	6 horas
$\text{SiO}_2$	Cristal de cuarzo alta pureza	600 °C	6 horas

Para cada uno de los reactivos señalados en la tabla anterior, se obtuvieron sus correspondientes patrones de difracción de rayos X, utilizando una cámara Philips Hagg - Guinier, con radiación  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ ; los patrones obtenidos fueron empleados como referencia.

### 2.2- MEZCLAS DE REACCION.-

Cada una de las mezclas de reacción fueron preparadas en ca

tidades de aproximadamente 5 gramos, para lo cual se pesaron -- las cantidades correspondientes de cada uno de los reactivos de acuerdo a la estequiometría deseada y se colocaron en un mortero de ágata en donde fueron molidos y homogeneizados, usando acetona con el fin de ayudar a esto. Durante el proceso de molienda, aproximadamente 20 minutos, el líquido orgánico se evapora gradualmente y después de 10 - 15 minutos se ha volatilizado totalmente.

Una vez secas las mezclas de reacción, se colocaron en recipientes de oro y fueron calentadas en muflas eléctricas, inicialmente a 650 °C por espacio de 4 horas, con el fin de expeler el dióxido de carbono proveniente de la descomposición del carbonato de litio. Concluida esta primera etapa, se incrementó paulatinamente la temperatura a 800, 900, 1000 y 1150 °C, manteniendo las muestras en cada uno de estos valores por espacio de 12 - 15 horas, hasta completar la reacción. Al finalizar cada etapa de reacción se repetía la operación de molienda y se obtuvieron patrones de rayos X en polvos de cada una de las muestras, con el fin de observar si existía la formación de solución sólida o no, y así contar con una evidencia de que la reacción ha llegado al equilibrio.

### 2.3- SINTERIZACION.-

Una vez caracterizadas las mezclas de reacción finales mediante rayos X, se procedió a preparar las muestras en forma de

pastilla, para efectuar posteriormente mediciones de conductividad eléctrica. Con el objeto de hacer más fácilmente manejables las pastillas, fueron sometidas a un proceso de sinterización, para lo cual fueron calentadas durante 8 horas a temperaturas entre 1100 y 1150 ° C.

#### 2.4 - MEDICION DE PROPIEDADES ELECTRICAS. -

Una vez sinterizadas las pastillas, les fueron colocados electrodos de oro sobre ambas caras. Para llevarlo a cabo, primeramente se cubrió una de las caras de la pastilla con una pasta de oro y sobre ésta una pequeña laminilla rectangular, también de oro. Se colocó en una estufa eléctrica a una temperatura de 150 °C aproximadamente - durante 30 minutos, después de lo cual se incrementó la temperatura a 500 ° C por espacio de 1.5 - 2 horas. El proceder en dos etapas de calentamiento conlleva a que la capa superficial de oro sea homogénea y libre de burbujas de aire. Una vez fría la pastilla, se procedió de manera similar con la otra cara.

Ya instalado el par de electrodos se colocó la pastilla en la celda para medir su conductividad eléctrica a diferentes temperaturas.

#### 2.5- TECNICAS. -

2.5.1 .- Difracción de rayos X. Los diferentes productos fueron identificados mediante difracción de rayos X en polvos, empleando una cámara Hagg - Guinier, radiación Cu K<sub>α1</sub>.

Con el fin de efectuar exactamente las mediciones de las -- distancias interplanares, los compuestos puros se mezclaron - con KCl (  $a = 6.2931 \text{ \AA}$  ) como estándar interno y las películas obtenidas se midieron empleando un microdensímetro.

Las dimensiones de la celda unitaria se determinaron calculando los datos de distancia interplanar mediante el método de mínimos cuadrados. Para cada compuesto se utilizaron aproximadamente 10 - 20 líneas del patrón de difracción para el refinamiento.

2.5.2.- Conductividad eléctrica. Las mediciones de conductividad eléctrica se efectuaron empleando dos analizadores de impedancia de Respuesta - Frecuencia: Analizador de baja frecuencia - marca Solartron, modelo 1250 y analizador de alta frecuencia - marca Hewlett Packard.

Los sistemas de medición se encuentran totalmente controlados mediante una microcomputadora BBC, en la que pueden ser almacenados los datos mediante discos magnéticos.

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

	Baja frecuencia	Alta frecuencia
Tiempo de integración	5 segundos	
Voltaje aplicado	0.1 Volts	0.1 Volts
Frecuencia máxima	$65 \times 10^3 \text{ Hz}$	$13 \times 10^3 \text{ KHz}$
Frecuencia mínima	0.65 Hz	0.1 Hz
Resistencia	$1 \times 10^3 \text{ Ohm}$	$1 \times 10^3 \text{ Ohm}$

C A P I T U L O   N O .   3

RESULTADOS PARA LA UNION  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  -  $\text{LiAlSiO}_4$



### 3.1- CRISTALOQUIMICA .-

Se sintetizó una nueva fase,  $\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$ , por reacción del estado sólido en un intervalo de composición  $0 < X < 0.60$ , en la línea de unión  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiAlSiO}_4$  del sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , figura no. 1.

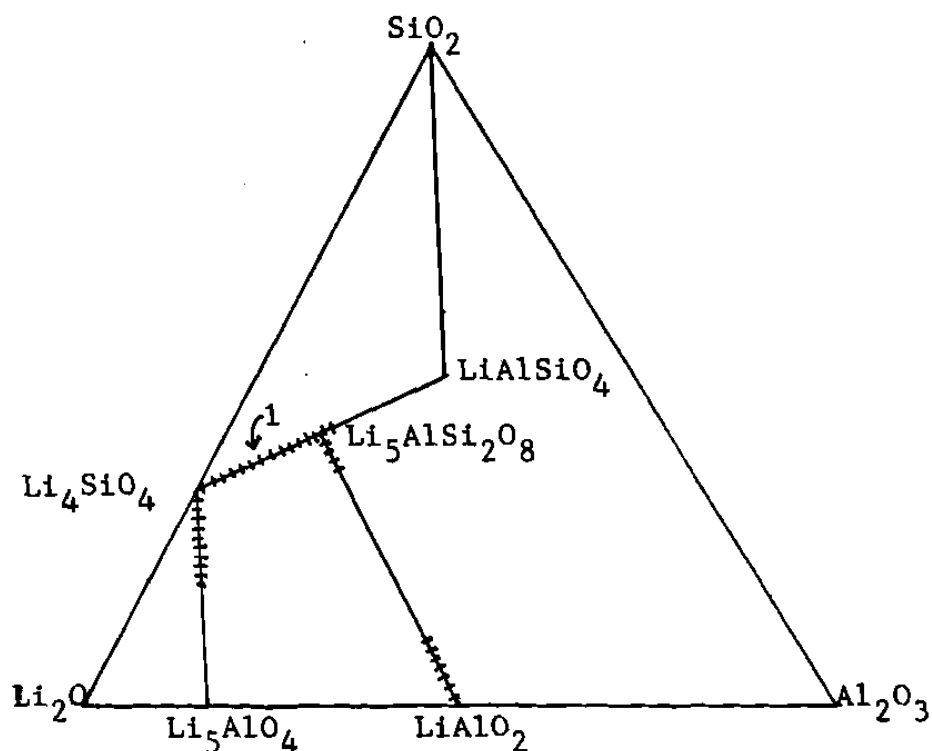


Figura no. 1.- Intervalos de solución sólida en el sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . La serie no. 1 es la de interés en este trabajo.

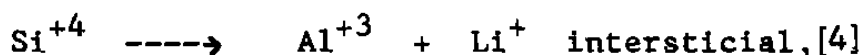
El  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  existe en dos formas polimórficas que se encuentran separadas por un intervalo de temperatura entre 600 y 725 ° C, [ 14 ]. Se conoce la estructura cristalina de la forma de baja

temperatura, [ 15 ]: Posee una estructura cuya celda unitaria es monoclinica. Los átomos de oxígeno forman capas entrelazadas, mientras que los átomos de silicio se encuentran tetraédricamente coordinados al oxígeno, siendo su estructura la de un ortosilicato típico con grupos  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  aislados. La celda unitaria contiene 8 átomos de litio que se encuentran distribuidos entre un total de 18 sitios de coordinación 4, 5 y 6, por lo cual estos se encuentran solo parcialmente ocupados. Todo lo anterior contribuye a que el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  tenga una estructura anfiterión apropiada para aceptar otros iones o bien dar lugar a la formación de soluciones sólidas. Ambos polimorfos son capaces de introducir otros cationes dentro de la estructura, no solamente reemplazando al silicio, sino también sustituyendo al litio, [ 16 ].

Los compuestos que se generan pueden considerarse como materiales procedentes del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  mediante la creación de huecos en su estructura,



o bien como derivados del  $\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$  mediante la creación de intersticios en su estructura,



El polimorfo alfa del  $\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$  se encuentra estructuralmente relacionado con el  $\delta$ - $\text{LiAlO}_2$  mediante un mecanismo de -

sustitución,



Se sabe que cuando un compuesto posee una estructura de baja simetría, como la triclinica, su patrón de difracción de rayos X de polvos presenta un número mayor de líneas de difracción que el correspondiente a una sustancia con una estructura altamente simétrica, como la cúbica; se puede admitir, como regla general, que cualquier distorsión de la celda unitaria que haga disminuir su simetría, en el sentido de introducir parámetros variables adicionales, provocará un aumento en el número de líneas en su patrón de difracción, [ 17 ]. En el caso del alfa- $\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$  se encontró que su patrón es bastante simple, indicando una estructura de alta simetría. Esta es muy similar a la del  $\gamma$  -  $\text{LiAlO}_2$ , que es tetragonal, por lo que se tomó como guía para determinar los índices de Miller, tabla no. 1, utilizando el método de estándar interno.

Los estudios sobre la línea  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  -  $\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$ , de acuerdo a lo mencionado en el párrafo precedente, mostraron que se forma una solución sólida completa con un cambio de simetría en valores intermedios de composición, desde la estructura monoclinica del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  a la tetragonal del  $\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$ . Esto queda de manifiesto en la figura no. 2, para la que se seleccionó la línea (0 2 3). La solución sólida que se formó puede escribirse como  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , donde  $0 < X < 0.60$ , o bien como  $\text{Li}_{5+3Y}\text{Al}_{1-Y}\text{Si}_2\text{O}_8$ , siendo  $-0.20 < Y < 1$ . En éstas fórmulas la composición del

TABLA NO. 1.- Datos de difracción de rayos X en polvos para el  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Tetragonal, a = 5.1062 (2) Å, c = 6.237 (3) Å; estándar interno: cuarzo.

d <sub>obs</sub> ( Å )	d <sub>calc</sub> ( Å )	I	h	k	l
5.1	5.1066	5	0	1	0
3.9487	3.9533	100	0	1	1
3.6148	3.6109	8	1	1	0
3.1165	3.1188	15	0	0	2
2.6633	2.6617	37	0	1	2
2.5518	2.5533	33	0	2	0
2.1465	2.1445	4	2	1	1
1.8407	1.8426	7	1	2	2
1.8082	1.8055	1	2	2	0
1.8013	1.8018	3	1	1	3
1.5608	1.5625	7	2	2	2
1.4937	1.4941	9	0	3	2
1.3317	1.3308	5	0	2	4

$\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$  corresponde a  $X = 0.50$ , ( $Y = 0$ ).

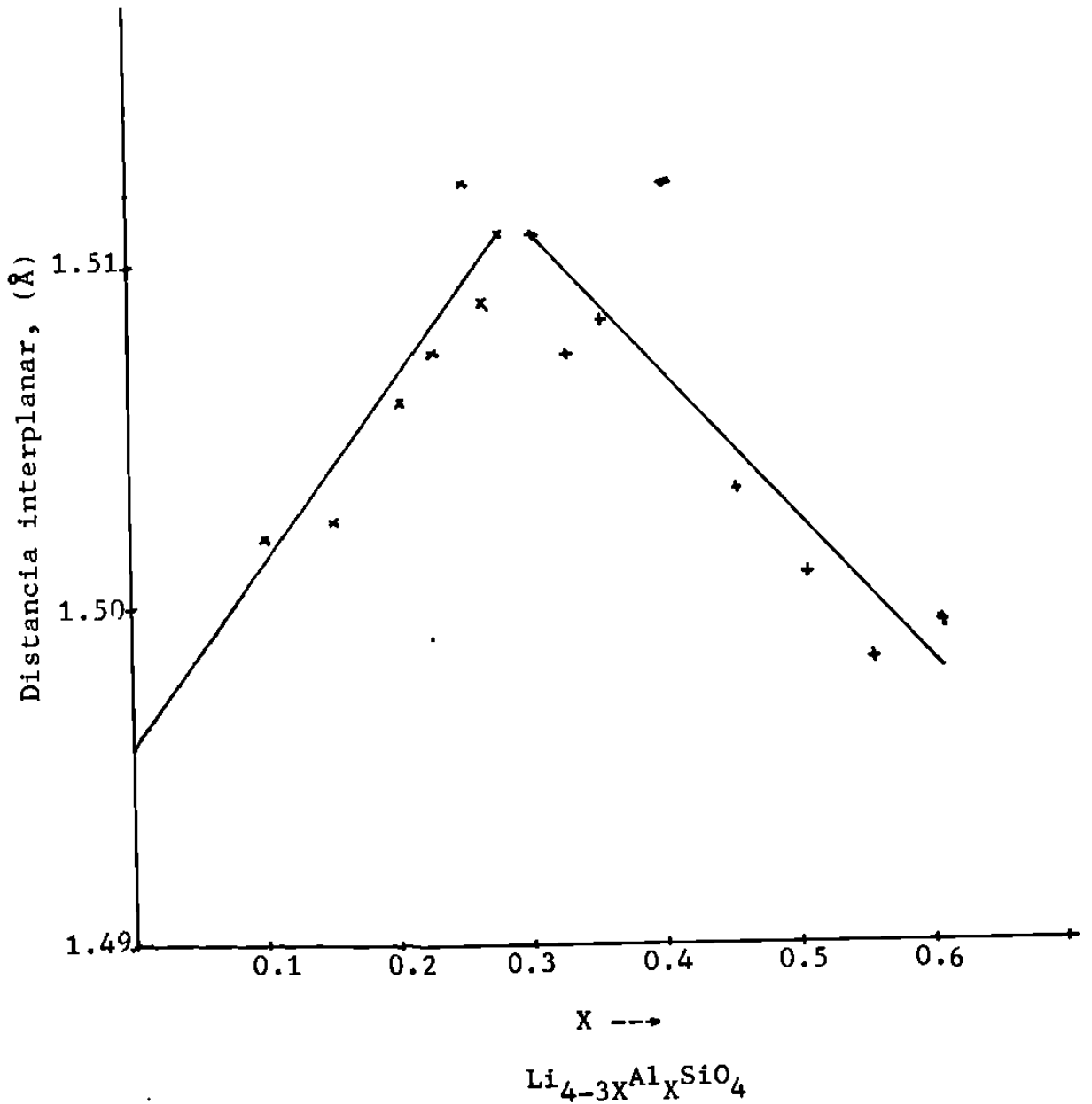


FIGURA NO. 2.- Gráfica de distancia interplanar contra composición.

La transición monoclinica - tetragonal es continua a medida que " X " cambia y se presenta a  $X = 0.27 \pm 0.01$  (  $Y = 0.46$  ). Esta se manifiesta por un descenso gradual en el desdoblamiento de las líneas (1 3 2) y (0 2 3), características de la estructura del  $Li_4SiO_4$ , a medida que " X " aumenta hasta un valor en el que este desdoblamiento ya no es detectable en la estructura tetragonal, figura no. 3.

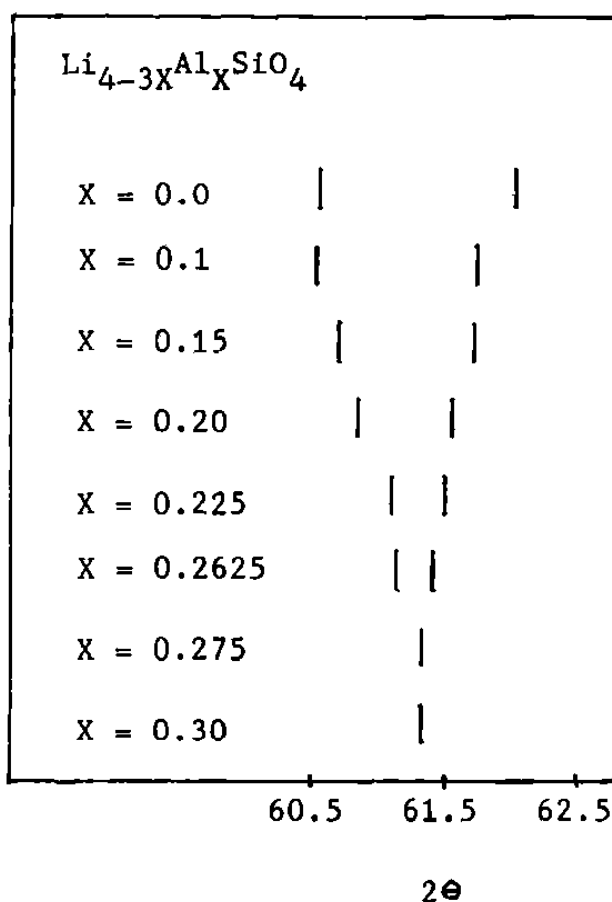


Figura no. 3.- Diagrama esquemático de líneas de difracción de rayos X.

No se encontró evidencia de una región bifásica que separe las fases monoclinica y tetragonal. Esto sugiere que la transición es estructuralmente continua.

Los resultados encontrados sobre la formación de una solución sólida en un amplio intervalo de composición sobre la línea  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiAlSiO}_4$ , difiere de un informe anterior en donde el intervalo de solución sólida mucho más limitado,  $0 < X < 0.06$  [ 11 ]. La diferencia es ocasionada por la variación en las condiciones de síntesis. Las temperaturas de reacción, en dicho trabajo, se mantuvieron por debajo de  $900^\circ\text{C}$  para evitar posibles pérdidas de  $\text{Li}_2\text{O}$  por volatilización. Bajo estas condiciones no se logró alcanzar un equilibrio termodinámico verdadero y solo se formó una solución sólida de intervalo limitado. En el presente trabajo se utilizaron mayores temperaturas de reacción,  $1000 - 1100^\circ\text{C}$ , basados en la experiencia obtenida durante el estudio del sistema  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiGaSiO}_4$ , [ 18 ]. Como medida de precaución, para minimizar la pérdida de  $\text{Li}_2\text{O}$  por volatilización, se elaboraron pastillas con las mezclas de reacción y cubiertas totalmente con muestra en polvo de la misma composición. Una vez formada la solución sólida, resultó termodinámicamente estable aún a temperaturas cercanas a su punto de fusión, aproximadamente  $1100 - 1150^\circ\text{C}$ .



### 3.2- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA . -

Se efectuaron mediciones de conductividad eléctrica en muestras de diversas composiciones de la solución sólida representada por la fórmula  $\text{Li}_{4-3x}\text{Al}_x\text{SiO}_4$ , en un intervalo de temperatura de 40 °C a 273 °C aproximadamente. Estas mediciones, como se indica en la parte experimental, se realizaron mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia de corriente alterna, para la cual se utilizaron dos instrumentos denominados Analizadores de Impedancia. Estos permitieron medir simultáneamente los valores de las partes real e imaginaria de la impedancia compleja y del módulo complejo, así como los valores correspondientes de capacitancia. La información obtenida se interpretó gráficamente mediante Planos de Impedancia Compleja y Curvas Espectroscópicas. Los planos de impedancia compleja se elaboraron graficando el valor de la parte imaginaria (  $Z''$  ) contra el valor de la parte real (  $Z'$  ) de la impedancia compleja (  $Z^*$  ). En las figuras no. 4 y no. 5 se muestran en forma general los dos tipos de gráficas encontradas en este sistema.

El primer tipo de plano de impedancia compleja está constituido por un solo semicírculo cuya intersección con el eje  $Z'$  representa la resistividad de cada muestra,  $R_{\text{bulk}}$ . El segundo tipo de plano de impedancia compleja está formado por 2 semicírculos cuyas intersecciones con el eje  $Z'$  proporcionan -

la resistividad del bulto cerámico,  $R_{\text{bulk}}$ , y la resistividad de la frontera de grano,  $R_{\text{gb}}$ .

En muchas ocasiones es difícil darse cuenta, tan solo con los planos de impedancia compleja, si realmente se trata de dos semicírculos o bien de uno solo pero distorsionado. Para aclarar esto, es sumamente útil recurrir a las denominadas curvas espectroscópicas, elaboradas graficando la parte imaginaria de la impedancia compleja ( $Z''$ ) y/o del módulo complejo ( $M''$ ) contra el logaritmo de la frecuencia ( $f$ ). Está demostrado teórica y experimentalmente que un semicírculo en el plano de impedancia compleja corresponderá a un pico de Debye en éstas curvas [ 6, 19 ]. En las figuras no. 6 y no. 7 se muestran las formas típicas de dichas curvas que se encontraron en este sistema a dos valores diferentes de composición y temperatura. En la primera figura se aprecia claramente un solo pico, lo que nos lleva a afirmar que se tiene un solo semicírculo; en cambio, en la figura no. 7 se aprecian dos valores máximos, aunque no totalmente resueltos, lo cual permite afirmar que se tiene la presencia de dos semicírculos.

A continuación se describen detalladamente los resultados obtenidos de la medición de la conductividad eléctrica para cada una de las muestras sintetizadas y sinterizadas, así como la relación de estos datos con la temperatura y la composición.

### 3.2.1- PLANOS DE IMPEDANCIA COMPLEJA.

En las figuras no. 8 a la no. 22 se muestran las curvas experimentales típicas de impedancia compleja para cada una de las diferentes composiciones estudiadas, a dos valores diferentes de temperatura.

Los resultados de la impedancia de corriente alterna - mostraron variación de una muestra a otra, tanto en magnitud como en el número de semicírculos que aparecen en las gráficas de plano de impedancia compleja. La mayoría de las muestras, - con valores de composición 0.15, 0.20, 0.2625, 0.275, 0.325, - 0.35, 0.50, 0.55 y 0.60, presentaron planos de impedancia compleja con una región de alta frecuencia constituida por un solo arco cuya intersección con el eje  $Z'$  proporciona la resistencia de cada muestra, como se indica en la figura no. 4. Así mismo se aprecia una región de baja frecuencia constituida por una línea recta que está asociada con la polarización de la interfase electrodo - electrólito. Los valores de capacitancia asociados a cada una de las muestras oscilaron entre 1.5 y 17 - pF. Además, se encontró un máximo en las gráficas de la parte imaginaria del módulo complejo ( $M''$ ) contra el logaritmo de la frecuencia de cada una de las muestras, por lo que pudimos afirmar que se cuenta tan solo con la presencia de un semicírculo que es atribuido a la respuesta intragranular de las muestras.

En los planos de impedancia compleja para las muestras restantes, de composición 0.10, 0.225, 0.25, 0.30, 0.40 y 0.45, se aprecian también dos regiones: una de alta frecuencia, que de acuerdo a las gráficas de  $M''$  contra el logaritmo de la frecuencia, está formada por dos semicírculos; y una segunda región de baja frecuencia constituida por una línea recta que, de nueva cuenta, está asociada con la polarización de la interfase electrodo - electrólito.

Como se mencionó en el párrafo anterior, dentro de la región de alta frecuencia se hallan dos semicírculos distorsionados, los cuales no pudieron ser resueltos con exactitud. El semicírculo localizado a mayores valores de frecuencia, está relacionado con la resistencia intragranular o respuesta del cuerpo cerámico del electrólito sólido. En la figura no. 5 se muestra el caso hipotético en el que fuese posible la total resolución de los semicírculos. El intercepto,  $R_{bulk}$ , con el eje  $Z'$ , representa la resistividad de los granos del material. El semicírculo localizado a menores valores de frecuencia se atribuye a la impedancia de la frontera intergranular, en serie con la impedancia intragranular. La intersección,  $R_{gb}$ , con el eje  $Z'$ , en la figura no. 5, representa la resistividad de la frontera de grano.

En las figuras no. 8b a la no. 22b, se aprecia la res-

puesta electrodo - electrólito a mayores temperaturas. Estas -  
tienden a adoptar la forma de una línea recta, cuyo comporta--  
miento es típico para una doble capa de bloqueo y representa  
una confirmación de que la especie móvil es un ión [ 13 ]; en  
particular, la especie móvil debe ser el ión litio.

### 3.2.2- DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA CON LA TEMPERATURA.

A partir de los planos de impedancia compleja se determinaron los valores de resistividad de cada muestra para los -  
diferentes valores de composición y temperatura. Con estos da-  
tos fue posible calcular los valores correspondientes de con--  
ductividad, teniendo en cuenta que ésta no es más que el inverso  
de la resistividad. En las tablas no. 2 a la no. 16 apare--  
cen las magnitudes de la conductividad eléctrica en cada caso.

La manera más adecuada para observar la influencia de  
la variable temperatura sobre la conductividad eléctrica, es  
con las gráficas de Arrhenius, en la que se grafica el logaritmo  
de la conductividad contra el inverso de la temperatura,--

Ver figura no. 23, que fue elaborada para un intervalo de temperatura de 50 a 273 °C aproximadamente y en la que aparece también la información correspondiente para el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ( composición  $X = 0$  ) para fines de comparación. De esta gráfica pueden mencionarse algunos aspectos interesantes:

- a) Claramente se aprecia que independientemente del valor de composición, la temperatura ejerce la misma influencia sobre la conductividad eléctrica del material: a medida que la temperatura aumente, la conductividad se incrementa también, pero de manera exponencial.
- b) Puede afirmarse que todas las líneas que aparecen en la figura son aproximadamente paralelas, es decir, que para una diferencia dada de temperatura, se obtendrá el mismo cambio de conductividad eléctrica, independientemente de la composición.
- c) Planteado de manera general: La relación conductividad eléctrica - temperatura obedece a un mismo patrón, tanto de manera cualitativa como cuantitativa y ese patrón común de cada una de las líneas de composición constante, lo constituye el mecanismo de conducción eléctrica que es de esperarse sea el mismo, en todo el intervalo de temperatura estudiado.

Con el objeto de obtener mayor evidencia acerca de si -

realmente el mecanismo causante del fenómeno es el mismo en el intervalo de temperatura y composición estudiados, fue necesario evaluar la energía de activación de dicho proceso. Para hacerlo, se parte de que éste es un fenómeno activado térmicamente cuyo modelo matemático se conoce como ecuación de Arrhenius y establece que

$$\sigma * T = A * \text{EXP} ( - E_{\text{act}} / R * T )$$

donde  $\sigma$  = Conductividad eléctrica,

$T$  = Temperatura absoluta,

$A$  = Factor frecuencia o pre- exponencial,

$E_{\text{act}}$  = Energía de activación.

$R$  = Constante universal de los gases.

De acuerdo a este modelo, se representó gráficamente el logaritmo del producto de la conductividad y la temperatura contra el valor  $1000 / T$ , como se aprecia en la figura no. 24, obteniéndose como pendiente el valor de  $( - E_{\text{act}} / R )$  y como ordenada al origen, el factor pre - exponencial o factor frecuencia. Las magnitudes encontradas de estos parámetros aparecen en la tabla no. 17. De acuerdo a ésta, los valores de la energía de activación oscilan dentro de un intervalo relativamente pequeño, de 0.51 a 1.23 eV, lo que de nuevo nos lleva a sospechar que, efectivamente el mecanismo mediante el cual se realiza el fenómeno de la conducción eléctrica en este material es muy similar en todo el intervalo de temperatura y composición estudiados.

### 3.2.3- DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA CON LA COMPOSICION

Si se analiza nuevamente la figura no. 23, puede observarse que la línea recta de referencia, correspondiente a  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ( composición  $X = 0$  ), define claramente dos zonas que serán denominadas: región superior y región inferior.

a) Región superior.- Para una temperatura dada, todas las muestras cuya composición está en el intervalo 0.10 - 0.45 poseen una conductividad eléctrica mayor que el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ; ¿ Cuánto más ? Para el valor particular de composición  $X = 0.10$ , la conductividad es aproximadamente el doble ( 100 % mayor ), en cambio, para cuando la composición alcanza un valor de  $X = 0.25$ , la conductividad llega a ser 800 veces mayor que la de referencia ( ; 799 900 mayor ! ). Para los valores intermedios de composición sus conductividades correspondientes se hallan dentro de los límites anteriores.

b) Región inferior.- Para una temperatura dada, las muestras cuyos valores de composición se encuentran en el intervalo de 0.5 a 0.60, poseen una conductividad eléctrica menor que el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ; esta diferencia oscila desde  $4 \times 10^{-3}$  veces la de referencia ( la conductividad del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  es mayor en un 24 900 % que la de la muestra  $X = 0.60$  ), hasta  $8 \times 10^{-4}$  veces la misma ( la conductividad de referencia es mayor en un 124 900 % ) para cuando  $X = 0.50$  .



De inmediato salta a la vista que el valor de la composición tiene una influencia determinante en la magnitud de la conductividad eléctrica del material. En la figura no. 25 se muestra la variación de la conductividad respecto a la composición particular de cada muestra para ciertos valores específicos de temperatura.

La conductividad del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  es baja, del orden de  $10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $110^\circ \text{C}$  [ 12 ]. La conductividad del  $\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$  --- (  $X = 0.50$  para la fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$  ) es aún menor, alrededor de  $10^{-13} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $100^\circ \text{C}$ . Para valores intermedios de composición, la conductividad se incrementa drásticamente y alcanza un valor máximo de aproximadamente  $2 \times 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $100^\circ \text{C}$  o bien  $1 \times 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $300^\circ \text{C}$ .

La conductividad vuelve a aumentar con valores de composición  $X = 0.50$ , aunque solamente se obtuvieron unos cuantos datos para estas magnitudes de composición.

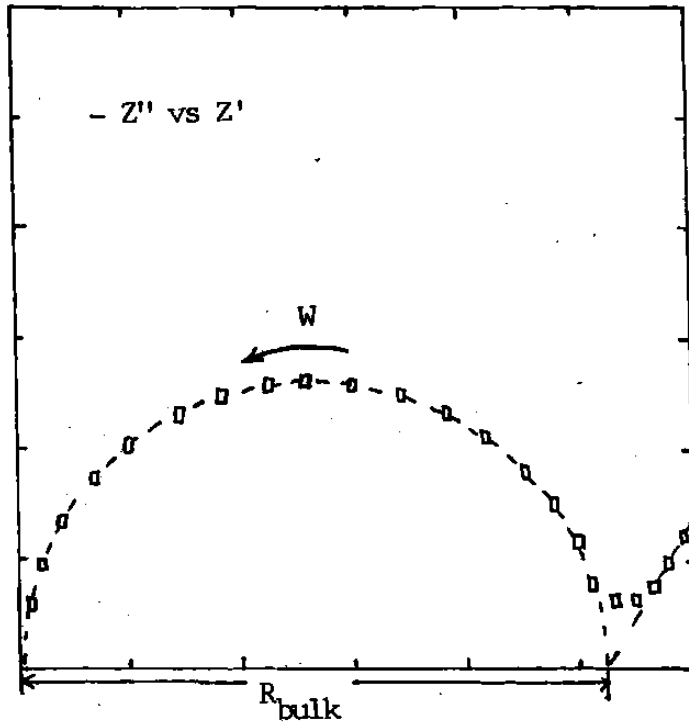


Figura no. 4.- Plano de impedancia compleja tipo 1: Región de alta frecuencia constituida por un solo semicírculo.

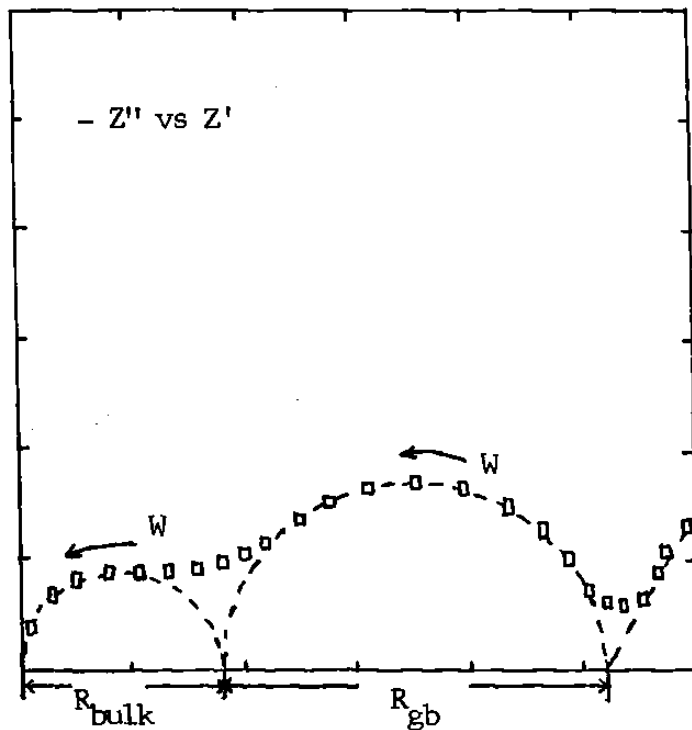


Figura no. 5.- Plano de impedancia compleja tipo 2: Región de alta frecuencia constituida por dos semicírculos.

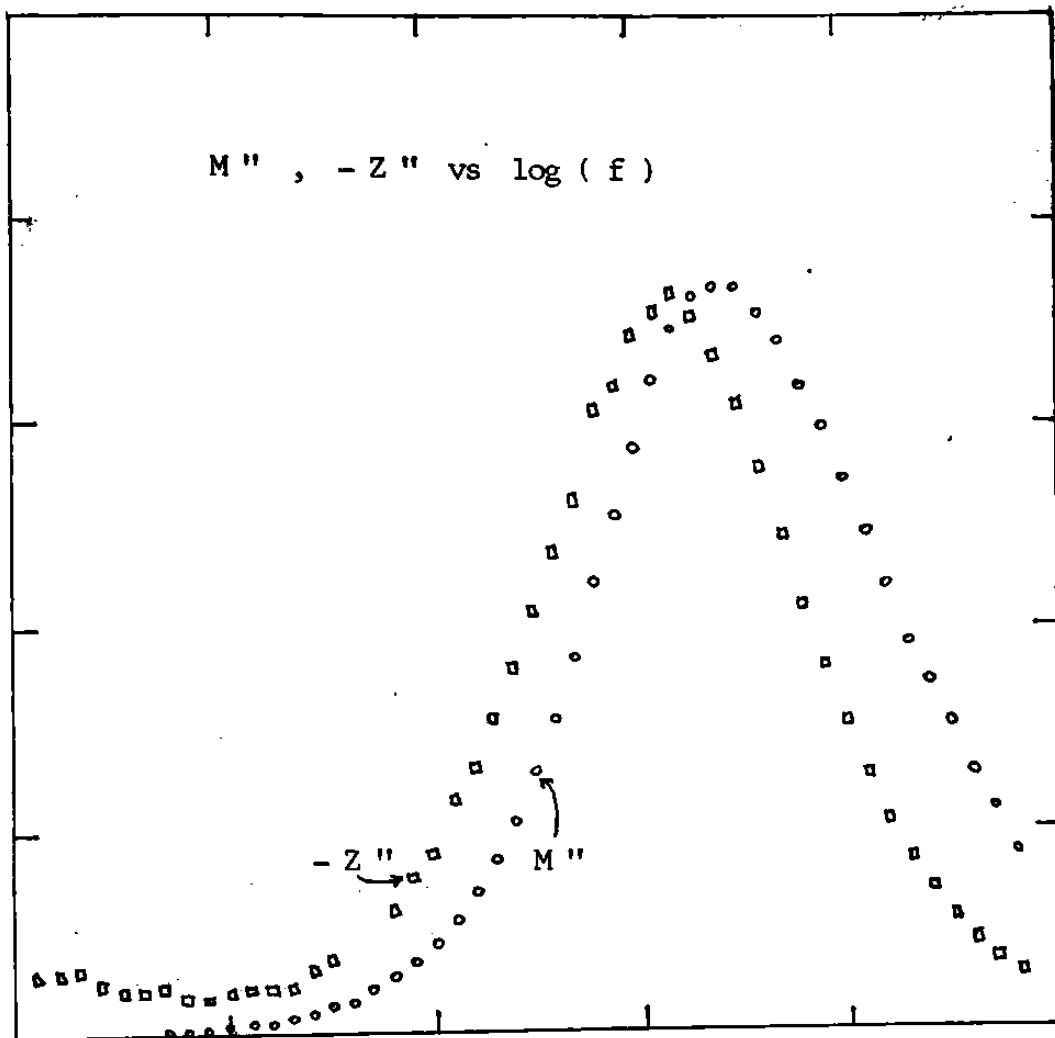


Figura no. 6 .- Curva espectroscópica correspondiente a la solución sólida de fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.60$  (temp.  $224^\circ \text{C}$ ).

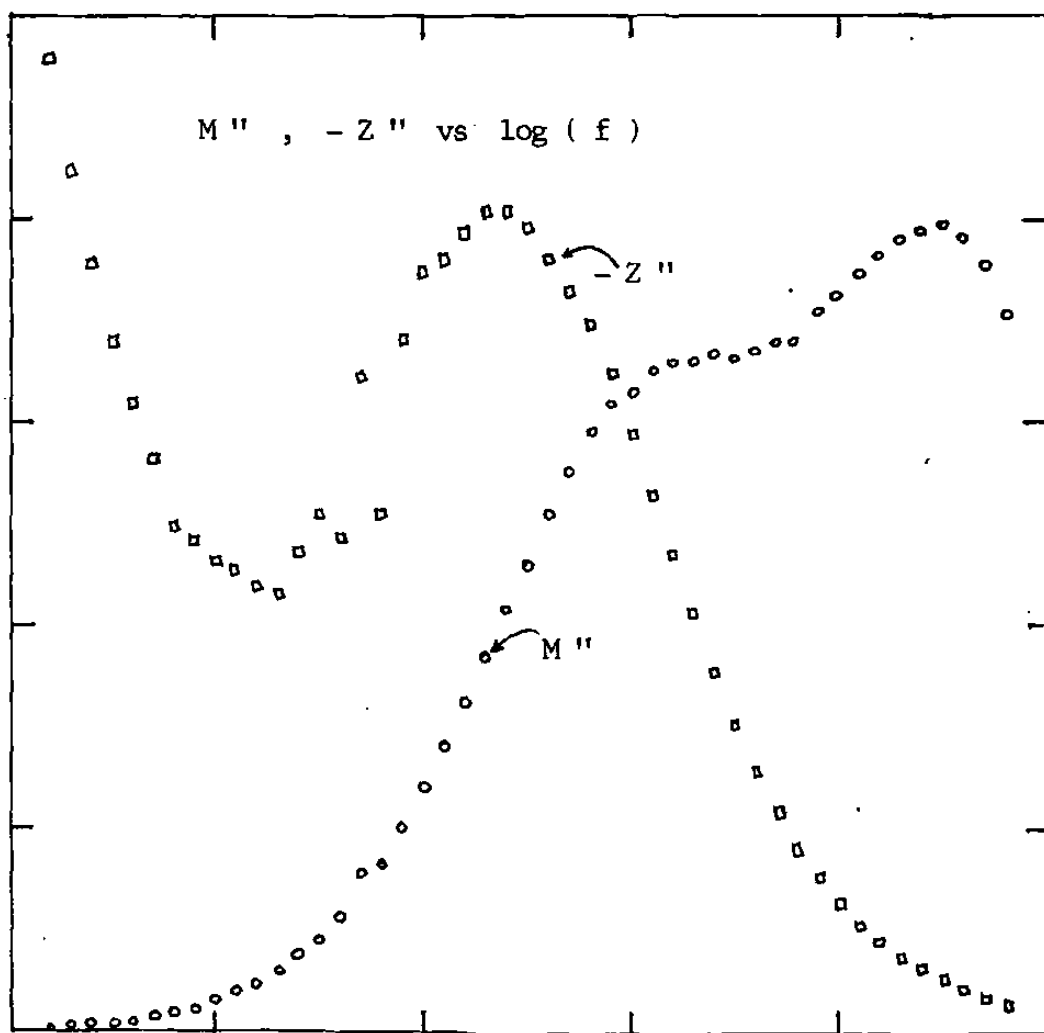


Figura no. 7 .- Curva espectroscópica correspondiente a la solución sólida de fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.10$  (temp.  $100^\circ\text{C}$ ).

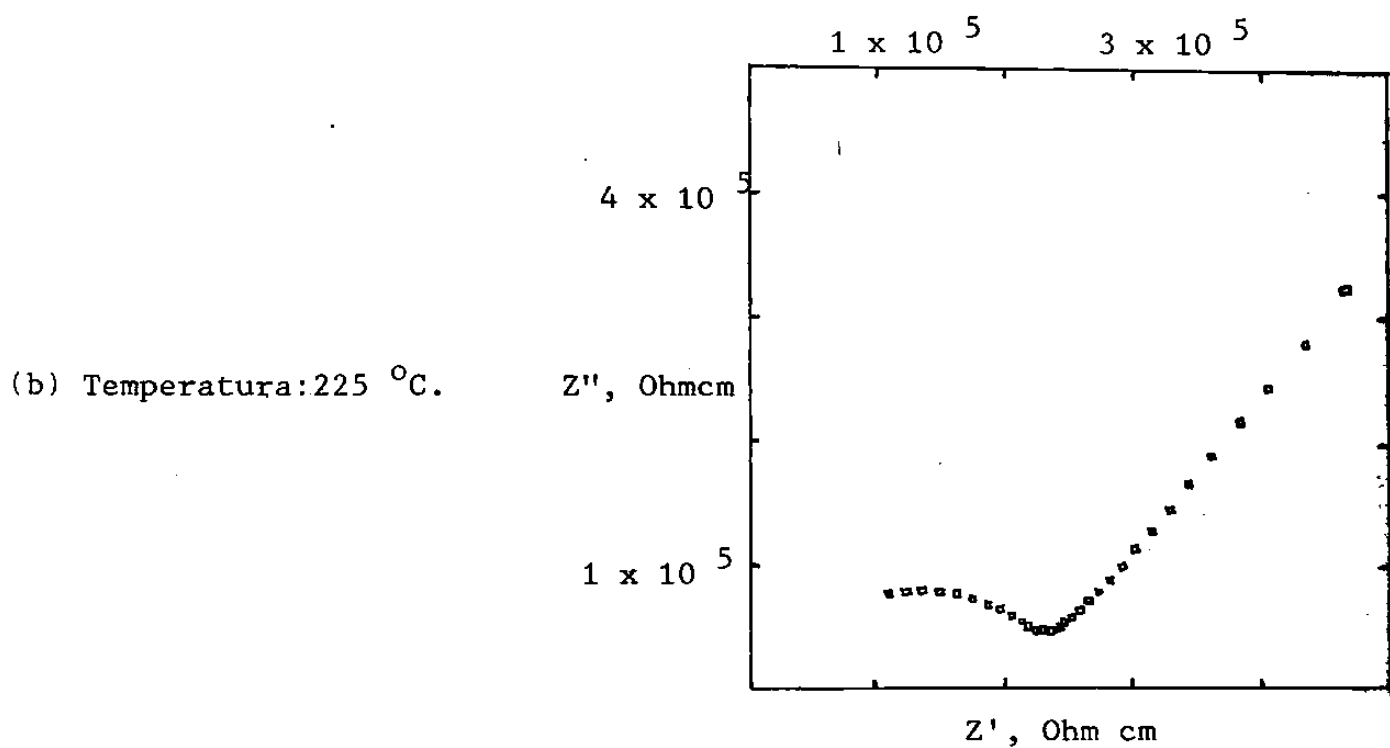
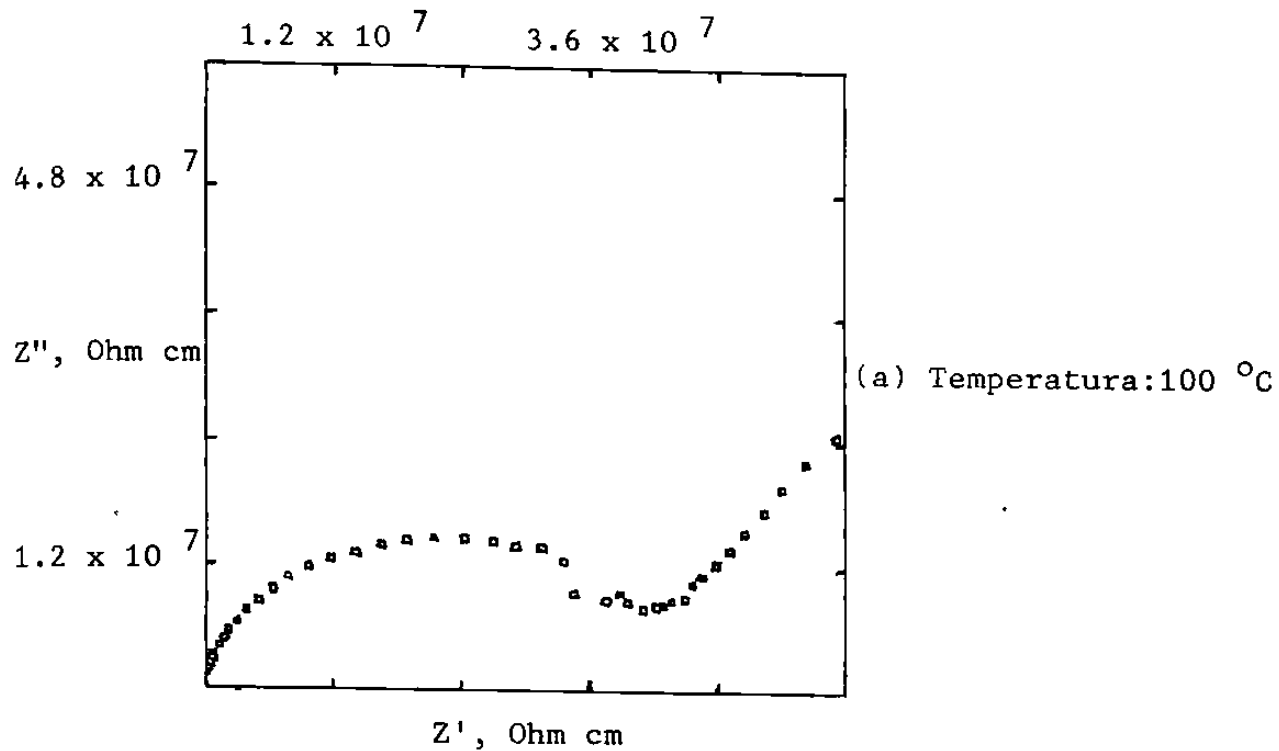


Figura no. 8.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.10$ .

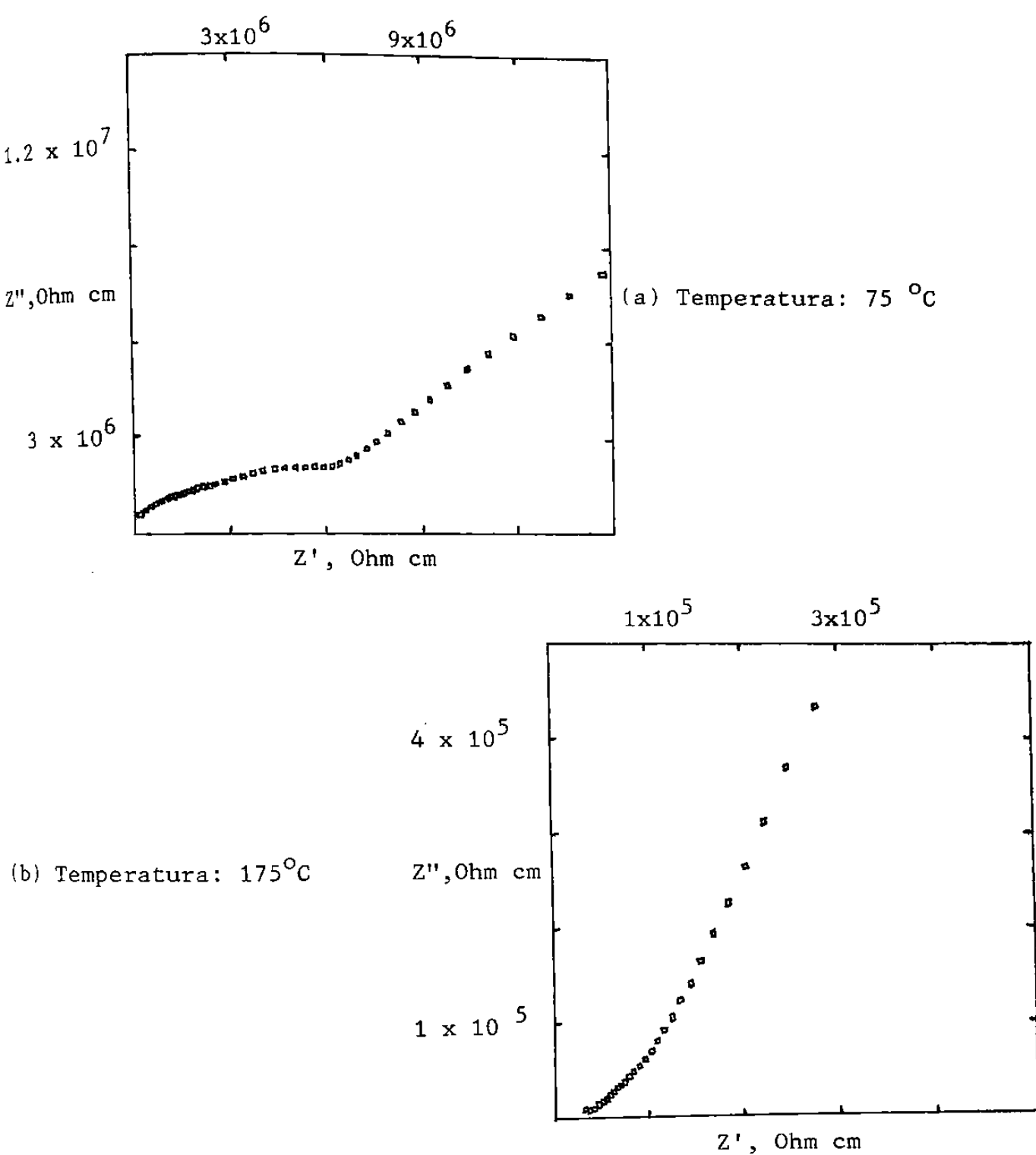


Figura no. 9.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.15$

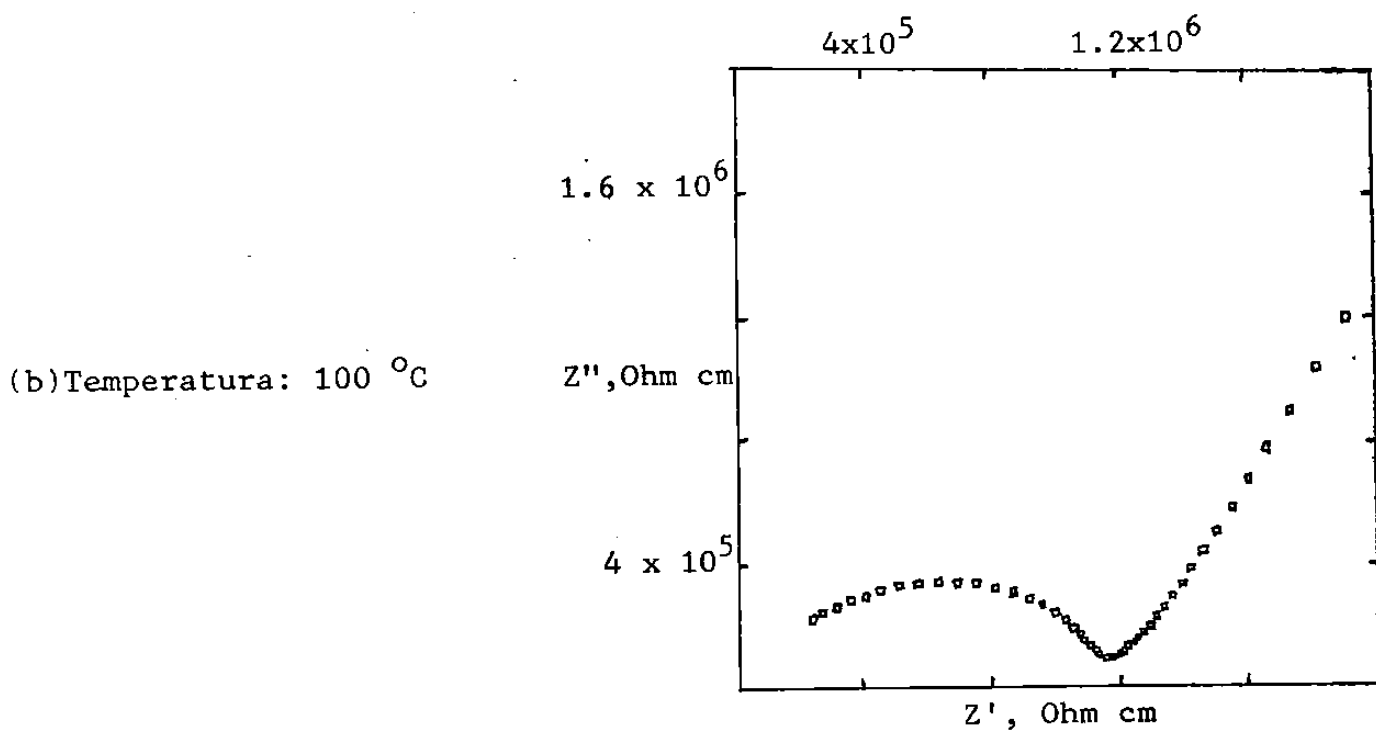
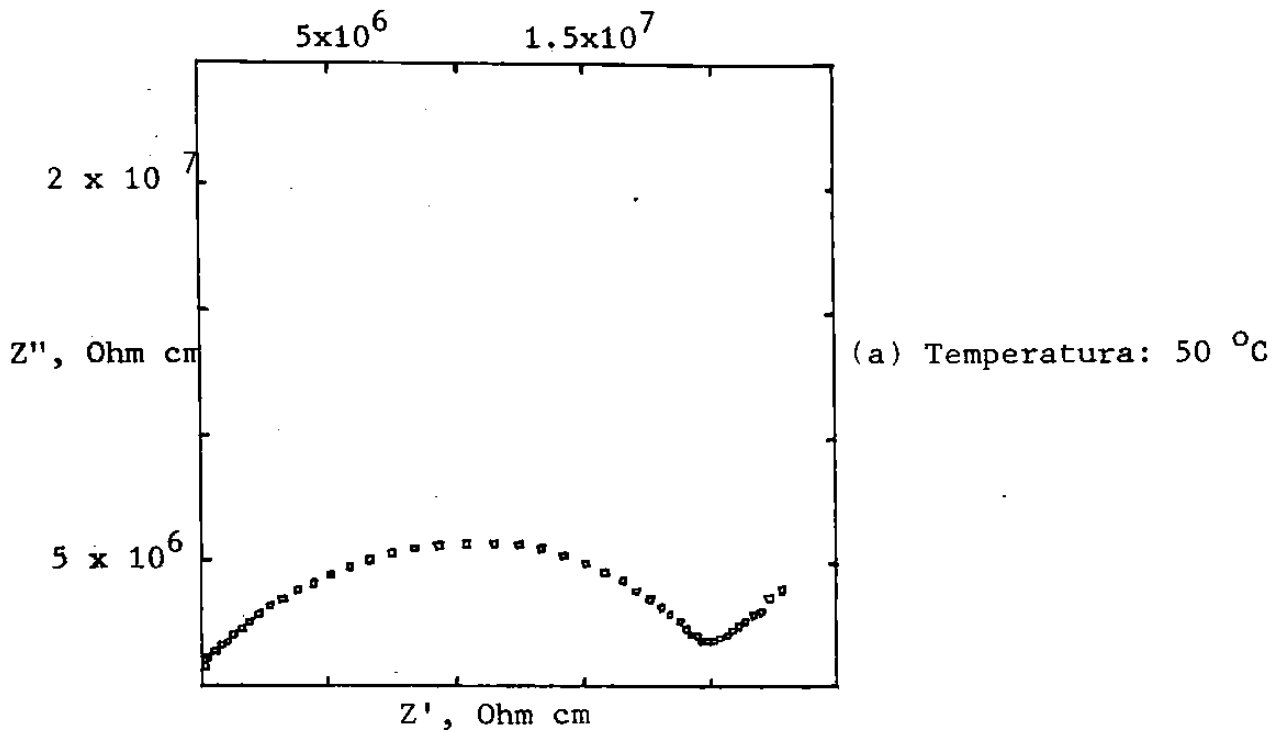


Figura no. 10.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.20$ .

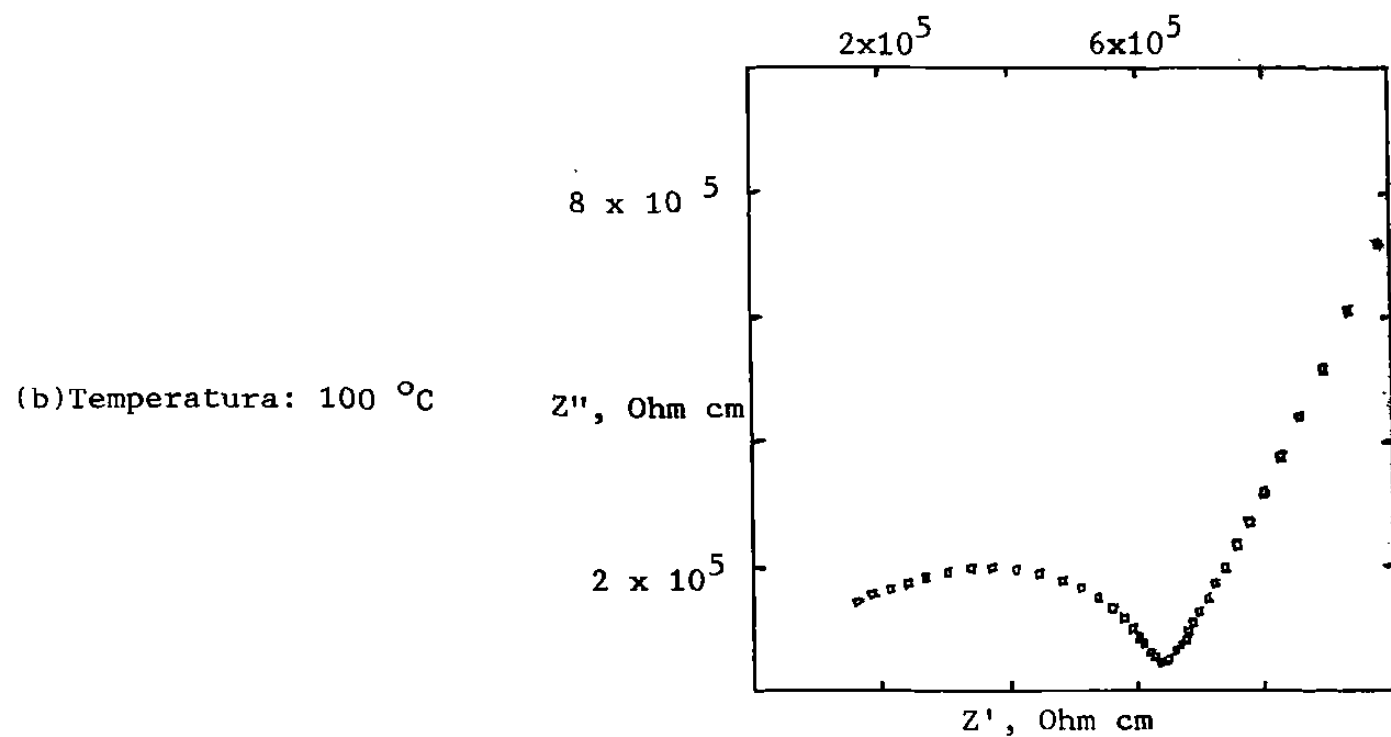
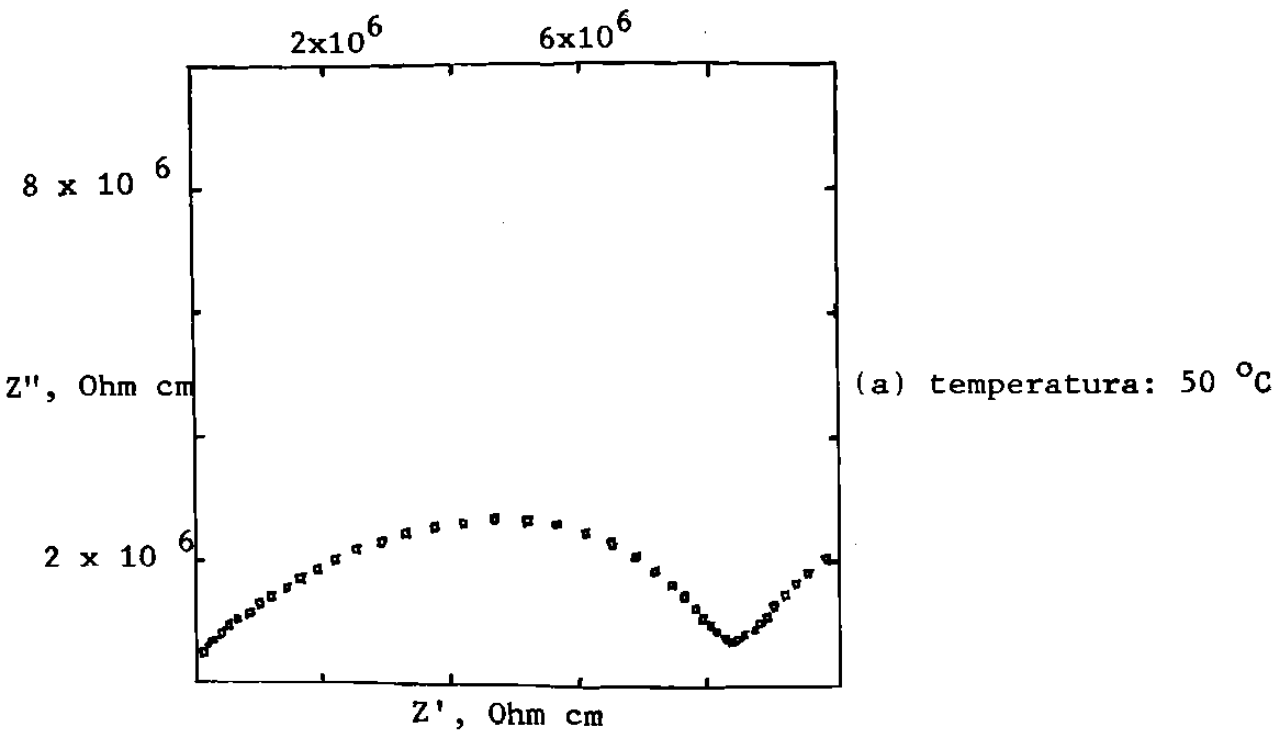


Figura no. 11.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.225$ .



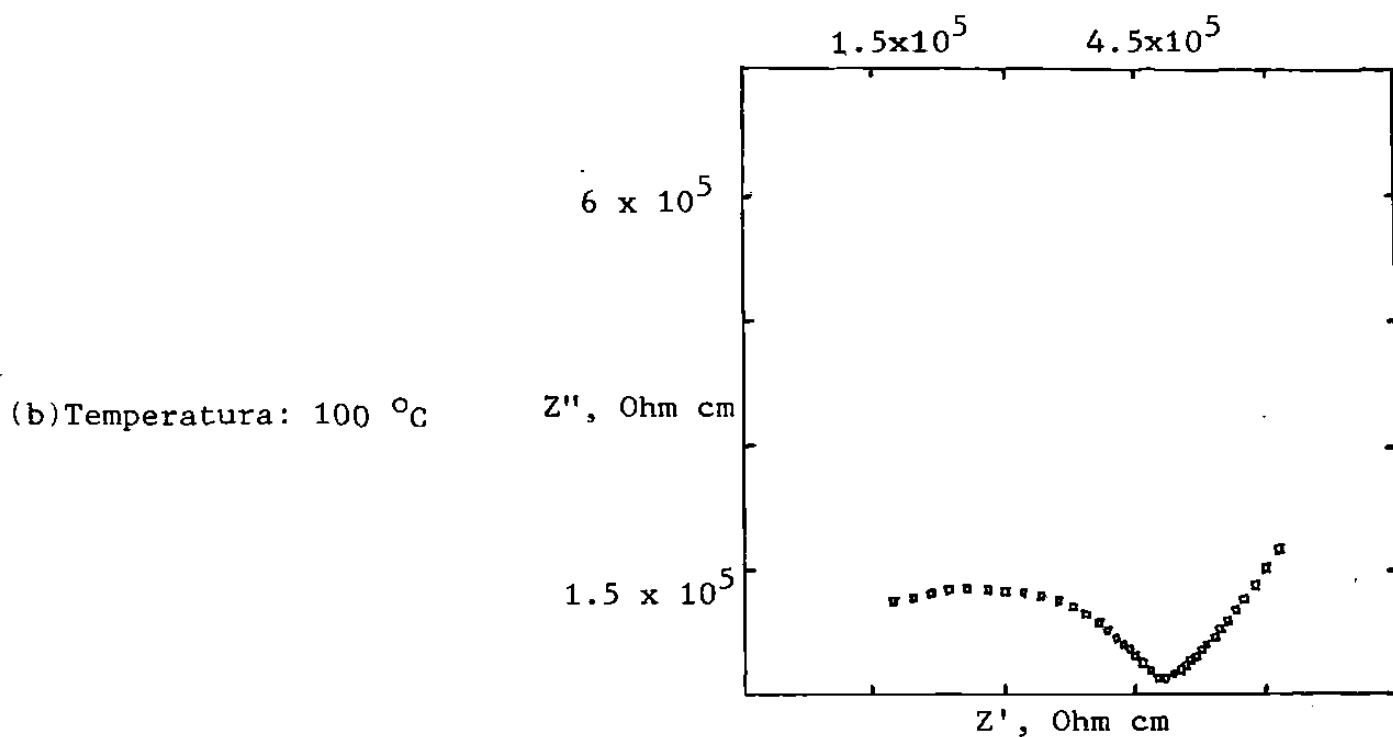
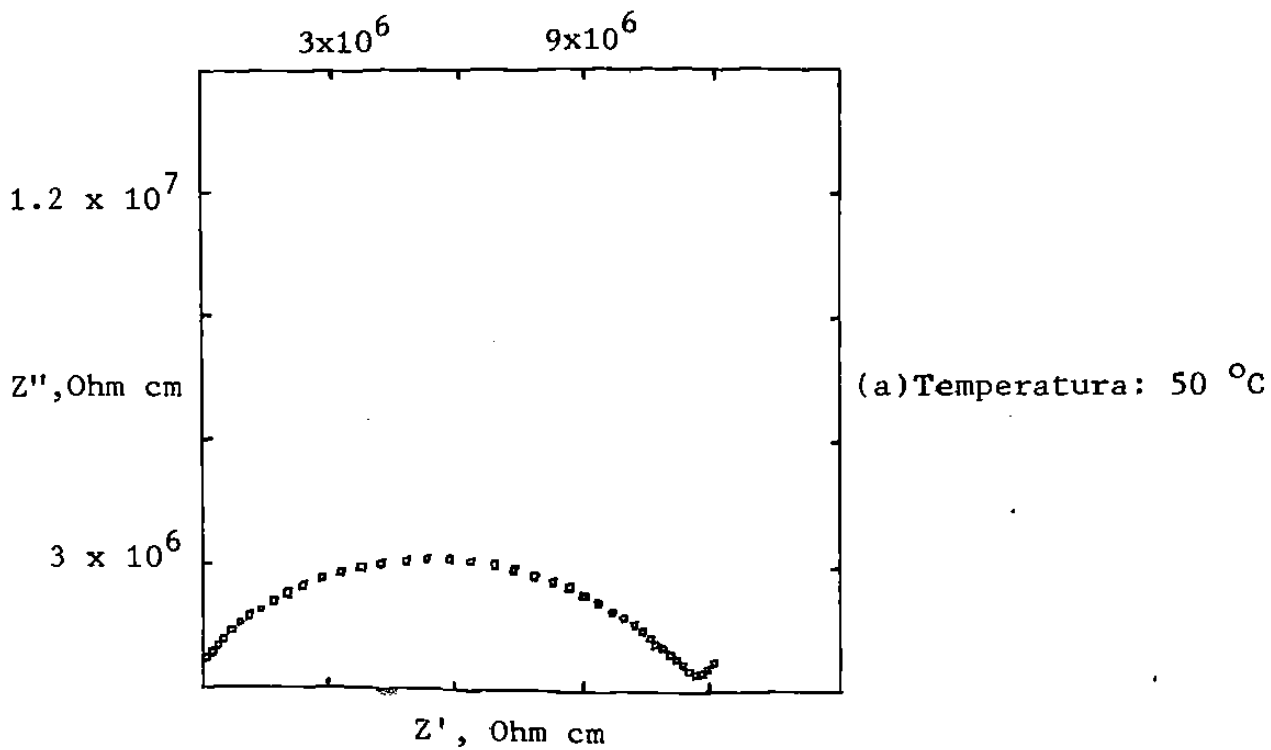
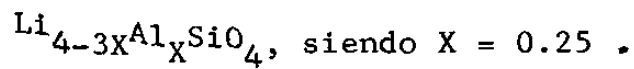


Figura no. 12.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida



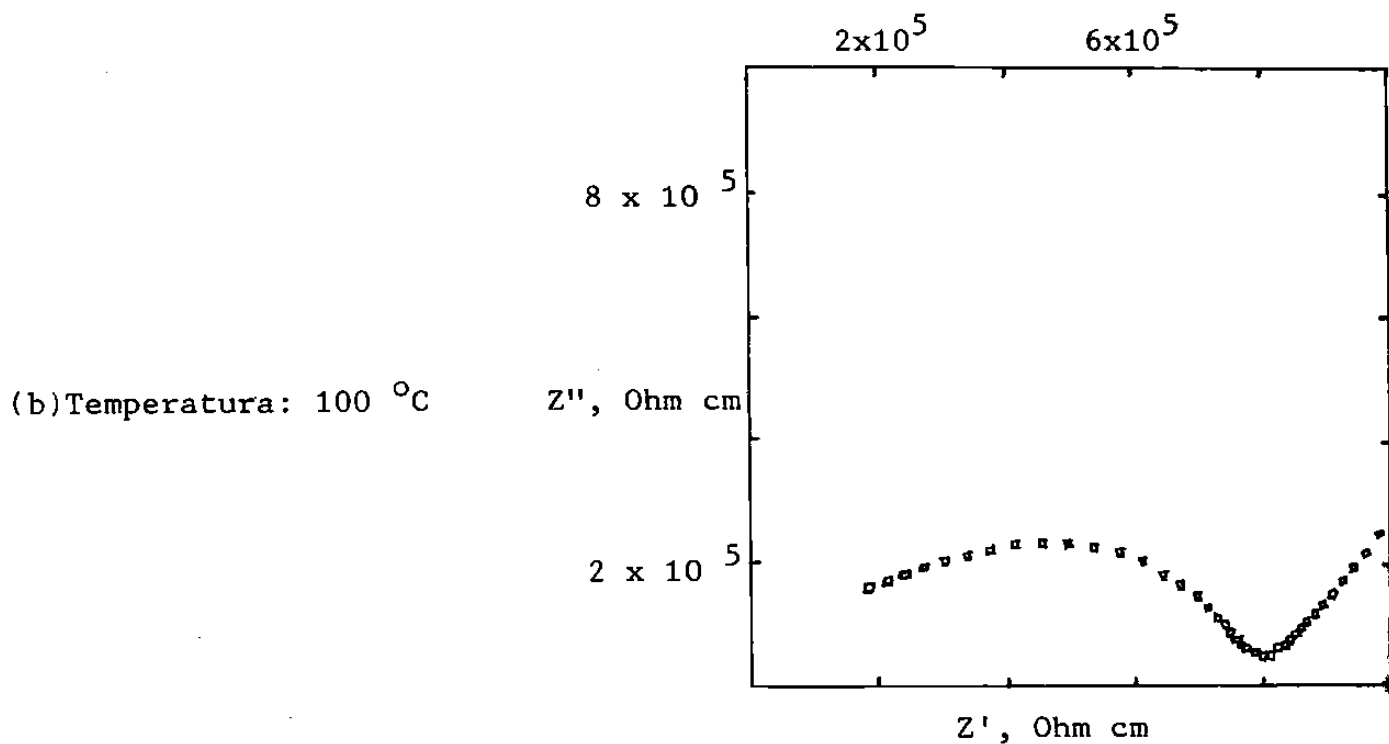
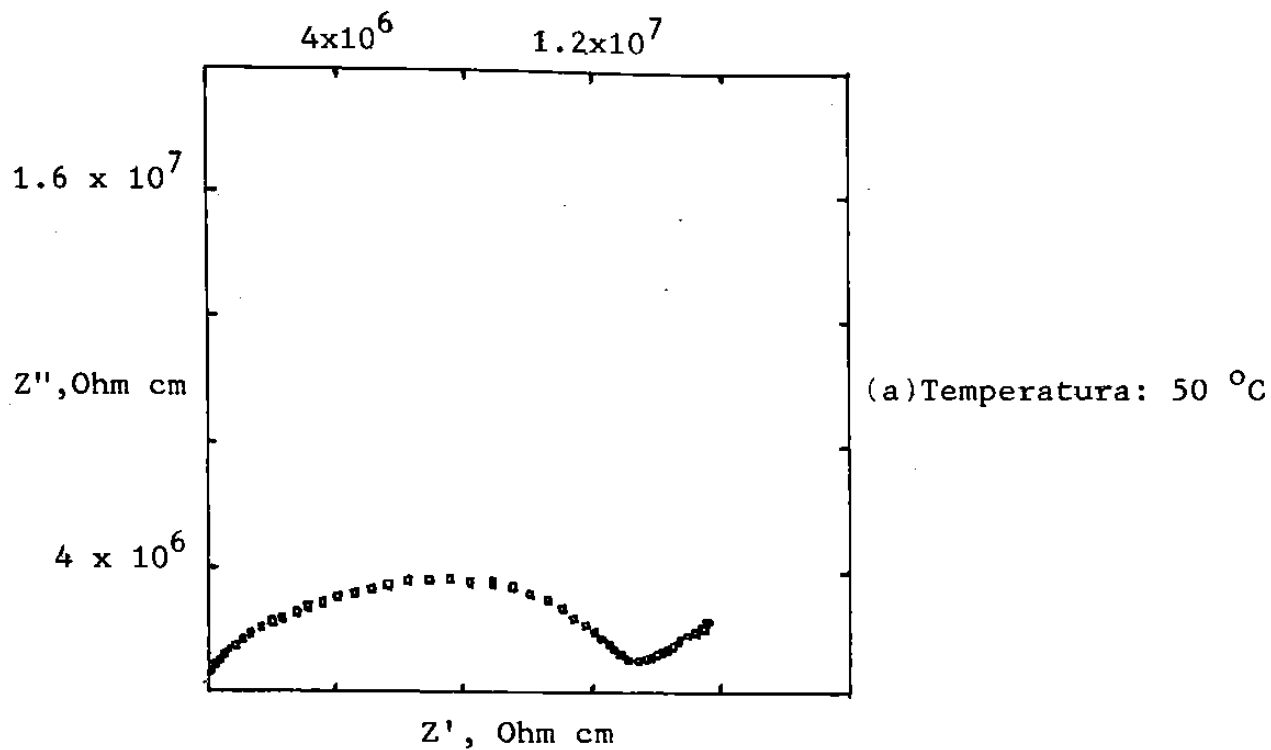


Figura no. 13.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.2625$ .

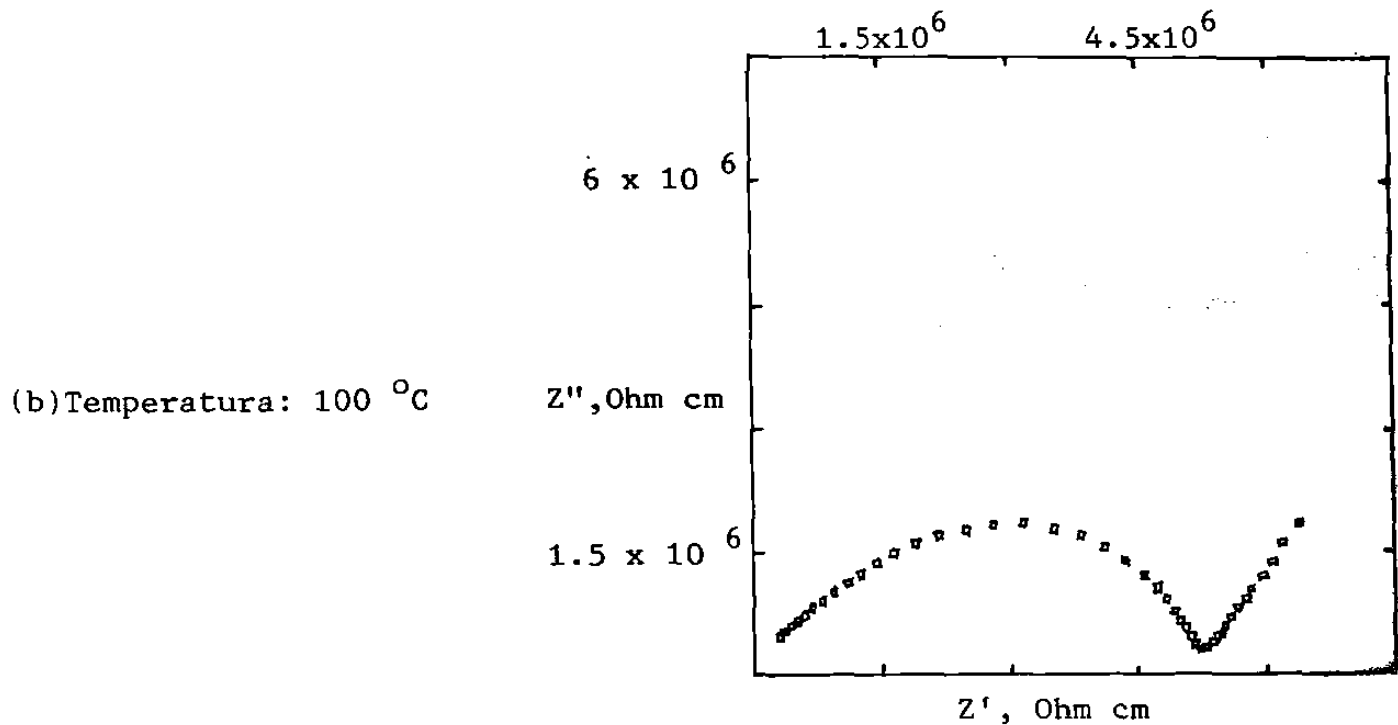
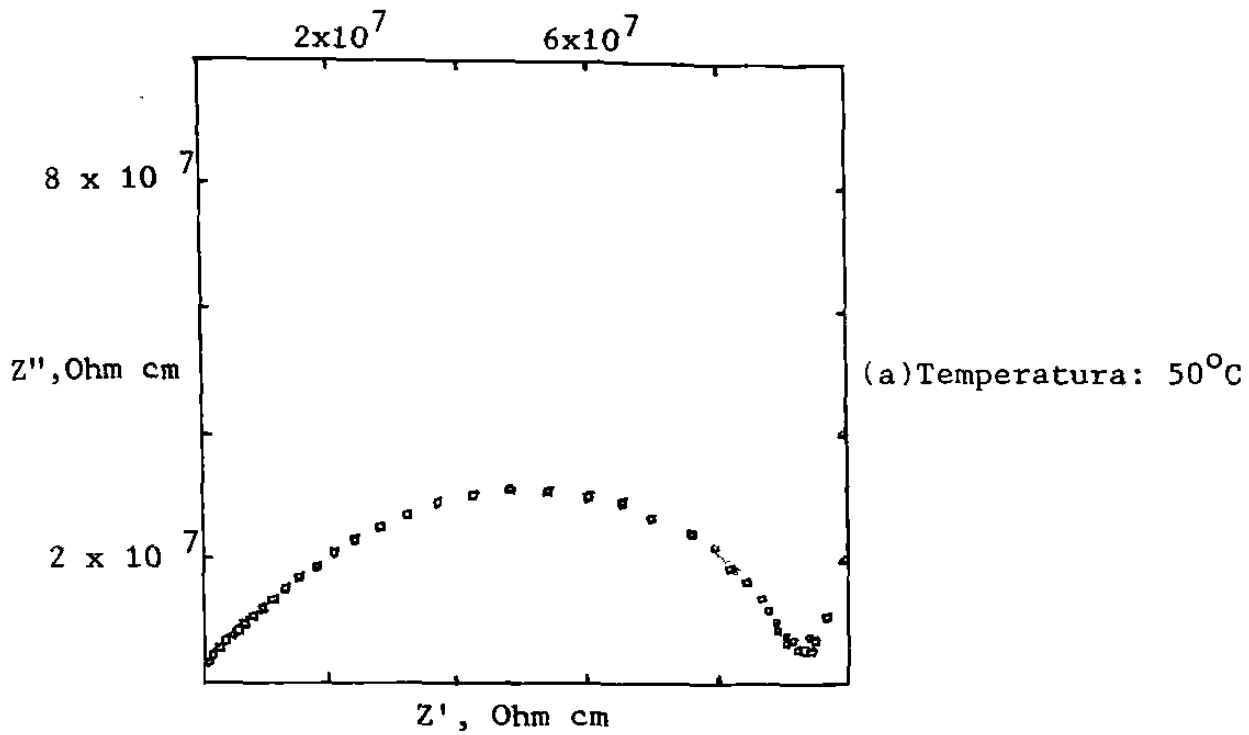


Figura no. 14.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.275$ .

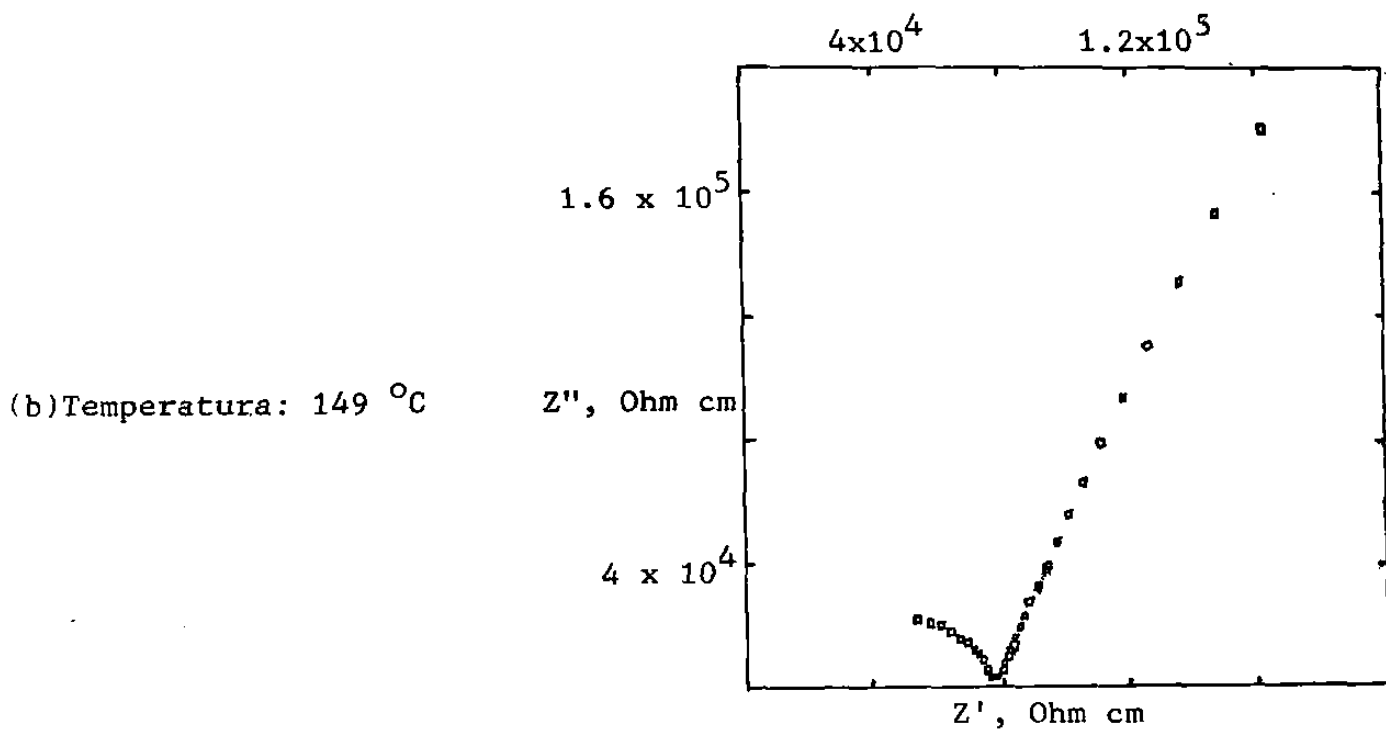
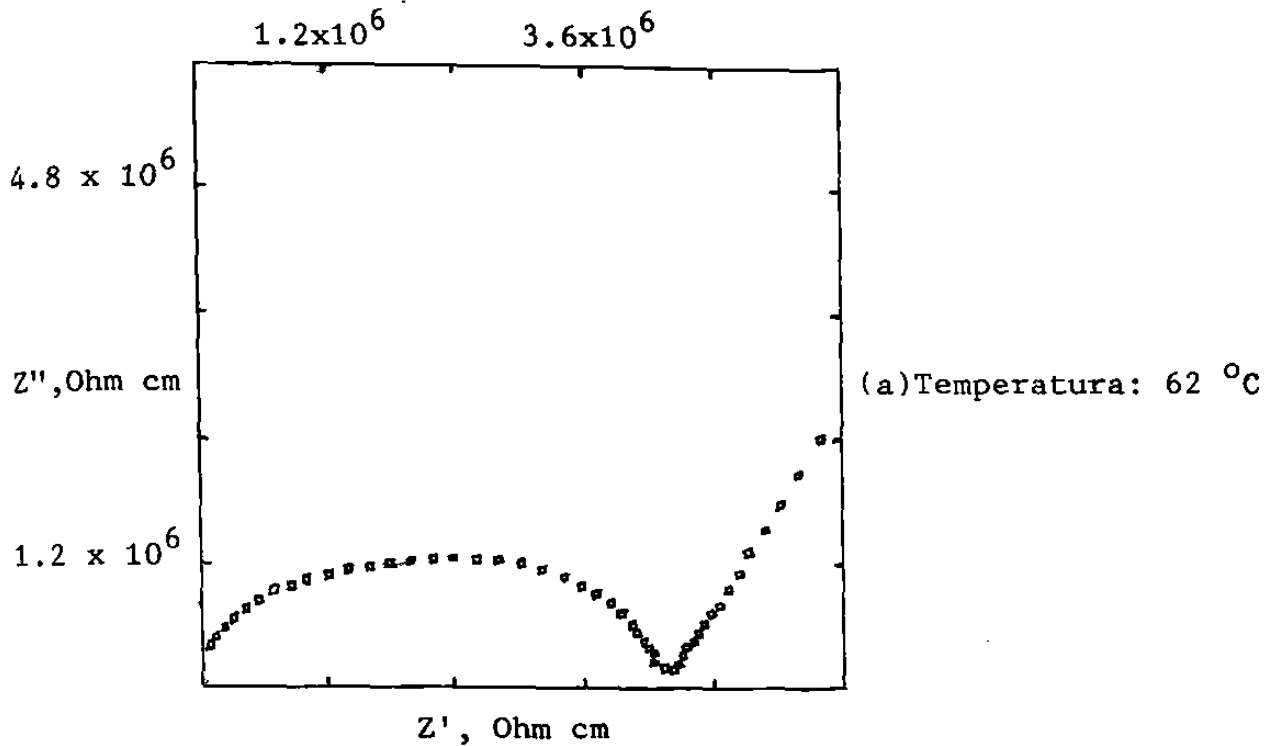


Figura no. 15.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.30$ .

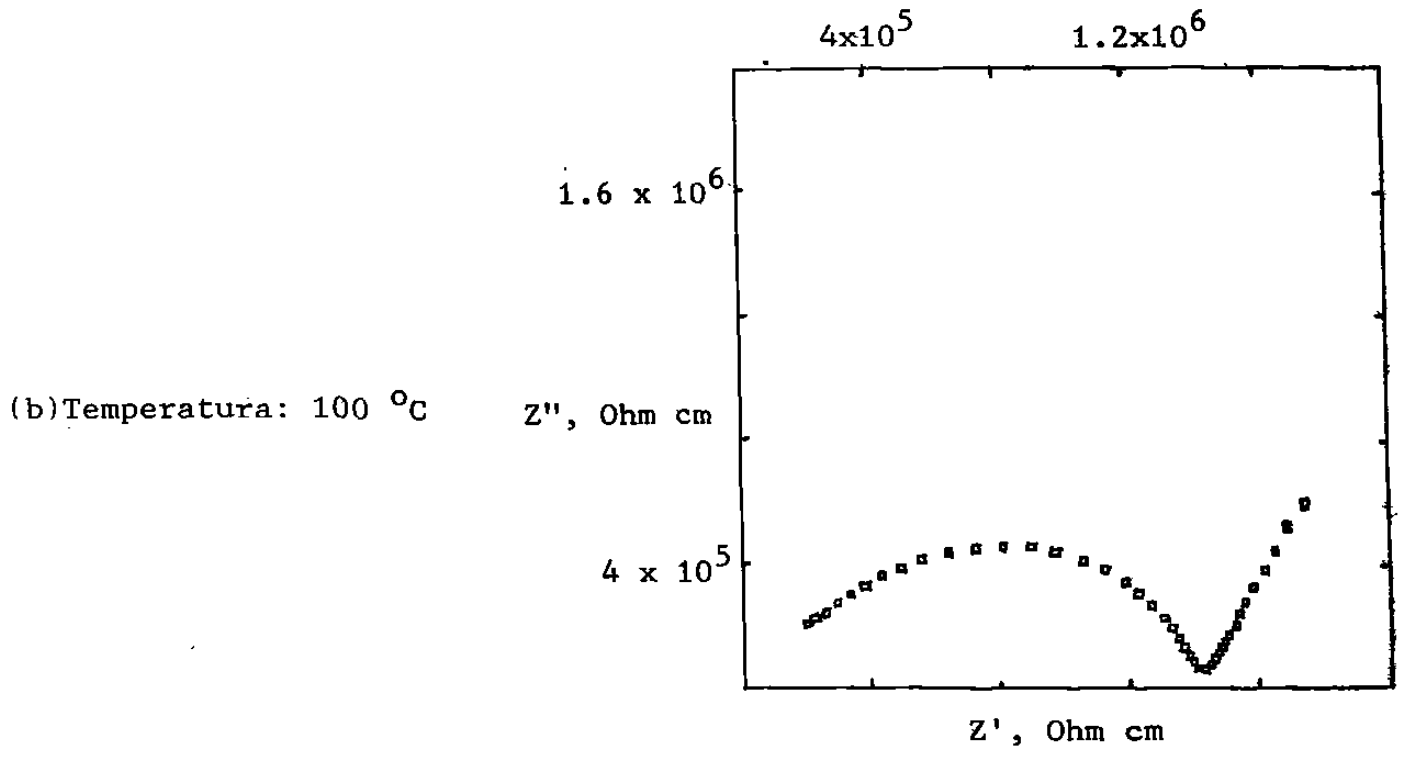
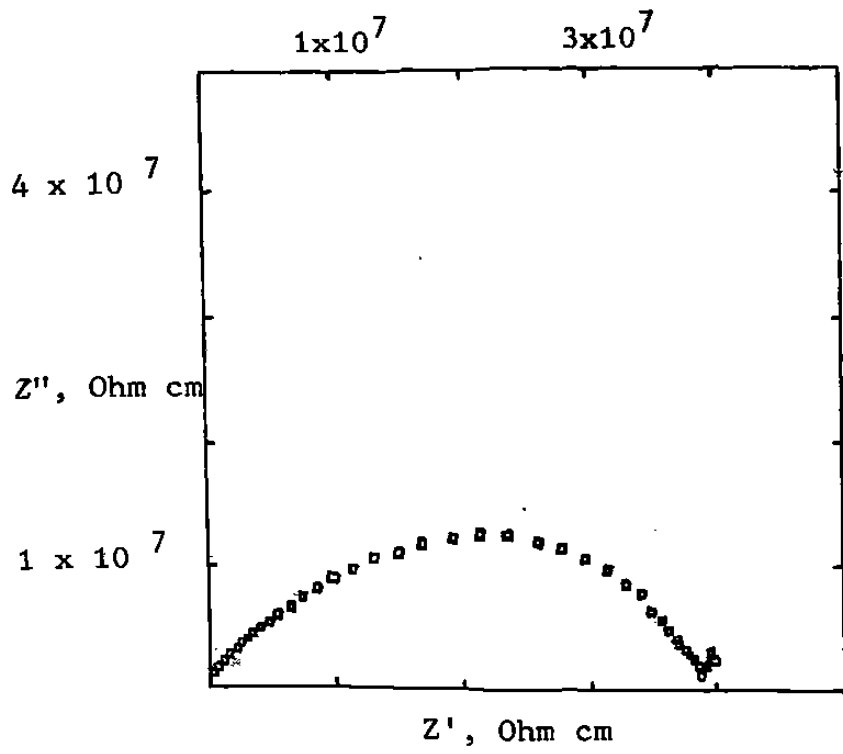


Figura no. 16.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.325$  .

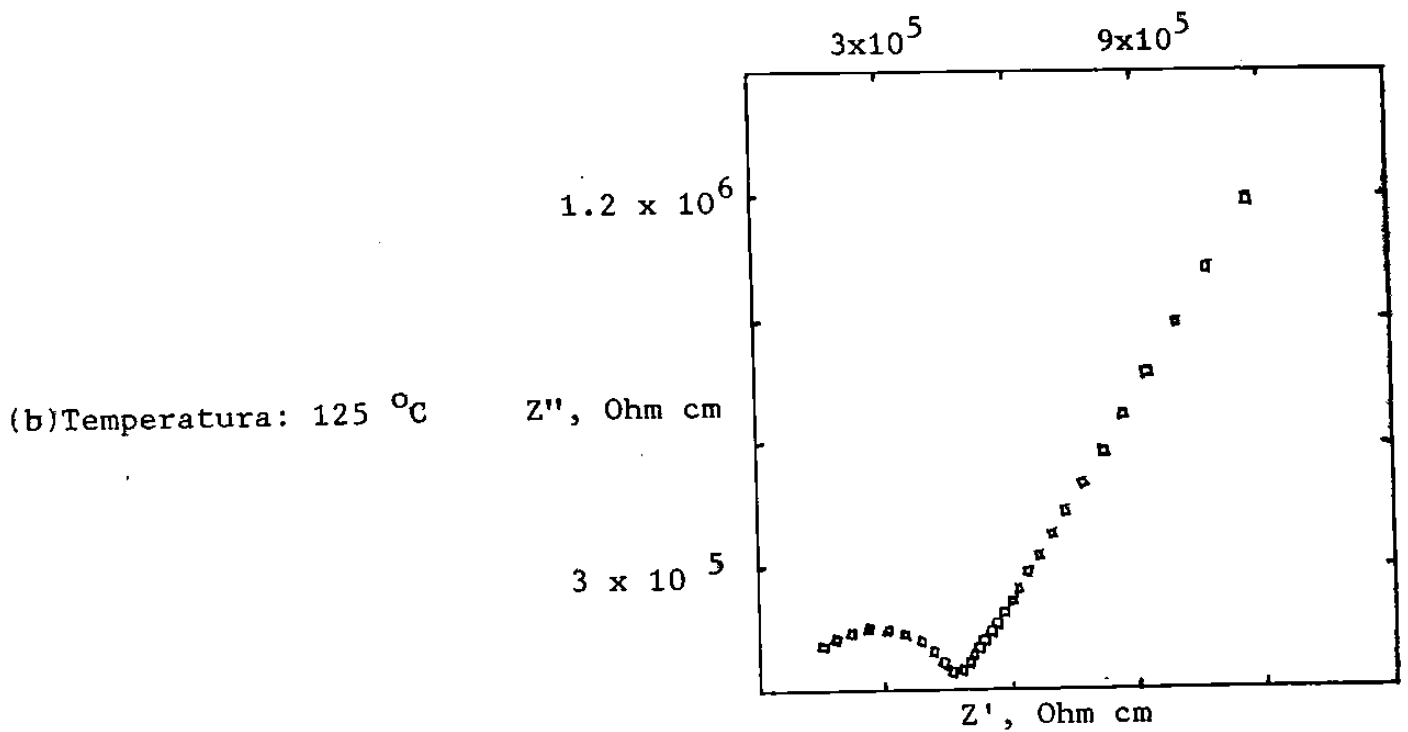
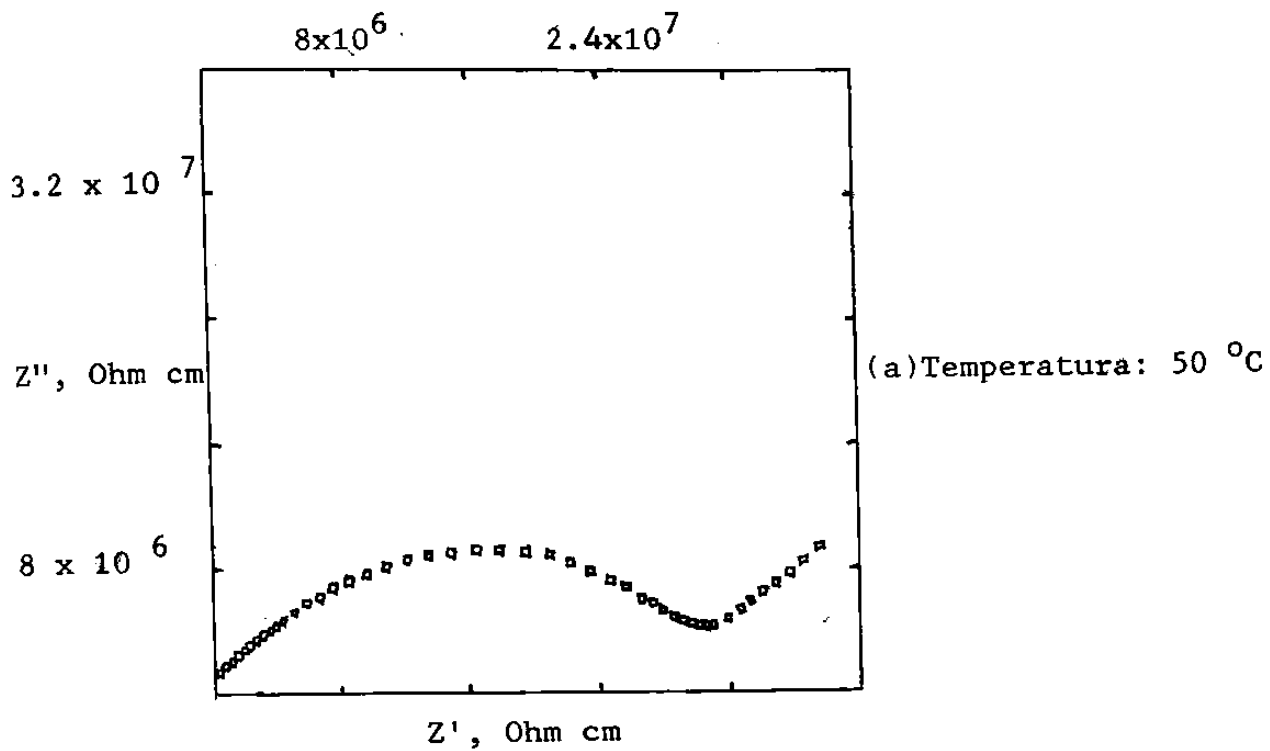


Figura no. 17.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.35$

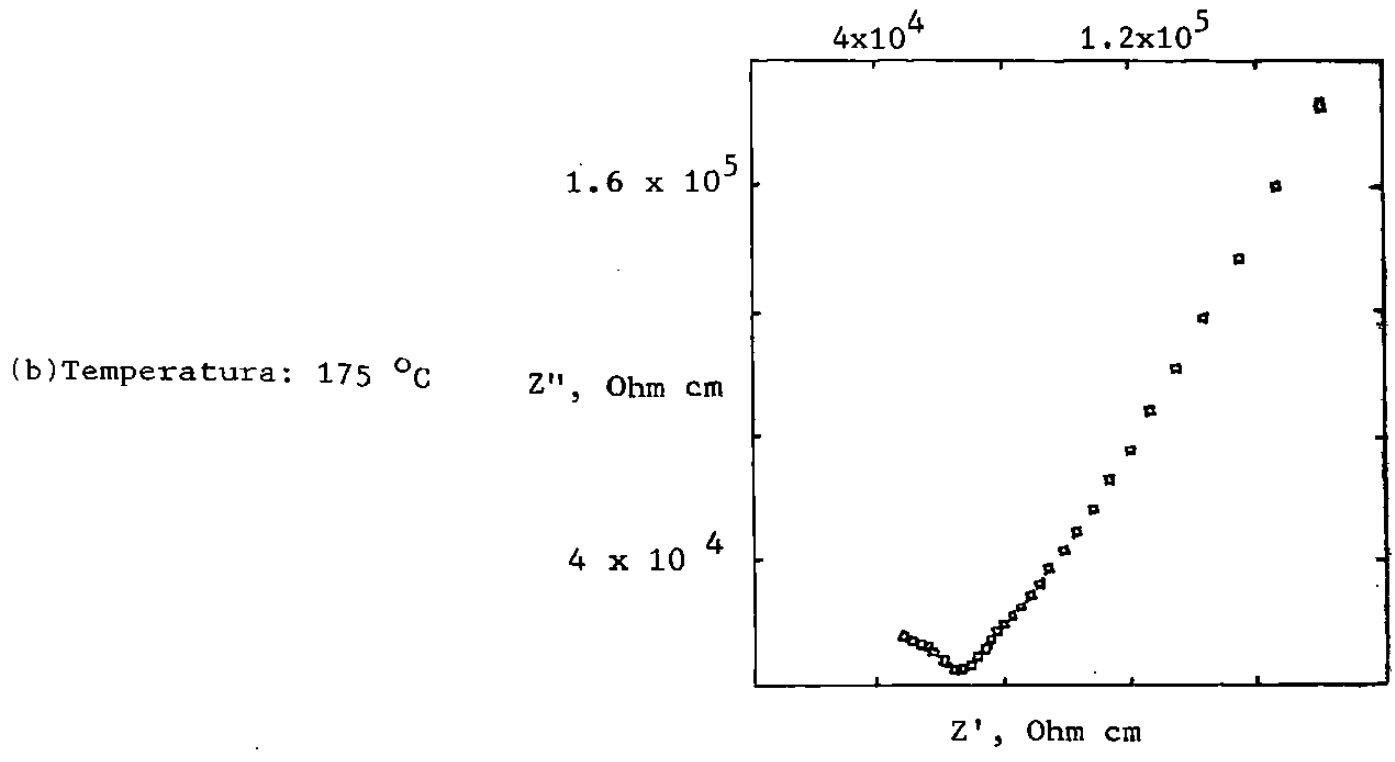
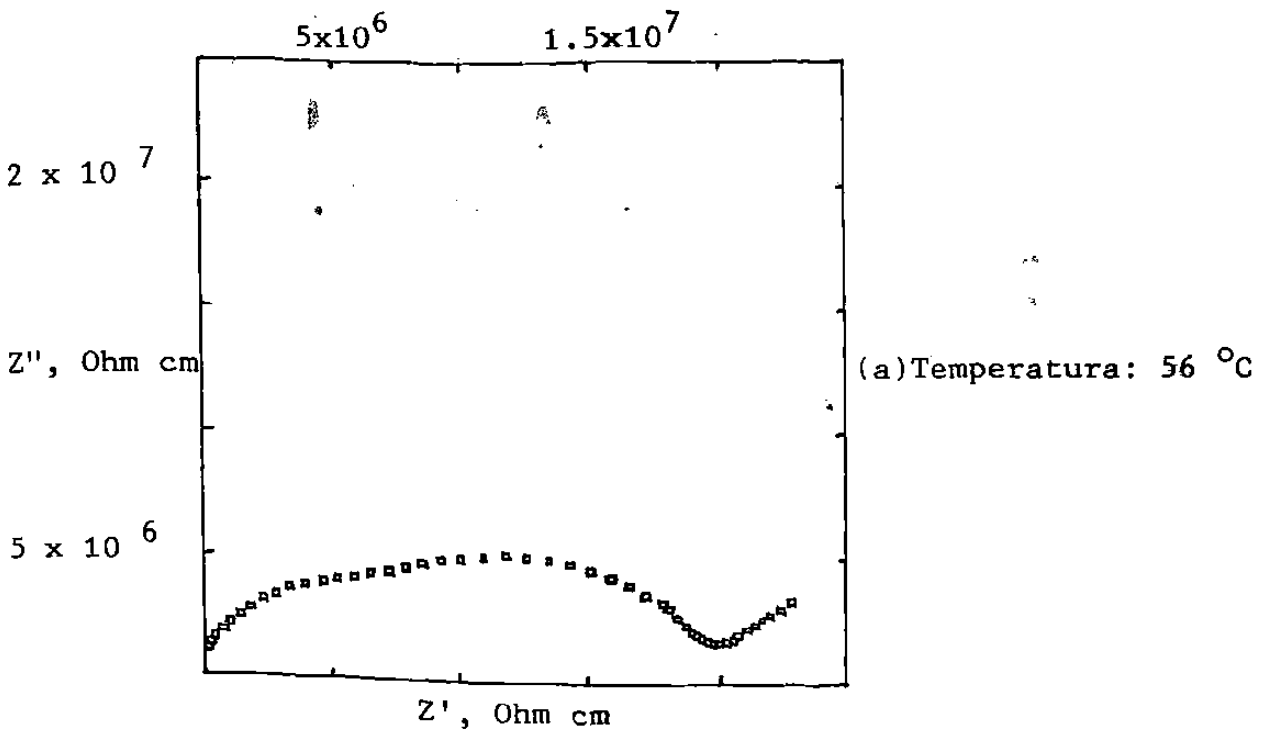


Figura no. 18.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.40$ .

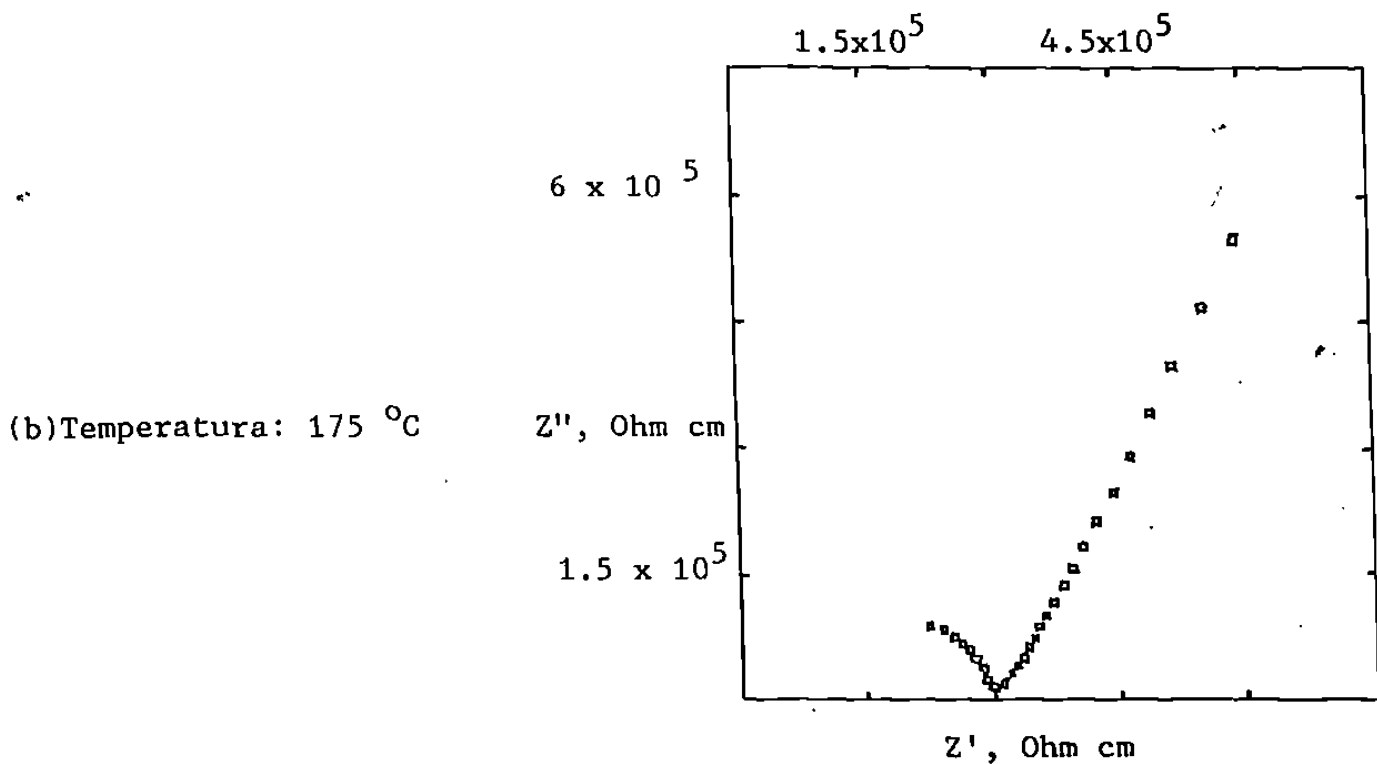
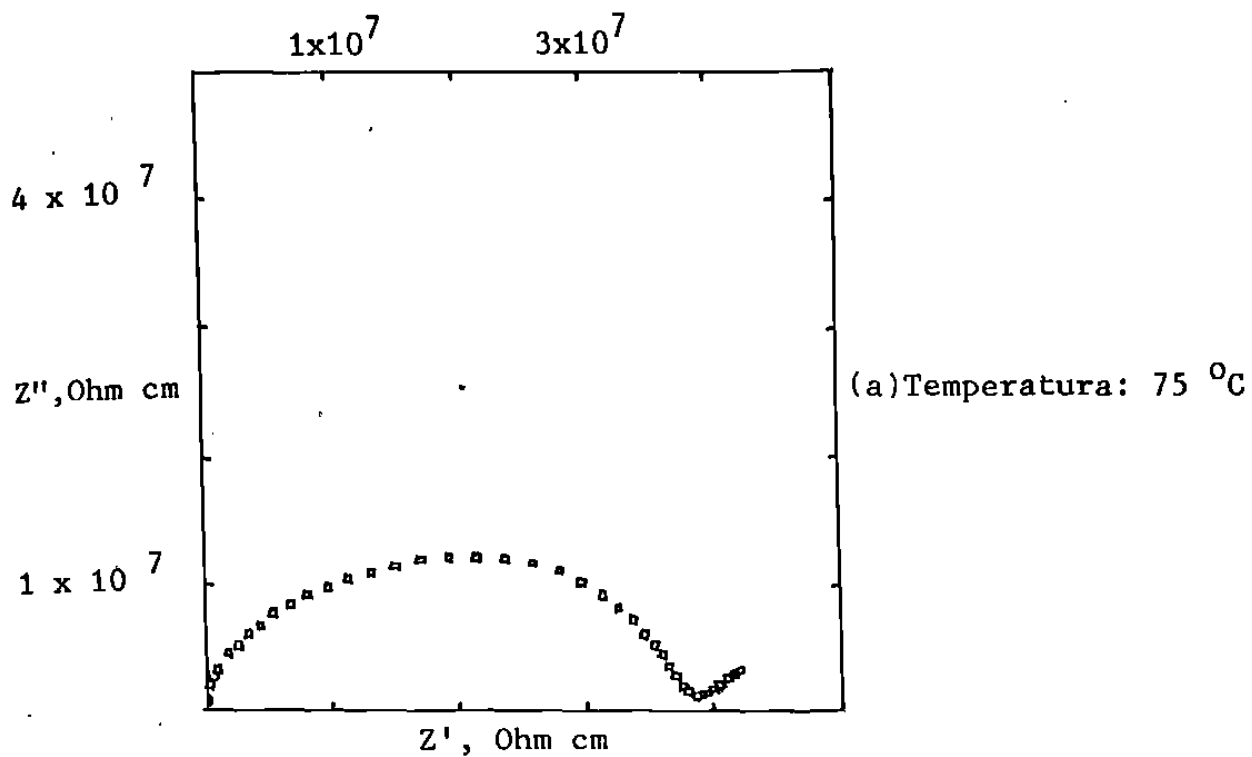
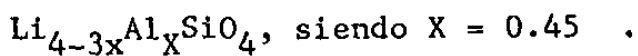


Figura no. 19.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida





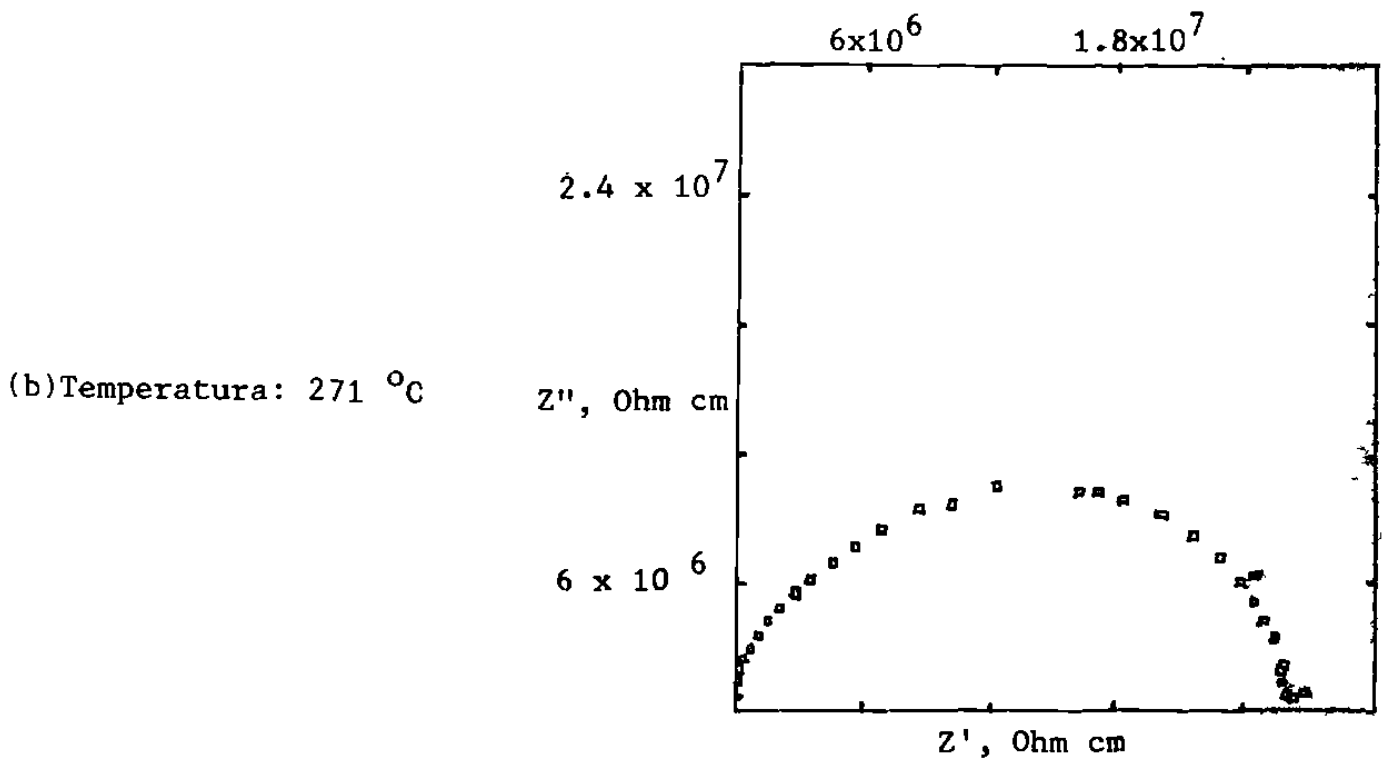
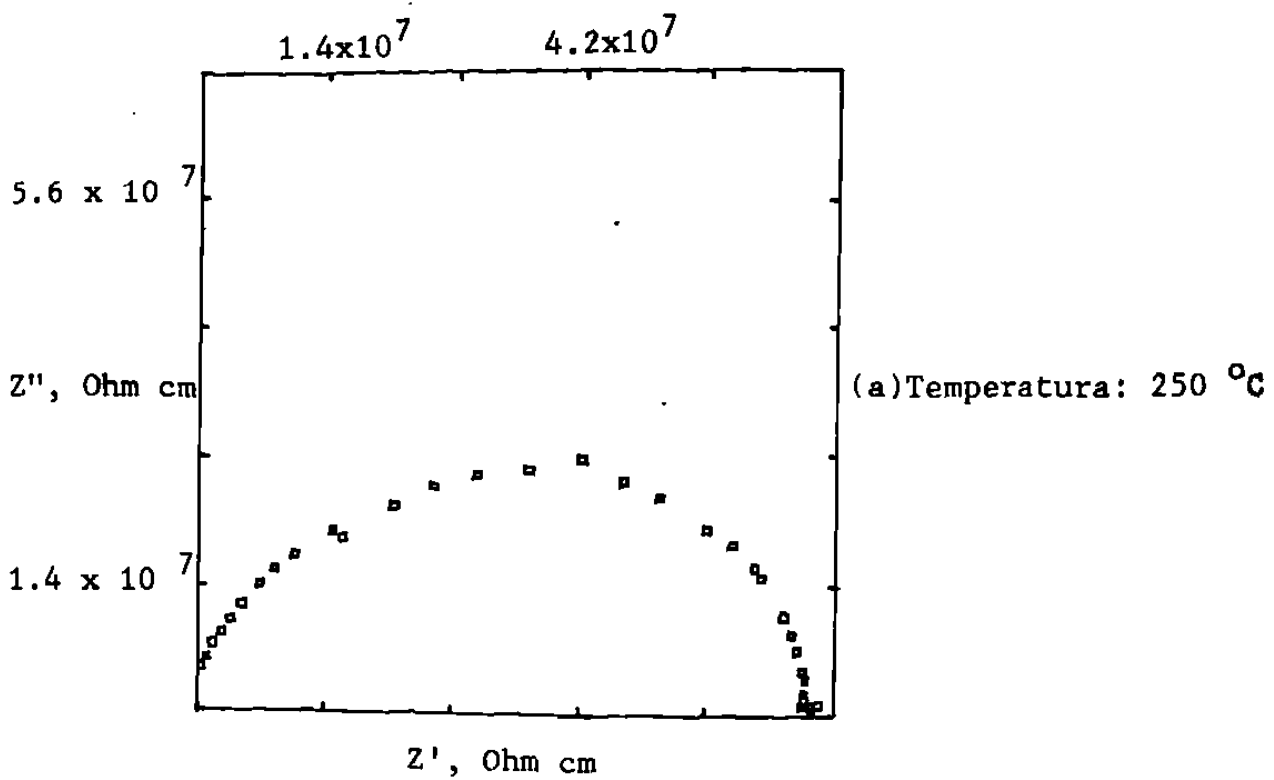


Figura no. 20.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.50$  .

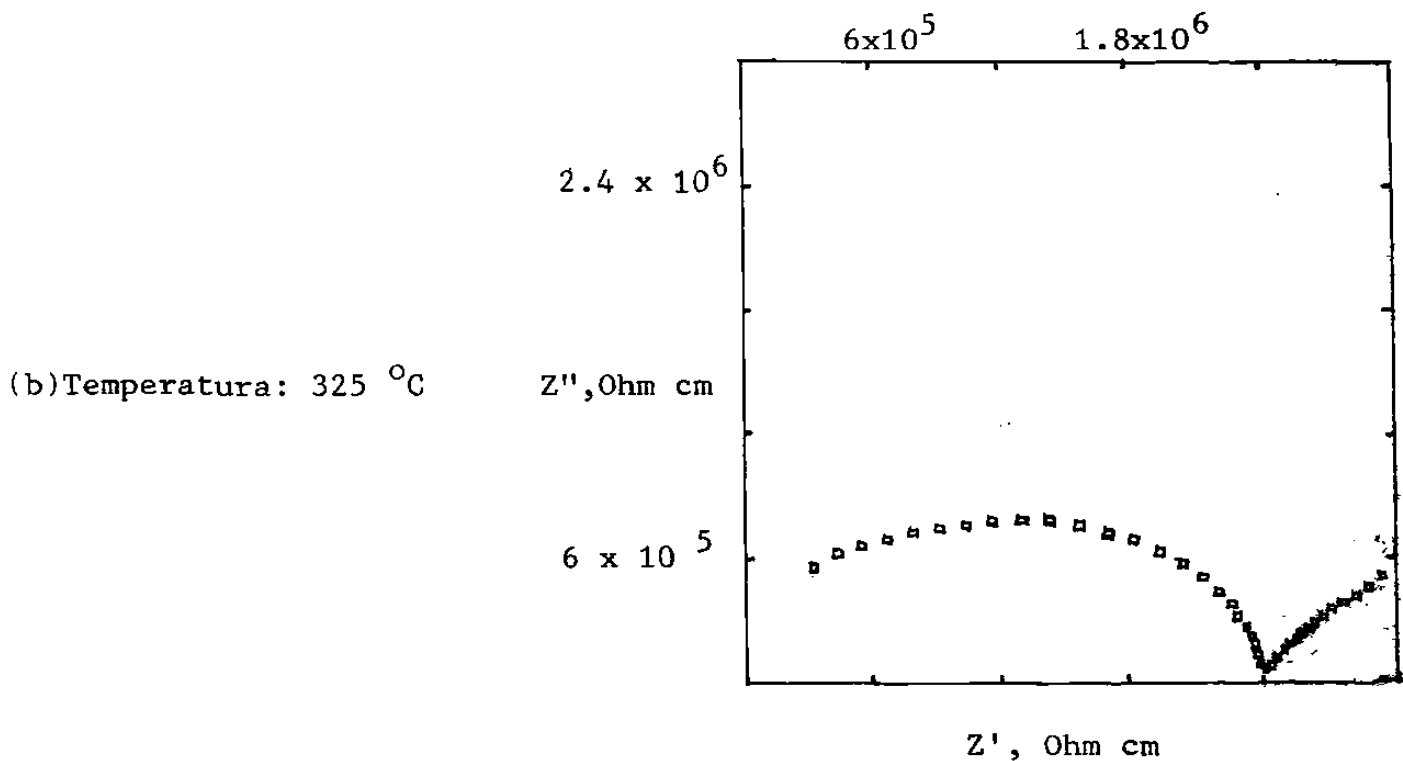
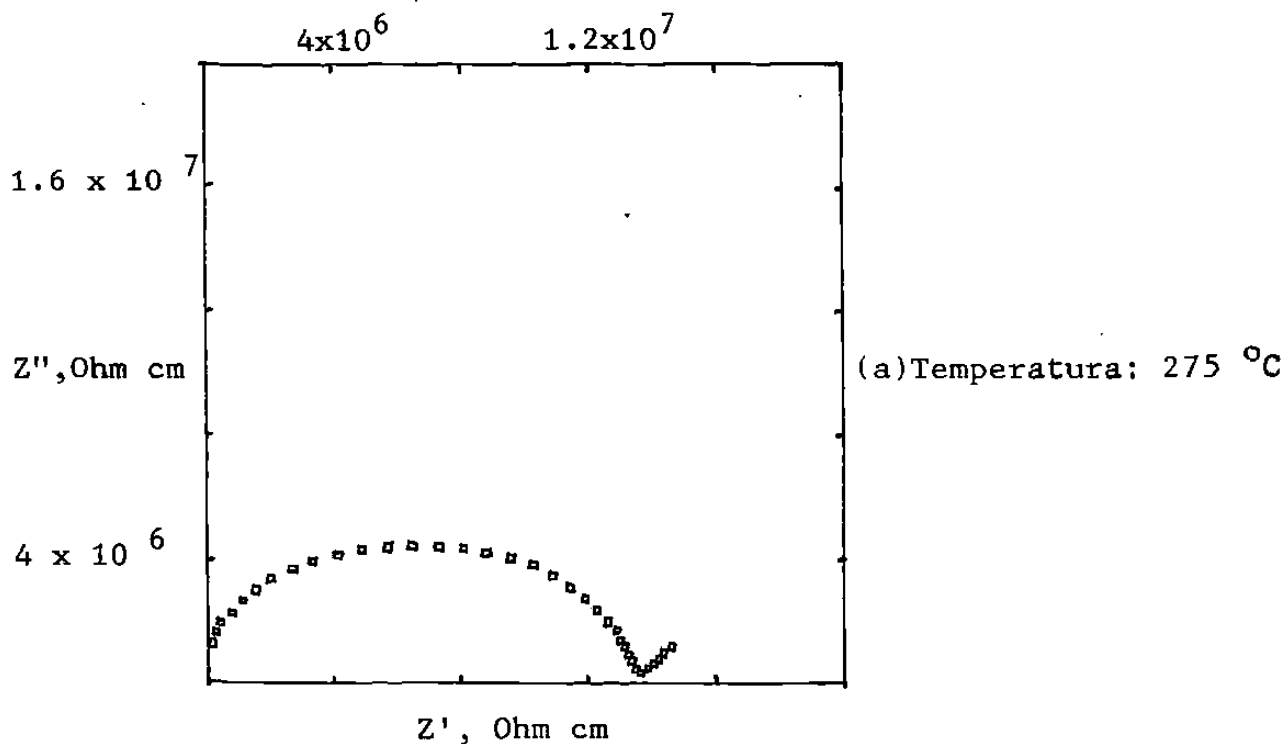
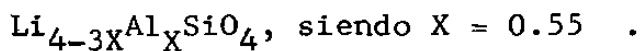


Figura no. 21.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida



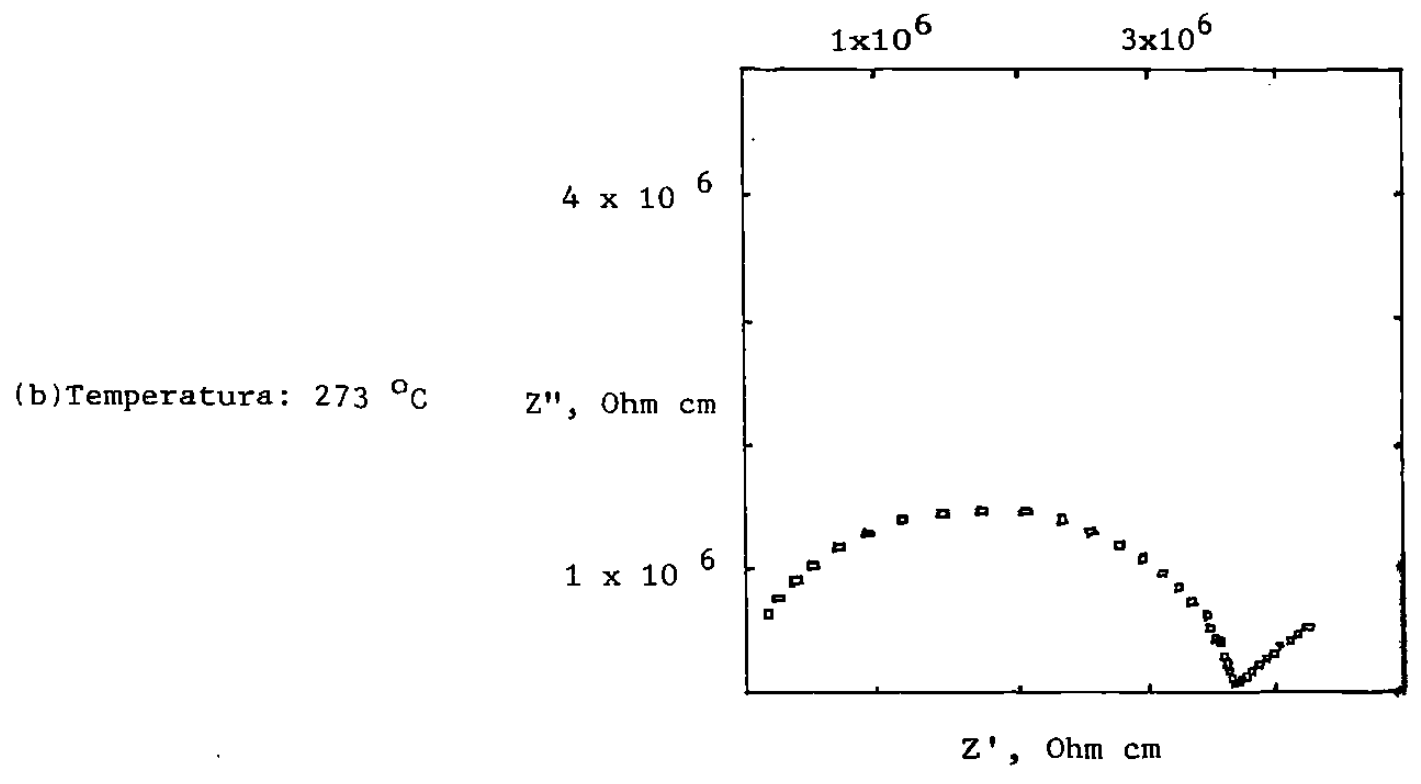
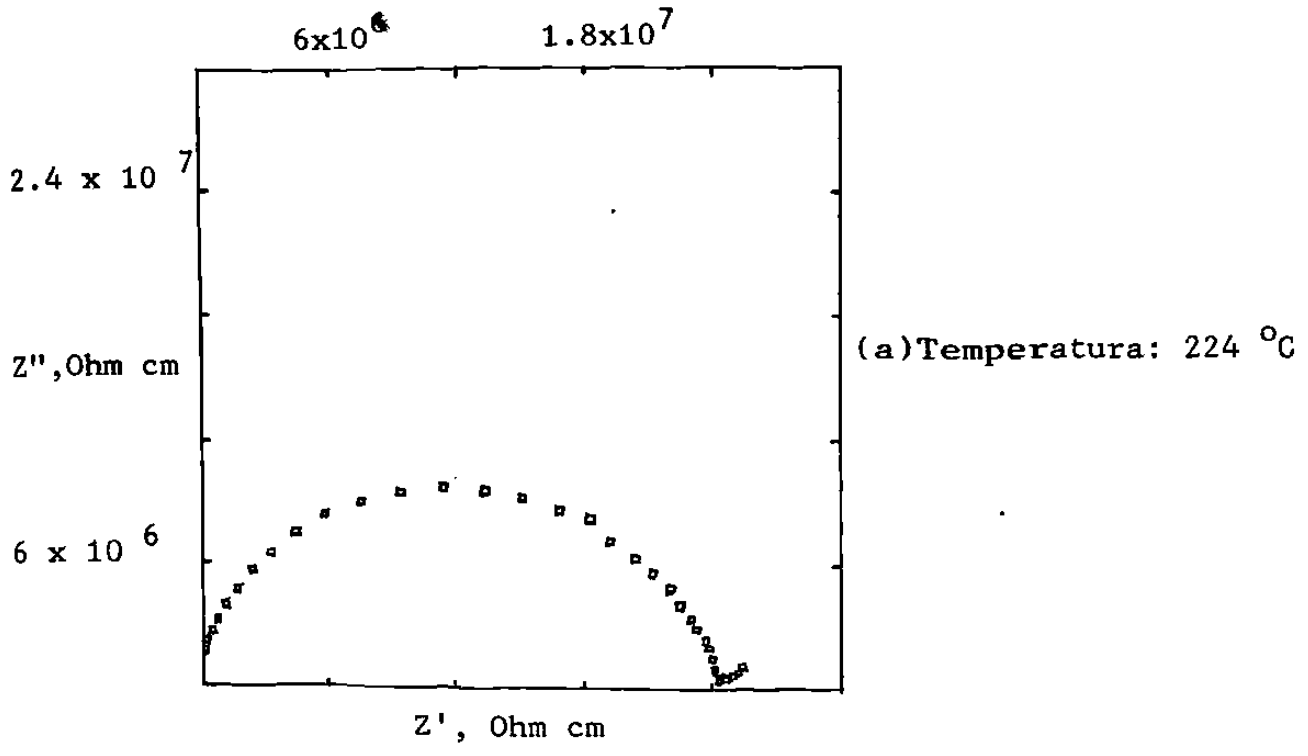


Figura no. 22.- Planos de impedancia compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , siendo  $X = 0.60$  .

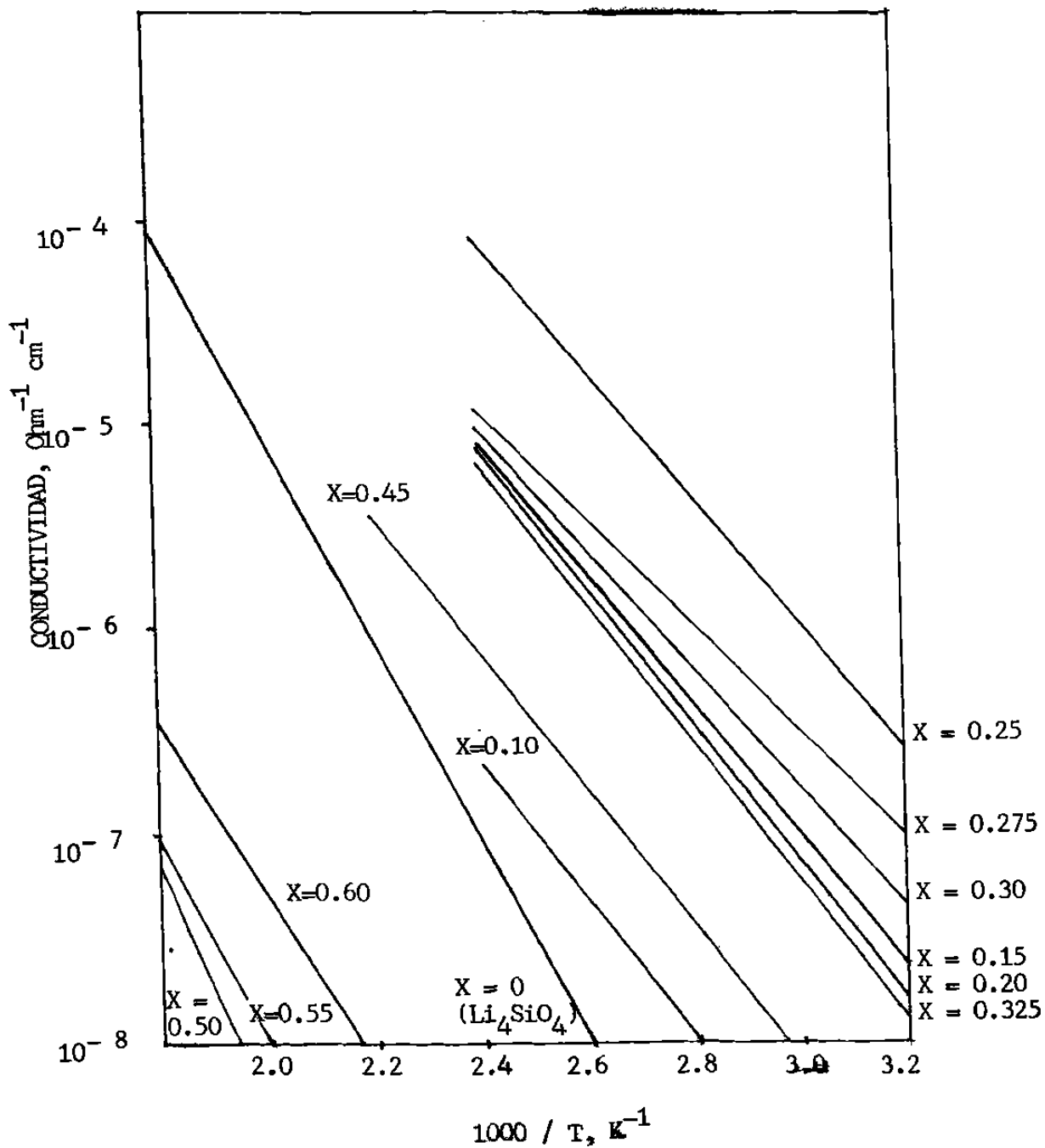


Figura no. 23.- Gráficas de conductividad de Arrhenius para la solución sólida de fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ .

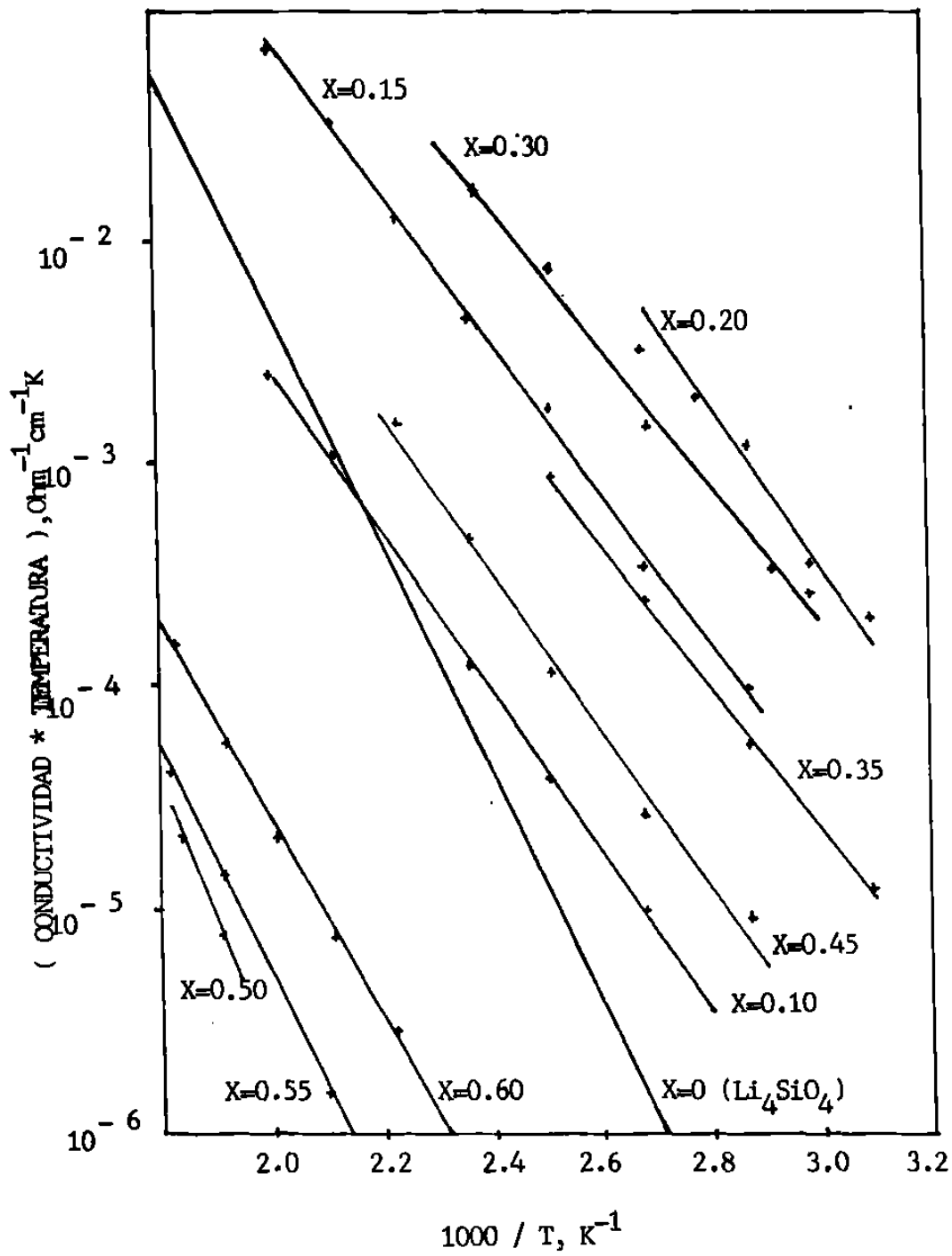


Figura no. 24.- Gráficas de Arrhenius de conductividad para la solución sólida de fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ .

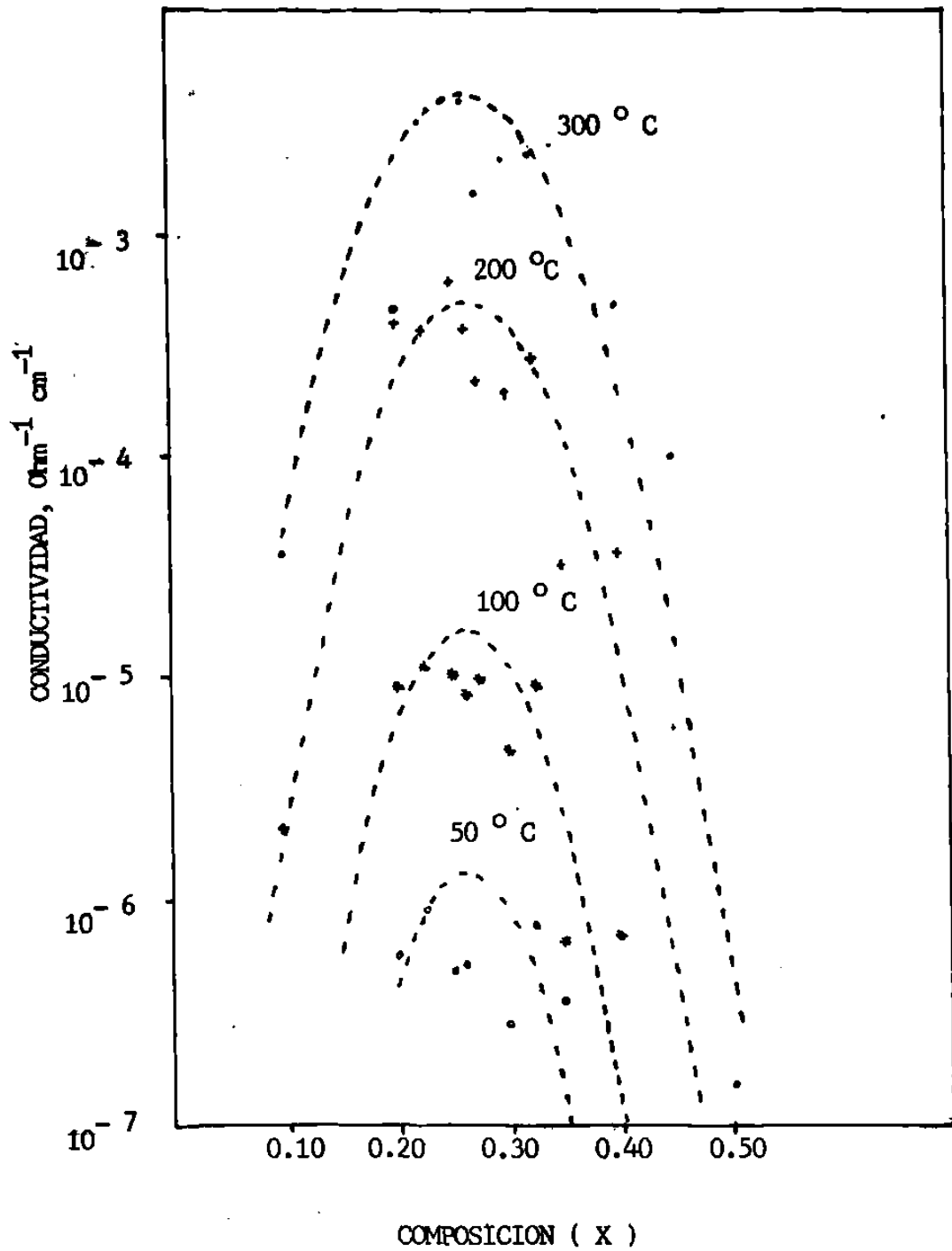


Figura no. 25.- Dependencia de la conductividad eléctrica con la composición para la solución sólida con fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ .

TABLA NO. 2.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA  
 EL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO  $X = 0.10$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
100	$2.6824 \times 10^{-8}$
125	$9.4920 \times 10^{-8}$
150	$2.9039 \times 10^{-7}$
200	$2.2050 \times 10^{-6}$
225	$4.9033 \times 10^{-6}$

TABLA NO. 3.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA  
 EL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO  $X = 0.15$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
75	$2.7132 \times 10^{-7}$
100	$9.1864 \times 10^{-7}$
125	$4.3750 \times 10^{-6}$
150	$1.0606 \times 10^{-5}$
175	$2.8455 \times 10^{-5}$
200	$7.1138 \times 10^{-5}$
225	$1.4831 \times 10^{-4}$



TABLA NO. 4.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA  
 EL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO X = 0.20

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
50	$6.2964 \times 10^{-7}$
62	$1.0509 \times 10^{-6}$
75	$3.3631 \times 10^{-6}$
87	$5.3601 \times 10^{-6}$
100	$8.5295 \times 10^{-6}$

TABLA NO. 5.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA  
 EL  $\text{Li}_{4-3x}\text{Al}_x\text{SiO}_4$ , SIENDO  $x = 0.225$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
50	$9.5316 \times 10^{-7}$
62	$1.3828 \times 10^{-6}$
75	$4.0572 \times 10^{-6}$
87	$6.5021 \times 10^{-6}$
100	$1.0204 \times 10^{-5}$

TABLA NO. 6.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA  
 EL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO  $X = 0.25$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
50	$5.5596 \times 10^{-7}$
62	$1.1874 \times 10^{-6}$
75	$2.9444 \times 10^{-6}$
87	$4.7867 \times 10^{-6}$
100	$1.1399 \times 10^{-5}$

TABLA NO. 7.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA EL  
 $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO X = 0.2625

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
50	$5.2719 \times 10^{-7}$
62	$1.1913 \times 10^{-6}$
75	$3.0437 \times 10^{-6}$
87	$4.8780 \times 10^{-6}$
100	$7.8953 \times 10^{-6}$

TABLA NO. 8.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA EL  
 $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO  $X = 0.275$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
50	$8.6836 \times 10^{-7}$
75	$3.7020 \times 10^{-6}$
87	$4.5946 \times 10^{-6}$
100	$9.0855 \times 10^{-6}$

TABLA NO. 9.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA  
 EL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO X = 0.30

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
62	$7.9226 \times 10^{-7}$
71	$9.9061 \times 10^{-7}$
99	$3.9561 \times 10^{-6}$
125	$1.8199 \times 10^{-5}$
149	$3.9640 \times 10^{-5}$

TABLA NO. 10.-RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA EL  
 $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO X = 0.325

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
50	$7.9105 \times 10^{-7}$
62	$1.1660 \times 10^{-6}$
75	$2.4701 \times 10^{-6}$
87	$4.7237 \times 10^{-6}$
100	$8.8279 \times 10^{-6}$

TABLA NO. 11.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA  
 EL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO  $X = 0.35$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
50	$3.9097 \times 10^{-8}$
75	$1.5848 \times 10^{-7}$
100	$6.4195 \times 10^{-7}$
125	$2.1713 \times 10^{-6}$



TABLA NO. 12.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA  
 EL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO  $X = 0.40$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
56	$6.7258 \times 10^{-8}$
78	$1.9009 \times 10^{-7}$
100	$5.8007 \times 10^{-7}$
126	$1.8833 \times 10^{-6}$
148	$7.1766 \times 10^{-6}$

TABLA NO. 13.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA  
 EL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO  $X = 0.45$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
75	$2.6894 \times 10^{-8}$
100	$7.2154 \times 10^{-8}$
125	$2.8862 \times 10^{-7}$
150	$1.0661 \times 10^{-6}$
175	$3.4004 \times 10^{-6}$

TABLA NO. 14.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA  
 EL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO  $X = 0.50$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
250	$1.4916 \times 10^{-8}$
271	$3.9054 \times 10^{-8}$

TABLA NO. 15.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA  
 EL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO  $X=0.55$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
225	$8.5731 \times 10^{-9}$
250	$2.7626 \times 10^{-8}$
275	$7.4895 \times 10^{-8}$
300	$1.8418 \times 10^{-7}$
325	$4.3030 \times 10^{-7}$
350	$7.3045 \times 10^{-7}$

TABLA NO. 16.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA  
 EL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$ , SIENDO X = 0.60

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
177	$6.5741 \times 10^{-9}$
201	$1.6266 \times 10^{-8}$
224	$4.2566 \times 10^{-8}$
247	$1.0758 \times 10^{-7}$
273	$2.7308 \times 10^{-7}$

TABLA NO. 17<sub>a</sub> - PARAMETROS DE LA ECUACION DE ARRHENIUS

COMPOSICION ( X )	ENERGIA DE ACTIVACION ( e V )	LOG A
0.10	0.71	4.59
0.15	0.67	2.6
0.20	0.61	5.79
0.225	0.56	5.21
0.25	0.66	6.51
0.2625	0.61	5.75
0.275	0.51	4.46
0.30	0.61	5.49
0.325	0.55	4.98
0.35	0.63	4.9
0.40	0.64	5.07
0.45	0.70	4.93
0.50	1.23	6.76
0.55	1.00	4.77
0.60	0.87	4.18

C A P I T U L O   N O .   4

RESULTADOS PARA LA UNION  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  -  $\text{LiAlGeO}_4$

#### 4.1- CRISTALOQUIMICA .-

Se sintetizó una nueva fase por reacción del estado sólido en un intervalo de composición  $0 < X \leq 0.50$ , en la línea de unión  $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{LiAlGeO}_4$  del sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ , figura no. 26.

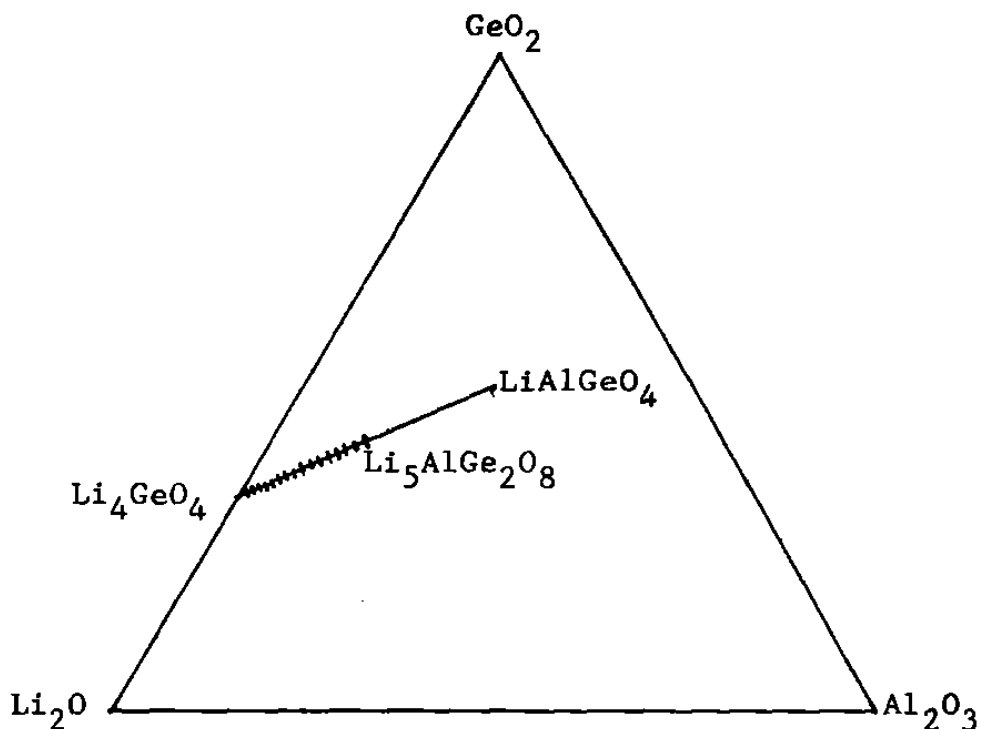


Figura no. 26.- Intervalo de solución sólida estudiado en el sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ .

El  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  existe en dos formas polimórficas. El polimorfo de baja temperatura es diferente de la forma de baja temperatura del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . En aquella, los iones litio poseen totalmente una coordinación de 4 y todos los sitios de iones litio se encuentran totalmente ocupados. Una comparación de los dos tipos de estructura muestra que los tetraedros ( $\text{GeO}_4$ )

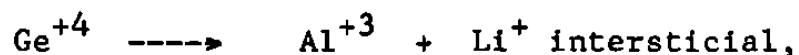


se hallan girados unos pocos grados respecto a los tetraedros ( $\text{SiO}_4$ ). Esto provoca un cambio en la forma, tamaño y disponibilidad de los sitios para los iones litio, [ 7 ]. Por tanto, es de esperar que, al igual que el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , el  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  tenga una estructura capaz de aceptar otros iones o bien dar lugar a la formación de soluciones sólidas.

Los compuestos que se generan pueden considerarse como materiales procedentes del  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  mediante la creación de huecos en su estructura,



o bien como derivados del  $\text{Li}_5\text{AlGe}_2\text{O}_8$  mediante la creación de intersticios en su estructura,



Los estudios sobre la línea  $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_5\text{AlGe}_2\text{O}_8$  mostraron que se forma una solución sólida completa con un cambio de simetría en valores intermedios de composición, desde la estructura monoclinica del  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  a la tetragonal del  $\text{Li}_5\text{AlGe}_2\text{O}_8$ . La solución sólida que se formó puede escribirse mediante la fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , donde  $0 < X \leq 0.50$ . En estas fórmulas la composición del  $\text{Li}_5\text{AlGe}_2\text{O}_8$  corresponde a  $X = 0.50$ .

La transición monoclinica - tetragonal es continua a -

medida que " X " cambia y se presenta a  $X = 0.15 \pm 0.01$ . No se encontró evidencia de una región bifásica que separe las fases monoclinica y tetragonal. Esto sugiere que la transición es estructuralmente continua.

#### 4.2- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA . - .

Se efectuaron mediciones de conductividad eléctrica en muestras de diversas composiciones de la solución sólida representada por la fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , en un intervalo de temperatura de  $-20^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$  aproximadamente. Estas mediciones mencionadas en la parte experimental, se efectuaron mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia de corriente alterna, para la cual se utilizaron dos instrumentos denominados Analizadores de Impedancia. Estos permitieron medir simultáneamente los valores de las partes real e imaginaria de la impedancia compleja y del módulo complejo así como los valores correspondientes de capacitancia. La información obtenida se interpretó gráficamente mediante planos de impedancia compleja y curvas espectroscópicas. Los planos de impedancia compleja se elaboraron graficando el valor de la parte imaginaria ( $Z''$ ) contra el valor de la parte real ( $Z'$ ) de la impedancia compleja ( $Z^*$ ). En la figura no. 5 se muestra en forma general el tipo de gráfica encontrado en este sistema. La información obtenida de ella se explicó en la sección de resultados de conductividad eléctrica del sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  ( capítulo precedente ).

En el caso del sistema conteniendo Ge, se obtuvieron básicamente los mismos tipos de curvas espectroscópicas que en el

sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , figuras no. 6 y no. 7 .

A continuación se describen detalladamente los resultados obtenidos de la medición de la conductividad eléctrica para cada una de las muestras sintetizadas y sinterizadas, así como la relación de estos datos con la temperatura y la composición.

#### 4.2.1- PLANOS DE IMPEDANCIA COMPLEJA.

En las figuras no. 28 a la no. 32 se muestran las curvas experimentales típicas de impedancia compleja para algunos valores de composición estudiados, a dos temperaturas diferentes.

Los resultados de la impedancia de la corriente alterna mostraron variación de una muestra a otra. Si bien todos los planos de impedancia compleja se hallan caracterizados por la presencia de una región de alta frecuencia constituida por dos semicírculos, es importante observar lo siguiente:

a) Para valores de composición comprendidos entre  $X = 0.10$  y  $X = 0.175$ , a temperaturas menores de  $40^\circ \text{C}$ , solamente aparece bien definido un semicírculo localizado a la izquierda

cia compleja (  $Z^*$  ) es posible a valores bajos de frecuencia, observar la aparición de la línea recta asociada con la polarización de la interfase electrodo - electrólito.

#### 4.2.2= DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA CON LA TEMPERATURA.

A partir de los planos de impedancia compleja se determinaron los valores de resistividad asociada al bulto cerámico de cada muestra para los diferentes valores de composición y temperatura. Con estos datos fue posible calcular los valores correspondientes de conductividad eléctrica del cuerpo cerámico (  $\sigma_{\text{bulk}}$  ), teniendo en cuenta que ésta no es más que el inverso de la resistividad. En las tablas no. 17 a la no. 30 aparecen las magnitudes de la conductividad eléctrica en cada caso.

La manera más adecuada para observar la influencia que la variable temperatura posee sobre la conductividad eléctrica de un material, es con las gráficas de Arrhenius, en las que se grafica el logaritmo de la conductividad eléctrica contra el inverso de la temperatura, como puede apreciarse en la figura no. 33, que fue elaborada para un intervalo de temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $350^{\circ}\text{C}$  aproximadamente y en la que aparece también la información correspondiente para el  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  -

( composición  $X = 0$  ) para fines de comparación. De esta gráfica pueden mencionarse algunos aspectos interesantes:

- a) Claramente se aprecia que independientemente del valor de composición, la temperatura ejerce la misma influencia sobre la conductividad eléctrica del material: a medida que la temperatura aumenta, la conductividad se incrementa también, pero de manera exponencial.
- b) Puede afirmarse que todas las líneas que aparecen en la figura son aproximadamente paralelas, es decir, que para una diferencia dada de temperatura, se obtendrá el mismo cambio de conductividad eléctrica, independientemente de la composición.
- c) Planteado de manera general: La relación conductividad eléctrica - temperatura obedece a un mismo patrón, tanto de manera cualitativa como cuantitativa y ese patrón común de cada una de las líneas de composición constante, lo constituye el mecanismo de conducción eléctrica que es de esperarse sea el mismo, en todo el intervalo de temperatura estudiado.

Con el objeto de obtener mayor evidencia acerca de si realmente el mecanismo causante del fenómeno es el mismo en el intervalo de temperatura y composición estudiados, fue necesario evaluar la energía de activación de dicho proceso. Para ha-

cerlo, al igual que en el capítulo precedente, se parte de que es un fenómeno activado térmicamente y se hace uso, de nueva -- cuenta de la Ecuación de Arrhenius. De acuerdo a este modelo, se representó gráficamente el logaritmo del producto de la conductividad eléctrica del cuerpo cerámico y la temperatura contra -- el valor  $1000/T$ , como se aprecia en la figura nò. 34, obteniéndose como pendiente el valor de  $(-E_{act}/R)$  y como ordenada al origen, el logaritmo natural del factor pre - exponencial o factor frecuencia. Las magnitudes encontradas de éstos parámetros aparecen en la tabla no. 31. De acuerdo a ésta, los valores de energía de activación oscilan dentro de un intervalo relativamente pequeño, de 0.37 a 1.28 eV, lo que de nuevo nos lleva a -- sospechar que, efectivamente el mecanismo mediante el cual se -- realiza el fenómeno de la conducción eléctrica en este material es muy similar en todo el intervalo de temperatura y composi-- ción estudiado.

#### 4.2.3- DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA CON LA COMPOSICION

Si se analiza nuevamente la figura no. 33, puede observarse que la línea recta de referencia, correspondiente al germanato de litio ( composición  $X = 0$  ), define claramente dos zonas que serán denominadas: región superior y región inferior.

a) Región superior.- Para una temperatura dada, todas las mues-

tras cuya composición está en el intervalo 0.10 - 0.45 poseen una conductividad eléctrica mayor que el  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ . Para el valor particular de composición  $X = 0.45$ , la conductividad es 102 veces mayor ( 10109 % mayor ), en cambio, para cuando la composición alcanza un valor de  $X = 0.10$ , la conductividad llega a ser 242930 veces mayor que la de referencia (  $2.429 \times 10^7$  % mayor ). Para los valores intermedios de composición sus conductividades correspondientes se hallan dentro de los límites anteriores.

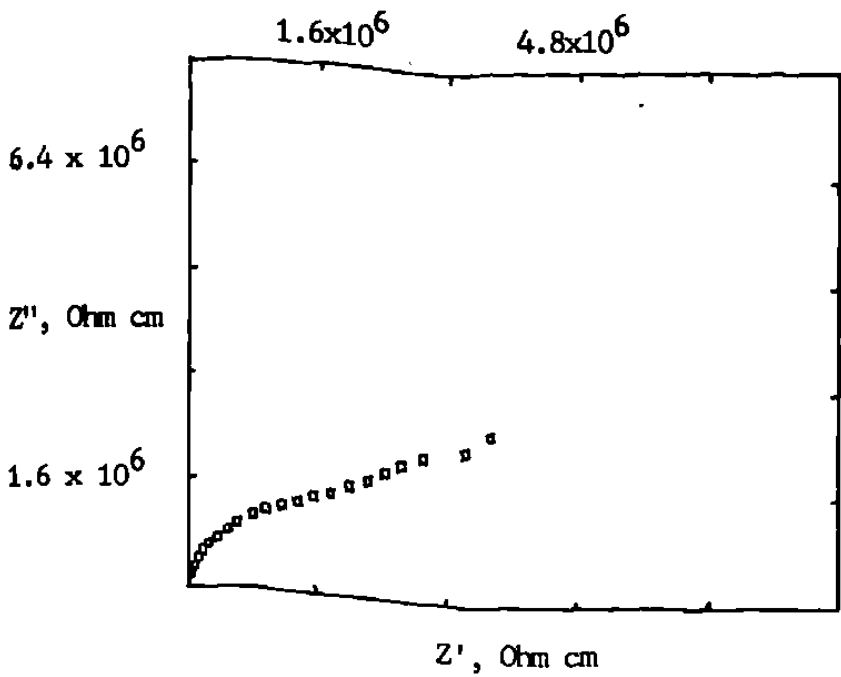
- b) Región inferior.- Para una temperatura dada, la muestra con un valor de composición  $X = 0.50$  posee una conductividad eléctrica menor que el  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ ,  $4 \times 10^{-4}$  veces la de referencia ( la conductividad del compuesto de referencia es mayor en un 247950 % que la de la muestra  $X = 0.50$  ).

De inmediato salta a la vista que el valor de la composición tiene una influencia determinante en la magnitud de la conductividad eléctrica del material. En la figura no. 35 se muestra la variación de la conductividad respecto a la composición particular de cada muestra para ciertos valores específicos de temperatura.

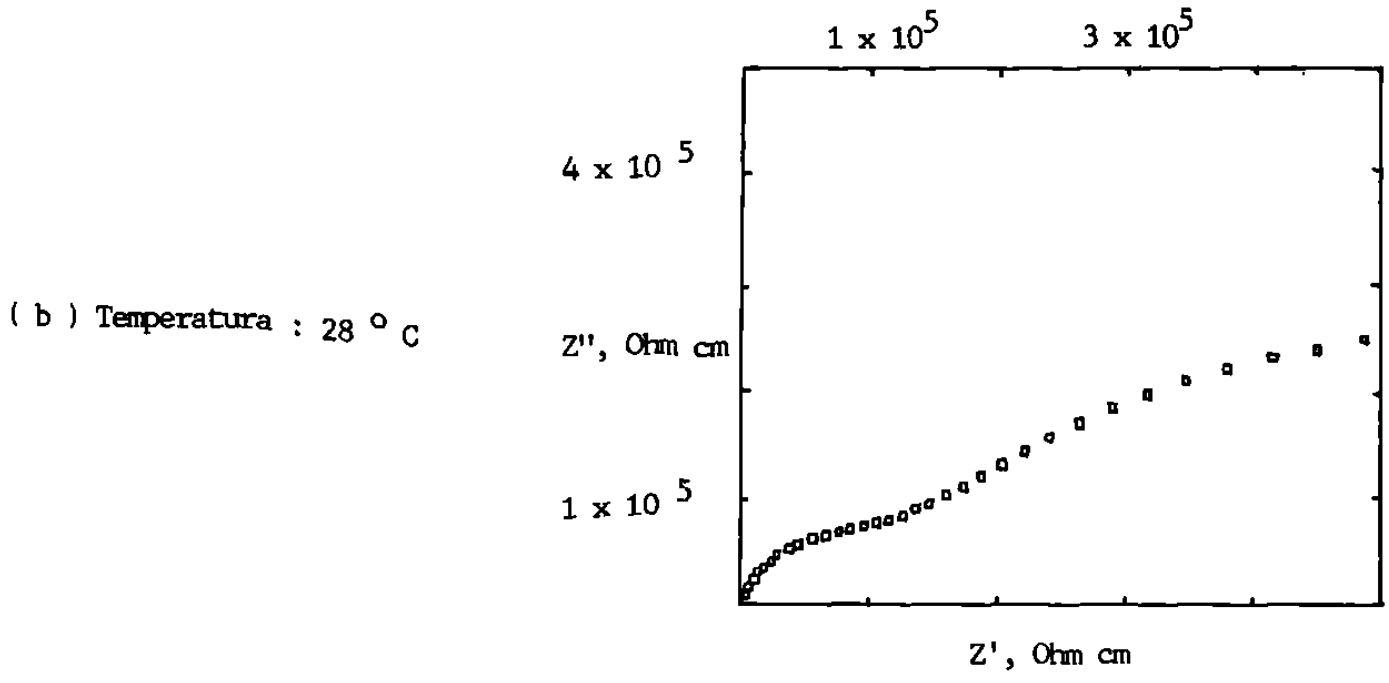
La conductividad del  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  es muy baja, del orden de  $1 \times 10^{-10} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a una temperatura de  $111^\circ \text{ C}$  [ 20 ]. La conductividad del  $\text{Li}_5\text{AlGe}_2\text{O}_8$  (  $X = 0.50$  para la fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X$  )



$\text{GeO}_4$ ) es aún menor, alrededor de  $10^{-13} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $100^\circ \text{ C}$ . Para valores intermedios de composición, la conductividad se incrementa drásticamente y alcanza un valor máximo de aproximadamente  $3.8 \times 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $100^\circ \text{ C}$  o bien  $9 \times 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a una temperatura de  $300^\circ \text{ C}$ .



(a) Temperatura: - 20 °C



( b ) Temperatura : 28 ° C

Figura no. 28 .- Planos de Impedancia Compleja para la solución sólida  $Li_{4-3X}Al_XGeO_4$ , siendo  $X = 0.10$  .

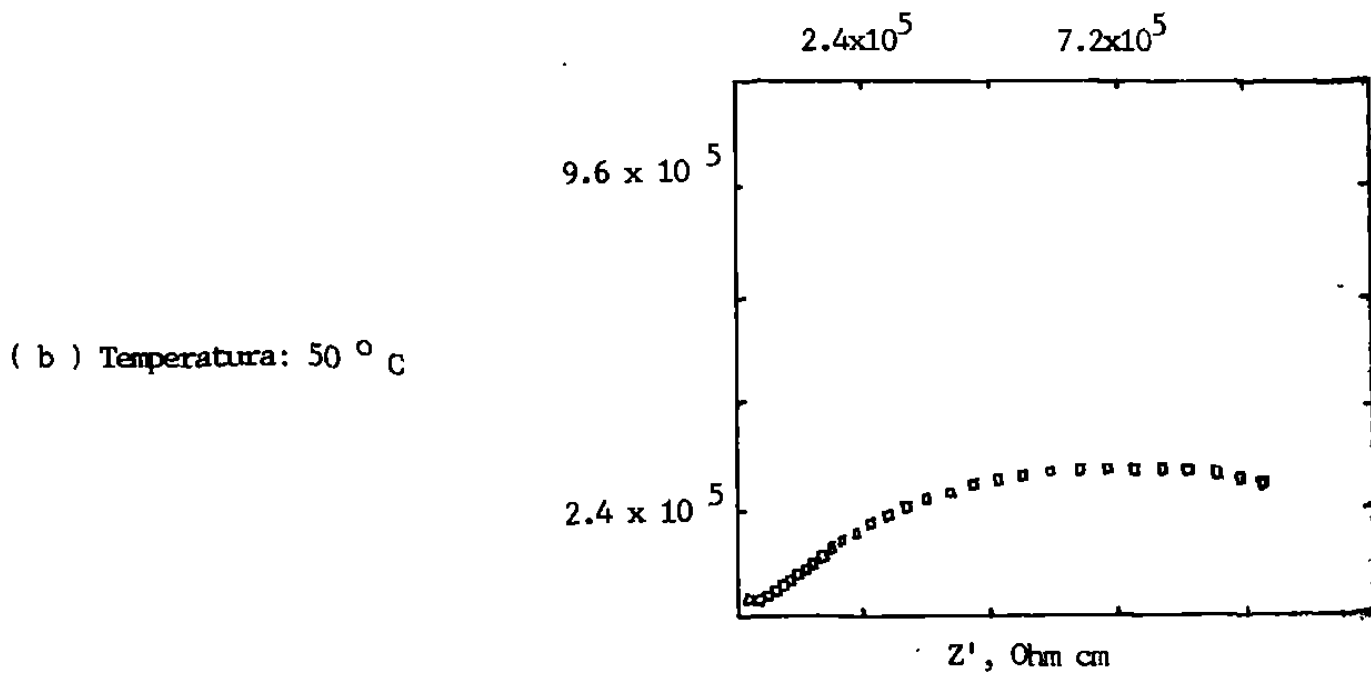
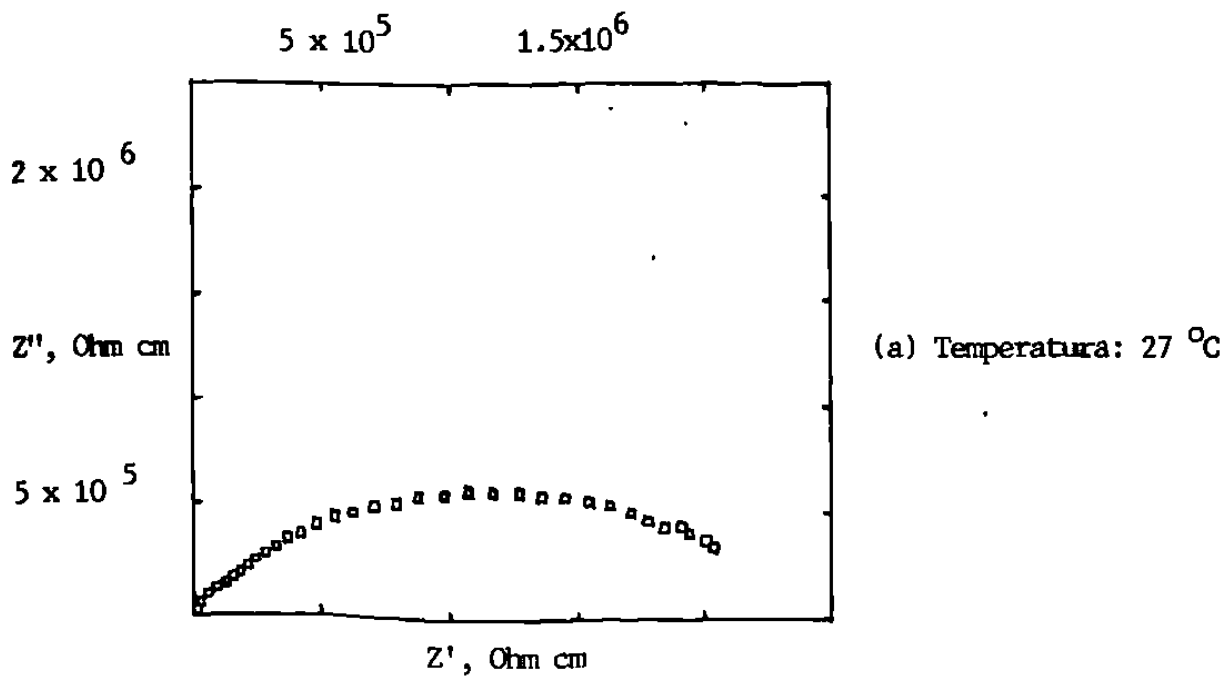


Figura no. 29 .-- Planos de Impedancia Compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo  $X = 0.20$

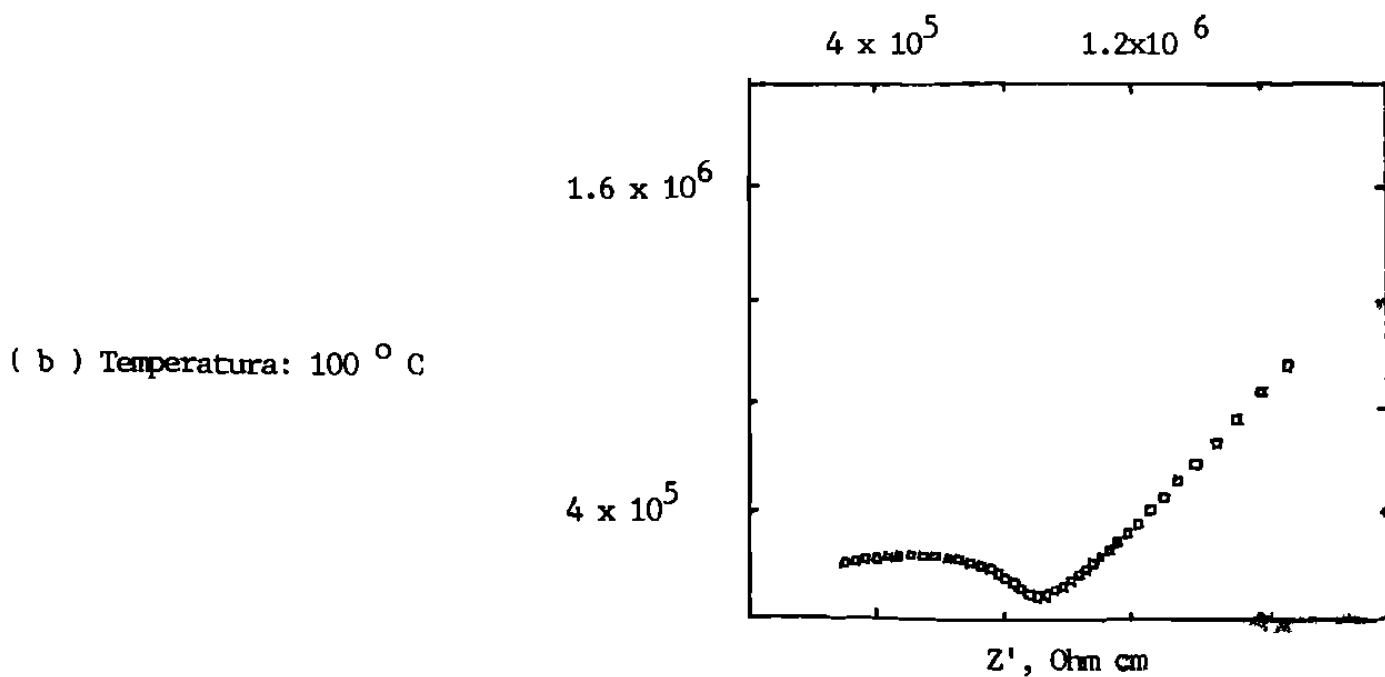
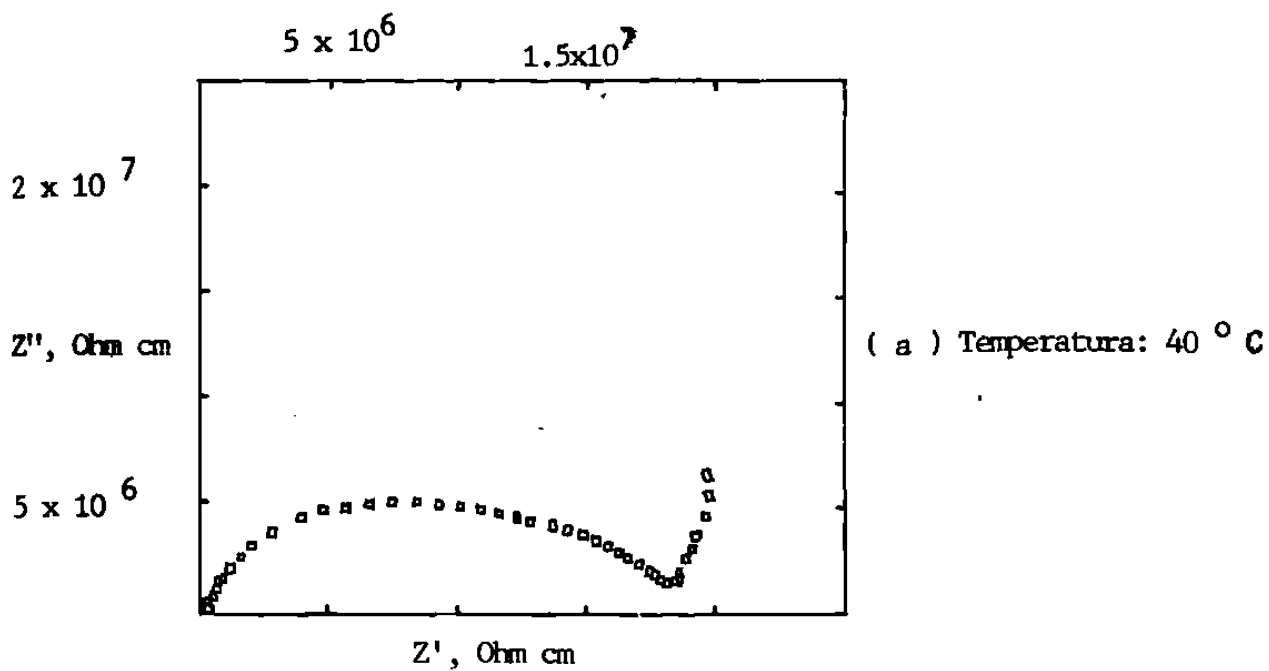


Figura no. 30 .- Planos de Impedancia Compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo  $X = 0.30$  .

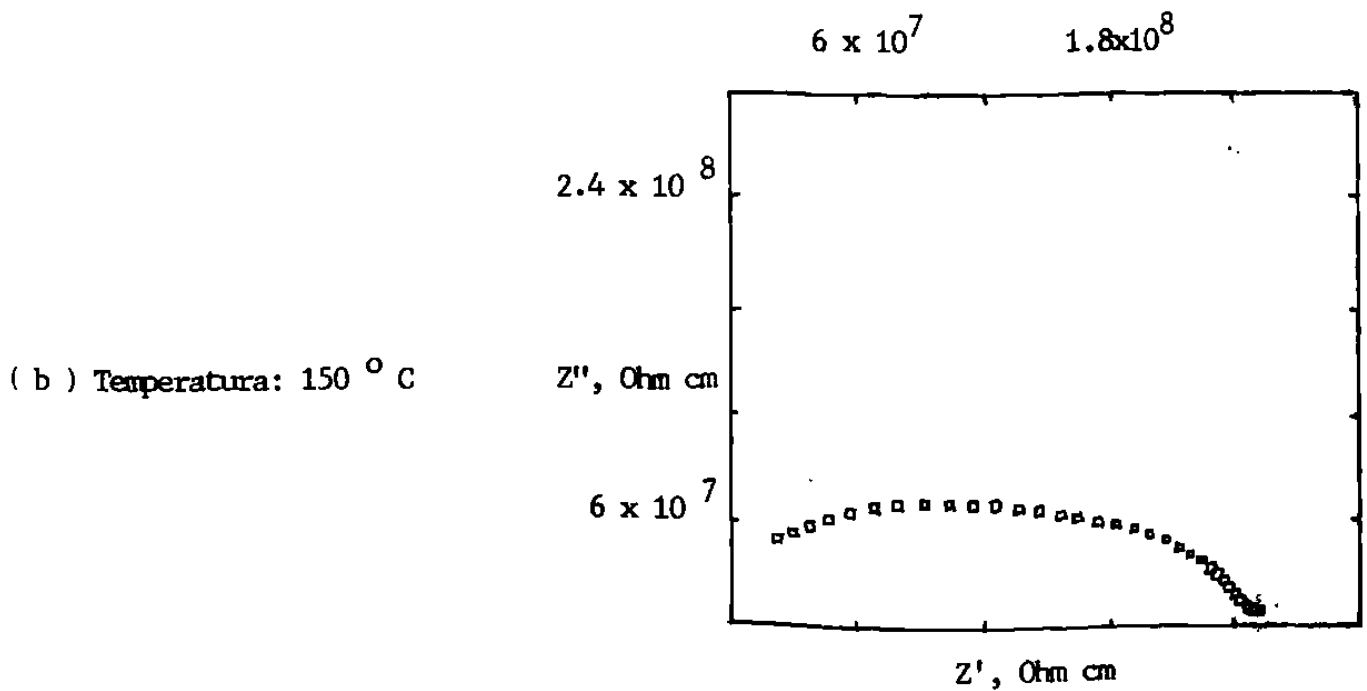
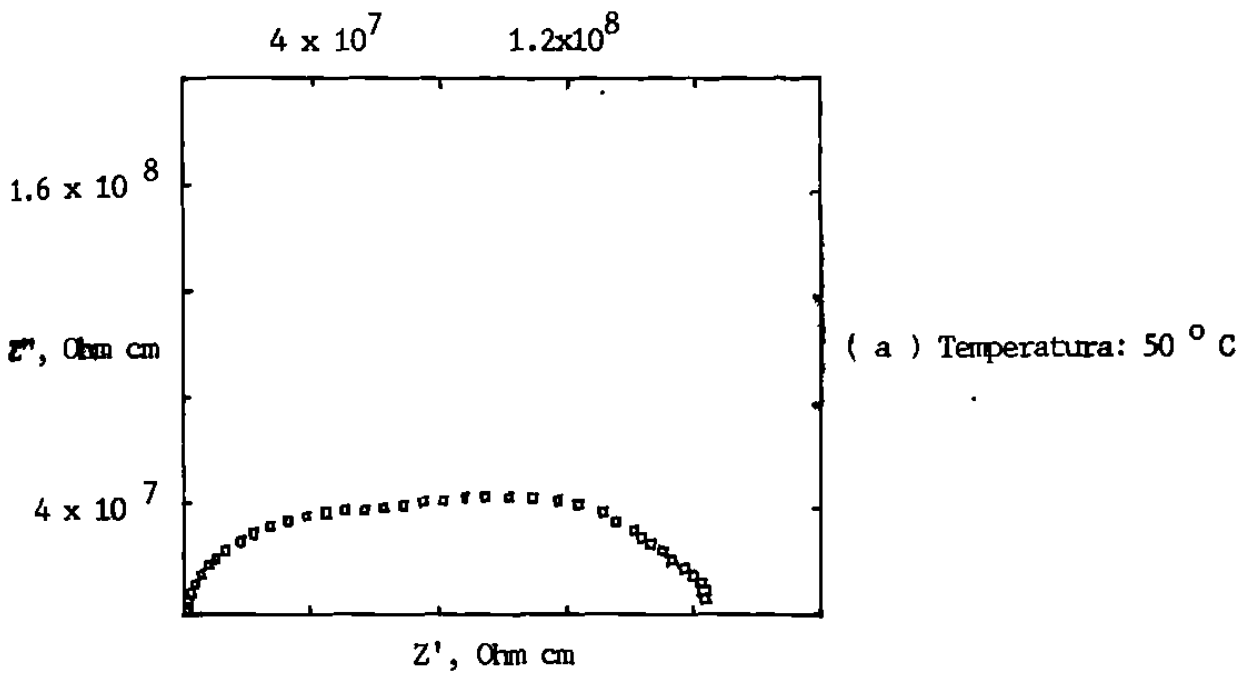


Figura no. 31 .- Planos de Impedancia Compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo  $X = 0.35$  .

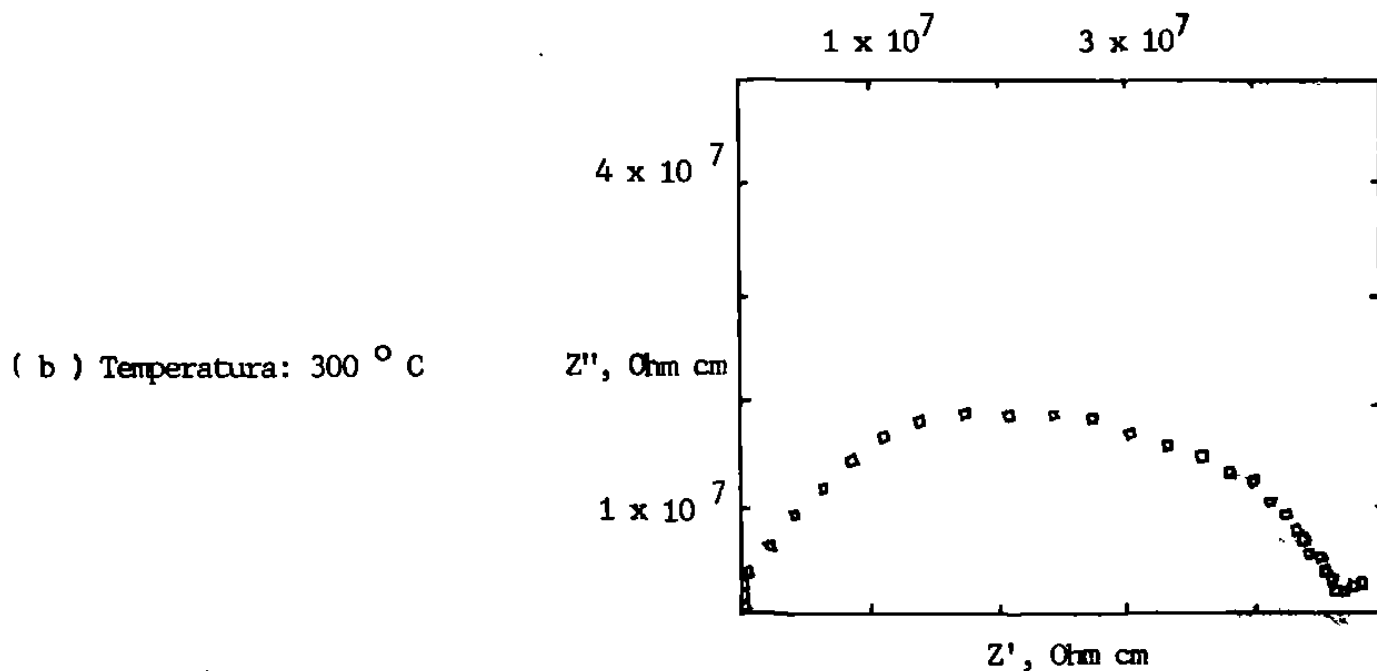
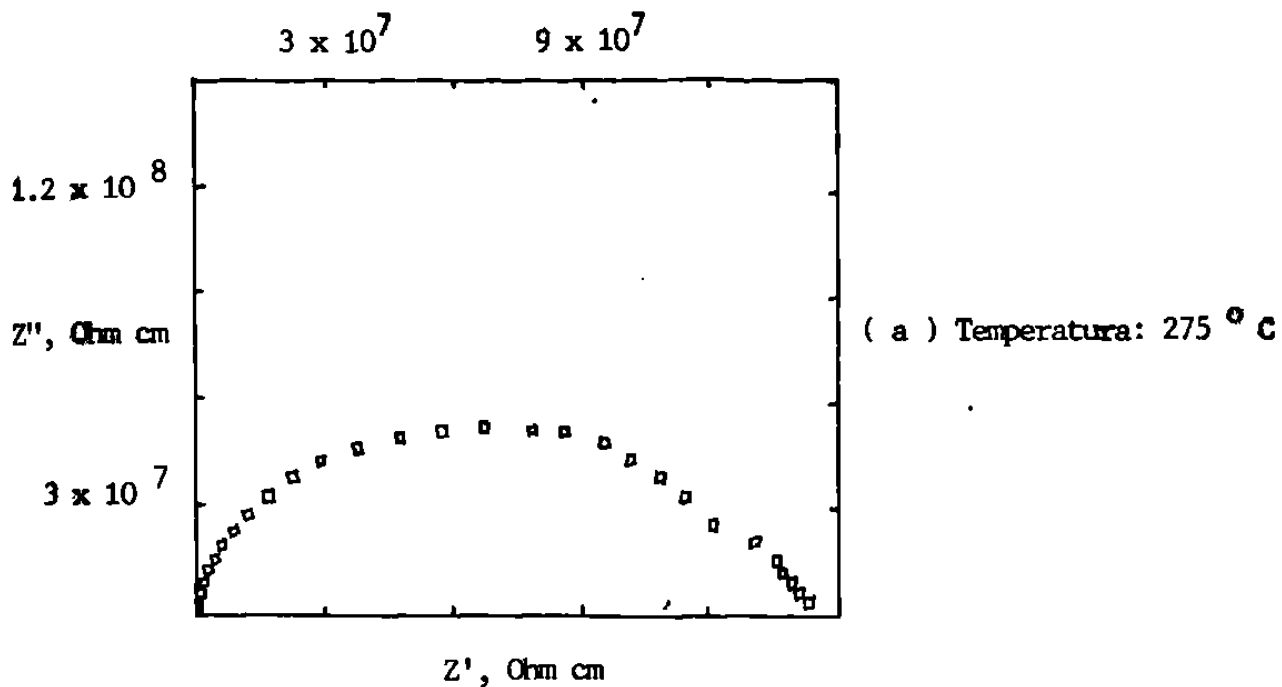


Figura no. 32 .- Planos de Impedancia Compleja para la solución sólida  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , siendo  $X = 0.50$  .

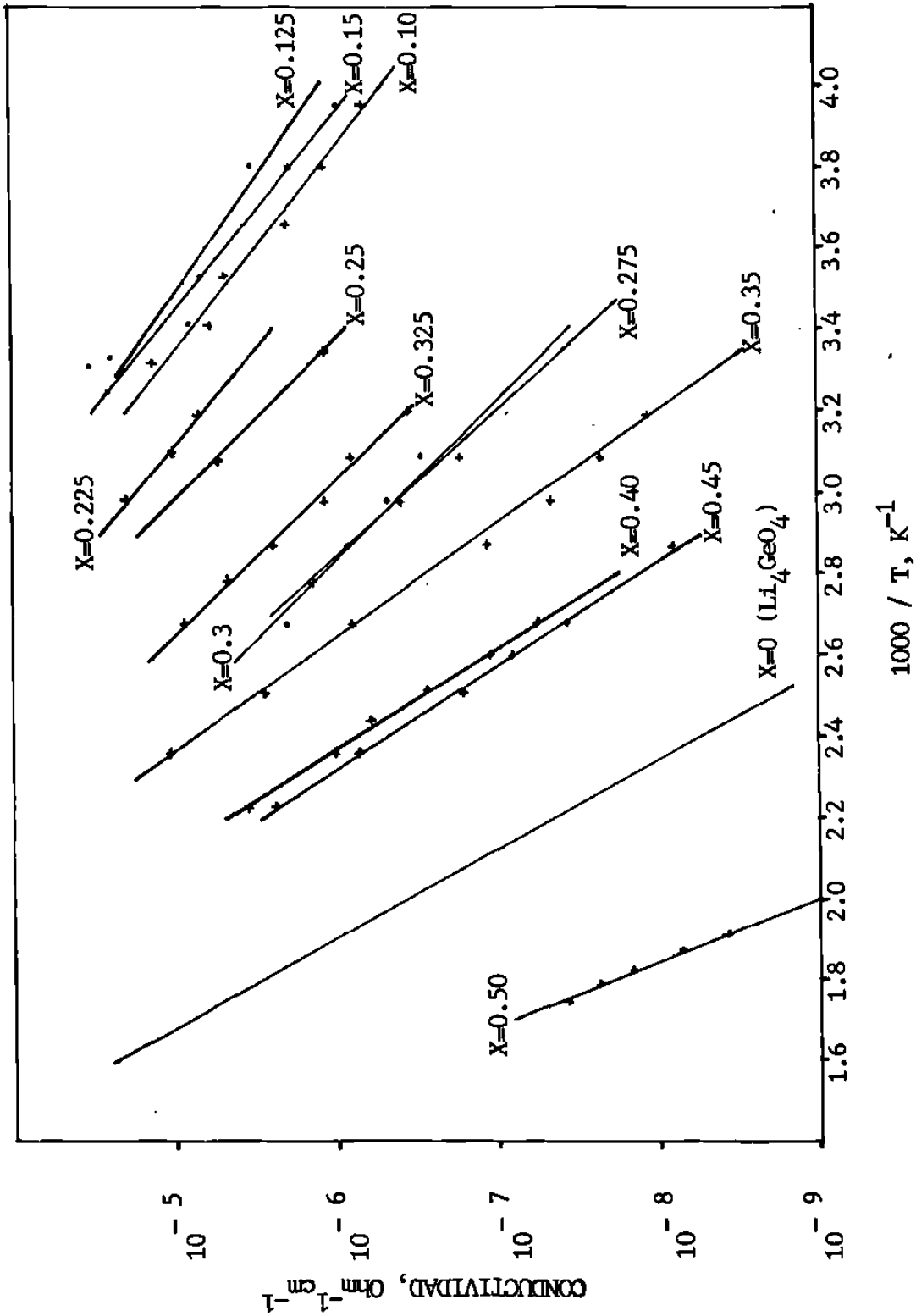


Figura no. 33.- Gráficas de conductividad de Arrhenius para la solución sólida de fórmula  $\text{Li}_4-3\text{XAl}_x\text{GeO}_4$

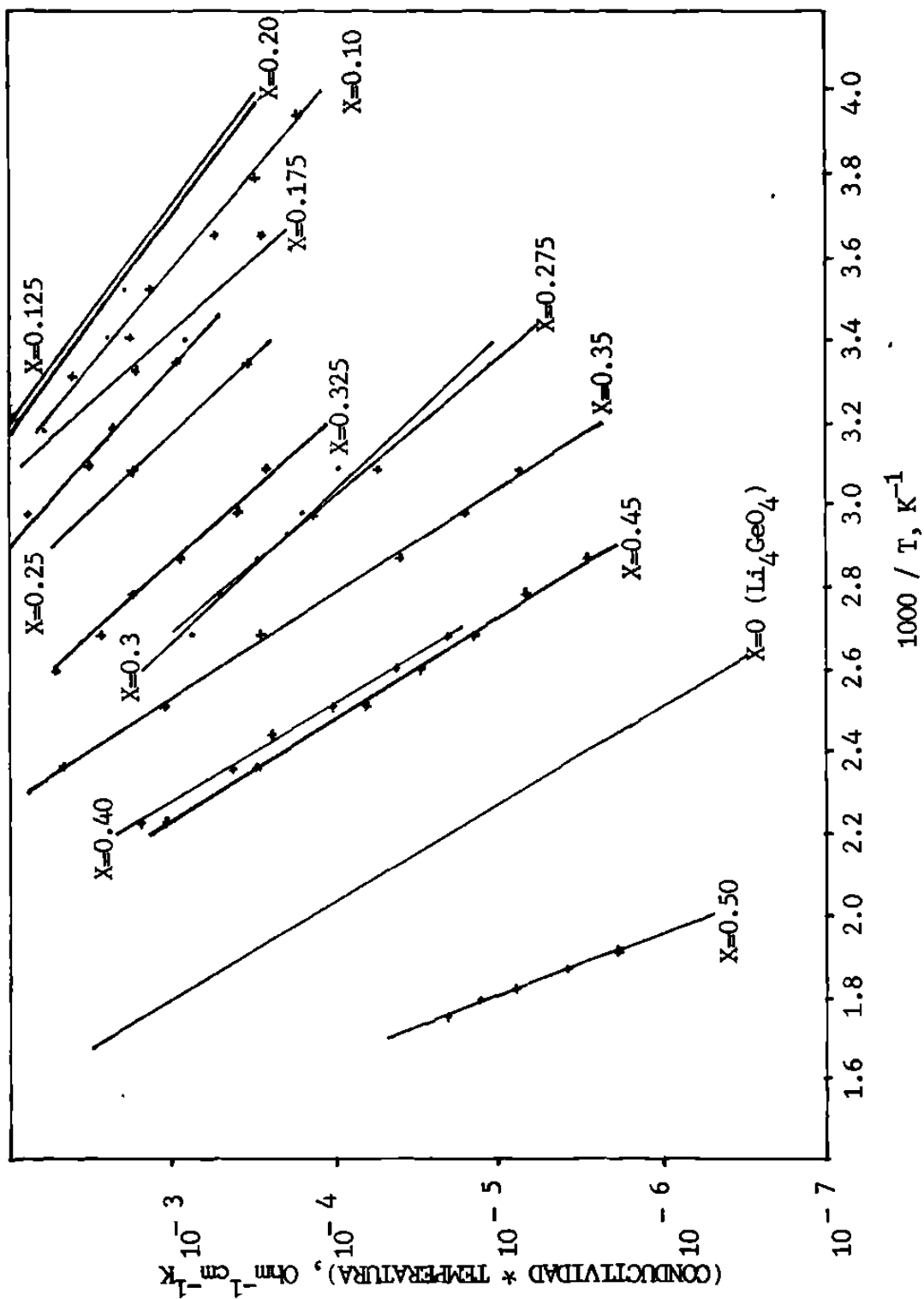


FIGURA NO. 34.- Gráficas de conductividad de Arrhenius para la solución sólida de fórmula  $\text{Li}_4 - 3x\text{Al}_x\text{GeO}_4$



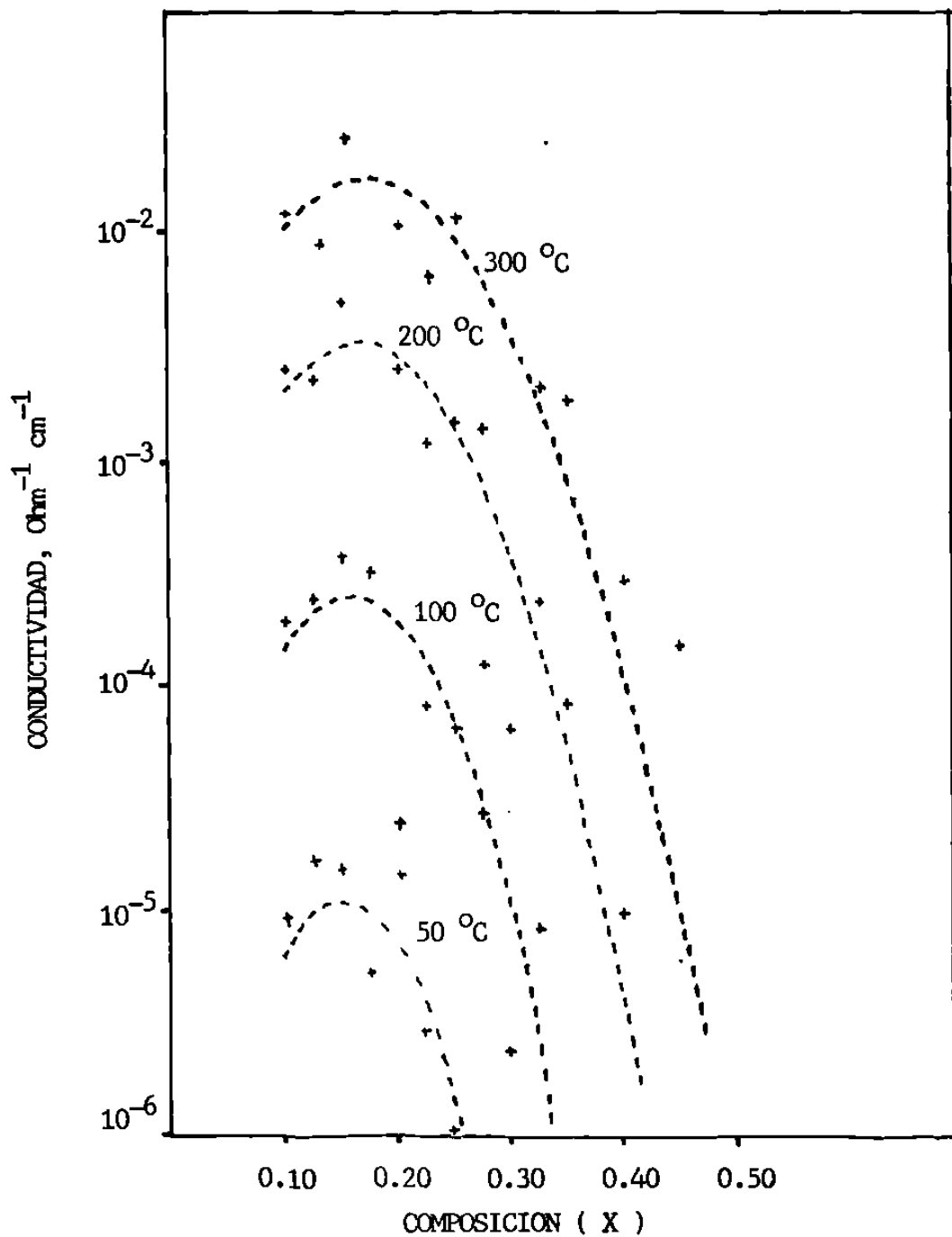


Figura no. 35.- Dependencia de la conductividad eléctrica con la composición para la solución sólida con fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$  .

TABLA NO. 17 b-RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$   
 SIENDO  $X = 0.10$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
-20	$6.78 \times 10^{-7}$
-10	$1.17 \times 10^{-6}$
0	$1.97 \times 10^{-6}$
10	$4.73 \times 10^{-6}$
20	$1.34 \times 10^{-5}$

TABLA NO. 18.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$   
 SIENDO  $X = 0.125$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
-10	$3.32 \times 10^{-6}$
0	$4.94 \times 10^{-6}$
10	$6.79 \times 10^{-6}$
20	$8.13 \times 10^{-6}$
29	$3.37 \times 10^{-5}$

TABLA NO. 19.-- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$   
 SIENDO  $X = 0.15$

TEMPERATURA ( ° C ).	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
-20	$9.22 \times 10^{-7}$
-10	$1.75 \times 10^{-6}$
0	$3.62 \times 10^{-6}$
10	$6.84 \times 10^{-6}$
20	$7.94 \times 10^{-6}$
27	$2.44 \times 10^{-5}$

TABLA NO. 20.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$   
 SIENDO  $X = 0,175$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
0	$1.01 \times 10^{-6}$
10	$1.67 \times 10^{-6}$
20	$2.73 \times 10^{-6}$
27	$5.33 \times 10^{-6}$
40	$1.92 \times 10^{-5}$

TABLA NO. 21.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$   
 SIENDO  $X = 0.20$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
27	$1.65 \times 10^{-5}$
40	$2.94 \times 10^{-5}$
50	$4.38 \times 10^{-5}$

TABLA NO. 22.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$   
 SIENDO  $X = 0.225$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
25	$3.11 \times 10^{-6}$
40	$7.08 \times 10^{-6}$
50	$1.03 \times 10^{-5}$
62	$1.93 \times 10^{-5}$

TABLA NO. 23.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$   
 SIENDO  $X = 0.25$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
25	$1.14 \times 10^{-6}$
50	$5.26 \times 10^{-6}$
62	$1.01 \times 10^{-5}$



TABLA NO. 24.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$   
 SIENDO  $X = 0.275$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
50	$1.67 \times 10^{-7}$
62	$4.02 \times 10^{-7}$
75	$8.07 \times 10^{-7}$
87	$1.38 \times 10^{-6}$
100	$1.29 \times 10^{-6}$

TABLA NO. 25.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$   
 SIENDO  $X = 0.30$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
25	$3.78 \times 10^{-8}$
40	$1.24 \times 10^{-7}$
50	$2.94 \times 10^{-7}$
62	$4.84 \times 10^{-7}$
75	$8.35 \times 10^{-7}$
100	$2.05 \times 10^{-6}$

TABLA NO. 26.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$   
 SIENDO  $X = 0.325$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
50	$7.91 \times 10^{-7}$
62	$1.17 \times 10^{-6}$
75	$2.47 \times 10^{-6}$
87	$4.72 \times 10^{-6}$
100	$8.83 \times 10^{-6}$

TABLA NO. 27.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$   
 SIENDO  $X = 0.35$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
25	$3.11 \times 10^{-9}$
40	$1.13 \times 10^{-8}$
50	$2.25 \times 10^{-8}$
62	$4.57 \times 10^{-8}$
75	$1.15 \times 10^{-7}$
100	$7.85 \times 10^{-7}$
125	$2.77 \times 10^{-6}$
150	$1.07 \times 10^{-5}$

TABLA NO. 28.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$   
 SIENDO X = 0.40

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
25	$9.39 \times 10^{-10}$
100	$5.51 \times 10^{-8}$
112	$1.11 \times 10^{-7}$
125	$2.70 \times 10^{-7}$
137	$6.14 \times 10^{-7}$
150	$1.02 \times 10^{-6}$
175	$3.50 \times 10^{-6}$

TABLA NO. 29.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$   
 SIENDO  $X = 0.45$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
75	$8.07 \times 10^{-9}$
87	$1.63 \times 10^{-8}$
100	$3.71 \times 10^{-8}$
112	$8.04 \times 10^{-8}$
125	$1.63 \times 10^{-7}$
150	$7.23 \times 10^{-7}$
175	$2.38 \times 10^{-6}$

TABLA NO. 30.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
 DEL CUERPO CERAMICO DEL  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ ,  
 SIENDO  $X = 0.50$

TEMPERATURA ( ° C )	CONDUCTIVIDAD ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
250	$3.67 \times 10^{-9}$
262	$7.12 \times 10^{-9}$
275	$1.42 \times 10^{-8}$
287	$2.28 \times 10^{-8}$
300	$3.65 \times 10^{-8}$

TABLA NO. 31.- PARAMETROS DE LA ECUACION DE ARRHENIUS

COMPOSICION ( X )	ENERGIA DE ACTIVACION ( e V )	LOG A
0.10	0.42	4.58
0.125	0.37	4.04
0.15	0.44	5.06
0.175	0.56	6.60
0.20	0.39	4.28
0.225	0.45	4.55
0.25	0.53	5.56
0.275	0.61	5.32
0.30	0.54	4.22
0.325	0.55	4.98
0.35	0.77	6.85
0.40	0.83	6.58
0.45	0.80	6.04
0.50	1.28	6.66



C A P I T U L O   N O .   5

RELACION DE RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS DE FORMULAS  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$  y  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ .

## RELACION DE RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA. -

Como se muestra en la figura no. 36, la solución sólida de fórmula  $\text{Li}_{4-3x}\text{Al}_x\text{GeO}_4$  presenta valores de conductividad eléctrica mayores que los encontrados para el  $\text{Li}_{4-3x}\text{Al}_x\text{SiO}_4$  y que los reportados para el  $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$ , [ 12 ], llegándose a alcanzar una diferencia, respecto a ésta última, de un orden de magnitud. Todas las isothermas que muestran la dependencia de la conductividad eléctrica con la composición, de cada una de las soluciones sólidas mencionadas, presentan un comportamiento tipo " domo ", cuyos valores máximos difieren tanto en magnitud como en el valor de composición en el que se localizan.

El comportamiento de estos sistemas puede explicarse en términos de la Teoría de la Conducción al Azar ( Random Walk -- Theory ), empleando la ecuación

$$\begin{aligned}\sigma T &= A \exp ( - E / k T ) \\ &= N(z e)^2 a^2 k^{-1} c(1-c) w_0 \exp(\Delta S/k) \exp(-E/kT)\end{aligned}$$

donde N = Número de sitios equivalentes para los iones móviles dentro de la estructura,

c = Fracción de sitios ocupados, es decir, la concentración de iones en esos sitios,

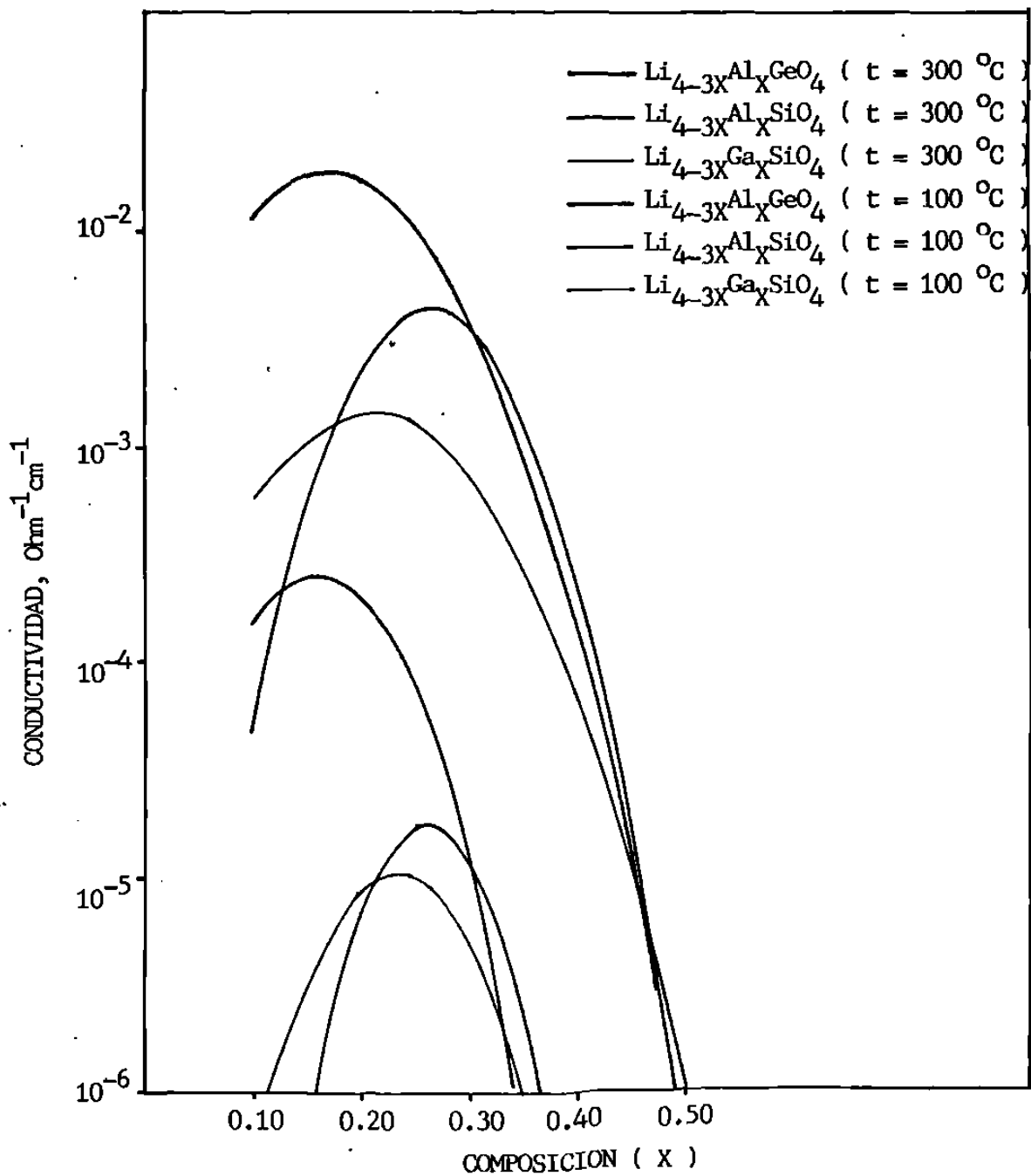


Figura no. 36 .- Isotermas de conductividad eléctrica para las soluciones sólidas de fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$  ,  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$  , y  $\text{Li}_{4-3X}\text{Ga}_X\text{SiO}_4$  .

- $ze$  = Carga de los iones móviles,  
 $a$  = Distancia de " salto " para los iones,  
 $w_0$  = Frecuencia vibracional fundamental de los iones móviles,  
 $\gamma$  = Factor geométrico que depende del número de " saltos" posibles de un ión móvil ( con frecuencia presenta valores de  $1/2$  o  $1/3$  ),  
 $k$  = Constante de Boltzmann,  
 $\Delta S$  = Cambio entrópico de activación del proceso de conducción.  
 $E$  = Energía de activación,  
 $T$  = Temperatura absoluta.

En aquellos valores en los que se presentan los valores máximos de conductividad eléctrica, el grado de ocupación (  $c$  ) o fracción de sitios ocupados por iones móviles se optimiza, idealmente, cuando  $c = 0.50$  (  $X = 0.25$  aproximadamente ). La expresión para el factor pre - exponencial contiene al término  $c ( 1 - c )$ , que tiene un valor máximo a  $c = 0.50$ , [ 12 ]. A medida que "  $c$  " se aproxima a la unidad (  $Li_4SiO_4$  y  $Li_4GeO_4$  ) o bien a cero (  $Li_5AlSi_2O_8$  y  $Li_5AlGe_2O_8$  respectivamente ), el término  $c ( 1 - c )$  adquiere valores muy pequeños y esto se ve reflejado en los bajos valores de conductividad eléctrica de dichos materiales estequiométricos. Ahora bien, a medida que el valor de "  $c$  " tiende a 0.50, la conductividad se verá incrementada, dando lugar a una gráfica de conductividad contra composición con una forma similar a las obtenidas.

CAPITULO NO. 6

CONCLUSIONES GENERALES

## CONCLUSIONES .-

Los aspectos de cristalografía y conductividad eléctrica, en las uniones  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiAlSiO}_4$  y  $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{LiAlGeO}_4$  son semejantes, cualitativamente hablando. En el aspecto cuantitativo muestran diferencias, tanto en la magnitud de la conductividad eléctrica como en el valor de composición para el que se presenta un máximo en dicha conductividad. Estas diferencias son por sí solas interesantes, más aún si son comparadas con la información que se tiene acerca de la línea de --- unión  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiGaSiO}_4$ .

Las soluciones sólidas intersticiales de fórmulas ---  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{SiO}_4$  y  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$  poseen una estructura estrechamente relacionada con la del  $\gamma$ -  $\text{LiAlO}_2$ , siendo monoclinica la estructura de los compuestos de partida:  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  -- respectivamente. Al aumentar el valor de la composición " X ", el grado de monoclinicidad disminuye gradualmente y para un valor específico se convierte geoméricamente en una simetría tetragonal. Esta transformación se realiza de una manera suave y continua.

En lo que se refiere a los resultados de la medición de la conductividad eléctrica, estos sugieren que las soluciones sólidas sintetizadas en ambos sistemas, sobre todo la de fórmula  $\text{Li}_{4-3X}\text{Al}_X\text{GeO}_4$ , podrían ser una buena opción como electrolitos sólidos para la construcción de baterías de estado sólido.

## REFERENCIAS

- 1.- G. C. Farrington and J. L. Briant; Science, 1979, 204, 1371.
- 2.- J. Frenkel; Z. Phys. 1926, 35, 652.
- 3.- W. Schottky; Z. Phys. Chem. Abt. 1935, B - 29, 335.
- 4.- H. Y. -P. Hong, Mater. Res. Bull. 13 (1978) 117 .
- 5.- A. R. West (1984). Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley & Sons.
- 6.- A. Huanosta, Revista Mexicana de Física, 34 no. 2.(1988), 279-295.
- 7.- A. R. West, J. Appl. Electrochem. 3(1973) 327.
- 8.- R. D. Shannon, B. E. Taylor, A. D. English and T. Berzins, Electrochem. Acta 22 (1977) 783.
- 9.- J. Kuwano and A. R. West, Matter. Res. Bull. 15 (1980) 1661.
- 10.- A. R. Rodger, J. Kuwano and A. R. West, Solid State Ionics 15 (1985) 185 .
- 11.- K. Jackowska and A. R. West, J. Mat. Sci. 18 (1983) 2380 .
- 12.- P. Quintana, F. Velasco and A. R. West, Solid State Ionics 34 (1989) 149 .
- 13.- Y. -W. Hu, I. D. Raistrick and R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1240 .
- 14.- B. L. Dubey and A. R. West, J. Inorg. Nucl. Chem., in press
- 15.- H. Völlenke, A. Wittmann and H. Nowitny, Monat. Chem., 99 (1968) 1360 .
- 16.- A. R. West, J. of Applied Electrochemistry, 3 (1973) 327 .
- 17.- B. D. Cullity, Elements of X - Ray Diffraction (Massachusetts) Adison - Wesley Publishing Company, Inc., (1978) .

- 18.- P. Quintana and A. R. West, J. of Solid State Chemistry, 81, 257 - 270 (1989) .
- 19.- P. G. Bruce and A. R. West, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 662 .
- 20.- I. M. Hodge, M. D. Ingram and A. R. West, Journal of the American Ceramic Society, 59 (1976) 7, 8.



