

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“NUEVOS CONDUCTORES  
IONICOS DE ORTOFOSFATO DE  
ZIRCONIO Y LITIO”**

**TESIS**

que para obtener el grado académico de  
**MAESTRA EN CIENCIAS EN QUIMICA  
INORGANICA (CERAMICA)**  
Presenta la Ingeniera Química  
**MARIA DE LOURDES CHAVEZ GARCIA**

MEXICO 1986

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

00575  
leg.  
1



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**INDICE**

**RESUMEN**

**INTRODUCCION**

**ANTECEDENTES**

**TEORIA**

**EXPERIMENTAL**

**RESULTADOS Y DISCUSIONES**

**CONCLUSIONES**

**APENDICE**

**BIBLIOGRAFIA**

## RESUMEN

Los ortofosfatos  $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$ ,  $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  y la solución sólida formada entre éstos, con fórmula:  $\text{Li}_{6-4x}\text{Zr}_{3+x}\text{P}_6\text{O}_{24}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) fueron sintetizados con el objeto de estudiar sus propiedades eléctricas que fueron obtenidas por técnicas de corriente alterna (c.a.) los datos fueron analizados en gráficas de impedancia y admitancia complejas y correlacionados con circuitos equivalentes análogos al comportamiento de la celda.

De los valores encontrados para las conductividades de la solución sólida, inclusive cuando  $x=0$  que corresponde a  $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$ , que están en el intervalo de  $10^{-5}$  -  $10^{-4} (\text{ohm cm})^{-1}$  se observó que presentan valores relativamente mayores que los correspondientes a los del sistema análogo con sodio  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ; en comparación con los mejores conductores de iones, la  $\beta$ -alúmina y el Nasicon, que presentan valores aproximadamente de  $10^{-1} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  se puede decir que los ortofosfatos son moderados conductores de iones.

Las propiedades conductoras de estos materiales no fueron posibles estudiarlas a bajas temperaturas debido a que se encuentran valores negativos en las capacitancias, debidos a los efectos inductivos, por lo que el sistema se vió forzado a trabajar a voltajes pequeños y a  $T < 200^\circ\text{C}$ , para disminuir el efecto.

Al compuesto  $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  no fue posible medirle sus propiedades eléctricas, ya que no sinteriza a  $1470^\circ\text{C}$  - 24 hr , por lo que no presenta una compactación adecuada las pastillas para haber obtenido su comportamiento electroquímico.

La solución sólida sintetizada presenta propiedades de almacenamiento de carga, del orden de  $10^{-3}$  C a  $300^\circ\text{C}$  - 1hr lo que los hace más versátiles en sus aplicaciones.

## INTRODUCCION

Los electrolitos sólidos son materiales de gran interés científico y tecnológico desde 1899, como lo demuestran los reportes de conductividad iónica en sólidos, realizados por Nerst en celdas de alta temperatura usando una mezcla de óxidos de zirconio para preparar los primeros electrolitos sólidos (1):

A partir de 1973 la universidad de Utah en cooperación con la compañía Ford Motor desarrollaron cerámicas eléctricas para la conversión y almacenamiento de energía. Diseñaron un material cerámico policristalino, la  $\beta$ -alúmina, para usarlo en dispositivos eléctricos de alta temperatura (2). La familia de las  $\beta$ -alúminas, de fórmula general:  $M_2O \cdot nX_2O_3$  en donde  $n$  puede tener valores en el intervalo de 5 a 11; M es un catión monovalente y X un catión trivalente, el compuesto más importante es cuando  $M = Na^+$  y  $X = Al^{3+}$  el cual ha sido conocido por muchos años como un subproducto en la fabricación de vidrio (3):

Las  $\beta$ -alúminas son eficientes conductores de iones sodio y se utilizan en la purificación de sodio líquido, manufactura de sodio de alta temperatura y en baterías secundarias de almacenamiento de energía Na/S; las  $\beta$ -alúminas presentan otras características importantes en celdas electroquímicas como son alta resistencia al choque térmico y su alta resistencia a la corrosión en sodio líquido (2,4):

La alta conductividad de la  $\beta$ -alúmina es el resultado de su estructura cristalina formada por capas en donde los iones sodio son relativamente móviles, separadas por otras capas no conductoras de iones aluminio y oxígeno, como se muestra en la Fig.1 (4).

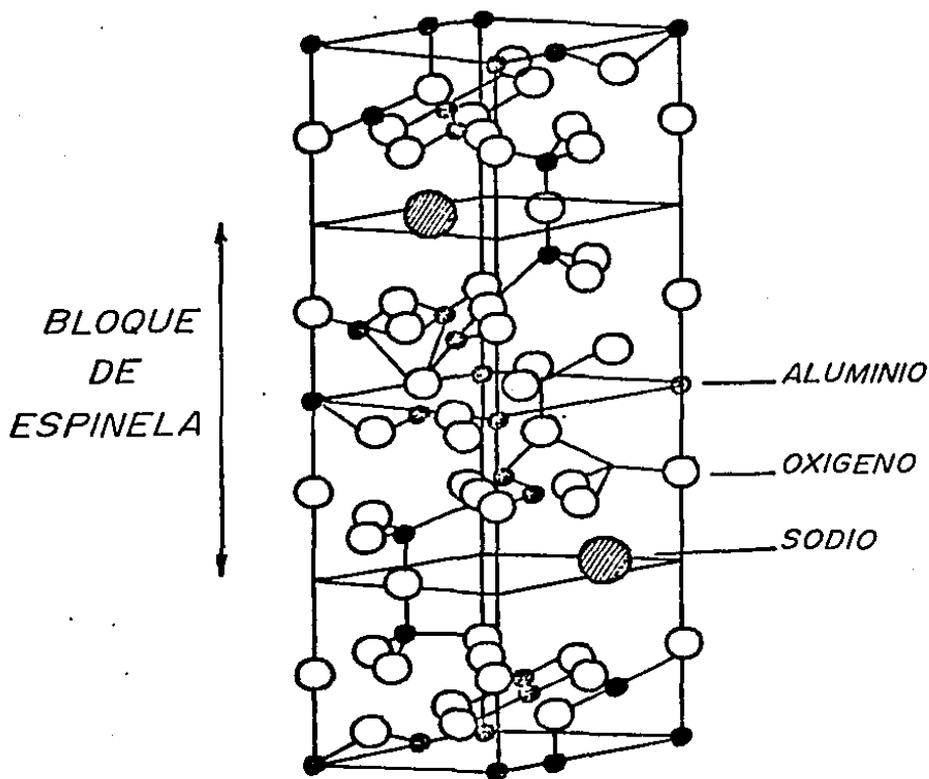


Fig.1 Estructura de la  $\beta$ -alúmina

La estructura consta de 4 capas de iones oxígeno y aluminio en empacamiento cercano siendo la estructura tipo espinela (si se ignoran las diferencias entre aluminio y magnesio). Estas capas, referidas como bloques de espinela, están unidas por enlaces Al-O-Al y los iones sodio se mueven libremente en el plano bajo la influencia de un campo eléctrico (4).

En un principio se encontraron varios problemas al trabajar con estos materiales como fueron: alta volatilidad del ión sodio unidas al carácter refractario de la alúmina, lo que hizo difícil la fabricación de las membranas cerámicas. Sin embargo, debido a su estructura en capas, los iones están obligados a moverse en dos dimensiones. La expansión térmica anisotrópica puede reducir la vida de las membranas sometidas a ciclos térmicos y el confinamiento del ión sodio en capas muy separadas limita marcadamente la fracción del volumen de la membrana que transporta los iones  $\text{Na}^+$  (5).

Debido a estas deficiencias hacia 1976 fué preciso diseñar un tipo diferente de electrolito. Con el objeto de optimizar los sistemas electroquímicos del estado sólido se empezaron a investigar materiales que transportaran iones alcalinos y que tuvieran conductividades iónicas comprendidas dentro del intervalo de los líquidos ( $1$  a  $10^{-2} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ); este tipo de conductividades se encontraron en sustancias con estructuras tipo "esqueleto" (6), que consisten de una red tridimensional parcialmente estabilizada por electrones do-

nados por los  $\text{Na}^+$ , demostrándose que el fenómeno ocurría en varios compuestos entre los cuales se encuentra la familia de electrolitos de composición  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ , ( $0 \leq x \leq 3$ ), llamados Nasicon (Sodium Superionic Conductor) que presentan propiedades tan buenas como las de la mejor  $\beta$ -alúmina. Es interesante comparar algunas de estas propiedades (6) para ambos compuestos:

- 1) Los  $\text{Na}^+$  pueden ser intercambiados reversiblemente en sales fundidas por  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{K}^+$ .
- 2) Los parámetros de celda de los productos intercambiados con  $\text{Li}^+$  indican que estos iones ocupan diferentes posiciones que él de los  $\text{Na}^+$ .
- 3) Las posiciones útiles de los iones alcalinos no son cristalográficamente equivalentes y el número total de posiciones están sólo parcialmente ocupadas.
- 4) En  $\beta$ -alúmina, los iones  $\text{Na}^+$  están forzados a moverse en dos dimensiones y la densidad de sitios  $\text{Na}^+$  es dos veces más grande para Nasicon 11.13 vs  $5.57 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  de la  $\beta$ -alúmina.
- 5) Mientras que la  $\beta$ -alúmina tiene una expansión térmica anisotrópica, el compuesto Nasicon puede tener una expansión térmica muy cercana a lo isotrópico, así se minimiza la tensión térmica inducida en las fronteras de grano de la membrana cerámica.
- 6) Son estables en sodio fundido.

7) El proceso de la formación de Nasicon puede ser llevado a cabo a 1200°C aproximadamente, substancialmente por debajo de los 1500°C que son necesarios para la  $\beta$ -alúmina.

El  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{Si}_x\text{O}_{12}$  (Nasicon) se obtuvo a partir del compuesto ternario  $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  cuya estructura consiste de una malla abierta de tetraedros ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) coordinados octaédricamente a iones  $\text{Zr}^{4+}$  con  $\text{Na}^+$  llenando único conjunto de sitios que unen tridimensionalmente el espacio intersticial; dicho compuesto presenta una celda unitaria romboédrica  $R\bar{3}C$  que muestran unidades paralelas al eje c, los iones sodio en posiciones  $M_1$  están octaédricamente coordinados por iones  $\text{O}^{2-}$ , las posiciones  $M_1$  están también coordinados octaédricamente por posiciones vacías  $M_2$  en el mismo plano basal cercanos a iones oxígeno, como se observa en la Fig.2, los sitios  $M_1$  y  $M_2$  no son energéticamente equivalentes(5,6).

Como se observa la conductividad iónica está relacionada con la movilidad de los iones en la estructura, al ocupar los diferentes sitios, por lo que de la ecuación de Einstein para la movilidad iónica(5), la conductividad está dada por:

$$\sigma = zN \cdot c(1-c) e^2 a^2 / KT \quad (1)$$

en donde  $z$  es el número de sitios cercanos a los iones alcalinos de densidad  $N$ ;  $c$  es la concentración de iones  $M^+$  del conjunto de sitios interconectados;  $e$  es la carga portadora;  $a$  es la distancia entre sitios.

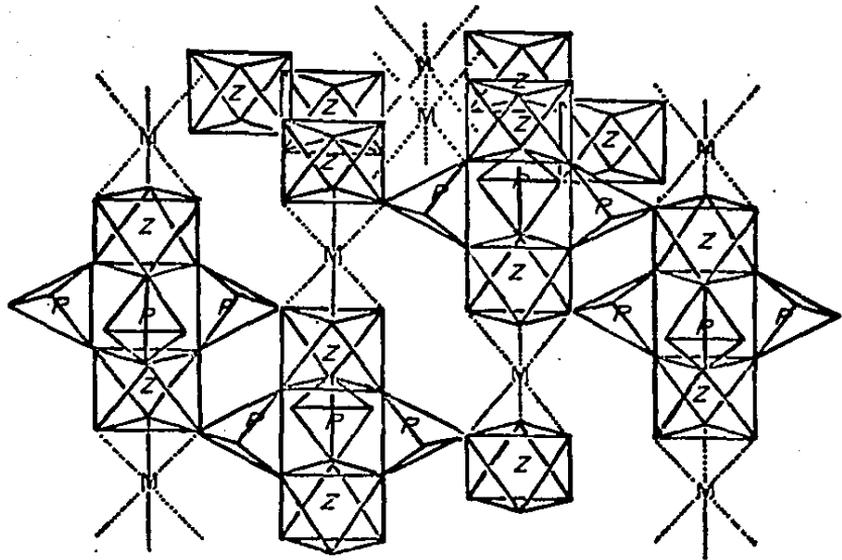


Fig.2 Estructura R3C mostrando unidades  $(ZrP_3O_{12})^-$

Por lo que el movimiento de los iones puede relacionarse por la siguiente expresión (5), dada para la frecuencia de saltos de dichos iones:

$$\nu = \exp(S/K) \exp(-E_a/KT) \quad (2)$$

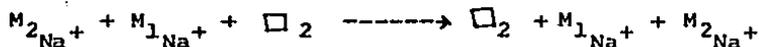
siendo la energía libre de Gibbs para un salto de  $E_a - TS$ .

El factor  $c(1-c)$  de la ecuación (1) define el requerimiento para sitios ocupados parcialmente y, la energía de activación  $E_a$  de la ecuación (2) es una medida de la barrera de transferencia de iones entre sitios de celda equivalentes. Si el factor  $c(1-c)$  es aproximadamente cero, la resistividad, que es el recíproco de la conductividad, de este compuesto por tanto es muy alta ó sea que la energía de activación  $E_a$  para la conducción en esta composición del ión  $\text{Na}^+$  debe ser muy grande (5):

La disminución de esta barrera de energía se logró al sustituir ( $\text{Si}^{4+} + \text{Na}^+$ ) por  $\text{P}^{5+}$  en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , lo que introduce iones sodio en otras posiciones del espacio intersticial; las preparaciones adecuadas con  $\text{SiO}_2$  y los compuestos del sistema ternario  $\text{Na}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$  dieron la formación de una solución sólida cuaternaria (4,5)  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ .

De los datos de rayos-x para los compuestos obtenidos se observa que presentan una celda unitaria romboédrica  $R\bar{3}C$  excepto en el intervalo  $1.8 \leq x \leq 2.2$  en donde existe una distorsión pasando a la simetría monoclinica  $C2/2$  (5,6):

El exceso de  $\text{Na}^+$  producen interacciones electrostáticas  $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$  lo que provoca la disminución de la energía de activación del transporte por vía de los sitios  $M_1$ , que permanecen ocupados, la conductividad del ión sodio requiere un movimiento de iones del siguiente tipo:



en donde  $\square$  se refiere a un sitio vacío. Se ha observado que los valores más bajos de resistencia son los obtenidos a  $300^\circ\text{C}$  y ocurren en donde la simetría ha cambiado a romboédrica y el volumen de la celda cristalina es un máximo, esto sugiere que las interacciones electrostáticas  $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$  reducen la energía del sitio preferencial  $M_1$  con incremento de  $x$ ; por lo que ha esa temperatura en el Nasicon, cuando  $x=2$ ,  $M_1$  y  $M_2$  deben coexistir.

El hecho de que el volumen de la celda unitaria del cristal alcance un máximo sugiere que las fuerzas electrostáticas entre los  $\text{Na}^+$  adyacentes a sitios  $M_1$  y  $M_2$  están altamente desplazadas a posiciones entre sitios  $M_1$  y  $M_2$  (5,6). Así la estructura ha cambiado como se observa en la Fig.3 en comparación a la Fig.2.

Por lo cual a  $300^\circ\text{C}$  las propiedades del transporte del compuesto  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  son claramente equivalentes a las de la  $\beta$ -alúmina (5,6).

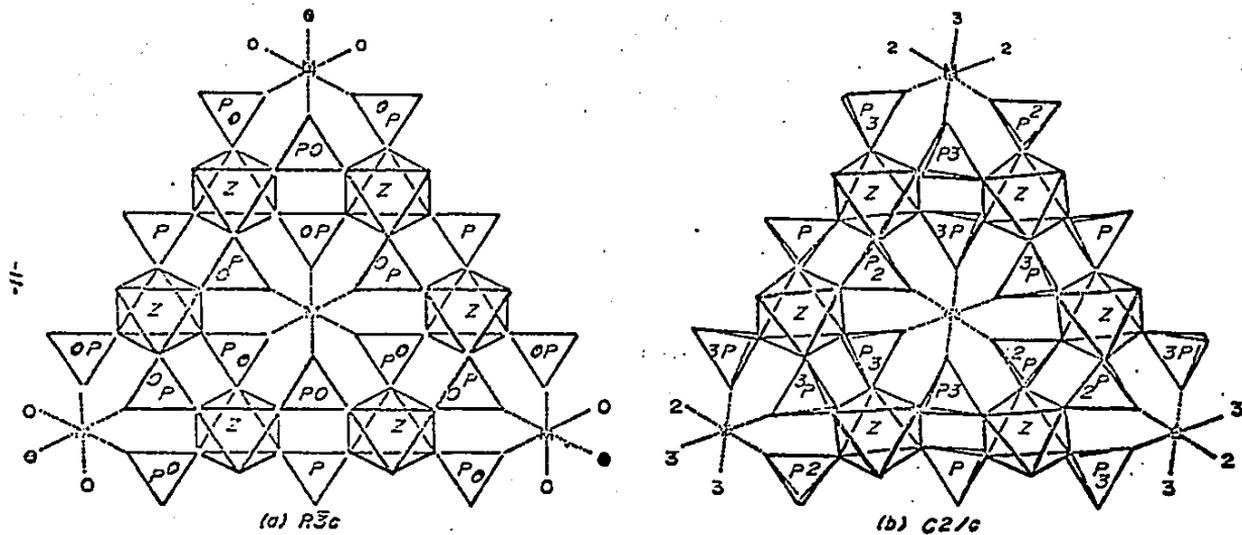


Fig. 3 Sistema  $Na_{1-x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$

De lo anterior se deduce que es posible preparar nuevos compuestos con mejores conductividades, por lo que se ha incrementado el interés en el diseño de sistemas electroquímicos en el estado sólido, que demandan compuestos con altas conductividades iónicas. Hay una serie de características que son necesarias que las presenten materiales con altas conductividades iónicas, las cuales deben tenerse en cuenta en la selección(1,3) de un buen electrolito sólido:

- 1) Iones de una sola especie deben ser mayormente móviles.
- 2) Deberá haber un gran número de sitios vacíos utilizables por los iones móviles.
- 3) Los sitios vacíos y ocupados tendrán energías potenciales con una barrera baja de energía de activación, para el salto entre sitios vecinos.
- 4) La estructura deberá preferencialmente ser tridimensional.
- 5) La estructura del anión deberá ser altamente polarizable.

En la  $\beta$ -alúmina se encuentran 4 de estas condiciones, los buenos conductores de  $Ag^+$  presentan las 5 condiciones, al igual que Nasicon uno de los más interesantes y potencialmente útil. Los materiales que no son buenos electrolitos pueden satisfacer algunas de estas propiedades pero no todas (3).

Hay también un creciente interés por nuevos materiales con  $Li^+$ . Esto se debe a que las celdas electroquímicas que tienen ánodos de litio presentan una fuerza electromotriz (f.e.m.) mucho más alta que por ejemplo los de ión sodio (3).

En la Fig.4 se muestra la conductividad de algunos materiales respecto al recíproco de la temperatura (3):

El mejor conductor de litio a temperaturas medias se ha encontrado que es el  $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$  (Lisicon), ( $-0.36 < x \leq 0.86$ ) para el cual  $\sigma = 0.13 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a  $300^\circ\text{C}$ . Con el inconveniente de que este material se descompone con la temperatura:

Considerando lo anterior, se explica el enorme atractivo en estudiar las propiedades eléctricas del sistema ternario  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  (análogo al ternario del sistema cuaternario Nasicon). Lo novedoso precisamente en este estudio es que al cambiar litio por sodio algunos investigadores observaron que la estructura  $(\text{ZrP}_3\text{O}_{12})^-$  se conservaba rígida, ya que el tamaño más pequeño del  $\text{Li}^+$  hacía suponer que la estructura se destruiría; sin embargo se observó sólo un decrecimiento en la celda unitaria:

En este trabajo se propone que el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  superará en gran medida las propiedades de conducción iónica comparadas con aquellas que se observan en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , debido al menor tamaño del ión litio comparado con el sodio y tomando en consideración que la estructura solo sufre una deformación:

Los detalles de la parte experimental sobre la preparación de muestras, caracterización por análisis de difracción de rayos-x, preparación de las pastillas, electrodos y las mediciones de conductividades se tratarán en un capítulo aparte.

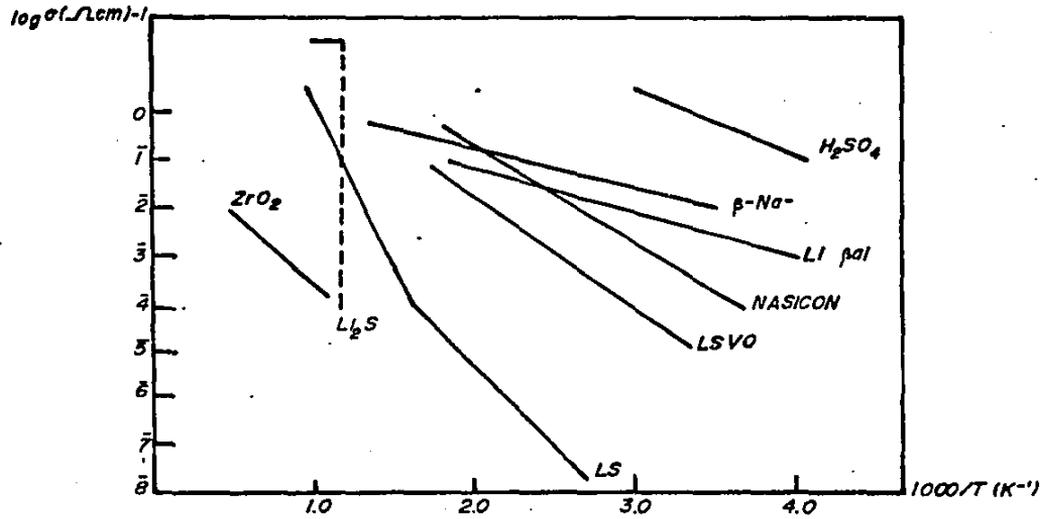


Fig. 4 Conductividad ionica de algunos --  
electrolitos solidos en comparacion con  
 $H_2SO_4$  conc.

Posteriormente se expondrá la teoría para la investigación de las propiedades conductoras, que para los electrolitos sólidos se determinan por métodos de corriente alterna variando la frecuencia y la temperatura para obtener información a cerca del electrolito, electrodos, frontera de grano y simulación de las propiedades eléctricas global del material por medio de la analogía de un arreglo de circuitos equivalentes, utilizando varios tipos de análisis como gráficas de conductiudad/frecuencia y en el plano real y complejo de admitancias e impedancias.

Para comprobar lo propuesto, se planearon y realizaron los experimentos siguientes:

- Medición de la conductancia y capacitancia variando la frecuencia y la temperatura a un voltaje fijo, para los compuesutos  $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$ ,  $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  y la serie de soluciones sólidas entre éstos con la siguiente composición  $\text{Li}_{6-4x}\text{Zr}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$ , ( $0 \leq x \leq 0.75$ ).
- Obtención de impedancias y admitancias en el plano real-complejo.
- Interpretación de los datos obtenidos, para lograr el comporotamiento eléctrico de los materiales.
- Cálculo de propiedades termodinámicas, como es la energía de activación,  $E_a$ .
- Comparación de los valores determinados con otros sistemas electroquímicos del estado sólido.

## ANTECEDENTES

Inicialmente Torraca y otros (7) estudiaron una serie de ortofosfatos de zirconio y litio, en donde dos de ellos eran compuestos hidratados y uno anhidro con composición:

$\text{Li}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (fase F),  $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (fase H) y

$\text{Li}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  (fase I), respectivamente, que obtuvieron a partir de geles de  $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  secando, calcinando y posteriormente hicieron un intercambio catiónico con LiOH.

Clearfield y Troup (8) obtuvieron la fase I a partir de la F y otra de composición  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (fase J) por un tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  de las fases F y H.

Dyer y otros (9) realizaron un estudio por análisis térmico diferencial de  $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ , encontrando 2 cambios endotérmicos a  $320$  y  $350^\circ\text{C}$  que relacionaron con las fases I y J obtenidas por Clearfield. Reportaron además el patrón de difracción de rayos-x para  $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$ .

Hasta aquí el interés de obtener estos compuestos fué por sus buenas propiedades como intercambiadores iónicos.

Sljuick y otros (10) caracterizaron por difracción de rayos-x el compuesto  $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ , que obtuvieron por reacción en estado sólido entre  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  con  $\text{B}_2\text{O}_3$  como fundente, lavando con HCl (1:1).

Hong (6) realizó un intercambio iónico con litio a partir del compuesto  $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  reportando los parámetros de celda.

cristalina por primera vez ( $a=8.815 \text{ \AA}$ ,  $c=22.746 \text{ \AA}$ ,  $v=1530.5 \text{ \AA}^3$  y grupo espacial  $R\bar{3}C$ ).

Taylor y otros (11) con el objeto de preparar nuevos conductores iónicos obtuvieron  $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  por reacción en estado sólido y reportaron dos fases polimórficas, una de baja temperatura y otra de alta temperatura ( $>1300^\circ\text{C}$ ), además incluyen el patrón de difracción de rayos-x de esta última, mencionando que las dos fases son muy parecidas y notando la incertidumbre respecto a la buena resolución de la caracterización que realizaron.

Finalmente de la investigación más reciente (12) el sistema ternario  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  quedó dilucidado. Se realizó un estudio minucioso de las relaciones de compatibilidad del subsólidos y la investigación cuidadosa de la región de los ortofosfatos en donde se caracterizaron por difracción de rayos-x  $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$ ,  $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  y una serie de soluciones sólidas formadas entre estos dos compuestos, con fórmula  $\text{Li}_{6-4x}\text{Zr}_{3+x}\text{P}_6\text{O}_{24}$ ,  $0 \leq x \leq 0.75$ , así como una serie de transformaciones de fase a temperaturas superiores a  $1100^\circ\text{C}$  para las soluciones sólidas y el compuesto  $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$ .

Sobre la medición de las propiedades eléctricas Taylor y otros (11) reportaron para  $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  a  $200^\circ\text{C}$  una conductividad de  $1.3 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , con  $E_a = 12.8 \text{ cal mol}^{-1}$ .

## TEORIA

En este trabajo el electrolito está definido como un sólido con una especie iónica que se mueve libremente, siendo despreciable la conductividad electrónica, en donde la conducción en la superficie está también específicamente excluida (12):

Algunas propiedades eléctricas son estudiadas sobre muestras aisladas del material electrolito sólido, mientras que otras, solo pueden ser medidas cuando el electrolito forma parte de algún sistema, tal como en las celdas de prueba(1). Esto ayuda a identificar 4 regímenes de estudio general:

- 1) Celdas aisladas en donde las pruebas del medio ambiente no modifican el comportamiento del electrolito, por ejemplo: la determinación estructural cristalina.
- 2) Sistema perturbado el medio ambiente afecta el material, por ejemplo: espectroscopía electrónica que incluyen condiciones de ultra-alto-vacío.
- 3) Estudio de conducción en donde los electrodos de prueba, introducen sus propios parámetros adicionales que se asocian a los del electrolito.
- 4) Sistema aplicado un electrolito que forma parte de un diseño de trabajo ó sea la investigación in situ.

Existen criterios muy generales, para clasificar a los electrolitos sólidos(1), como son los siguientes:

- a) Aquellos susceptibles al tratamiento por modelos de defectos y saltos, tales como fluoruros y óxidos dopados.

b) Subceldas con comportamiento de líquidos: Estos son materiales tales como electrolitos de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cu}^+$ , en donde los dopantes tienen solo un pequeño efecto sobre la conductividad.

c) Criterio intermedio ó incierto, incluye muchos materiales con estructuras de tunel, capas ó tridimensionales, como la  $\beta$ -alúmina y el Nasicón.

Existen principalmente dos métodos para medir los valores de conductividad, las mediciones por medio de: 1) corriente directa y 2) corriente alterna. Para sólidos policristalinos la primera es difícil de realizar debido a que los efectos de polarización en la interfase electrodo/electrolito son complicados por la dificultad de encontrar un material adecuado como electrodo que sea compatible con el electrolito sólido, por lo que se prefiere el segundo método (3).

La medición de corriente alterna es la investigación de las propiedades eléctricas de materiales por la aplicación de una señal sinusoidal  $E = E_0 \text{ sen } \omega t$ , de frecuencia variable, de donde los valores de c.d., pueden ser extraídos de los datos obtenidos, y es posible además conseguir información acerca de todos los fenómenos individuales que ocurren en el proceso en particular y en contraste con el método anterior

La forma básica de análisis c.a. fue introducida al estudio de los electrolitos sólidos por Bauerle en 1960, al estudiar al  $\text{ZrO}_2$  estabilizado con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como conductor iónico. Este método ha sido extensamente estudiado en electroquímica

de soluciones para investigar la doble capa y fenómenos cinéticos en los electrodos sólidos (18):

Investigaciones posteriores (14,18) han presentado algunas modificaciones hasta llegar a un tratamiento teórico comprensible al considerar algunos modelos y relacionarlos con sistemas análogos de circuitos eléctricos. Las respuestas eléctricas de una celda pueden contener varios procesos de migración y polarización tanto en el electrodo como en la interfase electrodo/electrolito; por otra parte los electrolitos de importancia práctica son en general policristalinos por lo que con este método se pueden obtener las conductividades dentro y entre los cristales:

Las mediciones c.a. se obtienen aplicandolas relaciones entre el voltaje y la corriente que circula a través de la celda, en función de la frecuencia:

Estas mediciones se realizaban con un puente de Wheatstone en donde la resistencia R y capacitancia C de la muestra eran comparados con resistencias y capacitancias variables. En la actualidad, con los avances tecnológicos se utilizan analizadores de respuesta de frecuencia obteniéndose valores más precisos en forma rápida:

El voltaje aplicado en mediciones c.a. varía sinusoidalmente:  $E = E_{\max} \sin wt$ , lo que da como resultado un flujo de corriente de la misma frecuencia que el potencial aplicado:  $I = I_{\max} \sin (wt + \theta)$ ; en general la corriente no está en fase con el potencial:

Para un elemento resistivo,  $R$ , la corriente atraviesa la celda electroquímica al aplicar un voltaje, y está dada por la relación  $I = \frac{E}{R}$  donde  $I$  es independiente de la frecuencia. Para un capacitor puro no se permite el paso de corriente d.c., pero sí el de una corriente c.a. dependiente de la frecuencia:  $I = j\omega CE$ .

Las relaciones corriente-voltaje se pueden representar por la admitancia  $Y = \frac{I_{\max}}{E_{\max}}$ . Este parámetro indica la facilidad con que fluye la corriente en la celda (18).

La impedancia,  $Z$ , de la celda tiene una magnitud igual al recíproco de la admitancia  $Z = \frac{E_{\max}}{I_{\max}}$  y mide la resistencia que se opone al flujo en la celda (13).

Para un circuito en paralelo compuesto por una capacitancia y una resistencia(3), la caída total de voltaje a través del circuito está dado por  $E = E_R + E_C$  y la admitancia por  $Y = \frac{1}{R} + j\omega C = Y' + jY''$ .

La impedancia compleja se puede evaluar por el recíproco de la impedancia de la siguiente forma:

$$Z = Y^{-1} = \left( \frac{1}{R} + j\omega C \right)^{-1}$$

Es necesario en el análisis de datos considerar la naturaleza física de la celda, esto es, si se trata de un monocristal ó de un material policristalino, si ocurren fenómenos reversibles en la interfase electrodo/electrolito, etc., y el comportamiento eléctrico esperado en consecuencia.

La obtención de la conductividad global ó c.d. se puede conseguir de los datos de conductancia y capacitancia medidos con el arreglo puente de admitancias a cada temperatura en función de la frecuencia. Para obtener la conductividad c.d. se grafica  $\log G$  vs.  $\log f$  (15) como se presenta en la Fig. 5, donde se muestra esquemáticamente la variación de la conductividad observada. La conductividad global se puede obtener del valor de conductividad dado por la meseta y en donde ésta es independiente de la frecuencia.

Además existen dos zonas en donde la conductividad es dependiente de la frecuencia: a frecuencias bajas y debido al fenómeno de polarización, la conductividad presenta sus valores más bajos, pero conforme esta aumenta, la conductividad tiende a alcanzar su valor de meseta ó de c.d.; a frecuencias altas la conductividad se incrementa nuevamente, este efecto se atribuye a la relajación eléctrica del material.

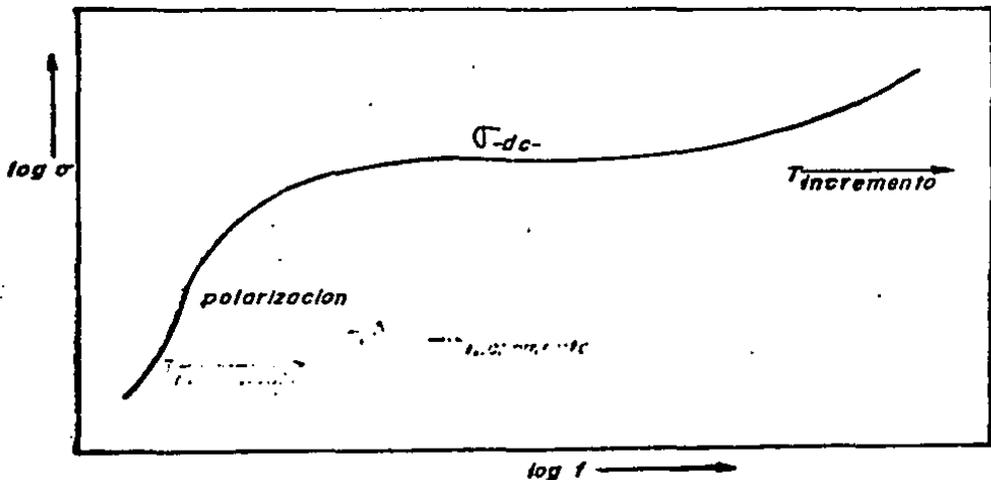


Fig. 5

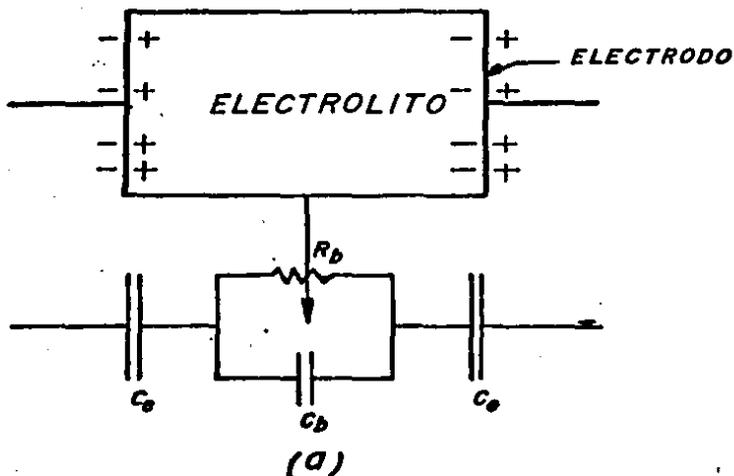
Los datos de conductividad se confirman además por las gráficas del plano real y complejo de impedancias y admitancias.

Las celdas electroquímicas pueden ser representadas por un circuito equivalente de resistencias y capacitancias en serie y/o paralelo (13). En el circuito equivalente los componentes se encuentran de la misma forma en que ocurren los procesos físicos, por ejemplo para representar el fenómeno de la interfase electrodo/electrolito con elementos eléctricos se usa un circuito compuesto de una resistencia y una capacitancia en serie.

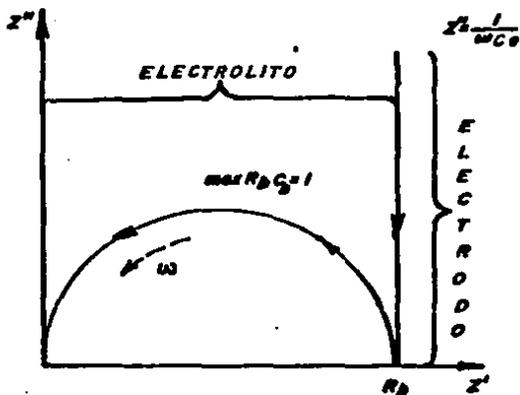
Las características de un electrolito sólido ideal pueden aproximarse por los óxidos iónicos en circunstancias favorables como en el caso de monocristales, se tiene en la Fig.6a la representación del diagrama de celda simple y en donde  $R_b$  es la resistencia a la migración iónica en el electrolito,  $C_e$  es la capacitancia de una doble capa eléctrica de la interfase electrodo/electrolito, y  $C_b$  es la capacitancia global relacionada con la constante dieléctrica de la celda.

Los datos obtenidos en función de la frecuencia para la celda electroquímica real, se presentan en la Fig.6b y 6c para la impeancia y admitancia complejas.

La esquematización para un electrolito policristalino como el que se muestra en la Fig.7a, con electrodos de bloqueo presenta además de los elementos antes mencionados, contribu



(b)



(c)

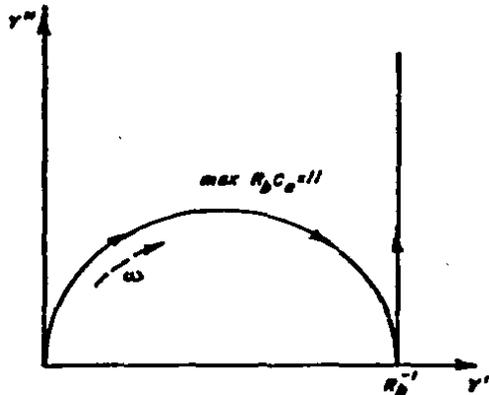


Fig.6 Modelo para "Soln Electrolyto Ideal"  
 (Monocrystal). (a) Circuito electrico,  $C_D=10pF$  y  $C_e=10\mu F$ ,  
 (b) Respuesta Impedancia compleja, (c) Admitancia --  
 compleja.

ciones debidas a su carácter policristalino y en donde  $R_{gb}$ , representa la resistencia debida al paso de los iones en la frontera de partícula y  $C_{gb}$ , es la capacitancia correspondiente a la acumulación de iones en la frontera de grano, dando como resultado un almacenamiento de carga.

Las gráficas en función de la frecuencia para la celda electroquímica se presentan en las Fig. 7b y 7c. Los valores típicos esperados para las celdas electroquímicas, son: (1) para el fenómeno de doble capa,  $C_e$  entre  $10^{-7}$  -  $10^{-6}$  F y se encuentra efectivamente en serie con la resistencia de la celda, (2) para el capacitor asociado con la frontera de partícula, cuya magnitud es inversamente proporcional al espesor de dicha frontera,  $C_{gb} = 10^{-9}$  F y (3) la capacitancia global del material,  $C_p = 10^{-12}$  F (18).

Si los electrodos en la celda no son de bloqueo, el comportamiento de ella será como en los casos anteriores, solo que ahora la reacción de transferencia de carga tendrá un valor determinado y en la interfase ocurrirá un proceso finito por lo que además de la capacitancia debida a la interfase,  $C_e$ , se tendrá la resistencia a la migración a la carga a través de dicha interfase,  $R_e$  (3,18).

Existe otra serie de factores que influyen dentro de una celda y que dificultan la obtención de valores reales, tales como las desviaciones debidas a los fenómenos de conducción

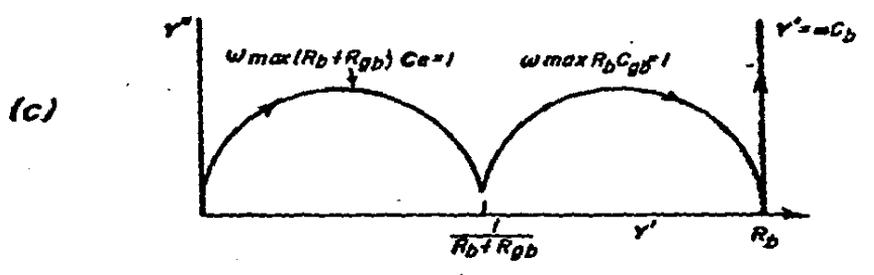
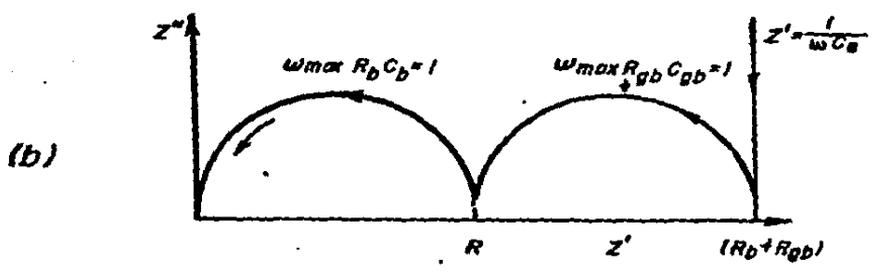
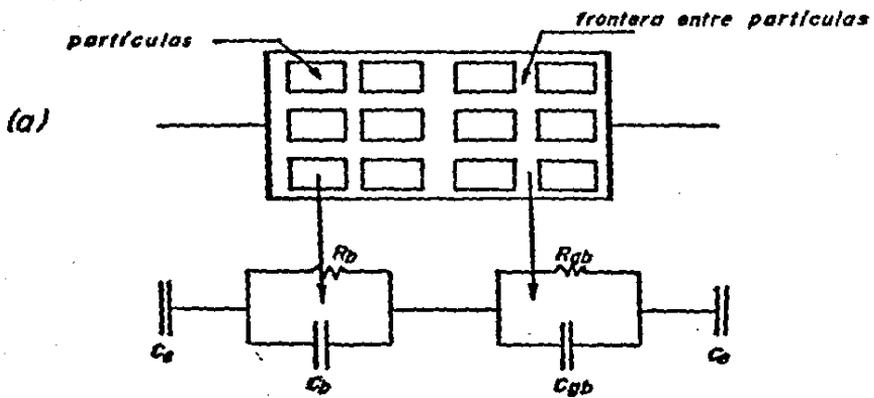


Fig.7 Material policristalino con electrodos de bloqueo. (a) Modelo electrico, (b) Impedancia compleja, (c) Admitancia compleja.

eléctrica en el electrolito a lo largo de las superficies conductoras de la partícula y relajaciones dieléctricas (18).

## EXPERIMENTAL

Los ortofosfatos estudiados se prepararon por los métodos convencionales de reacciones en estado sólido, utilizando  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de alta pureza, como reactivos. Mezclas estequiométricas de éstos homogeneizadas en crisoles de platino se reaccionaron a temperaturas de 25 a  $300^\circ\text{C}$  aumentando lentamente la temperatura hasta  $750^\circ\text{C}$  para desprender los gases y finalmente se completó la reacción a  $1000^\circ\text{C}$  durante 12 hr. La identificación de las fases se realizó por difracción de rayos-x con la cámara Hägg-Guinier, radiación filtrada  $\text{Cu K}\alpha_1$ .

Para la medición de las conductividades se prepararon pastillas de 9 mm de diámetro y de 1-5 de espesor, siendo sintetizadas a  $1000^\circ\text{C}$  -12 hr para incrementar la dureza, el tamaño de granos y reducir la porosidad.

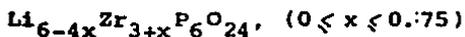
Como electrodos se utilizaron pequeñas láminas de Au que fueron unidas a ambas caras de las pastillas con pasta de oro; el solvente orgánico de la pasta se evaporó por calentamiento a  $500^\circ\text{C}$  -1 hr, dando buena adherencia entre la pastilla y los electrodos. Las pastillas así preparadas se colocaron con un termopar de Pt-PtRh en una mufla vertical, realizando las mediciones eléctricas a diferentes temperaturas desde 200 hasta  $700^\circ\text{C}$ , con incrementos de  $100^\circ\text{C}$  aproximadamente; la precisión de las mediciones de temperatura fue de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

La constante de la celda se determinó por la relación entre el espesor de pastilla y la superficie cubierta por los electrodos. Las conductividades a diferentes temperaturas fueron medias por técnicas de corriente alterna (c.a.) a varias frecuencias aplicando un potencial fijo. Los datos se graficaron como admitancia e impedancia en el plano real-complejo en función de la frecuencia.

Las mediciones eléctricas se realizaron con un "Video Puente" ESI Mod. 2100, con un intervalo de frecuencias de 20 Hz - 20KHz ( que se encuentra en la DEPg en la Facultad de Química, U.N.A.M.) y con un "Analizador de Frecuencias" Solartron Mod. 1250, cuyo intervalo de frecuencia es de 65 mHz - 65 KHz (localizado en el CINVESTAV del I.P.N.).

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

Habiendo quedado el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  comprobado (12) resulta interesante y de gran utilidad conocer si presenta propiedades conductoras sobre todo en el área en donde se lleva a cabo la formación de los 2 únicos compuestos  $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$  y  $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  región que corresponde a los ortofosfatos y que presenta la formación de una solución sólida entre dichos compuestos con composición:



Las mediciones de c.a. se realizaron para la solución sólida cuando x toma los valores 0.25, 0.50, 0.60, 0.75 e inclusive para x = 0 que corresponde a la composición para  $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$ , se llevaron, a cabo como ya se mencionó, la capacitancia C y la conductancia G, a diferentes temperaturas variando la frecuencia con un voltaje pequeño ( $\approx 10$  mv) y constante. Se graficó  $\log G$  vs  $\log f$  para cada una de las composiciones mencionadas, encontrándose que eran muy parecidas entre sí y semejantes a las curvas de la Fig.8 que pertenecen a la composición x=0.

Cada curva representa el comportamiento eléctrico experimental del material. Se observa claramente en el extremo izquierdo la parte que representa la polarización, seguida de la parte de la curva correspondiente a la meseta que muestra la conducción global ó conducción c.d. del material; dado

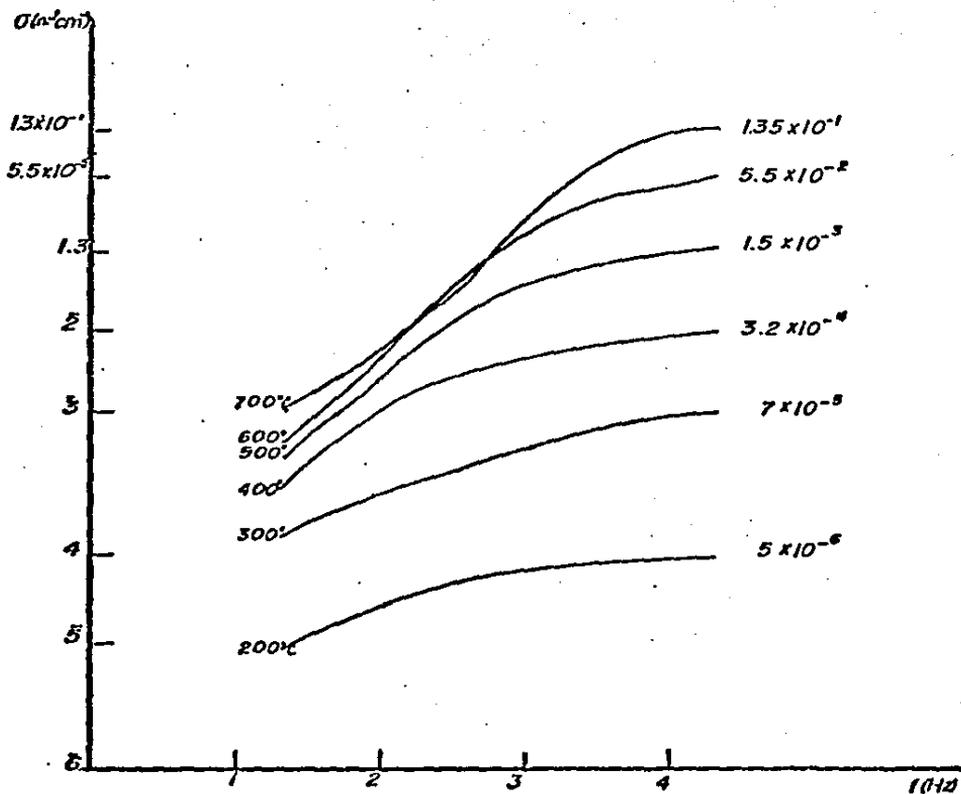


Fig.8  $\log \sigma$  vs.  $\log f$  para  $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_7$

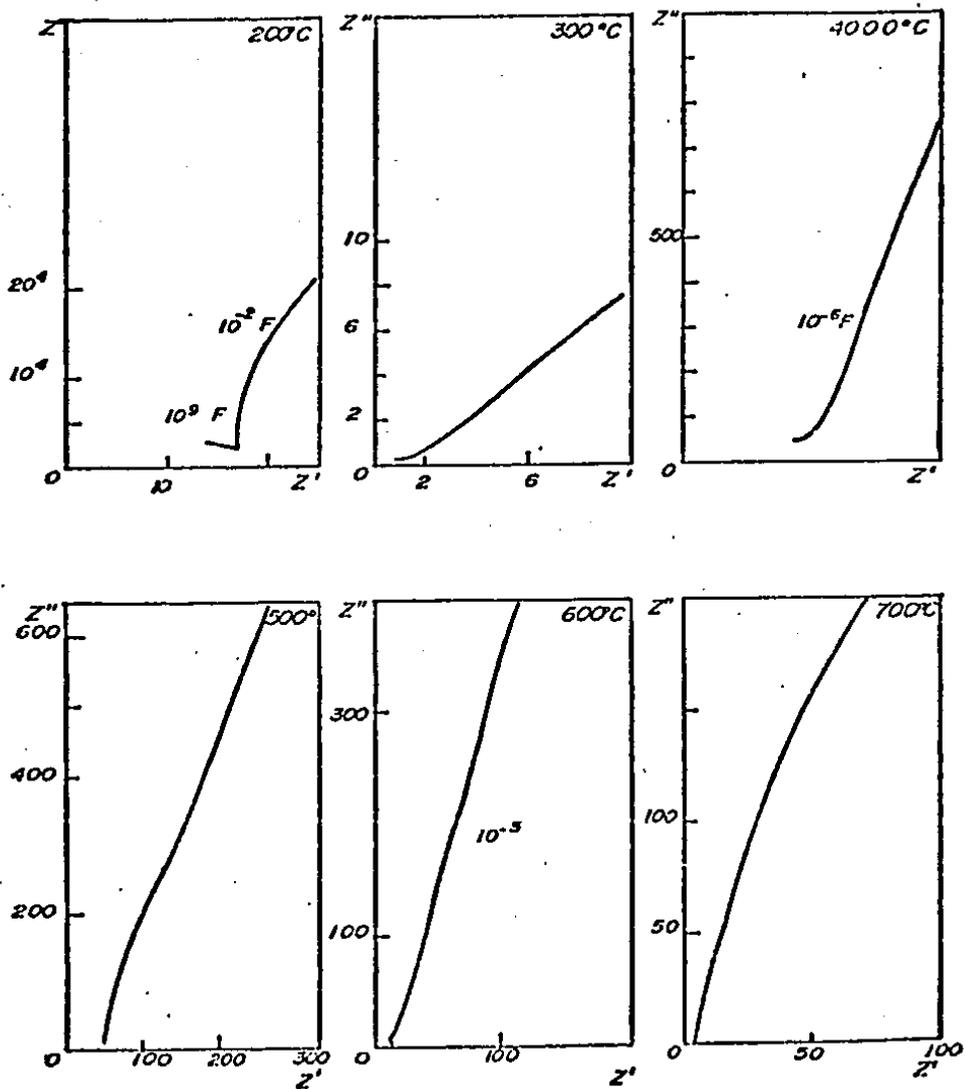
que el intervalo de frecuencia fue reducido por limitación del equipo, aún cuando algunas mediciones se realizaron nuevamente en un equipo con mayor intervalo de frecuencia ( Solartron de 65 MHz-65 KHz) no fue posible observar la meseta completa ni la región que pertenece a la relajación del material.

Se hicieron los cálculos pertinentes para la obtención de las gráficas, como se observa en la Fig.9 y 10, de impedancia y admitancia complejas. De las curvas de admitancia compleja, en general se puede decir que el desarrollo para toda la solución sólida es semejante y sigue un comportamiento como el que se muestra en la Fig.9 que pertenece a  $x = 0$ . El análisis indica que a bajas temperaturas ( $T < 300^{\circ}\text{C}$ ) en algunos casos existe una contribución pequeña debida a la frontera de partícula representada por un semicírculo pequeño; conforme la temperatura se elevó dicha contribución se hizo prácticamente despreciable.

Del semicírculo pequeño no se encontró bien definido, por lo que no se pudo obtener, a partir del valor máximo del semicírculo -en donde se cumple la siguiente relación:

$w_{\max} RC = 1$  - el valor correspondiente a la capacitancia, en este caso el perteneciente al valor de la doble capa; del semicírculo bien definido, se obtuvo en el punto máximo en donde se cumple la misma relación, una capacitancia aproximadamente de  $10^{-8}$  F valor que se encuentre comprendido para la frontera de partícula (18).

Fig.10 Impedancia compleja para  $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$  ( $x=0$ )



A partir de las curvas de impedancia compleja, Fig. 10 se observa que ninguna composición presenta una buena correlación de datos sobre todo a bajas frecuencias, sin embargo se pudieron obtener los valores para capacitancia. Se observa que la forma de las curvas es aproximadamente lineal, de cuya pendiente se obtiene el valor de capacitancia que en promedio es de  $10^{-5}$  F, lo que indica que corresponde a la interfase e electrodo/electrolito. Este valor es mayor al esperado, ya que los correspondientes, como se mencionó, para  $C_e$  son  $10^{-6}$  F (3,18) y la indeterminación de las curvas se pueden explicar con el fenómeno de polarización que existe en la interfase y que aparta los resultados de la idealidad, por lo que se piensa que existe un almacenamiento de carga en dicha frontera y la celda puede actuar como una batería (17), así surgió la inquietud de realizar una prueba de carga y descarga en la celda para explicar este comportamiento, los resultados de este experimento se presnetan en el Apéndice.

De lo anterior se pueden ilustrar los procesos que ocurren en la celda y proponer un sistema eléctrico como el de la Fig. 11 que esplica el comportamiento experiemntal, para temperaturas mayores a los  $300^{\circ}\text{C}$  ya que a bajas temperaturas el circuito sería como el de la Fig. 7a.

La tabla I resume algunos valores de la conductividad en contrados para cada composición estudiada en el intervalo de temperatura de mayor aplicación para el material, así como sus valores para la energía de activación,  $E_a$ .

Fig.9 Admitancia Compleja

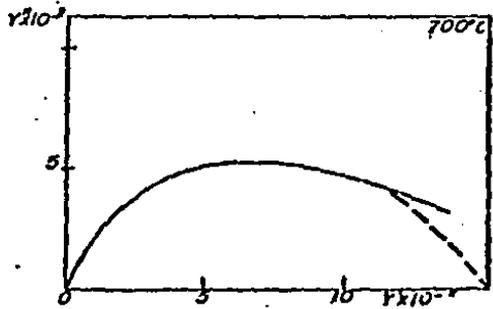
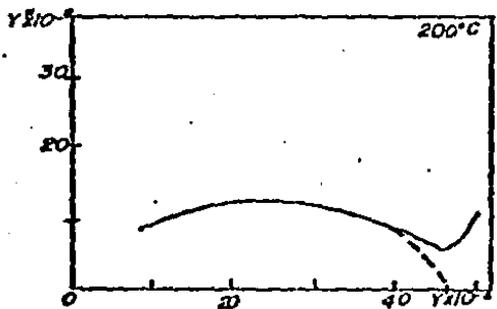
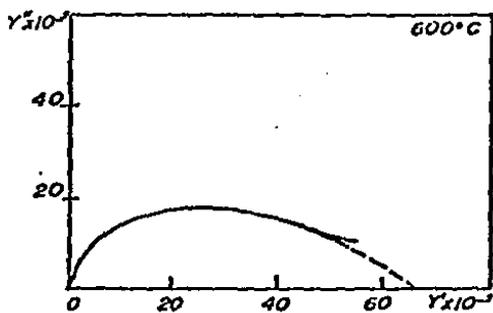
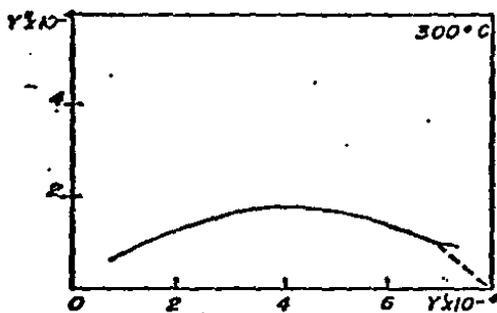
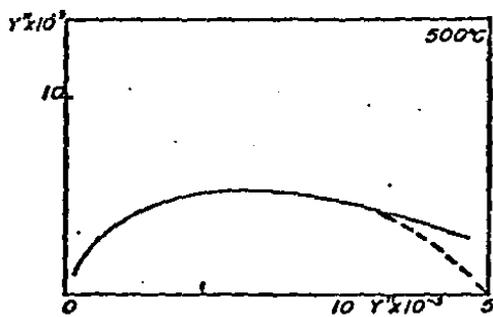
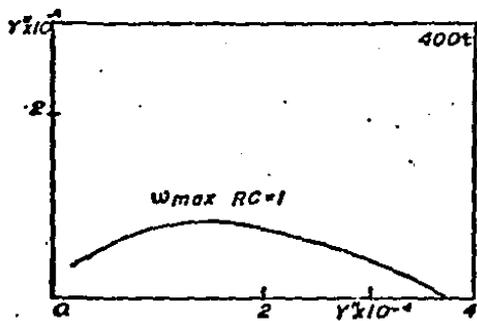


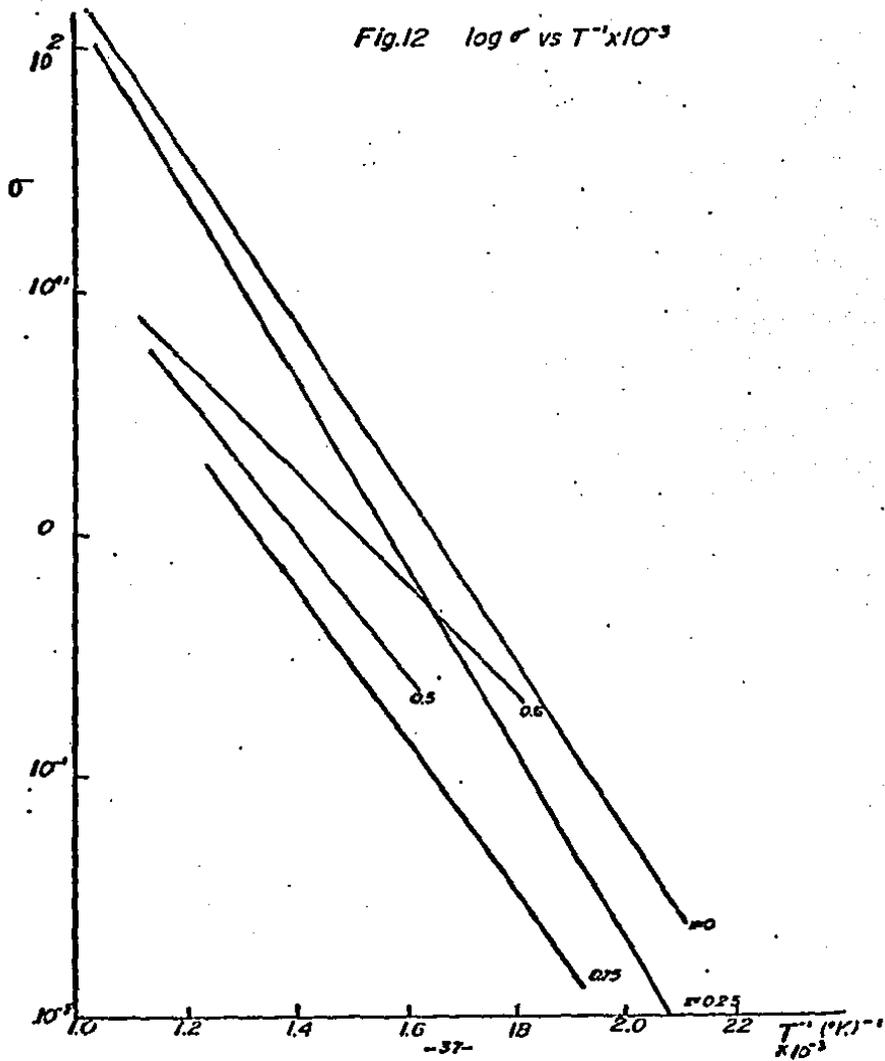
TABLA I

$\text{Li}_{6-4x}\text{Zr}_{3+x}\text{P}_6\text{O}_{24}$ x	$\sigma_{25^\circ\text{C}} (\text{ohm cm})^{-1}$	$\sigma_{300^\circ\text{C}} (\text{ohm cm})^{-1}$	$\sigma_{600^\circ\text{C}} (\text{ohm cm})^{-1}$	$E_g (\text{eV})$
0	$1.5 \times 10^{-10}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$6.4 \times 10^{-2}$	0.157
0.25	$7.6 \times 10^{-11}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$3.4 \times 10^{-3}$	0.143
0.50	$2.4 \times 10^{-10}$	$6.5 \times 10^{-4}$	$6.6 \times 10^{-3}$	0.106
0.60	$1.4 \times 10^{-10}$	$4.4 \times 10^{-4}$	$8.1 \times 10^{-3}$	0.088
0.75	$9.3 \times 10^{-10}$	$8.1 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-3}$	0.120

El valor de conductividad más alto se presenta cuando  $x=0$  dado que es la composición con mayor contenido de ión litio a  $300^{\circ}\text{C}$   $\sigma = 8.0 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  que es mayor que el valor para el compuesto análogo con sodio  $\text{Na}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$  ( con  $\sigma = 3.5 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (19), lo que se explica por la mayor movilidad del ión litio; mientras que si se compara la conductividad con el de la  $\beta$ -alúmina que es  $\sigma = 0.25 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y el de Nasicon que es  $\sigma = 0.20 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (5) a la misma temperatura, de lo anterior se puede concluir que la solución sólida estudiada presenta propiedades conductoras moderadas, aún cuando a  $T > 300^{\circ}\text{C}$  se observan valores de conductividad mejores ( $\sigma_{600^{\circ}\text{C}} = 10^{-2} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y  $\sigma_{700^{\circ}\text{C}} = 10^{-1} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

La diferencia entre las energías de activación,  $E_a$ , de 0.1 eV para Nasicon ( $E_a = 0.29 \text{ eV}$ ) y para  $\beta$ -alúmina ( $E_a = 0.16 \text{ eV}$ ) se han explicado en función a que el primero requiere de mayor energía ó energía adicional que permita el salto de iones en la estructura tipo "esqueleto." El material estudiado presenta energías de activación del mismo orden de magnitud que las correspondientes a la  $\beta$ -alúmina y que es aproximadamente 0.1 eV menor que la del Nasicon: esto es provocado por la disminución en el volumen de la celda cristalina (6) lo que permite mayor facilidad en el movimiento de iones en la estructura tridimensional, aunado a ello se tiene la alta movilidad de los iones de litio cuya interacción hace que  $E_a$  sea mucho menor y permita por lo tanto mayor valor en la conducción del material.

Fig.12  $\log \sigma$  vs  $T^{-1} \times 10^{-3}$



Finalmente se construyó la gráfica de  $\rho$  vs  $x$ , como se muestra en la Fig. 13 de lo cual se puede observar que el comportamiento de la conductividad no tiene ninguna dependencia con respecto a la composición y el cambio puede tener varias contribuciones, posiblemente debida a cambios dentro de la estructura ó el mecanismo de conducción de los iones.

Las mediciones no pudieron ser llevadas a cabo a temperaturas menores de  $200^{\circ}\text{C}$ , inclusive para algunas composiciones ni a esa temperatura se hicieron, por los efectos fuertemente inductivos encontrados, debido a las conexiones equipo-celda.

La investigación se realizó por triplicado y los resultados que se muestran dan el comportamiento promedio del material o a la mejor resolución en los datos.

Al compuesto  $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  no fue posible medirle sus propiedades debido a que no sinteriza ni a  $1470^{\circ}\text{C}$  - 24 hr, por lo que no cuenta con la compactación requerida para obtener su comportamiento eléctrico.

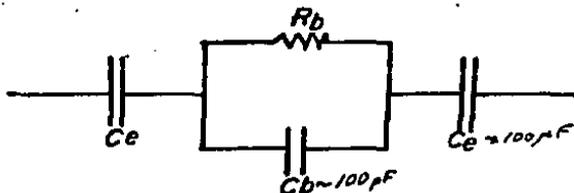


Fig. 11 Representación eléctrica para el compuesto  $\text{Li}_{6-4x}\text{Zr}_{3+x}\text{P}_6\text{O}_{24}$  ( $0 = x = 0.75$ ) ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ )

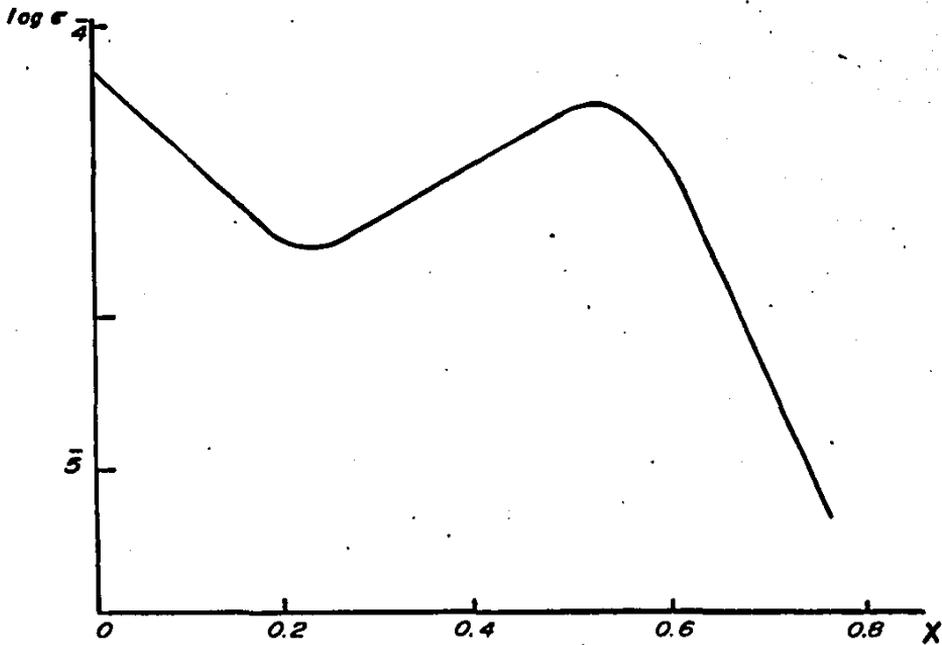


Fig. 13

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## APENDICE

Este apartado surge de la inquietud por explicar datos experimentales del comportamiento observado en los valores anómalos de capacitancia, obtenidas de las gráficas de admitancia e impedancia compleja; además el comportamiento anormal de ésta última a bajas frecuencias, por el efecto de polarización.

Como se mencionó anteriormente los sistemas electroquímicos de estado sólido son utilizados para almacenar energía por lo que son materiales que tienen amplias aplicaciones como baterías. Estas comprenden tres componentes activos: el ánodo, el cátodo y el electrolito que los separa pero permite la transferencia de especies iónicas entre ellos sin transporte eléctrico.

Las baterías de electrolitos sólidos caen dentro de las dos categorías generales:

- 1- Celdas de baja impedancia que utilizan sales de plata.
- 2- Celdas de alta impedancia que utilizan sales de litio.

El primer grupo no ha sido utilizado ampliamente en celdas ó baterías debido a los bajos voltajes y densidades de energía en la celda. El segundo grupo tiene una aplicación limitada debido a sus pequeños voltajes, particularmente a temperaturas bajas. Las celdas de este grupo son, sin embargo, apropiadas para ser usados en implantes cardíacos como marcapasos y en baterías.

De lo anterior se explica el creciente interés por los

materiales de litio y la necesidad de estudiar los ortofosfa-  
tos de zirconio y litio, para conocer su comportamiento como  
celdas y capacitores para almacenar energía eléctrica.

Durante la medición de la conductividad de estos materia-  
les hay que tener en cuenta que el material presenta el fenó-  
meno de almacenamiento de carga, por lo cual resulta muy con-  
veniente cerciorarse si la muestra a medir lo presenta y si  
es posible cuantificarla.

El objeto de algunos experimentos realizados es observar  
si la celda electroquímica almacena carga. Esto se lleva a  
cabo midiendo la cantidad de carga almacenada al aplicar un  
voltaje de corriente constante (17).

Para conseguir lo anterior se hizo uso de una fuente de  
voltaje c.d. con la que se aplicó una diferencia de poten-  
cial,  $E$ , a través de la celda. La corriente pasada se midió  
según el arreglo siguiente: de la Fig. 14.

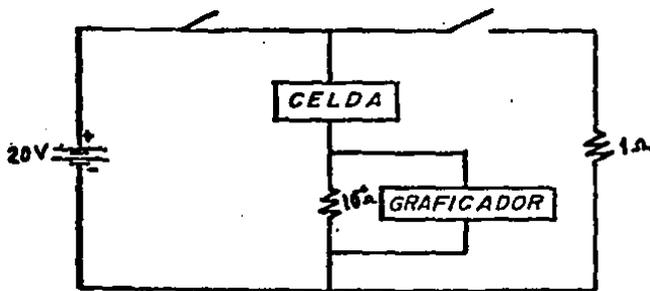


Fig. 14

Este arreglo consta de una resistencia estándar,  $R$ , ( $10^6$  ohm) en serie con la celda ; la caída de potencial,  $E$ , a través de  $R$  fue graficada; la corriente  $I$  que pasó a través de dicha resistencia se midió con un milivoltímetro y la carga total  $Q$  se determinó por medio de las siguientes ecuaciones:

$$I = \frac{V}{R} \quad \text{y} \quad Q = I \cdot t$$

con  $t$  igual al tiempo de carga o descarga, según el caso.

Las curvas obtenidas se muestran en la Fig. 15a y 15b y ellas presentan comportamiento típico de un capacitor.

Las mediciones fueron realizadas a 2 temperaturas diferentes  $300^\circ$  y  $600^\circ\text{C}$  para las composiciones de solución sólida cuando  $x = 0$  y  $x = 0.25$ , que fueron elegidas debido a que cuando  $x = 0$  se presenta la mayor conductividad y, a  $300^\circ\text{C}$ , por que es la temperatura de trabajo de estos materiales; la otra composición y la otra temperatura fueron elegidos arbitrariamente. La muestra que se midió fue la pastilla con electrodos preparada como ya se mencionó anteriormente.

Los resultados se pueden observar en la tabla II ; lo cual explica los datos no repetitivos obtenidos al iniciar la medición eléctrica de estos materiales y la razón por la que se tuvo que cambiar y trabajar a voltajes bajos que es lo que se creía que afectaba a estos materiales, ahora el porque ya se sabe.

La carga que almacenan estos materiales aparentemente es

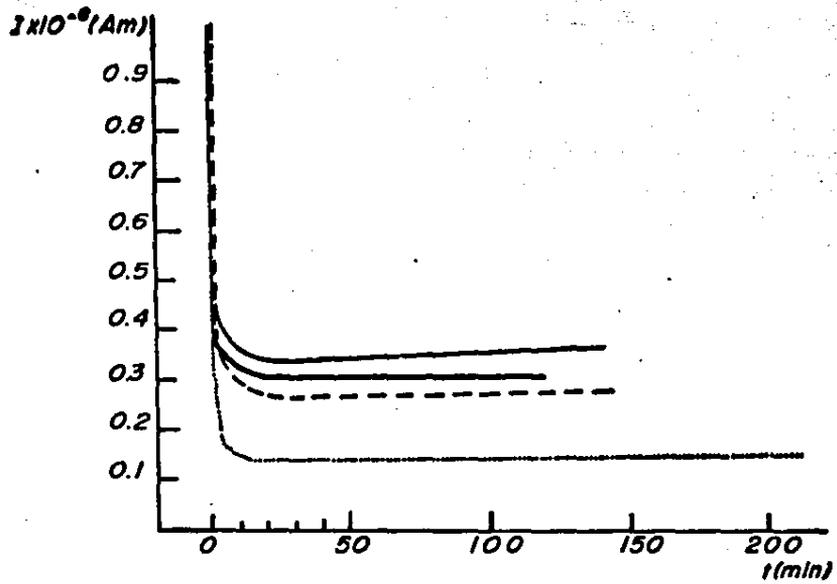
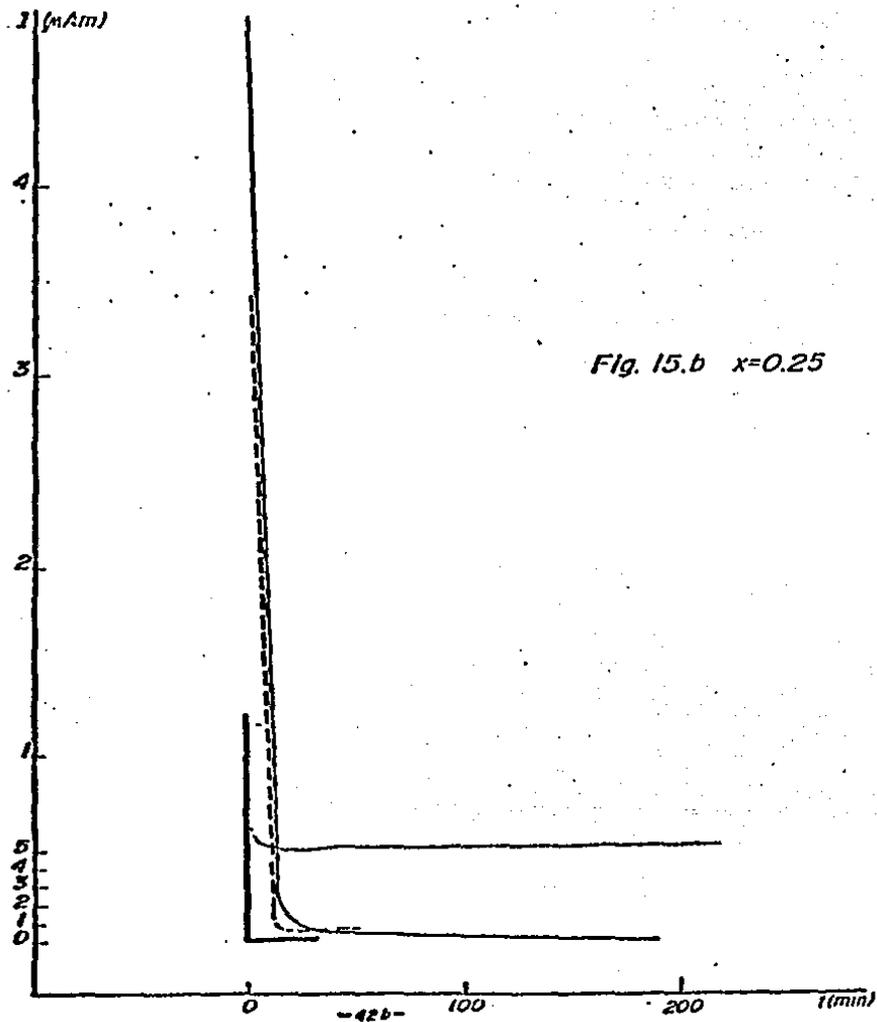


Fig. 15a Carga y Descarga  $x=0$

- ..... Carga a 300°C
- Descarga a 300°C.
- - - - - Carga a 600°C
- Descarga a 600°C



pequeña, ya que el tiempo de carga en el material fue muy corto y su valor ya es considerable para tomarse en cuenta. La carga es cerca de 2 órdenes de magnitud mayor que la esperada para un fenómeno de doble capa (17;20):

TABLA II

$\text{Li}_{6-4x}\text{Zr}_{3+x}(\text{PO}_4)_6$ x	T (°C)	Q <sub>carga</sub> (C)	Q <sub>descarga</sub> (C)
0	300	$2.42 \times 10^{-3}$	$1.14 \times 10^{-3}$
	600	$5.25 \times 10^{-4}$	$2.91 \times 10^{-4}$
0.25	300	$5.87 \times 10^{-3}$	$1.20 \times 10^{-3}$
	600	$2.30 \times 10^{-4}$	$2.21 \times 10^{-4}$

t - 1 hr.:

## CONCLUSIONES

- La solución sólida del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  y que se encuentra localizada en la región de formación de los ortofosfatos, cuya fórmula es  $\text{Li}_{6-4x}\text{Zr}_{3+x}(\text{PO}_4)_6$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ), muestra propiedades conductoras del orden de  $10^{-5}$  -  $10^{-4}$   $(\text{ohm cm})^{-1}$  y que son relativamente mayor que los compuestos del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , pero mucho menor que las conductividades de  $\beta$ -alúmina ó de Nasicon ( $\sigma = 10^{-1} (\text{ohmcm})^{-1}$ ), por lo que se consideran dichos ortofosfatos conductores iónicos moderados.
- Las propiedades conductoras para la solución sólida no fue posible obtenerlas a temperaturas menores de  $200^\circ\text{C}$ , debido a la presencia de efectos inductivos producidos a las conexiones de la celda y el equipo, por lo que además se tuvo la necesidad de trabajar a voltajes pequeños.
- La solución sólida investigada se comporta como una celda de almacenamiento con un valor de carga de  $10^{-3}$  C que es de dos órdenes de magnitud mayor al observado para una doble capa, lo que explica el comportamiento alejado de la idealidad y lo hace ser un material más versátil en cuanto a sus aplicaciones.
- El sistema eléctrico correspondiente a los compuestos estudiados consta de un circuito sencillo en paralelo de la resistencia global,  $R_b$  y capacitancia  $C_b$ , en serie con la capacitancia, de la doble capa,  $C_e$ .

BIBLIOGRAFIA

- 1 Linford, R.G. y Hackwood S. "Physical Techniques for the Study of Solid Electrolytes," Chem. Rev. 81, 327-364 (1981).
- 2 Gordon, R.S. y Miller, G.R. "Ceramic Battery to Power Electric Vehicles," Ceramic Industry Magazine, March, 28-30 (1978).
- 3 West, A.R. "Solid State Chemistry and its Applications," Ed. Wiley, 452-495 (1984).
- 4 May, G.J. "The Development of Beta-alumina for use in electrochemical cells: A Survey," Journal of Power Sources, 3 1-22 (1978).
- 5 Goodenough, J.B., Hong, H. Y-P. y Kafalas, J.A. "Fast Na<sup>+</sup>-ion transport in Skeleton Structures," Mat. Res. Bull. 11, 203-220 (1976).
- 6 Hong, H. Y-P. "Crystal Structures and Crystalchemistry in the system Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub>," Mat. Res. Bull. 11, 173-182 (1976).
- 7 Torraca, E. "Crystalline insoluble salts of polyvalent metals and polybasic Acids-VII: Ion exchange behaviour, of Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> forms. of Crystalline Zirconium Phosphate", J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1189-1197 (1969).
- 8 Clearfield, A. y Troup, J. "On the Mechanism of Ion Exchange in Crystalline Zirconium Phosphate. II Lithium Ion Exchange of Zirconium Phosphate," The Journal of the Physical Chemistry 74 No. 2 January 22, (1970).
- 9 Dyer, A., Leigh, D. y Ocon, F.T. "Studies on Cristalline

- Zirconium Phosphate-I Ion-exchanged forms of  $\alpha$ -Zirconium Phosphate" J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3141-3151 (1971).:
- 10 Slijuick, M., Matkovic, B, Prodic, B. y Scarnicar, S. "Preparation and Crystallographic Data of Phosphates with common formula  $M^I M^{IV} (PO_4)_3$ ; ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ ;  $M^{IV} = Zr, Hf$ );" Croat. Chim. Acta. Zagreb. 39, 145 (1967).:
- 11 Taylor, B. E., English, A. D. y Bérzins T. "New Solid Ionic Conductors;" Mat. Res. Bull., 12, 171-182 (1977).:
- 12 Chávez, M. de L., Quintana, P. y West, A. R. "Compound Formation and Phase Equilibria in the System  $Li_2O-ZrO_2-P_2O_5$ ," British. Ceram. Trans. J. submitted.:
- 13 Hodge, I.M., Ingram, M.D. y West, A.R. "Impedance and Modulus Spectroscopy of Polycrystalline Solid Electrolytes;" J. Electroanal. Chem., 74, 125-343 (1976).:
- 14 Hooper, A. "Conductivity Studies of Dense Polycrystalline  $Na_3Zr_2PSi_2O_{12}$ ;" J. Electroanal. Chem., 109, 161-166 (1980).:
- 15 Khorassani, A., Izquierdo, G. y West, A.R. "The solid electrolyte system,  $Li_3PO_4-Li_4SiO_4$ ;" Mat. Res. Bull., 16, 1561-1567, (1980).:
- 16 Almond, D.P. y West, A.R. "Temperature dependence of the A.C. conductivity of Na- $\beta$ -Alumina;" Solid State Communications, 44, No. 8, (1980).:
- 17 Aceves J.M. y West, A.R. "Charge Storage in Cells of the type gold/solid electrolite/gold;" Journal of Applied Electrochemistry, 10, 379-384 (1980).:

- 18 Bruce, P.: Ph.D. Thesis University of Aberdeen (1980).:
- 19 Tran Quin, D., Capponi, J.J. Joubert, J.C. and Shannon, R.D. "Crystal Structure and Ionic Conductivity in  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ " Journal of Solid State Chemistry, 39, 219-220 (1981).:
- 20 Aceves, J.M. y West, A.R. "Effect of Voltage on the AC conductivity of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ " J. Electroanal. Chem.: 194, 139-142 (1985).:
- 21 Grant, R.J., Ingram, M.D. y West, A.R. "Inductive effects and A.C. Measurements with Solid Electrolyte Cells" J. Electroanal. Chem.: 80, 239-244 (1977).: