

00585

zej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

**TESIS CON
FALLA LE ORIGEN**

**Equilibrio de Fases, Formación de
Compuestos y Conductividad Iónica
de Nuevos Galosilicatos de Litio**

T E S I S

Que para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
QUIMICA INORGANICA

Presenta la Maestra en Ciencias

PATRICIA QUINTANA OWEN

México, D. F. Junio de 1992





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 esta 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.

C O N T E N I D O

	Página
Resumen Summary	
Introducción.	1
I. Antecedentes	3
II. Conductividad iónica en sólidos	16
III. Procedimiento Experimental.	37
IV. Elaboración del diagrama de fases, formación de compuestos y cristaloquímica en el sistema: $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$.	56
V. Elaboración del diagrama de fases, formación de compuestos y cristaloquímica en el sistema: $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$.	85
VI. Relaciones de fases en el sistema $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.	100
VII. Conductividad iónica de litio de las soluciones sólidas en el sistema $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.	114
VIII. Conclusiones	151
Apéndice	155
Bibliografía	186

R E S U M E N

Los diagramas de equilibrio de fases de los sistemas $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$ y $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$, y las relaciones de compatibilidad en el subsolidus del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ fueron investigados. Se encontraron varias fases nuevas en estos sistemas y se determinó su cristalografía, el polimorfismo, la estabilidad térmica, los patrones de polvos de rayos X y las conductividades para algunas de las fases nuevas.

En el sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$ se sintetizaron y se caracterizaron cinco fases nuevas. Tres fases tienen la fórmula ideal $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$, una de ellas, δ , es una fase estequiométrica y las otras dos, β y γ , forman un intervalo de soluciones sólidas a ambos lados de esta composición. La fase β parece estar relacionada estructuralmente a $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ y la fase γ es la forma de temperatura baja de β . La cuarta fase, α , es una solución sólida estructuralmente relacionada a $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Por último, una solución sólida relacionada a Li_4SiO_4 , la cual contiene Li^+ en sitios vacíos.

En el sistema $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$ existe un intervalo extenso de soluciones sólidas de tipo β -espodumeno y varias fases metaestables nuevas de temperatura baja: $\text{LiGaSi}_4\text{O}_{10}$ (forma petalita), una solución sólida similar a la β -cristobalita (con una simetría menor a la cúbica), una fase tipo β -eucryptita, un derivado de la cristobalita con cationes en sus cavidades y un polimorfo de temperatura baja de LiGaSiO_4 ; éstas últimas fueron caracterizadas parcialmente.

En el sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ se encontró: una fase nueva, $\text{Li}_4\text{Ga}_6\text{Si}_5\text{O}_{26}$ y dos series de soluciones sólidas. Una de las series de soluciones sólidas está relacionada a la estructura de la wurtzita ordenada y la otra a la estructura de Li_4SiO_4 con los iones de Li^+ en los sitios intersticiales.

Por último, las conductividades AC de las cinco series de soluciones sólidas y de la fase LiGaSiO_4 fueron medidas. La conductividad más alta se obtuvo para las soluciones sólidas $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$ con valores de $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 150°C .

S U M M A R Y

Phase equilibria in the systems $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$ and $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$ have been investigated. Subsolidus compatibility relations in the system $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ have been studied. Several new phases have been found in these systems. The crystal chemistry, polymorphism, thermal stability, X-ray powder pattern data and conductivities were determined for some of the new phases.

Five new phases have been synthesized and characterized in the system $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$. Three phases have the ideal formula $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$, one of which, δ , is a stoichiometric phase and the other two, β and γ , form a range of solid solutions to either side of this composition. The β phase appears to be structurally related to $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ and the γ phase is a low temperature form of β . The fourth new phase, α , is a solid solution phase structurally related to $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Finally the last phase is a solid solution related to Li_4SiO_4 containing Li^+ vacancies.

In the system $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$ an extensive range of β -spodumene type solid solution and several new low temperature metastable phases were prepared: petalite-like $\text{LiGaSi}_4\text{O}_{10}$, β -cristobalite solid solutions, a β -eucryptite-like phase, a non-cubic cristobalite-like phase and a low temperature polymorph of LiGaSiO_4 ; these last ones were partially characterized.

One new phase, $\text{Li}_{14}\text{Ga}_6\text{Si}_5\text{O}_{26}$ and two new solid solutions series have been found in the ternary system $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. One of the solid solution series is related to the ordered wurtzite structure and the other to Li_4SiO_4 structure containing interstitial Li^+ ions.

AC conductivities of all five solid solutions series and for the phase LiGaSiO_4 were measured. The highest conductivity was found in the solid solutions $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$ with values around $5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ at 150°C .

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

Los aluminosilicatos de litio son un grupo de materiales ampliamente conocidos, principalmente los basados en la eucryptita, LiAlSiO_4 y en el espodumeno, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, ya que presentan un coeficiente de expansión térmico cercano a cero [1,2,3]. Por ello, han sido utilizados satisfactoriamente para la fabricación de materiales cerámicos y vitrocerámicos [1,2,3]. Existe además el interés en la eucryptita como conductor del ion litio, aunque la conductividad más elevada se observa en una sola dimensión.

Los conductores de ion litio son materiales prometedores para desarrollar baterías de alta densidad de energía, sensores de gases y otros dispositivos electroquímicos [4-7]. Estos materiales para que sean aplicados como electrolitos sólidos, deben satisfacer ciertas propiedades como son: una alta conductividad iónica, baja conductividad electrónica y una buena estabilidad hacia los materiales del electrodo y a la temperatura de uso. En la actualidad el desarrollo de materiales con una alta conductividad iónica de Li^+ , es menor comparada con el desarrollo que han tenido los conductores de ion Na^+ , ya que las baterías de estado sólido de litio presentan ciertas limitaciones en su potencia, que es relativamente baja debido a las impedancias elevadas que muestran la mayoría de los electrolitos sólidos de litio [7].

Las soluciones sólidas basadas en la estructura de Li_4SiO_4 son bien conocidas, por el gran incremento que presentan en la conductividad cuando se sustituye parcialmente el Si^{4+} por iones aliovalentes [8]. Específicamente, Jackowska y West [9] prepararon soluciones sólidas utilizando aluminio, $\text{Li}_{4-x}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$, las cuales presentan una conducción de iones de litio intersticiales. Estos autores, también prepararon soluciones sólidas de tipo $\text{Li}_{4-3y}\text{Al}_y\text{SiO}_4$, que muestran una conducción a través de sitios vacíos, cuando el ion de Al^{3+} sustituye a tres iones de Li^+ . Ambas series de soluciones sólidas mostraron una conductividad mucho más elevada que la fase estequiométrica, Li_4SiO_4 .

Debido a la buena conductividad que presentan algunos aluminosilicatos de litio, el presente proyecto de investigación se inició con el objeto de sintetizar nuevos electrolitos sólidos con el fin de mejorar la conductividad iónica de litio al introducir un ion de radio mayor, Ga^{3+} , en

estructuras derivadas de la sílice que contienen cationes en las cavidades (eucryptita y espodumeno) y en Li_4SiO_4 , promoviendo la formación de defectos estructurales, esto es, creando sitios vacíos de Li^+ o introduciendo Li^+ en los intersticios.

Los estudios realizados en la formación de los correspondientes galosilicatos de litio son escasos y hasta el momento no se conocen aplicaciones comerciales. Se han publicado las siguientes fases: la fenaquita o α -eucryptita, LiGaSiO_4 [10-12], una solución sólida de tipo espodumeno, aunque el intervalo de sus composiciones no está bien definido [13,14] y la formación de los polimorfos α y β de la eucryptita y espodumeno de galio a partir de la cristalización de los vidrios a presiones elevadas [15].

Durante la realización de este estudio se encontraron varias fases y soluciones sólidas nuevas relacionadas estructuralmente a Li_4SiO_4 , $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$, γLiAlO_2 , LiGaO_2 y a las soluciones sólidas de la keatita.

Por consiguiente, se caracterizaron estas fases nuevas y soluciones sólidas y se estudió su estabilidad en función de la temperatura y composición, elaborando el diagrama de fases de los sistemas $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$ y $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$, y las relaciones de compatibilidad en el subsolidus del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Por último, se evaluaron las propiedades eléctricas de las soluciones sólidas utilizando el método de impedancia compleja.

I. ANTECEDENTES

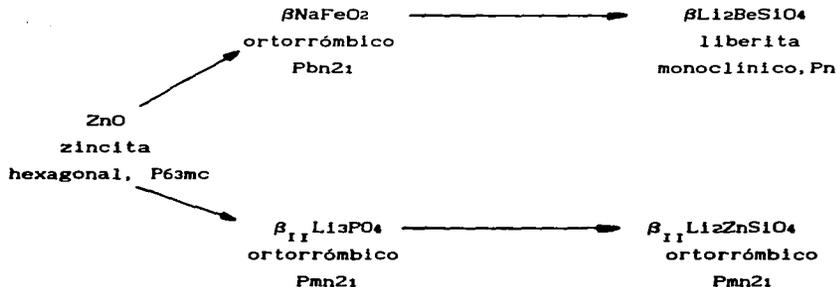
Contenido	Página
1.1. Estructuras de óxidos tetraédricos derivados de ZnO.	4
1.2. Estructuras derivadas de la sílice.	6
1.3. Electrolitos sólidos conductores de ion litio.	9
a) Estructuras de poliedros aislados: Li_4SiO_4 y Li_5GaO_4 .	
b) Estructuras γ tetraédricas: $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$.	
c) Estructuras derivadas de la sílice: eucryptita y espodumeno.	

1.1. Estructuras de óxidos tetraédricos derivados de ZnO.

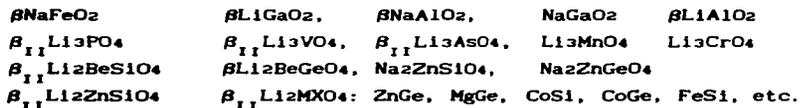
Compuestos que muestren estructuras donde la coordinación de todos los átomos es tetraédrica, se les conoce como 'estructuras tetraédricas'.

Los óxidos tetraédricos relacionados a los compuestos sintetizados en esta tesis, pueden ser clasificados con los siguientes tipos de fórmula: Li_3XO_4 : X=P, As, V, Cr, Mn; AYO_2 : A=Li, Na. Y=Al, Ga, Fe (no se incluye LiFeO_2) y A_2BCO_4 : A=Li, Na. B=Be, Mg, Zn, Co, Fe, Mn, Cd. C=Si, Ge (algunas de las combinaciones ABC). La mayoría de estos óxidos exhiben polimorfismo, con más de un polimorfo de estructura tetraédrica para cada composición, pero no todos los polimorfos exhiben estructuras tetraédricas.

Los óxidos tetraédricos derivados del ZnO se encuentran agrupados en dos series principales [16]; ambos contienen aproximadamente un empaquetamiento compacto hexagonal de oxígenos. La primera serie de algunas estructuras β se muestran a continuación:



Otros compuestos relacionados son los siguientes:



Las estructuras de temperatura baja tienen la estructura básica de la

wurtzita, esto es con un sólo tipo de sitios tetraédricos ocupados -sólo el tipo T+ y con un ordenamiento catiónico. Por ejemplo, en $\beta_{II}Li_2ZnSiO_4$, [17] y βLi_2BeSiO_4 [18] la diferencia radica en el ordenamiento de los cationes paralelo a uno de los ejes cristalográficos: el primero tiene hileras de cationes alternadas de Li y (Zn,Si), mientras que el último tiene hileras alternadas de (Li,Be) y (Li,Si). La estructura se completa añadiendo capas de oxígeno alternadas entre los cationes, de tal manera que se obtiene la secuencia -ABABABA- de un empaquetamiento compacto hexagonal [16], ver figura en el Apéndice A.1.

El segundo grupo de estructuras de óxidos tetraédricos relacionados, conocidos como las estructuras γ de temperatura alta, tienen también un empaquetamiento compacto hexagonal de capas, pero los cationes están distribuidos equitativamente entre los dos grupos de sitios tetraédricos disponibles, T+ y T- (Apéndice A.1).

Las superestructuras de la wurtzita (estructura β) tienen como única variable el tipo de ordenamiento de los cationes; por lo tanto, sólo existe un número limitado de estructuras derivadas de la wurtzita. Sin embargo, las estructuras γ tienen una variable adicional: dado que el doble de sitios tetraédricos están disponibles, el orden del sitio ocupado/sitio vacío puede variarse, así como también el ordenamiento de los cationes que ocupan estos sitios; por consiguiente, es posible obtener teóricamente un gran número de estructuras. Estructuras de óxidos conocidos que pertenecen a esta familia son:

$\gamma LiAlO_2$
tetragonal, P41212



γLi_2BeSiO_4
ortorrómbico, C2221

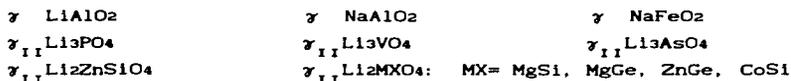
$\gamma_{II} Li_3PO_4$
ortorrómbico, Pmnb



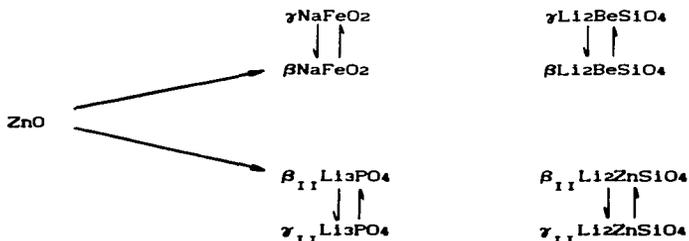
$\gamma_{II} Li_2ZnSiO_4$
ortorrómbico, Pmnb

Las cuatro estructuras anteriores se pueden agrupar en dos pares: γLiAlO_2 y $\gamma\text{Li}_2\text{BeSiO}_4$ que están relacionadas estructuralmente con diferentes sitios tetraédricos ocupados, comparados con los isotípicos $\gamma_{II}\text{Li}_3\text{PO}_4$ y $\gamma_{II}\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ [16].

Otros ejemplos isoestructurales son:



A partir de la relación estructural cercana entre las estructuras β y γ , West [16] ha sugerido un mecanismo de transformación general $\beta \rightleftharpoons \gamma$. En cada caso, la mitad del número de cationes saltan de un tetraedro ocupado a uno vacío ($\beta \rightarrow \gamma$), y viceversa para el proceso opuesto. De esta manera, los polimorfos de las familias β y γ derivados del ZnO se muestran a continuación:



Las flechas sencillas representan estructuras relacionadas por sustitución de cationes y las flechas dobles representan una transformación de fase.

1.2. Estructuras derivadas de la sílice.

Buerger, en 1948, fue el primero en identificar que la estructura del cuarzo, a pesar de ser compacta, tiene cierto espacio donde se pueden introducir cationes pequeños en la estructura [19,20]. Reconoció un grupo de soluciones sólidas cristalinas basadas en los diferentes polimorfos de

la sílice, SiO_2 -cuarzo, tridimita y cristobalita- donde una parte del ion Si^{4+} puede ser reemplazado por iones de menor valencia y la electroneutralidad se mantiene introduciendo cationes de tamaño (mono y divalentes) en las cavidades. Buerger denominó a estas soluciones sólidas como 'derivados de la sílice que contienen cationes en las cavidades' (del inglés "stuffed derivatives of the silica"). De esta manera, en los huecos del cuarzo, el polimorfo de temperatura baja (esto es β -cuarzo), sólo permiten la entrada del ion Li^+ (y posiblemente Be^{2+}), pero las fases de temperatura alta, cristobalita y tridimita, que tienen densidades menores, aceptan iones alcalinos de radio mayor como Na y K respectivamente [21].

Existe un intervalo extenso de soluciones sólidas en el sistema LiAlSiO_4 - SiO_2 con estructura tipo cuarzo (de simetría hexagonal), denominadas por Roy [22] 'soluciones sólidas de sílice O'; sin embargo, posteriormente este término fue rechazado por otros investigadores a favor de 'soluciones sólidas de cuarzo'. Winkler describió la estructura cristalina del primer derivado del cuarzo [23], esto es β -eucryptita: el ion Al^{3+} sustituye la mitad de los iones de Si^{4+} y el mismo número de iones de Li^+ se acomodan en los canales más grandes de la estructura paralelos a uno de los ejes cristalográficos de la celda unitaria.

Posteriormente, se publica un compuesto isoestructural a la temperatura baja del cuarzo [24], $\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$, donde el ion Mg^{2+} ocupa sitios de coordinación tetraédrica y octaédrica con el oxígeno. En este compuesto el ion Mg^{2+} puede ocupar sitios vacíos a lo largo de las capas de (Si,Al) o sitios entre las capas de (Si,Al). Por consiguiente, existen dos sitios cristalográficos diferentes en la estructura del cuarzo, donde pueden entrar los cationes [25].

Wells [21] distingue la posición de los cationes representándolos de la siguiente manera: por ejemplo $\text{Li}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ indica que el Al y Si constituyen el esqueleto y tienen una coordinación tetraédrica con el oxígeno y $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, donde el Li y Al de coordinación tetraédrica ocupan espacios vacíos entre el esqueleto de tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

La fase de temperatura alta de la eucryptita (forma β) tiene un polimorfo de temperatura baja (forma α) con estructura tipo fenaquita [26]. Compuestos análogos a la α -eucryptita son: LiGaSiO_4 , LiAlGeO_4 , LiGaGeO_4 ,

etc. [10].

Los derivados de la sílice se han sintetizado por diferentes métodos: cristalización de vidrios, sol-gel, hidrotérmicos, etc. De todos ellos, a partir de la cristalización de vidrios es el método más utilizado para obtener materiales adecuados para producir cerámicas y vitrocerámicas con propiedades características: coeficiente de expansión cercano a cero y buena transparencia óptica, especialmente los materiales basados en las soluciones sólidas de cuarzo y β -espodumeno [27-29].

Una gran mayoría de las fases tipo cuarzo son metaestables, esto es, son las primeras fases en cristalizar y se convierten gradualmente en fases más favorables termodinámicamente, al incrementar el tiempo y la temperatura durante el tratamiento térmico. La persistencia en la metaestabilidad de las soluciones sólidas de cuarzo se favorece con el tiempo al incrementar la sílice en la composición del bulto y al incorporar Ga^{3+} , en los sitios del esqueleto tetraedral [30].

Otro de los aluminosilicatos de litio bien conocidos por sus aplicaciones industriales es la fase tetragonal de temperatura alta del espodumeno, $\beta\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Este polimorfo es estable arriba de 500°C y metaestable a temperatura ambiente, y forma un intervalo amplio de soluciones sólidas en el sistema $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2$, entre 60 y 80% mol de SiO_2 [29,31].

La fase β del espodumeno tiene una estructura derivada de la keatita con cationes en sus cavidades. La keatita es una modificación de SiO_2 de alta presión y temperatura elevada [32]. En el espodumeno, $1/3$ de los átomos de Si están reemplazados por el Al y los iones de Li^+ ocupan dos posiciones equivalentes dentro de los anillos que forman los tetraedros de $[\text{SiO}_4]$, para balancear la carga [33].

En las soluciones sólidas de tipo cordierita, $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, el contenido de Al^{3+} puede ser reemplazado por Ga^{3+} en forma parcial para obtener $\text{Mg}_2(\text{Al}_{4-x}\text{Ga}_x\text{Si}_5\text{O}_{16})$ [30].

En el caso de las soluciones sólidas de β -cuarzo el Si^{4+} puede sustituirse parcialmente por Ga^{3+} y se obtiene: eucryptita (LiGaSiO_4) y

espodumeno de galio ($\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$) [10-12,15].

1.3. Electrolitos sólidos conductores de ion litio.

En las últimas dos décadas, el estudio de los electrolitos sólidos se ha ido incrementando. El factor principal que ha motivado el desarrollo de estos materiales, además del interés en sus propiedades físicas, es su aplicación en celdas de combustión, baterías, membranas selectivas de iones, sensores de gases y otros dispositivos electroquímicos [4-7].

Las baterías de estado sólido han recibido un interés particular en los últimos 15 años, debido al continuo crecimiento en fuentes alternas de almacenamiento de energía en diferentes campos, tales como en la fabricación de dispositivos portátiles (esto es calculadores de bolsillo, cámaras, relojes, etc.), en aplicaciones espaciales, en fuentes de poder integrables para microelectrónicas capaces de proveer lógica y memoria permanente, fuentes de poder de energía para propulsión electromagnética, etc. [7,34].

Tales aplicaciones requieren de electrolitos sólidos con una conductividad iónica elevada, una estabilidad química, mecánica y estructural sobre un intervalo amplio de temperatura, compatibilidad con los materiales del electrodo, que sean manufacturables y que presenten una conductividad electrónica extremadamente baja [7,35].

Los estudios realizados en los conductores catiónicos han dedicado una gran atención a la conocida β -alúmina, dado que estos materiales presentan una conductividad iónica extremadamente elevada, a temperaturas moderadas y bajas [36-39].

La familia de la β -alúmina representa un grupo de materiales con una conductividad alta de iones de sodio y hasta el momento no se conocen conductores sólidos de iones de litio o potasio comparables a la β -alúmina. Por consiguiente, existe un interés especial en buscar electrolitos sólidos adecuados que puedan ser utilizados en sistemas que contengan iones de litio como portadores de carga.

La razón para utilizar litio se debe a que es un elemento con un peso equivalente muy bajo, comparado con sodio y potasio. Es muy electropositivo

por lo que se pueden desarrollar celdas de alto voltaje y es un material que puede manipularse fácilmente a temperatura ambiente en comparación con los otros metales alcalinos.

Se han desarrollado sistemas que contienen electrolitos sólidos conductores de ion litio para ser utilizados tanto en celdas de alta densidad de energía a temperaturas bajas, como en celdas de baja densidad de energía a temperatura ambiente [4,7,34].

En la búsqueda de nuevos electrolitos sólidos conductores de ion litio, ha habido un gran interés en varios grupos de materiales [8]. Específicamente nos interesan las siguientes series: a) estructuras de poliedros aislados como: Li_4SiO_4 y Li_3GaO_4 , b) estructuras γ -tetraédricas que ocurren en materiales: $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$ y c) estructuras derivadas de SiO_2 : eucryptita y espodumeno.

a) Estructuras de poliedros aislados: Li_4SiO_4 y Li_3GaO_4

El ortosilicato de litio, Li_4SiO_4 , tiene una conductividad iónica de litio moderada, $2 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 300° C [40,41], y su estructura permite formar varios grupos de soluciones sólidas conductoras de ion litio por sustitución de cationes aliovalentes [8,35]: creando sitios vacantes de iones de Li^+ o introduciendo Li^+ en los intersticios, incrementando dramáticamente la conductividad.

Este efecto fue descubierto al sustituir fósforo pentavalente, P^{5+} , por Si^{4+} [42-45] para formar soluciones sólidas basadas en las dos estructuras estequiométricas, Li_4SiO_4 y $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$ [46]. Estas soluciones sólidas de fórmula $\text{Li}_{4-x}(\text{P}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_4$, tienen sitios vacíos de iones de litio cuya concentración aumenta con x y las conductividades son del orden $3 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, elevándose hasta $2 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 300° C [46,47]. A cierta composición intermedia ocurre un cambio en la estructura: de la monoclinica, tipo Li_4SiO_4 , a la ortorrómbica, tipo γ [46], siendo estas últimas estructuras también buenas conductoras de ion litio. Materiales de película delgada a base de $\text{Li/Li}_3.6\text{SiO}_6\text{Po}_4/\text{TiS}_2$ han sido utilizados en la fabricación de celdas secundarias de estado sólido [48].

Se obtuvieron resultados similares en los sistemas correspondientes a los arsenatos y vanadatos [49,50], presentando conductividades ligeramente

mayores [50] que en los anteriores.

En el Li_4SiO_4 se han realizado sustituciones por otros cationes aliovalentes, esto es Al [9,45]. Zn y Mg [51,52]. Los materiales que contienen Al son interesantes debido a que en la estructura original, Li_4SiO_4 , se pueden realizar sustituciones de dos formas diferentes obteniéndose las series, $\text{Li}_{4-x}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$: $0 < x \leq 0.4$ y $\text{Li}_{4-3y}\text{Al}_y\text{SiO}_4$: $0 < y \leq 0.6$ [9]. La primera serie contiene iones de litio en los intersticios, mientras que la segunda origina la creación de sitios vacíos. La conductividad más alta se observó en la segunda serie: $4 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 25°C elevándose hasta $10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 300°C [9]; siendo una conductividad varios órdenes de magnitud más alta que el valor obtenido en la fase estequiométrica, Li_4SiO_4 .

Los materiales de tipo Li_2MO_4 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$) tienen la estructura de la antifuorita, Li_2O , y presentan una gran concentración de sitios vacíos catiónicos en su estructura [44,45,53]. Estudios de conductividad iónica realizados en muestras policristalinas (en condiciones ambientales normales) la conductividad aumenta de 2 a 3 órdenes de magnitud a 500°C , $6 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, debido a la presencia de la humedad en la atmósfera del aire [53-57]. Este incremento es exponencial con el aumento en el contenido de humedad. Los cambios en los valores de la conductividad son debidos a la formación de LiOH (en condiciones húmedas) y a la descomposición de LiOH (en condiciones anhidras), siendo este proceso reversible. Por consiguiente, Li_2GaO_4 y Li_2AlO_4 pueden ser materiales interesantes para ser utilizados como sensores de la humedad a temperaturas elevadas, dada la conductividad alta que presentan en un intervalo amplio de humedades [56,58].

La conductividad de Li_2GaO_4 mejora al formar soluciones sólidas con Zn^{2+} y Mg^{2+} [59]. Se observó que las conductividades altas se encuentran en las soluciones sólidas donde se incrementa la concentración de litio, de fórmula $\text{Li}_{5-x}\text{O} \cdot 2-x\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$, a diferencia cuando se incrementa el número de sitios vacíos catiónicos de tipo $\text{Li}_{5-2x}\text{M}_x\text{O} \cdot 2+x\text{GaO}_4$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) donde la conductividad es más baja. Para la primera serie, las conductividades son del orden de $10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 300°C [59].

Estudios de las propiedades eléctricas de vidrios preparados por

enfriamiento brusco, de composición Li_5GaO_4 , mostraron que los materiales vitreos tienen una conductividad iónica mayor que los cristalinos de la misma composición a temperaturas bajas, $7 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 200°C [60]. En los vidrios, el comportamiento eléctrico no se ve afectado por la humedad del medio ambiente [60], como ocurre con los materiales cristalinos [53-58].

b) Estructuras tetraédricas: $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$.

En el sistema $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_2\text{ZnGeO}_4$ el polimorfo de temperatura alta de $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$, forma un intervalo de soluciones sólidas con estructura tetraédrica, isoestructurales a $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$ [61-63]. A estos materiales se les conoce con el nombre de LISICON [64] ("Lithium Superionic Conductors").

El Lisicón es uno de los miembros de una serie de soluciones sólidas basadas en $\gamma_{\text{II}}\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ y tiene una estructura tetraédrica derivada de $\gamma_{\text{II}}\text{Li}_3\text{PO}_4$ [16,61]. En composiciones intermedias, la conductividad es mayor a temperaturas altas, $0.13 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 300°C para la composición $\text{Li}_3.5\text{Zn}_0.25\text{GeO}_4$ [62-64]. Sin embargo, la conductividad disminuye a temperatura ambiente, $10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, debido a que los iones Li^+ quedan atrapados en la estructura. Esta composición es termodinámicamente inestable a temperaturas menores de 630°C [61]. Otras soluciones sólidas con una composición alrededor de $\text{Li}_3\text{Zn}_0.5\text{GeO}_4$, mantienen la conductividad alta a temperaturas elevadas y son termodinámicamente estables a temperatura ambiente [61,62].

Otro grupo de sistemas que forman las soluciones sólidas y muestran conductividad alta de ion litio, son los derivados de las fases Li_3XO_4 : $\text{X}=\text{P, As, V}$, con estructuras también tetraédricas [42-50, 65-67]. El mecanismo de sustitución es del tipo $\text{X} \rightleftharpoons (\text{Si, Ge, Ti}) + \text{Li}$ y permite que los iones de litio ocupen sitios intersticiales, los cuales son los responsables de la conductividad elevada.

El sistema $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_6$ [65] exhibe la conductividad más alta a temperatura ambiente de $4 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ elevándose a $10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 190°C , para la composición $\text{Li}_3.6(\text{Ge}_0.6\text{Vo}_0.4)\text{O}_4$. A diferencia con los germanatos de litio y zinc, estas fases son generalmente estables termodinámicamente a todas las temperaturas y no muestran una disminución en la conductividad con el envejecimiento desde 25 a 200°C [46-50]. Se han

utilizado electrolitos sólidos en película delgada de $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{10.4}\text{O}_4$ para desarrollar celdas de estado sólido de tipo Li/MnO_x [68], obteniendo conductividades de $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente.

La estructura cristalina de $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$ y sus derivados contienen un arreglo de iones de oxígeno, que es intermedio entre un empaquetamiento hexagonal compacto y tetragonal compacto, con los cationes distribuidos en varios sitios tetraédricos [69,70]. Las fases relacionadas al lisiócn, mantienen la misma estructura que éste, pero los iones de litio se encuentran en los sitios intersticiales [64,71,72].

c) Estructuras derivadas de SiO_2 : eucryptita y espodumeno.

Los aluminosilicatos de litio son materiales importantes para la fabricación de cerámicas y vitrocerámicas, ya que tienen un coeficiente de expansión térmico cercano a cero. Particularmente, los basados en la eucryptita, LiAlSiO_4 y en el espodumeno, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ [1,2]. Las aplicaciones más notables de estos materiales incluyen utensilios de cocina, intercambiadores de calor, espejos para telescopio y ventanas para hornos [3].

La β -eucryptita ha mostrado ser un material interesante como conductor iónico de litio en una dimensión. Mediciones de conductividad realizadas en diferentes formas físicas de la eucryptita, esto es, como material policristalino [73], vitrocerámica y vidrio [74] y como monocristal [75-77], revelan que el valor más elevado se obtuvo para el monocristal en la dirección del eje conductor: $10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 25°C elevándose a $10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 300°C [76] (ver Figura 7.24, Capítulo VII). La conductividad perpendicular a este eje es aproximadamente tres órdenes de magnitud más baja.

Los estudios realizados sobre las propiedades eléctricas de cerámicas de β -espodumeno de diferente microestructura y cristalinidad [78-80], revelaron que la forma vítrea presenta los valores más altos de la conductividad: $2 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 200°C elevándose a $7 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 500°C [80]. Ver Figura 7.22, Capítulo VII. Mediciones realizadas en las soluciones sólidas basadas en β -espodumeno con sustitución parcial de P y V mostraron conductividades generalmente bajas de 10^{-5} a $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 400°C [79]. β -Espodumeno ha sido utilizado como electrolito intermedio en

celdas de tipo $(\text{Li}_2\text{O}:\text{NiO})_{ss}/\text{Pt}$, obteniendo resultados satisfactorios cuando se utilizan grandes concentraciones de β -espodumeno [81].

Se ha hecho una comparación cualitativa de los valores de las conductividades de los aluminosilicatos de litio y silicatos de litio policristalinos, a 400°C , en base a su estructura [82,83]. Se observa de la Tabla 1.1 que las conductividades más bajas se encuentran en los silicatos de capas y cadenas, esto es Li_2SiO_3 y $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. En estos materiales, los iones de litio son esenciales para la cohesión de la estructura como un todo y los litios ocupan sitios tetraédricos, uniendo entre sí los tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ a través de enlaces cortos y fuertes. $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ tiene el enlace más corto Li-O (1.94 Å) y si este es el enlace más fuerte presentará entonces una conductividad muy baja.

Las conductividades intermedias se obtienen para las estructuras derivadas de la sílice que contienen cationes en sus cavidades ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{14}$ y $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Estos tienen enlaces Li-O más débiles y más largos, por ejemplo $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, la longitud del enlace Li-O es 2.08 Å. Existen algunos sitios ocupados por cationes, que pueden moverse a través de los canales en ciertas direcciones dentro de la estructura, como es el caso de la β -eucryptita.

Tabla 1.1 Conductividad a 400°C de algunos aluminosilicatos y silicatos de litio [83].

Compuesto	$\sigma_{400^\circ\text{C}} (\Omega\text{cm})^{-1}$
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	4.5×10^{-9}
Li_2SiO_3	5.6×10^{-7}
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	1.4×10^{-5}
LiAlSiO_4	4.7×10^{-5}
Li_4SiO_4	2.2×10^{-3}

En cambio, el ortosilicato de litio, Li_4SiO_4 , es el mejor conductor de ion litio. Su estructura consiste en tetraedros aislados $[\text{SiO}_4]$ unidos a una malla tridimensional de poliedros $[\text{LiO}_n]$ ($n=4,5,6$), con los sitios de los litios parcialmente ocupados. El tamaño del enlace promedio para la

coordinación 5 y 6 es 2.09 Å y 2.247 Å respectivamente, comparándolos con el litio de coordinación 4 cuya longitud de enlace Li-O es 1.98 Å; por lo tanto, es probable que los iones con enlaces débiles en las posiciones de coordinación 5 y 6 sean los responsables de la conductividad alta de Li_4SiO_4 .

Por consiguiente, una buena conductividad en silicatos puede asociarse a las siguientes características estructurales: estructuras de esqueletos tridimensionales con enlaces largos metal alcalino-oxígeno y los iones ocupando una fracción de los sitios iónicos alcalinos [83].

En la Fig. 1.1., se comparan algunos de los electrolitos sólidos conductores de ion litio mencionados en esta sección, con diferentes tipos de estructuras cristalinas; esto es, estructuras con iones metálicos alcalinos en capas, estructuras tetraédricas de poliedros aislados y estructuras de esqueletos tridimensionales [8]. Estos se comparan con la fase de alta temperatura de Li_2SO_4 , que es el mejor conductor de iones de litio; sin embargo, este material sufre una transformación de fase en el enfriamiento y la conductividad disminuye bruscamente.

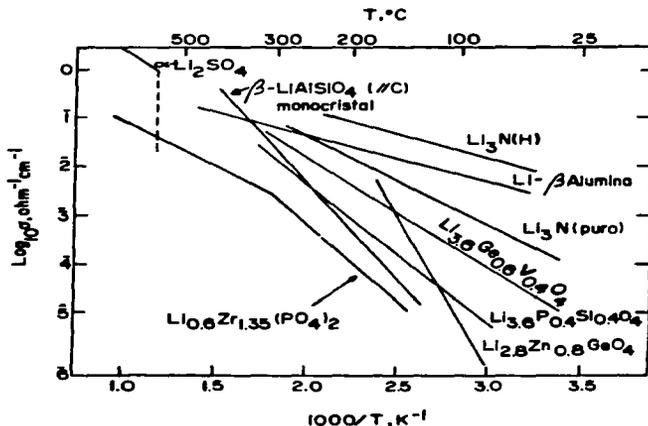


Fig. 1.1 Curvas de conductividad de varios conductores iónicos de litio.

II. CONDUCTIVIDAD IONICA EN SOLIDOS

Contenido	Página
2.1. Introducción General.	17
2.2. Interpretación de los datos de conductividad por técnicas de corriente alterna (AC).	18
2.3. Teoría de impedancia.	19
2.3.1. Respuesta AC en circuitos simples.	
2.3.2. Espectroscopia de impedancias.	
2.3.3. Magnitud relativa de las capacitancias.	
2.4. Descripción del circuito equivalente en electrolitos sólidos.	29
2.4.1. Electrolito sólido monocristalino con electrodos de bloqueo.	
2.4.2. Electrolito sólido policristalino con electrodos de bloqueo.	

2.1. Introducción general.

Los valores de la conductividad de los electrolitos sólidos se pueden medir analizando la respuesta eléctrica al aplicar un voltaje a través de un material cerámico. Existen dos métodos experimentales para determinar la conductividad que dependen del tipo de corriente utilizada al realizar las mediciones: corriente directa (DC) y corriente alterna (AC).

Método DC. Esta técnica involucra la aplicación de un voltaje constante a través de la muestra. Sin embargo, para que la corriente fluya a través del circuito, los iones móviles deben descargarse en los electrodos; de otra manera, los iones se acumularán en los electrodos causando el fenómeno de polarización y la corriente disminuirá exponencialmente con el tiempo. Para ello, es necesario utilizar un material, para el electrodo, que sea reversible a los iones portadores de carga. Tales electrodos permiten la descarga de los iones, con el fin de prevenir la polarización en los electrodos. Por ejemplo, el sodio fundido es un electrodo reversible adecuado para la β -alúmina de Na, ya que permite que los iones de Na^+ se muevan a través de la interfase electrodo-electrolito sólido. Otra técnica utilizada para evitar la polarización en los electrodos es el método de 4 puntas [84].

El método DC es el que idealmente debería emplearse para determinar la conductividad de un material, ya que el uso de la corriente directa asegura que los valores obtenidos se deban a la migración de los iones dentro del electrolito sólido y no a pérdidas dieléctricas asociadas a vibraciones iónicas localizadas.

Sin embargo, el método AC se utiliza frecuentemente debido a que las mediciones experimentales de las conductividades son más sencillas.

Método AC. Esta técnica involucra la aplicación de un voltaje sinusoidal de frecuencia variable a través de la muestra, $V = V_{\text{max}} \sin \omega t$.

Las mediciones se realizan registrando la respuesta eléctrica de la muestra en función de la frecuencia aplicada. Para ello, se utilizan generalmente electrodos de bloqueo, dado que al utilizar un intervalo de frecuencia adecuado se pueden evitar los efectos de polarización en los

electrodos. También, es más fácil encontrar materiales adecuados para los electrodos de bloqueo que el encontrar electrodos reversibles adecuados. Por ejemplo, el oro es un electrodo de bloqueo adecuado para los electrolitos sólidos conductores de ion Li^+ .

La interpretación de los resultados de las mediciones AC es generalmente más compleja que por el método DC. La respuesta eléctrica de una celda puede contener contribuciones de varios procesos complejos de migración y de polarización, ambos presentes en el electrolito y en la interfase electrodo-electrolito.

La ventaja principal del método AC en el estudio de las propiedades eléctricas de celdas electroquímicas en el estado sólido, es que los datos contienen toda la información de los procesos que ocurren en la celda. En principio, es posible separar los resultados de las contribuciones individuales. En particular, y en contraste con las mediciones DC, se pueden determinar individualmente las conductividades intra e intergranulares (ver Apéndice B.1) de los electrolitos policristalinos. Además, es posible obtener información adicional concerniente al tiempo de dependencia de los iones que migran y del proceso de polarización.

El método AC es el que se utiliza en esta tesis.

2.2. Interpretación de los datos de conductividad por técnicas de corriente alterna (AC).

Una de las técnicas frecuentemente utilizadas para medir las propiedades eléctricas de una gran variedad de materiales cerámicos es la 'impedancia compleja' [85-90].

En el método de impedancia compleja, la impedancia AC de una muestra se mide en un intervalo de frecuencias, típicamente de 10^{-2} a 10^7 Hz y las diferentes regiones del material se caracterizan de acuerdo a los tiempos de relajación eléctricos o a las constantes de tiempo.

Las impedancias usualmente tienen las componentes resistividad y reactividad (capacitiva/inductiva) las cuales deben determinarse. Esto puede realizarse de varias maneras, una de ellas es aplicando un voltaje alternado a través de una muestra y de un resistor estándar, que se

encuentran en serie. Posteriormente, se miden las componentes de fase de entrada y salida del voltaje a través de la muestra.

Dividiendo estos componentes entre la magnitud de la corriente, se obtienen las componentes resistividad y reactividad de la impedancia. Las mediciones se repiten para cada frecuencia y pueden determinarse utilizando un analizador automático de respuesta a la frecuencia (ver Cap. III, 3.6).

Las diferentes regiones del sistema electrolito sólido-electrodo se caracterizan en términos de un circuito equivalente generalmente formado de resistores y capacitores, conectados ya sea en serie o en paralelo dependiendo de la información experimental.

Cuando los elementos resistivo y capacitivo están conectados en paralelo, un parámetro importante es la constante de tiempo o de relajación, τ , que está dada por el producto $\tau = RC$.

El resistor representa la oposición a la migración de los iones dentro de un monocristal, mientras que el capacitor representa la relajación de la carga que resultaría al eliminar el voltaje aplicado. El resultado de este proceso es la acumulación de cargas y se presenta dentro del cristal como un fenómeno de polarización o un efecto dieléctrico.

En un intervalo de frecuencias los elementos RC son separables debido a que $\omega_{max}RC=1$, y se aplica a la frecuencia de pérdida máxima, ω_{max} , en el espectro de impedancias. Por consiguiente, a partir del espectro de impedancias usualmente es posible identificar diferentes pares de elementos RC y asignarlos a las regiones apropiadas de la muestra. Por lo tanto, los valores individuales de las componentes R y C pueden cuantificarse.

El desarrollo del análisis AC en electrolitos sólidos se describe en la sección 2.4, pero primero se revisarán algunos conceptos teóricos básicos de conductividad AC.

2.3. Teoría de impedancia.

Cuando se aplica un voltaje sinusoidal variable $V=V_{max} \sin \omega t$ a un sistema, se genera una corriente de la misma frecuencia angular, ω . Normalmente, debido a efectos de capacitancia e inductancia, la corriente

no se encuentra en fase con el voltaje aplicado, esto es $i = I_{\max}(\sin \omega t + \theta)$ donde θ es el ángulo de fase entre la corriente y el voltaje.

En el análisis DC la oposición al flujo de la corriente se le denomina resistencia ($R = V/I$).

En el análisis AC la relación correspondiente entre el voltaje y la corriente se le denomina impedancia, Z ($Z = V/I$).

Si existe una diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, entonces la impedancia posee magnitud y fase; en general ambos valores dependen de la frecuencia, por consiguiente, la impedancia es una cantidad vectorial.

En el análisis AC, la facilidad al flujo de corriente se le denomina admitancia, A (o Y), donde $A = 1/Z$.

2.3.1. Respuesta AC en circuitos simples.

(1) Resistor

No existe una diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, por lo tanto

$$Z = R \qquad \qquad \qquad \text{y} \qquad \qquad \qquad A = 1/R$$

(2) Capacitor

Aparece una corriente dependiente de la frecuencia el cual no está en fase con el voltaje aplicado.

$$I = j\omega CV \qquad \qquad \qquad (2.1)$$

ω = frecuencia angular, $2\pi f$

C = capacitancia

V = voltaje

$$j = \sqrt{-1}$$

El término j es imaginario y toma un valor de $\sqrt{-1}$ cuando existe una diferencia de fase de 90° entre el voltaje sinusoidal y la corriente.

Para un capacitor la impedancia está dada por

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.2)$$

y la admitancia por $A = j\omega C$ (2.3)

(3) Resistor y capacitor en serie. Figura 2.1.

Para un circuito en serie la impedancia total es

$$Z_T = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots \text{ por tanto}$$

$$Z_T = R + \frac{1}{j\omega C} = R - \frac{j}{\omega C} \quad (2.4)$$

Se observa que la impedancia total contiene una componente real (R) y una componente imaginaria (1/ωC). Por consiguiente, se le conoce como impedancia compleja a

$$Z_T = Z' - jZ'' \text{ donde } Z' = R \text{ (parte real); } Z'' = 1/\omega C \text{ (parte imaginaria)}$$

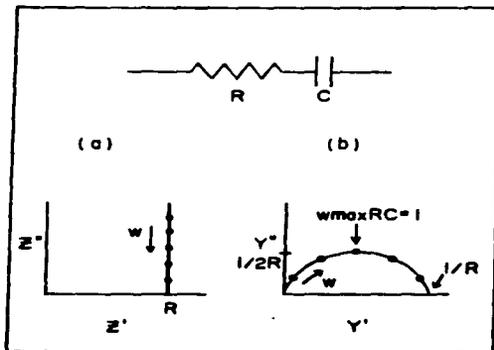


Fig. 2.1 Resistor y capacitor en serie: circuito equivalente (diagrama superior). a) curva de impedancia compleja, b) curva de admitancia compleja.

Las curvas del plano complejo se construyen graficando la componente real contra la componente imaginaria, para cada valor de la impedancia. La curva del plano de la impedancia compleja para un resistor y un capacitor

en serie, es una recta vertical desplazada del origen por un valor R a lo largo del eje real (Fig. 2.1.a).

La admitancia total está dada por $A^* = 1/Z^*$ y para un arreglo en serie

$$A^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_1^* + Z_2^* + Z_3^*}$$

$$\frac{1}{A_T^*} = \left[R + \frac{1}{j\omega C} \right]^{-1}$$

$$\frac{1}{A_T^*} = \frac{1}{R} \left[\frac{1}{1 + (\omega^2 R^2 C^2)^{-1}} \right] + j \frac{1}{R} \left[\frac{\omega R C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \right] \quad (2.5)$$

La admitancia total contiene una componente real, A' y una imaginaria, A'' :

$$A_T^* = A' + jA''$$

La ecuación (2.5) describe un semicírculo en el plano de admitancias complejas (Fig. 2.1.b). Si $\omega \rightarrow 0$; $A', A'' \rightarrow 0$. Si $\omega \rightarrow \infty$, $A' = 1/R$ y $A'' \rightarrow 0$.

El semicírculo intercepta al eje real en cero y en $1/R$. En el máximo del semicírculo la parte real y la parte imaginaria son iguales y a esta frecuencia, ω_{max}

$$\omega_{max} R C = 1 \quad (2.6)$$

Los valores de ω y R se obtienen de la Fig. 2.1.b; por lo tanto, es posible calcular C a partir de la ecuación (2.6) y obtener la constante de tiempo de Maxwell, $RC = \tau$.

La combinación de un resistor y un capacitor en serie genera un semicírculo en el plano de admitancias complejas y una recta vertical en el plano de impedancias complejas.

(4) Resistor y capacitor en paralelo. Figura 2.2.

Para este circuito, la impedancia total está dada por

$$\frac{1}{Z_T^*} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots$$

$$\frac{1}{Z_T^*} = \left[\frac{1}{R} + j\omega C \right]^{-1}$$

$$Z_T^* = R \left[\frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right] - jR \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (2.7)$$

$$Z_T^* = Z' - jZ''$$

La ecuación (2.7) describe un semicírculo en el plano de impedancia compleja (Fig. 2.2.a). Si $\omega \rightarrow \infty$; Z' y $Z'' \rightarrow 0$. Si $\omega \rightarrow 0$; $Z' \rightarrow R$ y $Z'' \rightarrow 0$. El semicírculo intercepta al eje real en cero y en R . Nuevamente se cumple que $\omega_{\max} RC = 1$ en el máximo del semicírculo.

La combinación de un resistor y un capacitor en paralelo, genera una recta vertical en el plano de admitancias complejas (Fig. 2.2.b).

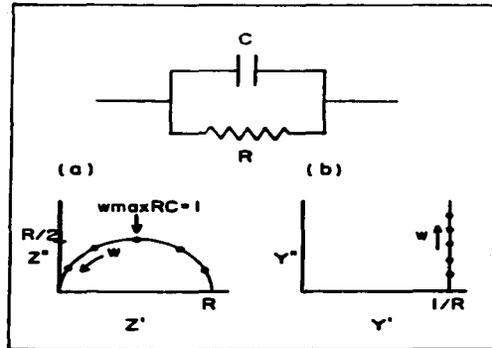


Fig. 2.2 Resistor y capacitor en paralelo: circuito equivalente (diagrama superior). a) curva de impedancia compleja, b) curva de admitancia compleja.

Existen otras dos componentes cercanamente relacionadas, la permitividad compleja $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ y el módulo eléctrico complejo $M^* = \epsilon^{*-1} = M' + jM''$, y pueden definirse en términos de la impedancia y admitancia complejas:

$$M^* = j\omega C_0 Z^* \quad (2.8)$$

$$\epsilon^* = Y^* / j\omega C_0 \quad (2.9)$$

donde ω es la frecuencia angular, $2\pi f$; $j = \sqrt{-1}$ y C_0 es la capacitancia de la celda al vacío, $C_0 = \epsilon_0 A/l$ (ϵ_0 , permitividad en el vacío).

El parámetro M^* es más sensible a los efectos que presentan los electrolitos a bajas frecuencias por lo tanto, algunas veces es posible observar separadamente los efectos del grano y de la frontera de grano a estas frecuencias [90-92].

A partir del parámetro ϵ^* se puede obtener directamente el comportamiento capacitivo del sistema, esto es, la constante dieléctrica o la permitividad de un material cerámico [90-92].

Para una combinación RC en paralelo, el formalismo del módulo complejo está dado por

$$M^* = \frac{C_0}{C} \left[\frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right] + j \frac{C_0}{C} \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (2.10)$$

La ecuación (2.10), en el plano del módulo complejo describe un semicírculo. A medida que $\omega \rightarrow 0$; $M', M'' \rightarrow 0$. A medida que $\omega \rightarrow \infty$; $M'' \rightarrow 0$ y $M' \rightarrow C_0/C$. A la altura máxima del semicírculo, $\omega_{max} RC = 1$ y $M'' = C_0/2C$.

2.3.2. Espectroscopía de impedancias.

En lugar de graficar las curvas de los planos complejos, las ecuaciones de los circuitos se pueden representar graficando las curvas espectroscópicas de la impedancia compleja. En este caso, cada uno de los términos real e imaginario se grafican contra la frecuencia, $\log \omega$ ó $\log f$, [90-92].

Para un par de elementos RC en paralelo las curvas de impedancia y del

módulo espectroscópicas pueden interpretarse como:

$$Z' = R \frac{1}{1+(wRC)^2} \quad Z'' = R \frac{wRC}{1+(wRC)^2} \quad (2.11)$$

$$M' = \frac{R^2 w^2 C_0 C}{1+(wRC)^2} \quad M'' = \frac{C_0}{C} \frac{wRC}{1+(wRC)^2} \quad (2.12)$$

Las curvas espectroscópicas de los términos reales, Z' y M' vs $\log(w)$ dan lugar a curvas sigmoidales.

Las curvas espectroscópicas de los términos imaginarios, Z'' y M'' vs $\log(w)$ producen el pico de Debye. Nuevamente el máximo del pico obedece $w_{max}RC=1$, y es igual a $0.5R$ para la impedancia espectroscópica y $C_0/2C$ para la del módulo espectroscópico, Fig 2.3 (b) y (d). En ambos casos, el valor teórico a la mitad de la anchura del pico de Debye es $1/2\Delta = 1.14$.

En la figura 2.3 se muestran las curvas de los planos complejos (a) y (c) para compararlas con las curvas espectroscópicas, (b) y (d), respectivamente.

Actualmente se ha ido incrementando el uso de las curvas espectroscópicas en diversas aplicaciones en el análisis AC [91]. El uso de estas curvas tienen la ventaja de poder detectar más detalladamente el comportamiento de los granos y/o frontera de grano en función de la frecuencia.

Los cuatro formalismos juntos forman la base de la información obtenida a partir de las mediciones AC; todas están relacionadas entre sí y caen dentro de dos grupos definidos (Z'' , M'') y (Y'' , ϵ'').

En el análisis de conductividad AC se mide uno de los formalismos en función de la frecuencia y puede transformarse en los otros tres por las relaciones mostradas con anterioridad.

En esta tesis se han utilizado las curvas espectroscópicas junto con las de impedancia compleja, para el análisis de los datos de conductividad AC experimentales.

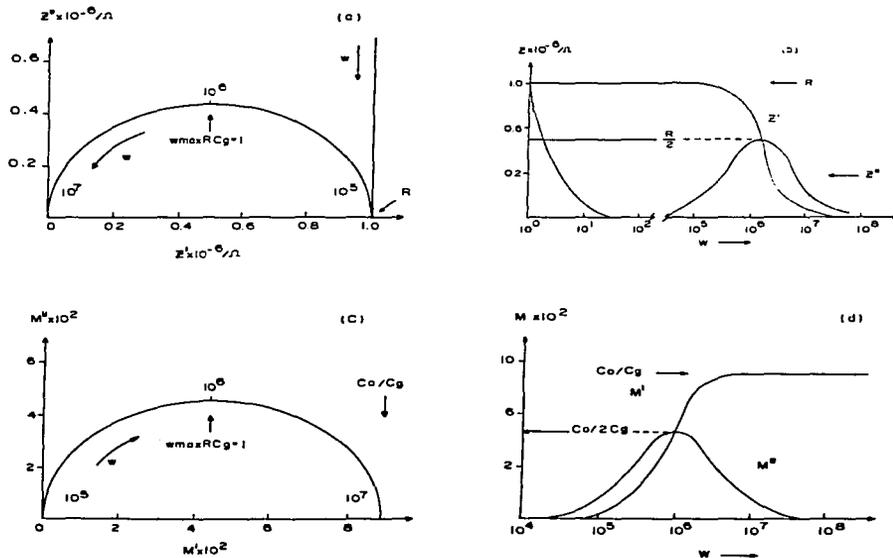


Fig. 2.3 Curvas en el plano complejo, (a) y (c); curvas espectroscópicas, (b) y (d), para los formalismos de impedancia y módulo; para una celda de un monocristal/electrodo de bloqueo, $R = 10^6 \text{ } \Omega$, $C_g = 10^{-12} \text{ F}$.

2.3.3. Magnitud relativa de las capacitancias.

Una vez obtenidos los valores de las componentes R y C, el siguiente paso es asignar estos valores a las diferentes regiones de la muestra basándose en las magnitudes de las capacitancias.

El valor de las resistencias en un electrolito sólido varía considerablemente con la temperatura, mientras que los valores de las capacitancias varían muy poco. Un modelo adecuado y utilizado para asignar los valores de las capacitancias a los diferentes procesos que ocurren dentro del sistema electrodo-muestra, es el 'modelo de bloques' [91] (Figura 2.4).

El 'modelo de bloques' representa un electrolito policristalino compuesto de granos de forma cúbica, separados por una frontera de grano. La ecuación para un capacitor de placas paralelas de área A, con una separación L entre las placas estará dada por $C = \epsilon' \epsilon_0 A / L$, donde ϵ' es la permitividad entre las placas y ϵ_0 es la permitividad en el vacío, $8.854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$. La relación A/L se le conoce como Factor Geométrico (FG).

Al aplicar un voltaje a una muestra policristalina, los iones y electrones se acumulan en la interfase electrodo-electrolito. Por consiguiente, estas interfases se comportan como un capacitor de placas paralelas. Comúnmente, en las fronteras entre los granos, la migración de los portadores de las cargas a través de las fronteras está restringida. Por lo que, la acumulación resultante de los iones móviles origina una capacitancia de frontera de grano, C_{fg} . Además, debido al efecto de polarización del ion dentro de los cristales individuales, se origina la capacitancia intracristalina, C_b .

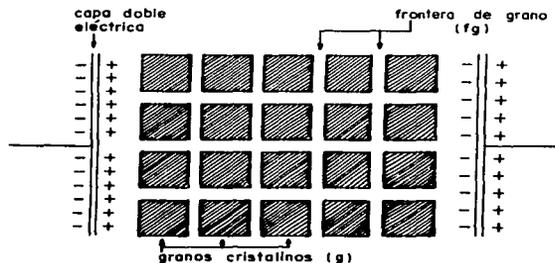


Fig. 2.4 Modelo de bloques mostrando los granos y frontera del grano en un electrolito policristalino, colocado entre dos electrodos bloqueadores metálicos.

Suponiendo que un material tiene una relación de área y longitud de celda unitario (esto es, $L/A = 1\text{cm}^{-1}$) y una permitividad, ϵ' , típica de 10, y estimando que las fronteras de los granos ocupan de 10^{-2} a 10^{-4} del total de la longitud de la celda y que la interfase del electrodo-muestra es de 10^{-8} del total de la longitud de celda, entonces los valores de las capacitancias esperados son de 10^{-12} F , 10^{-9} F y 10^{-6} F . Estos son valores

típicos para las capacitancias debido al bulto, C_b , a la frontera del grano, C_g , y a los electrodos, C_e , respectivamente (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Interpretación de los valores de las capacitancias [91]

Capacitancia (F)	Fenómeno responsable
10^{-12}	bulto
10^{-11}	fase secundaria minoritaria
$10^{-11} - 10^{-8}$	frontera de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	bulto en un ferroeléctrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	formación de una capa superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	interfase muestra-electrodo
10^{-4}	reacciones electroquímicas

En la práctica se ha encontrado, en una gran variedad de materiales cerámicos, que la capacitancia de la frontera de grano usualmente se encuentra entre 10^{-11} y 10^{-8} F. Las capacitancias mayores ocurren en materiales que presentan una buena sinterización, con regiones intergranulares angostas. Las capacitancias bajas se encuentran generalmente en materiales que tienen una sinterización pobre y presentan ciertas alteraciones en los valores de las resistencias, debido a la formación de cuellos de contacto angostos entre los granos [93].

La capacitancia debida a la interfase entre la muestra y el electrodo es importante por varias razones. Una de ellas es que la respuesta de la impedancia proporciona información sobre la naturaleza de las especies conductoras dentro de una electrocerámica; en particular, si la conducción es a base de iones o electrones.

Existen materiales que contienen un componente ferroeléctrico, cuya permitividad típica del bulto se encuentra entre $10^{-3} - 10^{-5}$. En el caso del ferroeléctrico $BaTiO_3$ con impurezas de manganeso fue posible distinguir los componentes ferroeléctricos de los efectos de capa delgada no-ferroeléctricos, a partir de la dependencia de las capacitancias con temperatura [94].

2.4. Descripción del circuito equivalente en electrolitos sólidos.

El electrolito se define como un sólido donde sólo una especie de iones se mueven libremente y la conductividad electrónica es insignificante. A continuación se describen dos celdas electroquímicas para ilustrar los procesos físicos y su representación de circuitos equivalentes de resistores y capacitores.

2.4.1. Electrolito sólido monocristalino con electrodos de bloqueo

El diagrama del electrolito sólido 'ideal' se muestra en la Fig. 2.5.

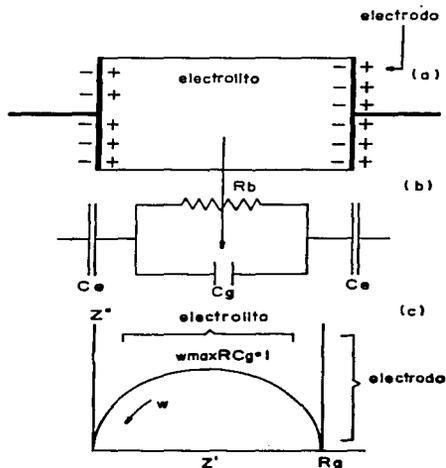


Fig. 2.5 Electrolito monocristalino con electrodos de bloqueo. a) Monocristal; b) circuito equivalente; c) curva de impedancia compleja.

El electrolito se describe por un arreglo paralelo de:

- un resistor, R_g , que representa la oposición a la migración de los iones móviles
- un capacitor, C_g , que representa la relajación de la carga, esto es la polarización de los iones

El electrolito está conectado físicamente en serie a los electrodos de bloqueo que tienen una resistencia infinita. La interfase entre el electrodo y el electrolito se considera como un capacitor de capa doble. Se obtiene un sólo valor de la capacitancia del electrodo, C_{e_T} , al combinar las dos capacitancias de los electrodos.

$$\frac{1}{C_{e_T}} = \frac{1}{C_{e_1}} + \frac{1}{C_{e_2}}$$

El circuito equivalente es un elemento RC en paralelo y se encuentra en serie con el capacitor, C_{e_T} , Fig. 2.5.b.

Para el elemento RC en paralelo, de la ecuación (2.5) y (2.2) se obtiene

$$Z_1^* = R_g \left[\frac{1}{1+(wR_gC_g)^2} \right] - jR_g \left[\frac{wR_gC_g}{1+(wR_gC_g)^2} \right]$$

para el capacitor, $Z_2^* = \frac{1}{jwC_{e_T}}$

Para el circuito en serie, $Z^* = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots$ entonces la impedancia total, Z_T^* , es

$$Z_T^* = R_g \left[\frac{1}{1+(wR_gC_g)^2} \right] - jR_g \left[\frac{wR_gC_g}{1+(wR_gC_g)^2} \right] + \frac{1}{jwC_{e_T}} \quad (2.13)$$

$$Z' = R_g \left[\frac{1}{1+(wR_gC_g)^2} \right] \quad Z'' = - \left[R_g \left[\frac{wR_gC_g}{1+(wR_gC_g)^2} \right] + \frac{1}{wC_{e_T}} \right]$$

La gráfica resultante de la impedancia del plano complejo, Fig. 2.5.c, es un semicírculo que intersecta al eje real, Z' , en cero y R_g , y una recta vertical a frecuencias bajas que intersecta al eje real en R_g .

La conductividad DC, σ , puede evaluarse de la intersección en el eje real, dado que $\sigma = 1/R$.

La capacitancia geométrica, C_g , se obtiene de la expresión $w_{max}R_gC_g=1$, dado que R_g y w_{max} son conocidas.

La capacitancia del electrodo, C_{e_T} , se obtiene a partir de la expresión $Z'' = 1/wC_{e_T}$, para cualquier combinación de valores de Z'' y w en la recta vertical.

2.4.2. Electrolito sólido policristalino con electrodos de bloqueo

Este tipo de electrolito sólido se describe ampliamente ya que es de interés particular en esta tesis. Fig. 2.6.

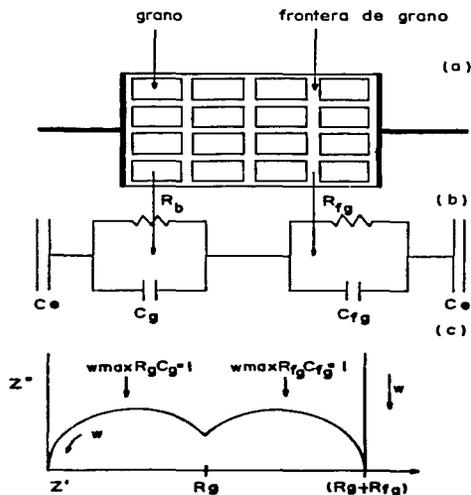


Fig. 2.6 Electrolito policristalino con electrodos de bloqueo.
 (a) Electrolito policristalino; (b) circuito equivalente;
 (c) curva de impedancia compleja.

La naturaleza del material del electrolito sólido es similar al anterior, por lo que puede describirse con la misma combinación de los elementos RC. La única diferencia es que se adiciona un elemento RC en paralelo que representa la influencia de las fronteras del grano y la

migración de los portadores de carga. Este elemento adicional está compuesto de

- un resistor, R_{rg} , que representa la dificultad de los iones móviles que migran a través de las fronteras del grano
- un capacitor, C_{rg} , que representa la carga formada debido al apilamiento de los iones móviles a ambos lados de las fronteras del grano.

El circuito equivalente es un arreglo de dos elementos RC en paralelo que se encuentran en serie con un capacitor, C_{eT} , Fig. 2.6.b.

La ecuación de la impedancia es:

$$Z^* = R_g \left[\frac{1}{1+(wR_gC_g)^2} \right] + R_{rg} \left[\frac{1}{1+(wR_{rg}C_{rg})^2} \right] - j \left[R_g \left[\frac{wR_gC_g}{1+(wR_gC_g)^2} \right] + R_{rg} \left[\frac{wR_{rg}C_{rg}}{1+(wR_{rg}C_{rg})^2} \right] + \frac{1}{wC_{eT}} \right] \quad (2.14)$$

y la del módulo es

$$M^* = \frac{C_o}{C_g} \left[\frac{1}{1+(wR_gC_g)^2} \right] + \frac{C_o}{C_{rg}} \left[\frac{wR_{rg}C_{rg}}{1+(wR_{rg}C_{rg})^2} \right] + \frac{C_o}{C_{eT}} + j \frac{C_o}{C_g} \left[\frac{wR_gC_g}{1+(wR_gC_g)^2} \right] + \frac{C_o}{C_{rg}} \left[\frac{wR_{rg}C_{rg}}{1+(wR_{rg}C_{rg})^2} \right] \quad (2.15)$$

Cada elemento RC en paralelo origina un semicírculo en el plano de impedancia compleja y en la curva del módulo complejo. Dado que $C_{rg} \gg C_g$ y recordando que $w_{max}RC=1$, los efectos intracrystalinos ocurren a frecuencias mayores que los efectos de la frontera del grano, para todos los valores reales de R_g y R_{rg} .

La capacitancia del electrodo, como en el caso anterior, aparece como

una recta vertical en el plano de impedancia compleja. Sin embargo, las magnitudes relativas de los dos semicírculos difieren entre los formalismos de la impedancia y del módulo.

Inspeccionando las ecuaciones (2.14) y (2.15), muestran que los elementos más resistivos del circuito, esto es R_0 serán detectados por el formalismo de impedancia; mientras que los elementos de la capacitancia más bajos, esto es C_0 , serán detectados por el formalismo del módulo.

Los semicírculos en las gráficas del plano complejo y los picos de Debye en las curvas espectroscópicas estarán separados en sus componentes, si existe una diferencia suficiente en los valores de las constantes de tiempo de Maxwell de RC. En el formalismo de la impedancia las diferencias serán debidas a C y no a R. Lo contrario se aplica para el formalismo del módulo.

A partir de las formas de las curvas de impedancia y del módulo se obtienen diferentes aspectos que proporcionan información complementaria como se muestra con el siguiente ejemplo:

$$C_1 = C_2 = 10^{-12} \text{F}, \quad R_1 = 10^8 \Omega, \quad R_2 = 10^6 \Omega$$

La combinación de los elementos de este circuito equivalente es una representación de una mezcla equivalente de dos fases que tienen permitividades idénticas y no existe el efecto de la frontera de grano. Fig. 2.7.

Los valores de R_1 y R_2 difieren por un factor de 100, mientras que los valores de las capacitancias son iguales. En el plano de impedancia compleja, Fig. 2.7.a, se observa un semicírculo sencillo, dado que la respuesta de la impedancia está dominada totalmente por el elemento RC en paralelo, esto es por la resistencia más grande, R_1 . En el plano del módulo, Fig. 2.7.b, la respuesta está controlada por el elemento RC, con una capacitancia en paralelo más pequeña y en este caso las dos capacitancias son iguales.

Las curvas espectroscópicas muestran un efecto similar, Fig. 2.7.c, un pico sencillo en Z'' pero dos picos en M'' . La ventaja de combinar las curvas M'' y Z'' (figura c) es que los picos de M'' y Z'' para un elemento particular

RC, la escala debe coincidir en el eje de las frecuencias, como ocurre en este caso: se observan dos picos (de M'' y de Z'') a la misma frecuencia baja.

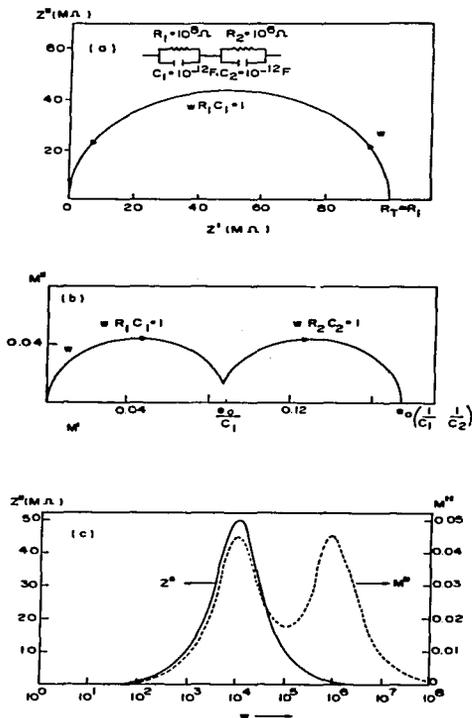


Fig. 2.7 Comparación de las curvas de impedancia y del módulo para el circuito mostrado en la parte superior. (a) curva de impedancia compleja, Z'' vs Z' ; (b) curva del módulo complejo, M'' vs M' ; (c) curvas espectroscópicas de Z'' , M'' vs la frecuencia

En las curvas del plano complejo, esta comparación no es sencilla dado que, mientras la curva del plano Z° termina en el límite de la frecuencia

alta, el plano M° empieza en el límite de frecuencia baja.

Las frecuencias de los picos máximos de las curvas espectroscópicas Z'' y M'' están dadas por la relación $2\pi fRC = 1$ (donde $\omega = 2\pi f$). El producto RC para cada pico es un parámetro fundamental como también el valor de f_{max} . Esto es debido a que el producto RC, es usualmente independiente de la geometría de la región responsable del elemento RC.

En este ejemplo en particular, las curvas del módulo muestran ambos elementos RC en paralelo mientras que las curvas de la impedancia sólo muestran el elemento más resistivo. Al variar las magnitudes de las componentes R y C pueden surgir diferentes situaciones [92]. Por ejemplo, si una de las capacitancias es mayor que la otra, el pico y semicírculo asociado a esta capacitancia desaparecerá efectivamente de la gráfica del módulo.

Al realizar el análisis de la conductividad AC, el punto clave a determinar es en detectar los elementos RC dependiendo de la curva utilizada y de las magnitudes relativas de las componentes. Esto es, las curvas del módulo detectan aquellos elementos con las capacitancias más pequeñas, mientras que las curvas de la impedancia detectan los elementos más resistivos en la muestra.

En materiales no muy homogéneos el circuito equivalente está representado por más de un elemento RC y el espectro resultante de M'' y Z'' pueden ser muy diferentes [94].

El método de espectroscopia de impedancias es muy útil por las siguientes razones [91]:

- indica si la resistencia total del material es debida al bulto cristalino o a las fronteras del grano
- evalúa la calidad y homogeneidad eléctrica de la cerámica dado que existe una conexión sinterización-microestructura en la respuesta AC
- mide los valores de los componentes resistivos y capacitivos
- distingue los componentes ferroeléctricos de los no-ferroeléctricos
- estudia la formación y/o eliminación de capas en la superficie de electrocerámicas

- determina la naturaleza de las especies portadoras de carga, esto es, conductividad iónica o electrónica
- determina los componentes de transferencia de carga que ocurren en la interfase.

Las curvas de impedancia y del módulo complejo se analizan en función de la temperatura. Los valores obtenidos se representan en una gráfica de conductividad, σ , contra el inverso de la temperatura, $1/T$, la cual está dada por la ecuación de Arrhenius

$$\sigma = \frac{\nu_0 d^2 q^2 c}{kT} \exp(-E_a/kT)$$

donde q es la carga del ion, d es la distancia del salto iónico, ν_0 es la frecuencia vibracional del ion en su sitio de la red, c es la concentración de los iones móviles, k es la constante de Boltzmann y E_a es la barrera de la energía libre para que migren los iones.

La ecuación de Arrhenius puede ser representada como

$$\log \sigma T = \log A - \frac{\Delta H}{2.303R} (1/T)$$

que es la ecuación de una recta con una pendiente negativa ($\Delta H/2.303R$) y A es el factor pre-exponencial (que depende de la carga iónica y de la concentración de los iones móviles) y se obtiene extrapolando la curva a temperatura infinita.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Contenido	Página
3.1. Reactivos químicos	38
3.2. Método de preparación	38
a) Formación de LiGaSiO_4	
b) Sistema $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$	
c) Sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$	
d) Soluciones sólidas en la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaO}_4$	
e) Soluciones sólidas en la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaO}_2$	
f) Sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	
3.3. Análisis de fases	43
a) Identificación de las fases cristalinas	
b) Interpretación de las películas de Hägg-Guinier	
c) Asignación de los índices de Miller y determinación de la celda unitaria	
d) Análisis de la fase vítrea	
3.4. Determinación del diagrama de fases	46
a) Equilibrio químico de fases	
b) Tratamiento térmico de las muestras	
c) Análisis Térmico	
d) Determinación aproximada de las temperaturas de fusión	
e) Calibración de muflas	
f) Combinación de técnicas para la elaboración de los diagramas de equilibrio	
3.5. Preparación de las celdas electroquímicas para la medición de la conductividad	52
3.6. Equipo de conductividad	53

3.1. Reactivos químicos

Fórmula	Nombre y origen
Li_2CO_3	Carbonato de litio (99-100%, BDH)
SiO_2	Cuarzo (tamaño de partícula 100 μm , 99.98% pureza, thermal syndicate Ltd)
Ga_2O_3	Oxido de galio (99.99%, Aldrich)
Al_2O_3	Alúmina (99.9% Aldrich)
KCL	Cloruro de potasio (R.A.)

3.2. Método de preparación.

Las muestras se prepararon al hacer reaccionar los diferentes reactivos químicos en el estado sólido.

Se pesaron de 5-10 gr en total de muestra, se molieron en un mortero de ágata con acetona durante 10 minutos para propiciar mayor contacto entre los reactivos y obtener un mezclado homogéneo. Las muestras una vez secas se colocaron en crisoles de platino (las composiciones ricas en litio, >50% de Li_2CO_3 , se hicieron reaccionar en navecillas de lámina de oro) y posteriormente sufrieron un tratamiento térmico. El calentamiento se llevó a cabo en aire en muflas eléctricas, de controlador proporcional, con una precisión de $\pm 30^\circ\text{C}$ (Thermolyne mod. 1500).

Un procedimiento típico de calentamiento fue: de 600 a 730°C durante 5-7 horas para desprender los gases (CO_2 del Li_2CO_3), posteriormente se aumentó la temperatura a $800-900^\circ\text{C}$ durante 3-5 horas. Las muestras se sacaban de la mufla, se molian y recalentaban a $1000-1100^\circ\text{C}$ para permitir que continuara la reacción en el estado sólido o se aumentaba la temperatura a $1300-1500^\circ\text{C}$, en ciertas composiciones, hasta obtener la fusión del material.

Una vez terminada la reacción las muestras se enfriaron bruscamente, sumergiendo parcialmente el crisol de Pt en agua de manera que ésta no entrara dentro del crisol o se enfriaron lentamente en aire, simplemente sacando el crisol fuera de la mufla.

Los tiempos y temperaturas de calentamiento se definieron por el

método de prueba y error. Estos se describirán en los siguientes incisos.

Para observar el desarrollo de la reacción se analizaron las muestras periódicamente con el difractor de rayos X por el método de polvos. Una vez que las películas mostraran una buena calidad, esto es, libres de líneas debidas a impurezas, se consideró que la reacción había terminado. El proceso de preparación se repitió con varias muestras asegurando de esta manera, la reproducibilidad en los resultados.

a) Formación de LiGaSiO_4

El ortosilicato de litio y galio se obtiene de la siguiente manera:



Para preparar LiGaSiO_4 fue necesario realizar varios experimentos y así poder definir las condiciones ideales de reacción.

- 1) Inicialmente se hicieron reaccionar los óxidos correspondientes a $600-700^\circ\text{C}$ para desprender el CO_2 y después se elevó la temperatura a 1000°C durante 1-7 días.
- 2) El segundo método se realizó a partir de los compuestos binarios LiGaO_2 más SiO_2 o $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ con Ga_2O_3 , se dejaron reaccionar durante varios días a $900-1000^\circ\text{C}$.
- 3) Se prepararon pastillas de la mezcla de los tres óxidos (previamente descarboxatadas) y se cubrieron con polvo de la misma composición (ya sinterizado) dentro de un crisol de Pt cubierto, a 1000°C , durante 1 a 7 días.
- 4) Por último a partir del inciso (1) y (2) se fundió el material a $1350-1400^\circ\text{C}$, dejando la muestra dentro de la mufla durante dos horas y se enfrió el crisol bruscamente en un recipiente que contenía una mezcla de agua + hielo, sin permitir que ésta entrara dentro del crisol. El vidrio se molió y se llevó a fusión nuevamente. Este proceso se repitió 2-3 veces para homogeneizar el vidrio. Una vez formado el vidrio se cristalizó a $900-1000^\circ\text{C}$ durante 1-3 días.

Las muestras se pesaron antes y después de cada reacción para comprobar que no hubiera pérdida de peso.

Se observó que al preparar LiGaSiO_4 en el subsolidus se obtenía LiGa_2O_8 al inicio de la reacción, como impureza. LiGa_2O_8 es un galato bastante estable y con un punto de fusión alto, por lo que una vez formado es difícil descomponerlo.

Por lo tanto, para preparar LiGaSiO_4 se hizo a partir del fundido como se describe en el inciso (4).

b) Sistema LiGaSiO_4 - SiO_2

Se prepararon más de 30 muestras de 5-10 gr a partir de LiGaSiO_4 - SiO_2 y se mezclaron en varias proporciones. Las muestras, en crisoles de Pt, se hicieron reaccionar en muflas eléctricas (en aire) La precisión de la temperatura fue de $\pm 30^\circ\text{C}$.

Se calentaron a 900 - 1050°C durante un día para permitir que se efectuara la reacción en el estado sólido y finalmente se elevó la temperatura hasta alcanzar la fusión del material 1300 - 1500°C , durante dos horas. Una vez formada la fase líquida se dejó 2-3 horas dentro de la mufla, posteriormente se enfrió el crisol bruscamente para obtener la fase vítrea. Este proceso se repitió 2-3 veces y la homogeneidad del vidrio se comprobó con el microscopio petrográfico y con difracción de rayos X. Finalmente se cristalizó parte de la muestra a 900 - 1000°C para obtener las fases en el subsolidus. Fueron necesarios tiempos largos de reacción (de 5 a 10 días) para poder alcanzar el equilibrio, aún en muestras que presentaron una fusión parcial. Mientras que para obtener la fusión total con dos horas fue suficiente.

Las fases metaestables de temperatura baja se obtuvieron a partir de la cristalización del líquido entre 600 - 750°C , durante varias semanas.

En algunas composiciones se verificó el peso antes y después de la reacción y se observó que no hubiera pérdida de litio debido a la volatilización.

c) Sistema Li_4SiO_4 - LiGaSiO_4

Inicialmente se prepararon diferentes composiciones en la unión Li_4SiO_4 - LiGaSiO_4 , a partir de los tres óxidos: Li_2O (como Li_2CO_3) Ga_2O_3 y SiO_2 . Por ejemplo, para obtener $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ la reacción es la siguiente:



Se observó que al efectuar las reacciones por este método era difícil alcanzar el equilibrio y sobre todo localizar las composiciones de las fases nuevas. Por consiguiente, el método de preparación utilizado para estudiar este sistema consistió en reaccionar mezclas (de aproximadamente 10 gr) a partir de los compuestos binarios, previamente formados, Li_4SiO_4 y LiGaSiO_4 .

Para estudiar el diagrama en el subsolidus se hicieron pastillas con diferentes proporciones, se cubrieron con polvo de la misma composición (con el propósito de prevenir la pérdida de litio a partir de las pastillas) y se hicieron reaccionar en navéculas de lámina de Au o Pt a diferentes programas de calentamiento.

Con el objeto de propiciar mayor contacto entre los reactivos y acelerar la velocidad de reacción, las pastillas se molían cada tercer día y se verificaba el avance de la reacción por difracción de rayos X (método de polvos). Si la reacción no había terminado se preparaba de nuevo la pastilla y se continuaba con el tratamiento térmico. Fue necesario repetir este proceso 2-4 veces hasta alcanzar el equilibrio de la reacción.

Una vez obtenidos los productos de equilibrio en el subsolidus, se utilizó el método de enfriamiento brusco (sección 3.4.b) para determinar el área de las fases primarias y la curva del liquidus.

Para establecer la composición y estabilidad de las fases nuevas y de esta manera determinar el diagrama de equilibrio de fases, se observó que las condiciones de calentamiento necesarias para obtener la reacción completa dependían totalmente de la composición y principalmente de los productos finales. Composiciones cercanas a Li_4SiO_4 hasta un 40% de LiGaSiO_4 , las reacciones se realizaban en un día a 900°C . Composiciones alrededor de 40-60% de LiGaSiO_4 , eran necesarios hasta cinco días a 1000°C para obtener la fase de baja temperatura (fase δ). Sin embargo, para obtener las fases de alta temperatura, la reacción se efectuaba a $1050-1150^\circ\text{C}$ durante algunas horas (0.5-8 horas); siendo necesario algunas

veces enfriar el producto bruscamente en mercurio.

d) Soluciones sólidas en la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_5\text{GaO}_4$

Se prepararon varias composiciones a partir de los tres óxidos: Li_2O (como Li_2CO_3), Ga_2O_3 y SiO_2 . Se hicieron reaccionar 5-10 gr de muestra en navecillas de Au, inicialmente a $600\text{-}700^\circ\text{C}$ para desprender el CO_2 del Li_2CO_3 . Se enfriaron, molieron y recalentaron a $800\text{-}850^\circ\text{C}$ durante 5-10 horas hasta completar la reacción.

Se observó que estas composiciones no son muy estables a temperaturas altas y al ataque atmosférico. Esto es, al calentarlas a 900°C por varias horas, ocurre una volatilización gradual de litio, la cual fue observada por la aparición de líneas extras en el patrón de polvos de rayos X pertenecientes a LiGaO_2 y/o sus soluciones sólidas. Por otro lado, las muestras se carbonataban al calentarlas a $300\text{-}500^\circ\text{C}$ (en aire) durante varias horas, al observar la formación de Li_2CO_3 en las películas de rayos X.

e) Soluciones sólidas en la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaO}_2$

Se prepararon 5-10 gr de muestra de composición variable a partir de los compuestos binarios Li_4SiO_4 y LiGaO_2 previamente formados y se hicieron reaccionar en el estado sólido a 1000°C durante 1-2 días. Los productos obtenidos se comprobaron por difracción de rayos X.

f) Sistema ternario $\text{Li}_2\text{O}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

A partir de Li_2CO_3 , Ga_2O_3 y cuarzo se prepararon varias mezclas estequiométricas de 5-10 gr totales. Las muestras fueron calentadas a $600\text{-}800^\circ\text{C}$ durante algunas horas, para desprender el CO_2 e iniciar la reacción. El calentamiento se realizó en crisoles de Pt o en navecillas de láminas de Au dependiendo de la composición. Posteriormente, las mezclas se molieron hasta obtener un polvo fino y se recalentaron a temperaturas de $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ durante varias horas o días, dependiendo en la composición.

Los triángulos de compatibilidad se determinaron al realizar diferentes pruebas químicas en el subsolidus hasta obtener las fases coexistentes en el equilibrio de la siguiente manera: se calentaron las mezclas durante diferentes períodos de tiempo hasta no observar cambios en la reacción y/o se calentaron las mezclas a diferentes temperaturas para

observar si se obtenía el mismo producto. Estas pruebas se realizaron utilizando como materia prima ya sea la mezcla de tres óxidos o la mezcla de los compuestos binarios o ternarios ya formados.

Para aquellas composiciones ricas en SiO₂, en el cual el fundido forma un vidrio, las fases de equilibrio en el subsolidus se obtuvieron a partir de la cristalización de los vidrios.

Las temperaturas y tiempos de reacción en el subsolidus se definieron por el método de prueba y error y los productos de la reacción fueron analizados por difracción de rayos X (método de polvos) y microscopía petrográfica para comprobar la presencia de vidrio.

3.3. Análisis de fases

a) Identificación de las fases cristalinas

La identificación de las fases cristalinas se llevó a cabo utilizando difracción de rayos X (DRX), por el método de polvos, con una cámara Philips Hägg-Guinier, usando un tubo de foco fino con una radiación monocromática Cu K α_1 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Esta técnica fue utilizada para analizar materiales sólidos cristalinos, obteniendo la siguiente información:

1. Verificar la materia prima y las fases estándares.
2. Observar el desarrollo de las reacciones en el estado sólido, variando temperatura, tiempo y composición.
3. Determinar las condiciones de formación de las fases y/o de las soluciones sólidas.
4. Medir la distancia interplanar 'd' para obtener los parámetros de la celda unitaria de las fases.

El tiempo de exposición de la radiación de rayos X en las muestras fue de 15 a 20 minutos. Las muestras se prepararon depositando con un tubo capilar una pequeña cantidad (finamente molida y suspendida en acetona) sobre un pedazo de cinta adhesiva, que cubre la ventana del portamuestra.

b) Interpretación de las películas de Hägg-Guinier.

Inicialmente se midieron las posiciones de las líneas utilizando

una escala en mm (x), éstas se transformaron en valores de distancias interplanares 'd' (Å) con la ayuda de tablas estándares.

Las intensidades de las líneas se clasificaron primero visualmente como fuertes, medianas y débiles, ello permitió una identificación rápida al comparar las fases con los patrones de polvos reportados por JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Para obtener los valores de las distancias más exactos se añadió KCl ($a=6.2931 \text{ \AA}$) ó SiO₂ como estándar interno. Las mediciones se realizaron con la ayuda de un lector de películas (Charles Super Co.).

Posteriormente las lecturas fueron corregidas contra los valores de las distancias del estándar interno, utilizando un programa computarizado de mínimos cuadrados (POWCAL) [95] para obtener los valores de 2θ observados con una precisión de $\pm 0.015^\circ$.

Las intensidades de las líneas se obtuvieron a partir de los difractogramas corridos en papel (difractómetro de polvos, Philips). Se midió la altura de los picos, trazando una línea a lo largo del ruido de fondo que produce la radiación de rayos X con la muestra.

La intensidad asignada a los picos se basó en una escala arbitraria, asignándole un valor de 100 al pico más intenso.

c) Asignación de índices de Miller y determinación de la celda unitaria.

Los índices de Miller y la determinación del tamaño de la celda unitaria de las fases desconocidas se asignaron solamente a aquellas fases que mostraran un patrón de polvos similar a los compuestos reportados en la literatura y que presentaran analogías estructurales.

El procedimiento para asignar los índices de Miller a los patrones de polvos y obtener el tamaño de la celda unitaria fue el siguiente:

1. Se midieron los valores de las distancias interplanares de la fase nueva con un patrón interno como estándar. Por ejemplo Li₃GaSi₂O₈ (fase γ) Capítulo IV, sección 4.2.2.

2. A partir de la simetría y dimensiones de la celda unitaria del compuesto conocido, $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$, se generaron las distancias interplanares teóricas (d_{calc}) y los índices de Miller (hkl) respectivos con la ayuda de un programa de computación (DSPC) [95].
3. Por comparación de las distancias interplanares y de las intensidades de las líneas observadas (d_{obs}) y calculadas (d_{calc}) entre los dos compuestos, se asignaron un mínimo de cinco índices de Miller al compuesto nuevo.
4. Los valores de d_{obs} , con índices de Miller asignados, se refinaron con un programa de computación de mínimos cuadrados (LSQC) [95] y se obtuvieron valores más precisos de los parámetros de la celda unitaria.
5. A partir de los nuevos valores de las dimensiones de la celda unitaria se generó un nuevo conjunto de d_{calc} utilizando el programa DSPC.
6. Se repitió el paso 3 y se asignaron los índices de Miller a otras líneas.
7. Se repitió el ciclo de refinamiento por mínimos cuadrados hasta alcanzar una precisión de $\pm 0.01\%$ en los valores de la celda unitaria.

d) Análisis de la fase vítrea.

Se analizó microscópicamente la homogeneidad y pureza de los vidrios, esto es, ausencia de la fase cristalina en composiciones ricas en SiO_2 , donde la fase líquida al enfriarse forma un vidrio a temperatura ambiente.

Las muestras fueron observadas con un Microscopio Petrográfico (Olympus Tokyo POM 200585) después de cada tratamiento térmico. Se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de grano de $5\text{--}10\mu\text{m}$, se colocó una pequeña cantidad sobre un portaobjeto inmerso en un líquido (benceno o tolueno) con un índice de refracción semejante al de los vidrios, para evitar la dispersión de los rayos de luz.

Con la ayuda del microscopio petrográfico es posible distinguir, en una forma rápida y sencilla los vidrios de los cristales. Las fases cristalinas son materiales anisotrópicos, esto es, propagan la luz en direcciones preferenciales, dividiendo la luz monocromática en dos rayos polarizados que viajan a diferentes velocidades. Estos cristales son birrefringentes y en ciertas direcciones de propagación no ocurre la doble refracción (en los ejes ópticos). Cuando se observa en el microscopio una muestra anisotrópica, la luz que llega al polarizador se divide en dos rayos diferentes: uno de ellos es eliminado por el analizador y el otro llega al ojo del observador, siendo posible observar la forma, tamaño, homogeneidad y extinción de la luz de las fases cristalinas. A diferencia de los vidrios y los cristales cúbicos, los cuales son isotrópicos con respecto a la propagación de la luz; en estos casos la luz transmitida por el polarizador es eliminada por el analizador, por consiguiente la fase vítrea no se observa al microscopio comportándose como una fase opaca.

3.4. Determinación del diagrama de fases.

a) Equilibrio químico de fases.

Para obtener las condiciones de equilibrio experimentalmente, al estudiar los diagramas de fases, se utilizaron los siguientes criterios [96,97]:

1. "La fase o el conjunto de fases presentes en el sistema no cambian con el tiempo, manteniendo las demás variables constantes".

Cuando las fases cambian al incrementar el tiempo de reacción el sistema no ha alcanzado el equilibrio. Sin embargo, aún cuando no ocurran cambios con el tiempo, esto no significa que se encuentra en condiciones de equilibrio. Esto es debido a que el sistema puede estar cinéticamente estable pero termodinámicamente metaestable. De ahí que en la práctica, en la preparación de las fases, se continúa con el tratamiento térmico por un tiempo razonable hasta observar que no haya un cambio en el conjunto de fases.

Este caso se observó claramente en la unión $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$ (Capítulo V). La fase α -eucryptita se obtiene a partir de la cristalización del fundido calentando a 900°C durante tres días, siendo estable aún dejándolo

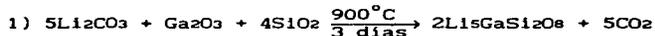
por una semana más; en cambio, si se cristaliza el vidrio a temperaturas de 600-650°C durante siete días se forma la fase D. Al calentar D a 900°C se obtiene la fase estable LiGaSiO₄, pero esta transformación no es reversible al disminuir nuevamente la temperatura. Por lo tanto, la fase D es una fase metaestable de baja temperatura con la misma composición de la eucryptita.

2. "En sistemas donde las fases reaccionan a velocidades observables, es recomendable alcanzar el equilibrio a partir de dos direcciones diferentes y comparar si los productos finales obtenidos son idénticos".

Esta prueba fue utilizada frecuentemente en la mayoría de los sistemas estudiados, un ejemplo sería la preparación de Li₅GaSi₂O₈, fase δ (Capítulo IV). Esta fase se puede formar a partir de Li₄SiO₄ + LiGaSiO₄ haciéndolos reaccionar a 900°C durante 3-5 días. Si se calienta a temperaturas mayores de 1000°C sufre una reacción de descomposición formándose la fase β. Sin embargo, la formación de la fase δ es reversible. En el enfriamiento, a partir de la fase de temperatura alta (β) se puede obtener la fase δ a 800°C en un día.

3. "Otra prueba, es hacer reaccionar diferentes materias primas y observar si los productos de reacción son los mismos".

Un ejemplo de este criterio se observó en la formación de Li₅GaSi₂O₈, haciendo reaccionar diferentes materias primas como se muestra a continuación:



b) Tratamiento térmico de las muestras.

Uno de los métodos frecuentemente utilizados para estudiar diagramas de equilibrios de fases en materiales cerámicos es el método de enfriamiento brusco ("quenching method"). Esta técnica es un método estático en el cual se mantiene la temperatura de la muestra constante, por un periodo de tiempo largo, para establecer el equilibrio y luego se enfría bruscamente sobre un líquido de temperatura baja para conservar a temperatura ambiente, las fases existentes a temperaturas elevadas.

Mediante esta técnica es posible determinar: cambios de fases y cambios en las reacciones que ocurren durante el calentamiento, ayuda a localizar en forma precisa la temperatura del liquidus y puntos de fusión en materiales cuando la cristalización es lenta.

Este método utiliza muestras previamente reaccionadas, esto es, fases homogéneas que se encuentran en el equilibrio a temperatura baja. Para ello, se toma una pequeña cantidad de muestra (50-100 mg) se coloca dentro de un sobrecito (hecho de lámina de Pt) en el cual es suspendido con hilo de Pt (-0.005 espesor) en la zona caliente de una mufla de tubo vertical, cuya temperatura es controlada y medida con un termopar Pt/Pt-Rh (13%) colocado junto a la muestra. La zona caliente de la mufla se determinó cambiando sistemáticamente la altura del termopar hasta localizar la posición de la temperatura máxima.

El sobrecito de Pt con la muestra dentro de la mufla se calienta a la temperatura deseada, hasta que se establezca el equilibrio. Los tiempos de reacción fueron muy variables dependiendo de la composición, a temperaturas mayores de 1100°C sólo permanecían de 1-3 h y temperaturas cercanas al punto de fusión fueron de 5-15 min, para evitar la pérdida de litio por volatilización.

Al término de cada reacción la muestra se enfría rápidamente a temperatura ambiente, dejando caer instantáneamente el sobrecito de Pt en mercurio y las condiciones de equilibrio que predominan a temperaturas altas se "congelan". Esto es, se conservan a temperaturas ordinarias las fases sólidas presentes y la fase líquida de alta temperatura (como un vidrio). La velocidad de enfriamiento que se alcanza es de aproximadamente 500°C/seg.

Fue necesario repetir este procedimiento en varias muestras para asegurar la reproducibilidad de los resultados. Las fases posteriormente se identifican por medio de métodos microscópicos o por difracción de rayos X.

c) Análisis Térmico.

Un método adecuado para determinar los cambios de fases por efecto de calor es el Análisis Térmico Diferencial (ATD). Esta técnica es un

método dinámico utilizado para detectar efectos térmicos en materiales (vgr. transiciones de fases, fusión, descomposición, etc.) mediante la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra y un estándar inerte a medida que son calentadas o enfriadas a una velocidad constante [98].

Las mediciones de ATD se efectuaron en un equipo marca Stanton Redcroft, modelo 675, con celda de 1640°C . Para ello, se colocó una pequeña muestra policristalina (de aproximadamente 0.15 gr) en un recipiente de Pt junto a un estándar inerte, polvo de Al_2O_3 . Estas se calentaron simultáneamente a una velocidad de $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire. Las muestras están en contacto a un termopar Pt-Pt, Rh (13%) y estos a su vez están conectados entre sí, de tal manera que es posible obtener la diferencia en milivolts de la temperatura actual y la diferencia de temperatura entre el espécimen y el estándar.

Un cambio de fase en la muestra experimental se refleja en un cambio marcado en la diferencial. Si este cambio no ocurre la diferencia de temperatura (ΔT) permanece relativamente constante. Estos efectos se observan en los termogramas que son gráficas de ΔT vs temperatura o tiempo. Cuando la temperatura de la muestra y de la referencia es la misma, ΔT es igual a cero; si la muestra sufre un cambio endotérmico su temperatura permanece constante hasta que termina el evento, y la temperatura de la referencia aumenta de forma continua haciendo que ΔT sea diferente de cero. De esta manera aparece un pico en el termograma como se muestra en la Fig. 4.6, Cap. IV. Antes de iniciar las mediciones el equipo se calibró con cuarzo y se obtuvo una precisión de $\pm 3^{\circ}\text{C}$, en la temperatura de la transición $\alpha \rightarrow \beta$ (573°C).

Los métodos de calentamiento y enfriamiento son adecuados para estudiar sistemas donde se alcanza el equilibrio rápidamente y donde los efectos de calor de las transiciones, es grande. Sin embargo, a diferencia del método de enfriamiento brusco tiene la desventaja de que las fases estables a temperaturas altas no pueden obtenerse a temperaturas ordinarias y por consiguiente no es posible estudiar sus características físicas.

d) Determinación aproximada de las temperaturas de fusión.

Un método aproximado para determinar las temperaturas de fusión y

trazar la curva del liquidus en los diagramas de fases, fue utilizando pedazos de pastillas de material policristalino, ya reaccionado, de diferente composición.

Las pastillas sobre una lámina de Pt se colocaron dentro de una mufla eléctrica a diferentes temperaturas, variando la temperatura cada 20-30 min. Las muestras se sacaban de la mufla cada vez que se modificaba la temperatura y se alcanzara la estabilidad térmica. Se realizaron incrementos cada 20°C hasta alcanzar la fusión total de las pastillas. Las temperaturas de fusión se determinaron observando la apariencia física de las pastillas. Las pastillas se hicieron con una prensa hidráulica a una presión aproximada de 350 Kgf/cm².

e) Calibración de muflas.

Para desarrollar este proyecto se utilizaron dos tipos de muflas: de tipo estándar (de caja) y de tubo vertical llamadas también muflas de enfriamiento brusco.

Estos equipos fueron calibrados comparando las lecturas de las muflas con los puntos de fusión de compuestos conocidos. Las muflas de caja fueron calibradas a dos temperaturas diferentes: utilizando la fusión de NaCl (801°C) y la de Au metálico (1063°C) como referencia. La precisión de las lecturas en la temperatura fue de $\pm 25^\circ\text{C}$. Las utilizadas para el enfriamiento brusco se calibraron con Au, obteniendo una mayor precisión en las lecturas de temperatura de $\pm 5^\circ\text{C}$, debido a que el diseño de las muflas de tubo vertical permiten que el termopar se encuentre junto a la muestra, separado solamente de 2-4 mm.

f) Combinación de técnicas para la elaboración de los diagramas de equilibrio

Los diagramas de equilibrio de fases realizados en este trabajo: sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$, sistema $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$ y el sistema $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Capítulos IV, V, VI) se determinaron utilizando el método de enfriamiento brusco (sección 3.4.b). Los productos fueron analizados y caracterizados posteriormente con las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía petrográfica y análisis térmico diferencial (ATD).

Por medio de difracción de rayos X es posible identificar compuestos o fases cristalinas puras o en mezclas, ya sea bien cristalizadas o pobremente cristalinas o detectar si se encuentran en estado amorfo. Sin embargo, se estima que en casos donde las fases cristalinas tuvieran un tamaño de partícula demasiado pequeño o si esas fases se encuentran en cantidades menores de 5% podrían ser indetectables por medio de DRX. Por lo tanto, se hace necesario utilizar métodos microscópicos para complementar los estudios por DRX, siendo esta una técnica sensible que detecta concentraciones de fases muy pequeñas.

El análisis térmico diferencial es una técnica importante para determinar diagramas de fases. Sin embargo, es una técnica que no puede usarse independientemente sobre todo para estudiar reacciones de fases en el subsolidus o para determinar curvas de liquidus principalmente en reacciones peritéticas. Esto se debe a que las velocidades de calentamiento y enfriamiento del ATD son rápidas y algunas veces las muestras no tienen el tiempo suficiente que les permita cambiar, además no todos los cambios o reacciones dan señales definidas y la muestra no se encuentra homogénea cerca del liquidus.

Para construir el diagrama de equilibrio de fases utilizando el método de enfriamiento brusco, a partir del equilibrio en el subsolidus, la muestra de la misma composición se enfría rápidamente con diferentes incrementos graduales de temperatura hasta obtener una fase cristalina o hasta alcanzar la temperatura en donde aparece por primera vez la fase líquida en la muestra (o vidrio a temperatura ambiente) determinando de esta manera la temperatura del solidus. Posteriormente, se continúa elevando la temperatura hasta que no se formen más cristales para determinar la temperatura del liquidus. Con los valores de esta temperatura, para cada composición, se localiza el área de la fase primaria y el punto de fusión de la curva del liquidus del sistema estudiado.

La evaluación final de las relaciones de equilibrio de fases en un sistema se basa en la información y consistencia de los datos derivada de la utilización de varias técnicas experimentales. Por ejemplo, si el análisis por DRX provee datos cualitativos de las fases cristalinas, no es suficientemente preciso para localizar la temperatura del liquidus; sin

embargo, con el método de enfriamiento brusco y microscopia petrográfica indican de una manera más exacta la presencia o ausencia de cristales. Por otro lado el ATD ayuda a detectar la temperatura de las transiciones polimórficas en materiales cristalinos, pero no da información alguna sobre las reacciones que se llevan a cabo, por tanto es necesario identificar las fases antes y después de cada cambio de fase utilizando otra técnica analítica, como DRX.

3.5. Preparación de las celdas electroquímicas para la medición de la conductividad.

Para realizar las mediciones de conductividad eléctrica, inicialmente se prepararon pastillas de diferente composición, prensándolas en frío entre 200-300 Kgf/cm² durante 3 min. Posteriormente se sinterizaron entre 900-1150°C durante dos horas, dependiendo de la composición de la muestra.

El proceso de sinterización tiene el efecto de incrementar la solidez mecánica de la pastilla y de reducir la resistencia intergranular. Se colocaron los electrodos a la pastilla sinterizada, cintas de lámina de oro a cada cara de la pastilla, pegándolas con pasta de oro (Au líquido Hanovia 8177, Englehard). Cada capa de oro fue calentada lentamente desde 100°C hasta 600°C para eliminar el solvente orgánico, descomponer el complejo organometálico y endurecer el residuo metálico.

La pastilla con los electrodos unidos se colocaron en las terminales de una celda de conductividad y se introdujo a una mufla de tubo vertical, regulado por un controlador Eurotherm, de manera que la pastilla estuviera localizada en la zona caliente de la mufla. Se colocó un termopar Pt-Pt, Rh (13%) junto a la pastilla para controlar la temperatura real de ésta y medirla con una precisión de $\pm 5^\circ\text{C}$, a lo largo de todo el conjunto de mediciones de conductividad. Antes de cada medición se permitió que tanto la mufla como la celda alcanzaran el equilibrio térmico (1-1.5h). Se verificó que no hubiera variación en los valores de la conductividad con el tiempo a una temperatura fija. Para ello se realizaron mediciones periódicamente a diferentes tiempos (0.5, 1, 1.5, 5h).

Se determinó la constante de la celda, generalmente de forma cilíndrica, a partir del área de contacto de los electrodos A y del grosor

de las pastillas L. con un vernier. La constante de la celda (K) de las pastillas se calculó de la relación $\frac{L}{A}$, llamado factor geométrico, FG.

Las dimensiones típicas de las pastillas fueron de aproximadamente 12 mm de diámetro y 2.5 mm de espesor. Un esquema de la celda utilizada se encuentra en la Figura 3.1.

3.6. Equipo de conductividad

Se realizaron las medidas de impedancia de tipo AC (corriente alterna) en las celdas electroquímicas preparadas (sección 3.5.) utilizando un Analizador de Respuesta a la Frecuencia (ARF), Solartron 1250, unido a una Interfase Electroquímica, Solartron 1286; éstos eran controlados a través de una computadora Apple.

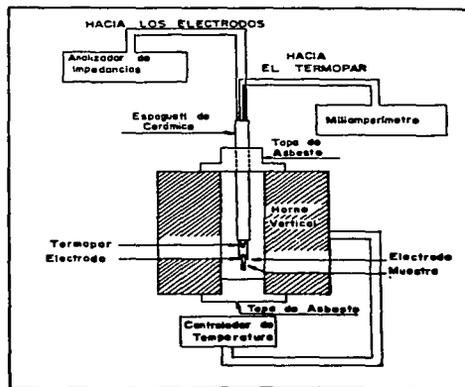


Fig. 3.1 Diagrama esquemático del sistema utilizado para medir la conductividad [90].

La ventaja que tiene el utilizar la interfase electroquímica unida al analizador de respuesta a la frecuencia es la siguiente:

- 1) cancela la corriente DC para permitir que la medición de la impedancia AC tenga la óptima resolución.

- ii) puede realizar mediciones de resistencia relativamente pequeñas (desde 100Ω hasta 0.1Ω) manteniendo un valor prefijado en la resistencia de salida (por ejemplo $10^4\Omega$) para que el ARF reciba de la interfase un valor de impedancia constante.
- iii) la interfase tiene además un sistema para realizar mediciones de 2, 3 y 4 puntas que elimina el problema de las resistencias que pueden incluir las terminales de medición, sobre todo cuando varían con temperatura.

El intervalo de la frecuencia usualmente fue de 1 Hz a 65 KHz y el voltaje aplicado a través de la muestra fue de 0.1 V. Los valores se graficaron en los diferentes formalismos de impedancia compleja, admitancia compleja y módulo eléctrico complejo, para separar los efectos de bulto, de la frontera de grano y de los electrodos. De esta manera es posible deducir el circuito equivalente de la muestra obteniendo los valores de la componente R y el parámetro C.

A temperaturas elevadas, la resistencia de las terminales mostraban una contribución significativa a la resistencia total de la celda. Por ello, se hizo una corrección apropiada a los datos obtenidos para eliminar los efectos de las resistencias de las terminales.

Las mediciones de conductividad se realizaron desde temperatura ambiente hasta 300°C y/o 800°C dependiendo del tipo de solución sólida estudiada y se llevaron a cabo en una atmósfera de aire.

Las muestras fueron analizadas por DRX para observar si ocurrían cambios en el material (esto es, descomposición, evaporación de Li_2O , formación de otras fases cristalinas, etc.) durante las diferentes etapas del proceso: en la formación del producto, en la sinterización de las pastillas y después de realizar el ciclo de conductividad. Entendiéndose por ciclo de conductividad, las mediciones realizadas durante el calentamiento y el enfriamiento.

El problema principal de las mediciones AC, es la interpretación de los datos experimentales obtenidos. Esto se debe a que la muestra y el electrodo están dispuestos eléctricamente en un arreglo desconocido (dentro de una caja negra) cuyo circuito equivalente -esto es, su representación

por medio de la combinación de los elementos R y C- es también desconocido. Esto significa, que para una frecuencia fija, los valores de R y C que se obtienen en el punto de balance del puente no corresponden necesariamente a los valores reales R y C de la muestra. Por esta razón, es necesario realizar mediciones sobre un intervalo amplio de frecuencia y encontrar el intervalo donde, la R medida corresponde a la resistencia verdadera del bulto cristalino. Con este tipo de equipo es posible medir simultáneamente la impedancia (Z), la capacitancia (C), la admitancia (Y ó A) y otras variables dentro de un intervalo amplio de frecuencia (f) a temperaturas fijas (T).

Un diagrama simplificado del sistema utilizado para medir conductividades se muestra en el Apéndice C.1.

IV. ELABORACION DEL DIAGRAMA DE FASES, FORMACION DE COMPUESTOS Y
CRISTALOQUIMICA EN EL SISTEMA: $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$

	Página
4.1. Introducción.	57
4.2. Resultados y Discusión.	59
4.2.1. Formación de compuestos y soluciones sólidas: Comentarios generales.	
4.2.2. Análisis del diagrama de fases y caracterización de las fases nuevas.	
4.2.3. Diagrama de fases $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$.	
4.3. Cristaloquímica de los galosilicatos de litio.	79
4.3.1. $\alpha\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$.	
4.3.2. $\beta\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ y $\gamma\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$.	
4.3.3. Fase $\delta\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$.	

4.1. Introducción.

Se han reportado algunos estudios sobre la existencia, estructura y propiedades de algunos galosilicatos de litio. Un estudio preliminar sobre la formación de compuestos en la unión $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$, muestra la formación de fases y soluciones sólidas, unas termodinámicamente estables y otras metaestables; algunas de ellas estructuralmente similares a los aluminosilicatos de litio [10-12].

El ortosilicato de litio, Li_4SiO_4 , tiene una estructura apropiada a partir de la cual se han formado una gran variedad de electrolitos sólidos conductores de ion litio. Algunos de ellos se han propuesto para la aplicación de baterías en el estado sólido [40,43,45] (ver sección 1.3.a).

El presente estudio se inició con la idea de crear defectos estructurales en el compuesto Li_4SiO_4 , introduciendo el ion Li^+ en huecos intersticiales o sitios vacíos, y determinar su efecto en la conductividad. Para ello, se estudió el sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$, del cual se pudieron preparar varias fases y soluciones sólidas nuevas. Los resultados sobre el diagrama de equilibrio de fases se presentan en este capítulo y los estudios realizados sobre la conductividad en el capítulo VII.

No existen informes en la literatura sobre la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$, sin embargo los compuestos extremos que constituyen este sistema son materiales conocidos.

Existen dos fases polimórficas de Li_4SiO_4 , las cuales están separadas por una región transicional amplia entre 600 y 700°C [51,99]. Estos polimorfos han sido preparados por reacciones del estado sólido a partir de Li_2CO_3 y SiO_2 con una relación molar de 2:1 respectivamente, a $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$ [51,100].

Los estudios realizados sobre la estructura cristalina de la fase de temperatura baja [100], muestran que tiene una celda unitaria monoclinica y su estructura es un ortosilicato típico, formado por grupos aislados de $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Los litios forman poliedros $[\text{LiO}_n]$ $n=4, 5, 6$ y se encuentran unidos compartiendo caras comunes para formar una red tridimensional, de acuerdo a Völlenkle et al. [100]. Los sitios donde se encuentra el litio están parcialmente ocupados.

Algunos cristales de Li_4SiO_4 fueron crecidos por el método Czochralski a partir de un fundido, formado por $\text{LiOH-H}_2\text{O}$ y SiO_2 , a una temperatura aproximada de 1250°C [101]. Estos cristales poseen una superestructura compleja asociada al ordenamiento de los litios en 19 sitios, de los 42 sitios disponibles en la supercelda.

La fase de temperatura alta de Li_4SiO_4 es metaestable a temperatura ambiente; por lo tanto, no se tienen datos sobre su estructura cristalina. Sin embargo, su patrón de polvos de rayos X a 800°C es muy similar a la fase de temperatura baja, por lo que las dos estructuras probablemente están muy relacionadas [102].

La transición de la fase baja \rightarrow alta es compleja. Estudios realizados con difracción de rayos X de alta temperatura, muestran una transición continua en un intervalo de temperatura. Sin embargo, por análisis térmico diferencial se observan varios picos entre 600 y 725°C , tanto en los ciclos de calentamiento y enfriamiento, lo cual indica que la transformación ocurre probablemente en varias etapas sucesivas [99].

Baur y Ohta [47], en 1982, analizaron los datos cristalográficos y químicos de los diferentes ortosilicatos de litio estudiados. Estos autores sugirieron que la estructura cristalina descrita por Völlenkle et al., 1968, es la fase enfriada bruscamente de la modificación de temperatura alta reportada por West y Glasser, 1970. La subcelda de la modificación ordenada (Tranquil et al., 1979) es esencialmente idéntica a la celda de la fase desordenada de Li_4SiO_4 [100].

La estructura de Li_4SiO_4 con los grupos aislados de $[\text{SiO}_4]$, presenta propiedades interesantes al sustituir parcialmente los iones. El átomo de Si puede ser reemplazado extensivamente por Al, P y S, aunque la sustitución de P por Si en silicatos tetraedrales unidos es difícil [103,104]. La sustitución de cationes de valencia alterna dentro de Li_4SiO_4 , facilita relativamente que los iones de litio ocupen sitios intersticiales o vacíos aumentando dramáticamente la conductividad iónica.

La conductividad alta de las soluciones sólidas de $\text{Li}_{4-x}(\text{P}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_4$ [43-47] se atribuye a una buena conexión tridimensional entre los sitios ocupados por Li, como también a que estos sitios sólo están ocupados parcialmente [47].

Respecto al ortosilicato de litio y galio, LiGaSiO_4 , se han realizado estudios preliminares buscando solamente la formación de fases a ciertas temperaturas: 650, 950 y 1100°C [13], Fig. 5.1. Se observó la formación de una fase estable a temperaturas altas, isoestructural a la fenaquita o α -eucryptita y una fase metaestable de baja temperatura llamada γ -galoeucryptita [10-12]. Esta última fase se obtuvo a 650°C durante seis días y se transforma a la α -eucryptita al elevar la temperatura a 950°C .

No se han realizado estudios sobre la estructura cristalina de LiGaSiO_4 . Sin embargo, resultados de difracción de rayos X por el método de polvos muestran que es isoestructural a la α -eucryptita del aluminio y tiene una simetría hexagonal, grupo espacial $R\bar{3}$, con un tamaño de celda unitaria de $a = 13.635 \text{ \AA}$ y $c = 9.093 \text{ \AA}$ [105].

La estructura cristalina de eucryptita, LiAlSiO_4 , fase α , está formada por tetraedros de $[\text{AlO}_4]$ y $[\text{SiO}_4]$, unidos por los vértices, formando una red tridimensional. Los iones de Li^+ se encuentran ocupando los huecos tetraédricos coordinados a los iones oxígeno [106,107].

4.2. Resultados y discusión.

4.2.1. Formación de compuestos y soluciones sólidas.

Comentarios generales.

A partir de los compuestos que constituyen la unión, Li_4SiO_4 y LiGaSiO_4 , se prepararon varias fases y soluciones sólidas. Algunas de ellas son estables a temperaturas altas, otras probablemente son metaestables a bajas temperaturas. Algunas son fases estequiométricas otras forman extensas series de soluciones sólidas.

En este sistema ocurren varias transiciones de fases y la temperatura de transición es fuertemente dependiente de la composición. Todas estas fases son nuevas y una de las dificultades cruciales que se tuvieron al iniciar este estudio fue la de localizar sus composiciones.

Para interpretar los resultados en términos del diagrama en el equilibrio, el sistema resultó ser bastante complejo, ya que no era obvio seleccionar los datos pertenecientes al equilibrio por las siguientes

razones:

- i) Se necesitaron tiempos largos de reacción de 7-10 días para temperaturas menores de 1000°C y de 1-2 días para las mayores de 1000°C . Las muestras perdían litio por volatilización, sobre todo en cantidades pequeñas a temperaturas elevadas. Por lo tanto, no era posible obtener una fase única en los productos finales de la reacción.
- ii) Aparición de LiGaSO_8 y Li_2SiO_3 como fases iniciales en la reacción. Estos compuestos son estables termodinámicamente y era difícil hacerlos reaccionar con las otras fases para alcanzar el equilibrio deseado.
- iii) En algunos casos ocurrían cambios polimórficos durante el enfriamiento. Fue necesario considerar la velocidad de enfriamiento y analizar los resultados con diferentes tipos de enfriamiento.
- iv) En las etapas iniciales de la reacción se observó claramente la formación de una fase nueva, en muestras calentadas a $800-1000^{\circ}\text{C}$ durante algunas horas. Por consiguiente, era difícil obtener un patrón de rayos X consistente.

Debido a estos factores se sospechó que al menos una de las fases nuevas no se encontraba en esta unión particular y quizás se localizara en alguna parte dentro del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Por lo tanto, fue necesario realizar un estudio sistemático del sistema ternario que se presenta en el capítulo VI.

Al determinar las relaciones de compatibilidad en el subsolidus en el diagrama $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, se hizo evidente que la lentitud en la velocidad de reacción era el principal factor que determinaba la aparición de resultados diferentes. También fue muy claro observar que muchas de las composiciones correspondientes a los materiales nuevos, de hecho se encuentran dentro de la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiGaSiO}_4$.

Para establecer las composiciones y estabildades de las diversas fases y construir el diagrama de equilibrio de fases, fue necesario realizar una gran cantidad de reacciones con diferentes condiciones de calentamiento, las cuales dependen de la composición y del producto a obtener al completar la reacción.

Para caracterizar las fases y soluciones sólidas que se forman en este sistema, se prepararon más de 20 composiciones a partir de mezclas, ya reaccionadas, de Li_4SiO_4 y LiGaSiO_4 .

Los productos de reacción se caracterizaron por difracción de rayos X y microscopía petrográfica, sobre todo las composiciones ricas en LiGaSiO_4 , en las cuales era posible observar la formación de vidrio. Las transformaciones polimórficas y las temperaturas de fusión para la fase $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_6$ y composiciones cercanas a ella se estudiaron por medio de análisis térmico diferencial. Los detalles de cómo las muestras fueron tratadas térmicamente, analizadas y fundidas han sido presentadas en el capítulo III.

El diagrama de equilibrio de fases del sistema Li_4SiO_4 - LiGaSiO_4 se muestra en la Fig. 4.1. Este diagrama se elaboró a partir de los datos experimentales que se encuentran en la Tabla 1 y 2 del Apéndice D.

En la Tabla D.1 se presenta una selección de los resultados más importantes sobre las condiciones de reacción en el subsolidus, para cada composición. En la Tabla D.2 se encuentran detalladamente los diversos tratamientos necesarios para determinar la región de las soluciones sólidas, la estabilidad térmica de las fases, temperaturas de transición, puntos de fusión, etc.

En la Fig. 6.4 (capítulo VI) se muestra la posición del sistema Li_4SiO_4 - LiGaSiO_4 correspondiente a la unión 3 del sistema ternario Li_2O - Ga_2O_3 - SiO_2 .

4.2.2. Análisis del diagrama de fases y caracterización de las fases nuevas.

Soluciones sólidas de Li_4SiO_4

Iniciando el análisis en la parte rica de Li_4SiO_4 del diagrama (Fig. 4.1) se encontró una serie de soluciones sólidas cuya fórmula general es $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$ en el intervalo $0 < x < 0.26$.

La extensión en composición de la solución sólida depende de la temperatura en una manera poco usual. A la temperatura de 1000°C presenta un máximo para $x=0.26$ y a medida que disminuye la temperatura, la extensión

de la solución sólida disminuye ligeramente hasta $x=0.22$, a 600°C . Tanto para las temperaturas altas y bajas, las composiciones de las soluciones sólidas de 0.22 y 0.26, se transforman reversiblemente en la fase α .

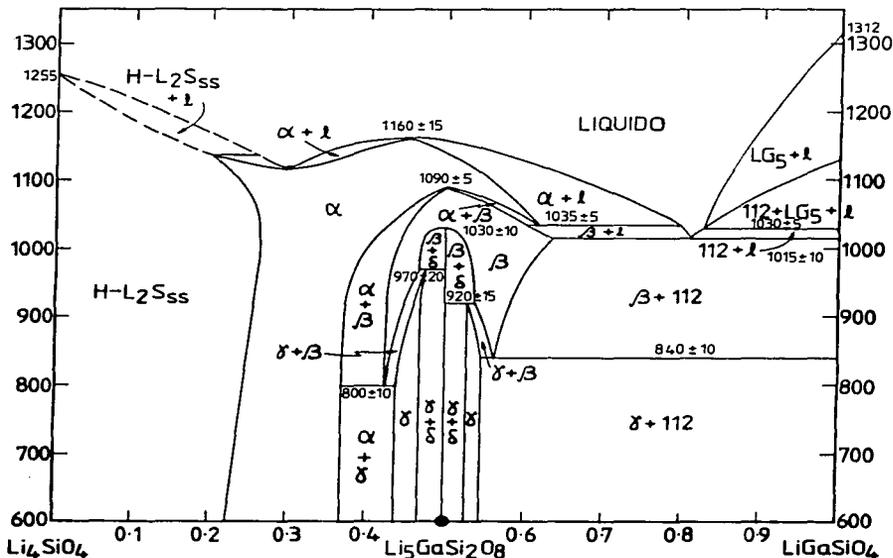


Fig. 4.1 Diagrama de equilibrio de fases Li_4SiO_4 - LiGaSiO_4 , elaborado a partir de los datos de la Tabla 1 y 2 (Apéndice D). La curva del liquidus se trazó a partir de la Fig. 4.8 (curva continua), la curva discontinua cercana a Li_4SiO_4 se trazó a partir de la ref. [51].

Se realizaron estudios preliminares, por análisis térmico diferencial (ATD), en las soluciones sólidas de Li_4SiO_4 . En composiciones con valores de x bajos se observaron cambios en el termograma alrededor de 650 - 750°C . En la Fig. 4.2 se muestran los termogramas obtenidos para tres composiciones diferentes. En $x=0.15$ se observan dos picos endotérmicos a 665°C y a 725°C . A medida que aumenta el valor de x se observa un sólo pico

a 710°C, el cual desaparece para $x > 0.25$.

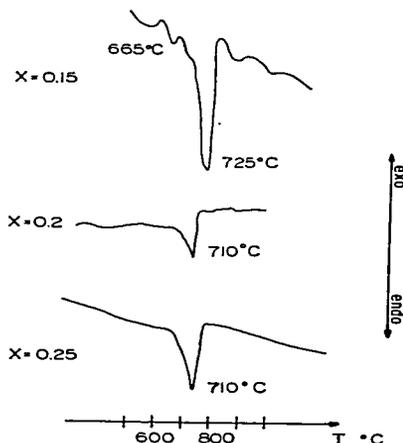


Fig. 4.2 Resultados de análisis térmico diferencial obtenidos para las soluciones sólidas de Li_4SiO_4 . La velocidad de calentamiento fue 8°C/min, en atmósfera de aire.

Li_4SiO_4 es un material complejo que presenta cambios polimórficos con temperatura. Estos cambios han sido observados por ATD aproximadamente a 400°C y a 600-750°C en el estudio del diagrama de fases Li_4SiO_4 - Zn_2SiO_4 [51,99]. Por consiguiente, es probable que los cambios obtenidos en las soluciones sólidas de Li_4SiO_4 se deban a la transición de la forma de temperatura baja \longrightarrow alta de Li_4SiO_4 .

Sin embargo, en composiciones con valores de x altos se observaron líneas extras en los difractogramas, al templar las soluciones sólidas a 300-400°C durante varias horas o días. Estos cambios probablemente se deban a la formación de una superestructura similar a la reportada en algunos cristales de Li_4SiO_4 [101]. Para ello será necesario realizar un estudio completo sobre el polimorfismo de las soluciones sólidas de Li_4SiO_4 .

Los patrones de polvos de rayos X de las soluciones sólidas de Li_4SiO_4

presentan cambios considerables, ya sea al incrementar el valor de x o al templar las muestras. Esto es, en los patrones de $(\text{Li}_4\text{SiO}_4)_{ss}$ ocurren desdoblamientos en las líneas y gradualmente se van acercando. Algunas líneas débiles parece ser que desaparecen, sin embargo, aparecen líneas nuevas especialmente en las muestras templadas a temperaturas bajas. Algunos de estos efectos están ilustrados en una forma esquemática de líneas de rayos X en la Fig. 4.3 para la composición $x = 0.2$.

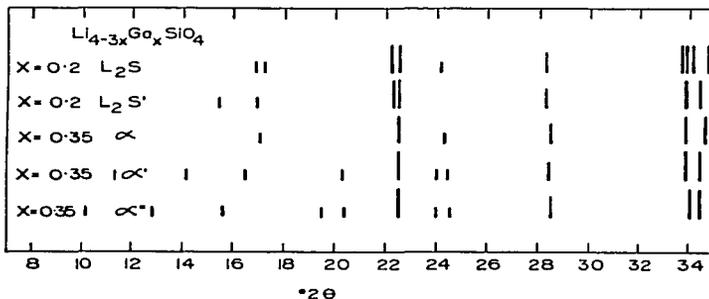


Fig. 4.3 Diagrama esquemático de líneas de rayos X, para la composición $x=0.2$ y $x=0.35$ en $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$.

Debido a la complejidad y a la aparición simultánea de varios efectos, no se intentó determinar un diagrama completo mostrando el polimorfismo de estas soluciones sólidas o de asignar índices de Miller a los datos de polvos de rayos X. Sin embargo, es probable que las soluciones sólidas de temperatura alta que se muestran en el diagrama de fases tengan la estructura de la forma alta de Li_4SiO_4 (denominadas H-L₂S). Las fases ordenadas de temperatura baja caracterizadas por la formación de líneas de rayos X extras, se denominaron como L₂S' (Fig. 4.3).

Al aumentar el contenido de LiGaSiO_4 en la composición, se observó una transición continua de la estructura de Li_4SiO_4 a la estructura de la fase α . En los estudios realizados en el diagrama de fases no hubo evidencia de la formación de una región de dos fases, separando los dos campos de las soluciones sólidas. Además, los patrones de polvos de las soluciones

sólidas de Li_4SiO_4 cambian continuamente al aumentar x hasta obtener un patrón de polvos indistinguible de la fase α (Tabla 3 Apéndice D).

Esto es, algunas de las líneas que se desdoblan en Li_4SiO_4 se van uniendo al aumentar x , hasta formar una sola línea en α , un ejemplo de este fenómeno se puede ver en la Fig. 4.3. Para establecer la relación entre las estructuras de Li_4SiO_4 y α , es necesario obtener buenos cristales y realizar estudios cristalográficos para demostrar si la transición es realmente continua.

Fase α

Se encontraron tres polimorfos denominados α , α' y α'' , la fase α es termodinámicamente estable. Los patrones de polvos de rayos X muestran una considerable similitud estructural y forman soluciones sólidas.

La fórmula general de la solución sólida es: $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$. Para las composiciones que se encuentran en el intervalo $0.25 < x < 0.35$, es estable a todas las temperaturas menores a la fusión (Fig. 4.1) ya sea en la forma α o en las formas de temperatura baja, α' y α'' .

A temperaturas altas ($>1100^\circ\text{C}$) cercanas a las temperaturas de fusión, el intervalo de las soluciones sólidas se hace más extenso, $0.20 < x < 0.60$.

Analizando el diagrama de fases no es obvio asignar una composición ideal para la fase α . Esto es, la temperatura de fusión máxima no ocurre en una composición simple sino alrededor de $x=0.45$. Por otro lado, las composiciones estables a temperaturas bajas tienen un valor de x menor, indicando quizás que la composición ideal es a $x=0.33$. Para determinar la composición ideal de la fase α , será necesario realizar estudios de cristalografía.

El patrón de polvos de rayos X de la fase α es muy sencillo (Tabla 3, Apéndice D), lo cual indica que tiene una estructura de alta simetría. Es muy similar al que presenta el compuesto γLiAlO_2 [108], forma tetragonal; por consiguiente, los índices de Miller del patrón de polvos de α se asignaron utilizando γLiAlO_2 como guía.

Se midió el patrón de polvos completo para una composición, $x=0.35$,

utilizando un patrón estándar interno y se calcularon los parámetros de red refinándolos por mínimos cuadrados (Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Datos de difracción de polvos de rayos X
 $\alpha\text{Li}_{1-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$; $x=0.35$

Tetragonal, $a = 5.196 \pm 0.003\text{Å}$

$c = 6.186 \pm 0.010\text{Å}$

d(obs)	d(calc)	hkl	I
5.1950	5.1955	010	<5
3.9664	3.9786	011	80
3.6659	3.6738	110	15
3.1316	3.1588	111	30
2.6486	2.6578	012	75
2.5902	2.5978	020	100
2.1801	2.1751	211	5
1.8587	1.8578	122	10
1.8465	1.8369	220	10
1.7884	1.7982	113	5
1.6724	1.6677	031	<5
1.5786	1.5794	222	<5
1.5416	1.5423	123	5
1.5067	1.5111	032	30
1.4535	1.4510	132	<5
1.3256	1.3262	033	5
1.3094	1.3062	322	<5
1.2963	1.2989	040	5
1.2878	[1.2875	214]	5
	[1.2850	133]	
1.2287	1.2246	330	<5
1.2001	[1.2013	331]	<5
	[1.1976	042]	

a) Se utilizó cuarzo como estándar interno.

Al variar la composición ocurren cambios significativos en los patrones de polvos como se muestra en la Fig. 4.4. La variación en los parámetros de red es la siguiente: a disminuye pero c aumenta al variar x .

Las mediciones se realizaron en películas de rayos X sin utilizar un patrón estándar interno, por consiguiente, algunos de los puntos no se encuentran sobre la recta. Se utilizaron las distancias interplanares con índices de Miller (020) y (012) para graficar los parámetros a y c de la celda, respectivamente.

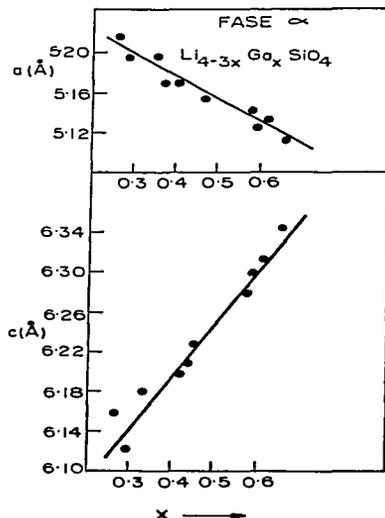


Fig. 4.4 Parámetros de red de la fase α tetragonal en función de la composición.

Las composiciones que se encuentran entre $0.4 < x < 0.6$, la fase α es estable solamente a temperaturas altas y se transforma a otras fases durante el enfriamiento. Sin embargo, estas transformaciones son lentas y pueden evitarse enfriando las muestras rápidamente.

Para las composiciones alrededor de $x=0.5$, las líneas de los patrones de polvos de las muestras enfriadas bruscamente no estaban bien definidas; esto es, el patrón mostraba líneas anchas y algunas desdobladas.

Parece ser que las muestras durante el enfriamiento entran a un domo de inmiscibilidad metaestable, de manera que, a temperaturas altas la fase homogénea α , se separa en dos fases: una con un valor de x mayor y la otra con un valor de x menor. Este proceso podría efectuarse mediante un mecanismo de descomposición espinodal y no pudo ser evitado, aún enfriando las muestras en mercurio.

Al temprar la fase α a temperaturas bajas, 300-500°C, para composiciones entre $x = 0.25-0.40$, aparecen otras líneas débiles indicando probablemente la formación de una superestructura [51]. Estas, aparecen en dos etapas y los patrones se les denominó α' y α'' .

La fase α' se forma entre 400 y 500°C y la α'' entre 300-400°C, ambas con calentamientos prolongados de 1-3 días. Los patrones de polvos no se midieron con precisión y tampoco se pudieron asignar los índices de Miller, pero se muestran esquemáticamente en la Fig. 4.3.

Fase β

La fase β tiene una estequiometría ideal, $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$. Además, forma soluciones sólidas a ambos lados de esta composición con una fórmula general, $\text{Li}_{5-3y}\text{Ga}_{1+y}\text{Si}_2\text{O}_8$.

Los límites composicionales de las soluciones sólidas dependen en la temperatura con un máximo a $y=0.27$, 1015°C y un mínimo a $y=-0.14$ aproximadamente a 800°C. Hay que observar que los valores de 'y' en esta fórmula cambian al doble de los valores de la escala de composición 'x' en la Fig. 4.1. Esto es, $y=0.27$ corresponde a la composición 0.635 de la Fig. 4.1 y $y=-0.14$ corresponde a la composición 0.43.

El diagrama de fases (Fig. 4.1) muestra que la fase β es termodinámicamente estable en un intervalo limitado a temperaturas altas y que también es sumamente dependiente de la composición. Esto es, a $y=0$ (composición 0.50) β es estable entre 1030 y 1090°C. A ambos lados de esta composición el intervalo de la estabilidad se mueve hacia temperaturas menores.

La fase β se transforma a otras fases al cambiar la temperatura. A temperaturas altas, el intervalo completo de las composiciones de β se transforman a la estructura α . A temperaturas bajas se observan dos tipos de comportamiento: cuando se enfría rápidamente ocurre una transformación a la fase γ , como se muestra en la Fig. 4.5. Con calentamientos prolongados las muestras de composición $y=0$, aproximadamente a 1000°C, se transforman a la fase δ y este es el comportamiento que se muestra en el diagrama de equilibrio de fases (Fig. 4.1)

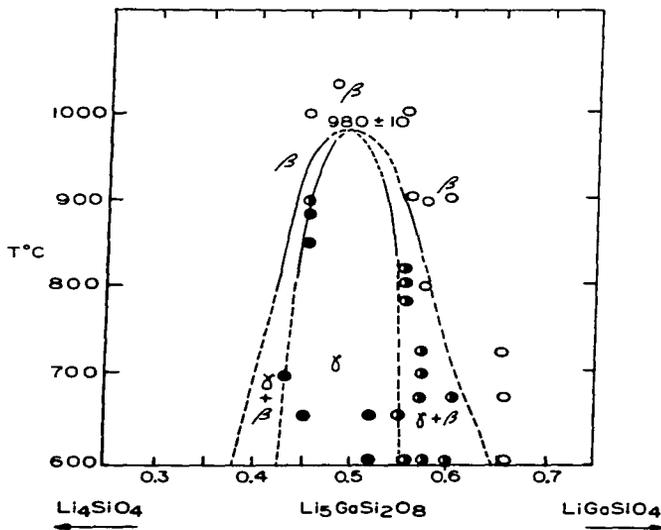


Fig. 4.5 Transformación polimórfica entre las fases β y γ . La curva punteada se trazó a partir de los datos experimentales obtenidos por enfriamiento brusco (Tabla 2, Apéndice D). La temperatura máxima de la transición $\gamma \rightarrow \beta$ a 980°C se obtuvo de la Fig. 4.6. Las líneas continuas se trazaron a partir de la región de coexistencia de las fases $\gamma + \beta$ del diagrama que se muestra en la Fig. 4.1.
 β : \circ $\beta \rightarrow \gamma$: \bullet γ : \bullet

Para las composiciones que se encuentran a ambos lados de $y = 0.0$, la transformación a la fase γ representa una situación de equilibrio, que también aparece en el diagrama de fases.

La fase β se caracterizó al combinar las técnicas de enfriamiento brusco, de difracción de rayos X y análisis térmico diferencial.

Para las composiciones a ambos lados de $\text{Li}_{5-3y}\text{Ga}_{1+y}\text{Si}_2\text{O}_8$, sin incluir $y=0$, se obtiene β a temperatura ambiente con enfriamientos bruscos. Por consiguiente, fue posible determinar el campo de estabilidad de β para

estas composiciones utilizando las técnicas de enfriamiento brusco y difracción de rayos X.

Para composiciones cercanas a $y=0$, incluyendo ésta, β se convierte a γ aún enfriando bruscamente. Las reflexiones de rayos X extras, características de γ , eran anchas en muestras enfriadas rápidamente, este comportamiento es un indicio fuerte de que la estructura que se forma dentro de la mufla a temperaturas elevadas ($1057-1085^\circ$), es la fase β .

La transición $\beta \rightleftharpoons \gamma$ es rápida y pudo ser observada por análisis térmico diferencial, obteniéndose claramente un pico endotérmico en el calentamiento a 985°C y un pico exotérmico en el enfriamiento a 962°C (Fig. 4.6). Los resultados de ATD fueron consistentes con los resultados de rayos X, para este intervalo de composiciones la transición pudo ser seguida tanto por difracción de rayos X y ATD.

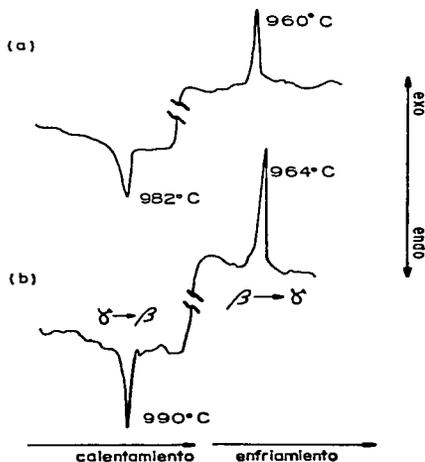


Fig. 4.6 Resultados de análisis térmico diferencial obtenidos para la transformación $\beta \rightleftharpoons \gamma$. (a) El termograma se realizó a partir de γ puro; (b) se realizó a partir de δ puro. La velocidad de calentamiento fue de $8^\circ\text{C}/\text{min}$, en atmósfera de aire.

Tabla 4.2 Datos de difracción de polvos de rayos X para $\beta\text{Li}_{1-3y}\text{Ga}_{1+y}\text{Si}_2\text{O}_8$; $y=0.14$

Ortorrómico, $a = 6.308 \pm 0.004\text{Å}$
 $b = 4.948 \pm 0.005\text{Å}$
 $c = 10.453 \pm 0.004\text{Å}$

d(obs)	d(calc)	hkl	I
4.014	4.025	102	60
3.899	3.893	110	40
3.651	3.648	111	20
3.129	3.122	112	20
2.8489	2.8488	013	25
2.6990	2.7005	202	80
2.6092	2.6132	004	50
2.5971	2.5963	113	45
2.5802	2.5775	211	40
2.4643	2.4739	020	100
2.4141	2.4142	104	<5
2.3715	2.3704	212	<5
2.1136	2.1141	213	25
1.9238	[1.9257	015]	<5
	[1.9213	123]	
1.9048	1.9029	311	<5
1.8272 ^b	1.8241	222	25
1.8148 ^b	1.8148	312	10
1.7994	[1.8003	303]	10
	[1.7965	024]	
1.6912	1.6918	313	10
1.6790	1.6793	106	10
1.6374	1.6382	304	<5
1.6026	1.6022	320	<5
1.5825 ^b	1.5837	321	<5
1.5728 ^b	1.5728	032	10
1.5228	1.5250	206	45
1.4958	1.4932	007	15
1.4526	[1.4556	323]	
	[1.4531	107]	
	[1.4507	133]	25
1.4258	[1.4296	017]	
	[1.4246	225]	
	[1.4244	026]	<5
1.3509	1.3502	404	
	1.3496	207	15
1.3303	1.3298	420	15

b) Estos picos se superponen con los picos del interno estándar, KCl. Se reportan los valores del espaciamento interplanar 'd' calculados.

El patrón de polvos de rayos X de la fase β (Tabla 3, Apéndice D) muestra una fuerte similitud a la forma alta de $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$ [69] y a $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ [109]. Se utilizó una celda unitaria ortorrómica, de tamaño

similar a estos compuestos, para asignar los índices de Miller a los patrones de rayos X (Tabla 4.2) y es consistente con el contenido de la celda unitaria de 2 unidades fórmula; nuevamente se añadió un estándar interno para medir con precisión y obtener un patrón completo para una composición ($y=0.14$). Los datos que se reportan son para una composición fuera de la estequiometría ideal, dado que ésta pudo ser preparada fácilmente como β puro sin transformarse a γ .

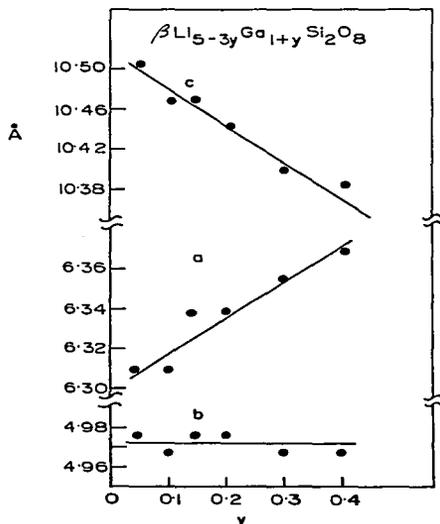


Fig. 4.7 Parámetros de red de la fase β ortorrómbica en función de la composición.

El patrón de polvos de las soluciones sólidas de la fase β cambia con composición. Se determinaron los parámetros de red para un intervalo de composiciones, utilizando el método similar indicado anteriormente para la fase α . Estos datos se muestran graficados en la Fig. 4.7, para aquellas composiciones con $y > 0.0$; a aumenta al incrementar el valor de 'y', b permanece constante y c disminuye.

Fase γ

Esta fase tiene también la estequiometría ideal $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ y forma un intervalo limitado de soluciones sólidas a ambos lados de esta composición.

De los estudios realizados del diagrama de fases se observó que es una fase termodinámicamente estable en las composiciones que se encuentran a ambos lados de la composición ideal, sin incluir ésta (Fig. 4.1). Es una fase de baja temperatura, en la composición ideal se forma ligeramente abajo de 980°C , para las otras composiciones a temperaturas menores (Fig. 4.5).

La fase γ se obtiene a partir del enfriamiento de la fase β . La transición $\beta \rightleftharpoons \gamma$ parece ser una transición de orden-desorden; como se observa en los patrones de polvos la aparición de líneas extras para la fase γ en comparación con la fase β , Tabla 3, Apéndice D (ver sección 4.3.2).

Al patrón de polvos de la fase γ se le asignaron los índices de Miller de una celda unitaria ortorrómbica similar a la de la fase β , pero el tamaño de a y b son el doble de la fase β (Tabla 4.3).

La estructura de la fase γ no se conoce, pero parece ser que está basada en la de $\gamma \text{Li}_3\text{PO}_4$ con los cationes ordenados. Una transición de ordenamiento similar se observó en la transición de $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ [110].

Fase δ

Esta fase tiene también la estequiometría $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ y parece que se forma solamente en una composición sin mostrar una solución sólida significativa.

Es una fase termodinámicamente estable a temperaturas menores de 1030°C como aparece en el diagrama de fases, Fig. 4.1. La velocidad de formación es lenta, se necesitan varios días de calentamiento para obtener una fase pura. Se desconoce su estructura. El patrón de rayos X y los datos de polvos sin índices de Miller se dan en la Tabla D.3 y 4.4 respectivamente.

Tabla 4.3 Datos de difracción de polvos de rayos X para γ -LiGaSi₂O₈^c.

Ortorrómico, a = 12.526 ± 0.006Å
 b = 9.927 ± 0.008Å
 c = 10.486 ± 0.004Å

d (obs)	d (calc)	hkl	I
7.783	7.780	110	25
6.251	6.250	101	55
5.6099	5.6099	001	10
3.1913	3.1913	101	25
3.1110 ^d	3.1110	111	30
2.5652	2.5652	111	25
2.4816	2.4816	100	100
2.3641	2.3641	200	20
2.3292	2.3292	110	5
1.9909	1.9909	110	5
1.9306 ^d	1.9306	110	10
1.8941	1.8941	110	10
1.8519 ^d	1.8519	110	10
1.8275 ^d	1.8275	110	15
1.8042	1.8042	010	20
1.7000	1.7000	110	1
1.6000	1.6000	110	1
1.5000	1.5000	110	1
1.4000	1.4000	110	1
1.3000	1.3000	110	1
1.2000	1.2000	110	1
1.1000	1.1000	110	1
1.0000	1.0000	110	1
0.9000	0.9000	110	1
0.8000	0.8000	110	1
0.7000	0.7000	110	1
0.6000	0.6000	110	1
0.5000	0.5000	110	1
0.4000	0.4000	110	1
0.3000	0.3000	110	1
0.2000	0.2000	110	1
0.1000	0.1000	110	1

c) Se utilizó KCl como estándar interno.
 d) Doblete. El espaciamento interplanar es cercano.

Tabla 4.4 Datos de difracción de polvos de rayos X para $\delta\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8^c$

d(obs)	d(calc)	hkl	I
7.3438			5
6.1946			10
5.9331			10
4.6973			20
4.4952			85
3.8462			10
3.6508			40
3.4184			10
3.3807			20
3.3298			30
3.3032			25
3.2394			5
3.1769			15
3.0170			5
2.7045			100
2.6604			10
2.4814			5
2.3938			60
2.3672			25
2.3471 ^d			30
2.3285			35
2.1695 ^d			5
2.0602			5
1.8029			10
1.7911			10
1.7818			10
1.7289 ^d			5
1.6625			5
1.6377			<5
1.5602			40
1.3822			5
1.3740			10
1.3672			10
1.3513			5
1.3103			10
1.3010			15

c) Se utilizó KCl como estándar interno.

d) Doblete. El espaciamiento interplanar es cercano.

4.2.3. Diagrama de fases Li_4SiO_4 - LiGaSiO_4 .

El diagrama de fases (Fig. 4.1) muestra los intervalos de estabilidad de las cinco fases descritas anteriormente, cuatro son soluciones sólidas. Las composiciones de estas fases se encuentran dentro

de la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$.

El diagrama de fases puede considerarse como un diagrama binario, sin considerar la región de fusión en composiciones cercanas a LiGaSiO_4 . Esto es, en estas composiciones a temperaturas mayores de 1030°C está presente la fase LiGaSiO_8 y por supuesto esta composición se encuentra fuera de la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$.

El comportamiento de la fusión se determinó mediante la combinación de las siguientes técnicas experimentales: análisis térmico diferencial, difracción de rayos X, microscopía petrográfica de muestras enfriadas brusco y por observación de la apariencia física que presentaban las pastillas (de diferente composición) después de haber sido calentadas a la temperatura de fusión. Este último método aunque siendo aproximado, fue muy útil para determinar la composición y la temperatura máxima en la cual funde la fase α (ver sección 3.4.d)

El comportamiento que presentaron las composiciones alrededor de $x=0.5$ durante la fusión era muy similar, debido a que la fase α funde dentro de un intervalo de temperatura amplio y al enfriarse entra en un domo de inmiscibilidad metaestable separándose en dos fases de diferente composición, como pudo ser observado posteriormente por difracción de rayos X. Sin embargo, fue posible observar que alrededor de $x=0.45$ se obtiene la máxima temperatura de fusión para la fase α , a $1150\pm 20^\circ\text{C}$.

El análisis térmico diferencial se utilizó para determinar los puntos de fusión de algunas composiciones cercanas a $x=0.5$. De los termogramas obtenidos no se observó un pico sencillo indicando de esta manera, que el comportamiento de este material cercano a la fusión no era nítido, por lo que se consideró solamente la temperatura de los dos primeros picos, obteniéndose un valor máximo para $x=0.45$ a $1153\pm 15^\circ\text{C}$.

Comparando estos valores con los obtenidos por el método de enfriamiento brusco, Tabla 2 Apéndice D, se determinó que la máxima temperatura de fusión de la fase α es a $1160^\circ\pm 15^\circ\text{C}$ para $x=0.45$.

En la Fig. 4.8 se muestra la curva de liquidus trazada a partir de los datos obtenidos con estas técnicas experimentales.

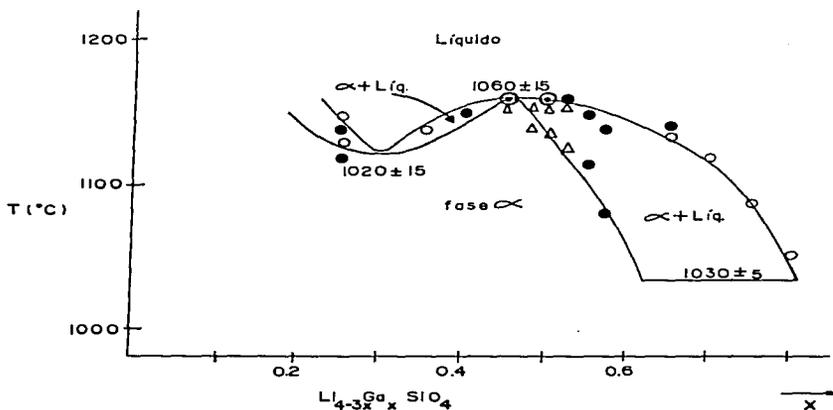


Fig. 4.8 Curva de liquidus para el diagrama de fases $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$ construida a partir de los datos experimentales de enfriamiento brusco (o); análisis térmico diferencial (Δ) y fusión de pastillas (\bullet)

El comportamiento de la fusión en composiciones ricas en LiGaSiO_4 pudo ser observada con mayor facilidad, debido a la formación de la fase vítrea al enfriar bruscamente los líquidos con un contenido mayor de 70% de LiGaSiO_4 . Para estas composiciones fue posible calentar las muestras isotérmicamente, enfriarlas en Hg y analizar los productos por microscopía petrográfica y difracción de rayos X. De esta manera, se analizó la presencia de vidrio en las muestras fundidas parcial o totalmente, examinándolas microscópicamente. La temperatura del eutéctico a 1015°C y el comportamiento complejo de fusión en las composiciones ricas en LiGaSiO_4 se determinaron por este método.

Para composiciones menores de $x=0.25$ no se obtuvieron datos experimentales de fusión, por consiguiente, sólo se trazó la curva del liquidus (líneas discontinuas) hasta 1255°C , tomando los datos de la ref. [51] y el punto de fusión de Li_4SiO_4 [111], (Fig. 4.1).

Analizando el intervalo de temperatura y composición sobre las cuales

existen fases puras o mezclas de fases bajo condiciones de equilibrio termodinámico, el diagrama de fases $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$ (Fig. 4.1) mostró ser un sistema complejo. Sin embargo, es posible describir las fases que se forman (en el equilibrio) en los puntos invariantes y las reacciones que ocurren a estas temperaturas.

La fase de soluciones sólidas α presenta un mínimo térmico aproximadamente a 1020°C en $x=0.33$ y un máximo térmico aproximadamente a 1160°C en $x=0.45$. Estos puntos pueden ser considerados como indiferentes dado que sólo existen dos fases en el equilibrio, esto es, la fase de solución sólida α y la fase líquida. Además, la curva del liquidus y del solidus son continuas a través del mínimo y máximo térmico, a diferencia del eutéctico a 1015°C que se encuentra a $x=0.81$, donde la curva del liquidus muestra una discontinuidad marcada.

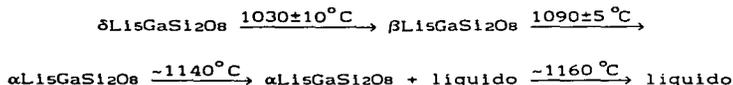
La fase de soluciones sólidas β tiene dos eutectoides a diferente temperatura y composición: uno a 800°C a $x=0.43$ y el otro a 840°C a $x=0.56$. En ambos casos, las temperaturas de 800 y 840°C representan una condición invariante en donde coexisten tres fases en el equilibrio: α , β y γ en el primero y β y LiGaSiO_4 en el segundo. Por lo tanto, esta reacción es de tipo eutectoide ya que al enfriar una muestra en las composiciones $x=0.43$ y $x=0.56$ ocurre la siguiente reacción: 1 fase sólida \rightarrow 2 fases sólidas.

La fase de soluciones sólidas γ se descompone a $\delta + \beta$ al calentarla a 970°C para $x=0.47$ y a 920°C para $x=0.53$. Este tipo de reacción se le conoce como peritectoide, esto es, al enfriar una muestra a estas composiciones dos fases sólidas ($\delta + \beta$) reaccionan para dar una fase sólida (γ).

En la parte rica de LiGaSiO_4 (a $x=0.82$) coexisten dos fases en el equilibrio con el líquido: $\text{LiGaSiO}_4 + \text{LiGa}_2\text{O}_6$ a $1030 \pm 5^\circ\text{C}$. Al enfriar una muestra en esta composición parte del líquido cristaliza para formar LiGaSiO_4 : líquido $\xrightarrow{1030 \pm 5^\circ\text{C}}$ $\text{LiGaSiO}_4 +$ líquido, por lo tanto este punto puede considerarse como un peritético. Sin embargo, hay que señalar que la fase LiGa_2O_6 está presente en el equilibrio y no pertenece a esta unión, indicando de esta manera que este sistema no es un diagrama binario verdadero.

El diagrama de fases (Fig. 4.1) tiene una fase estequiométrica, $\delta\text{Li}_3\text{Ga}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, la cual funde incongruentemente a $\alpha +$ líquido, aproximadamente

a 1140°C fundiendo totalmente aproximadamente a 1160°C. Sin embargo, sufre una serie de transformaciones con temperatura:



En la Tabla 4.5 se muestra en forma resumida los puntos invariantes, su temperatura, composición aproximada y las fases que coexisten en el equilibrio.

Tabla 4.5 Puntos triples en el sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$.

Temperatura	Composición aproximada(x) $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$	Naturaleza del punto invariante	Fases en equilibrio
1020 ± 15	0.33	mínimo térmico*	$\alpha + \text{L}$
800 ± 10	0.43	eutectoide	$\beta + \alpha + \gamma$
1060 ± 15	0.45	máximo térmico*	$\alpha + \text{L}$
970 ± 20	0.47	peritectoide	$\gamma + \beta + \delta$
920 ± 15	0.53	peritectoide	$\gamma + \beta + \delta$
840 ± 10	0.56	eutectoide	$\beta + \gamma + 112$
1015 ± 10	0.81	eutéctico	$\beta + 112 + \text{L}$
1030 ± 5	0.82	peritético**	$112 + \text{LGs} + \text{L}$

* punto indiferente; no se cumple la condición de tres fases en equilibrio.

**este punto contiene la fase LGs en equilibrio, la cual no pertenece al sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$.

112 = LiGaSiO_4 ; LGs = LiGa_5O_8 ; L= Líquido

4.3. Cristalografía de los galosilicatos de litio.

La información que se tiene sobre la estructura de los nuevos galosilicatos de litio es limitada, debido a la falta de datos cristalográficos y de rayos X de alta temperatura. Sin embargo, se hará una discusión de su cristalografía utilizando los datos de polvos de rayos X, haciendo una comparación entre estos compuestos y algunos materiales isoestructurales conocidos.

4.3.1. $\alpha\text{Li}_4\text{-3xGa}\times\text{SiO}_4$.

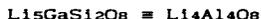
La fase α probablemente es isoestructural a γLiAlO_2 , debido a la similitud que presentan en el patrón de polvos de rayos X. La isoestructuralidad se podría aplicar estrictamente a la composición $x=0.5$, donde la relación catión:anión es la unidad; lo cual indicaría que la composición ideal de α es en $x=0.5$.

Revisando la estructura cristalina de γLiAlO_2 [112,113], ésta consiste en un arreglo tridimensional infinito de tetraedros que comparten aristas. Los átomos de aluminio y litio se encuentran en los sitios tetraédricos en un arreglo de iones de oxígeno. Debido a la gran diferencia que existe en el tamaño de los tetraedros de $[\text{LiO}_4]$ comparados con los de aluminio $[\text{AlO}_4]$, ocurre una distorsión considerable en la malla cristalina; sin embargo, γLiAlO_2 puede considerarse como una estructura intermedia entre la hexagonal compacta y la tetragonal compacta [16,70].

Reescribiendo la fórmula química de γLiAlO_2 como $\gamma\text{Li}_4\text{Al}_4\text{O}_8$ y comparándola con la composición $x=0.5$, $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$, el mecanismo de reemplazamiento para las dos fases isoestructurales sería:



por consiguiente, se puede pensar en la siguiente equivalencia:



Suponiendo que todos los cationes están ocupando los sitios tetraédricos en $x=0.5$; por consiguiente, el mecanismo de reemplazamiento adecuado para las otras composiciones es: $3\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Ga}^{3+}$, dando lugar a que el ion litio se encuentre en sitios intersticiales o vacíos, dependiendo del valor de x .

4.3.2. $\beta\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ y $\gamma\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$

Los detalles de la estructura cristalina de las fases β y γ de $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ no se conocen. La fase γ está relacionada al polimorfo de alta temperatura β por medio de una transición de fase orden-desorden. La fase $\beta\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ parece estar muy relacionada estructuralmente a $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$, por lo

tanto, γ probablemente es la fase ordenada de un derivado estructural de $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$.

Evidencia de lo anterior se proporciona a continuación: los patrones de polvos de γ y $\beta\text{Li}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2$ muestran una considerable similitud con los polimorfos de la fase $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$, en el sistema $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ [109,110]. La fase $\alpha\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ es un ortofosfato ordenado el cual sufre una transformación aproximadamente a 425°C a la fase desordenada $\beta\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$, ambas son fases de soluciones sólidas. A su vez, el patrón de polvos de $\alpha\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ es similar a la fase ordenada C', $\text{Li}_2\text{Zn}_3(\text{SiO}_4)_2$ el cual sufre una transformación de desordenamiento aproximadamente a 450°C , en el sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ [51]. La estructura de temperatura alta γ_{II} (composición matriz) genera una serie de soluciones sólidas con $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$. La fase γ_{II} es isoestructural a $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$. Dado que la fase C', $\text{Li}_2\text{Zn}_3(\text{SiO}_4)_2$ y $\alpha\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ tienen la misma relación catión:anión de 7:8, parece ser que están relacionados estructuralmente a $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$.

Respecto a la fase $\beta\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ no se obtuvo un patrón de polvos puro a $x=0.5$, aún enfriando bruscamente. Algunas de las líneas en el patrón de polvos resultante se observan bastante anchas y débiles, lo cual es característico del proceso de orden-desorden (Fig. 4.9.b).

Sin embargo, enfriando bruscamente composiciones cercanas a $x=0.5$ se obtuvo un patrón de polvos puro (Fig. 4.9.c) similar a la fase γ , (Fig. 4.9.a) pero con una serie de líneas ausentes correspondientes a las líneas anchas obtenidas en la composición $x=0.5$ (Fig. 4.9.b). Por otro lado, esta transición pudo ser observada claramente por medio de análisis térmico diferencial para $x=0.5$, obteniéndose un pico endotérmico a $985 \pm 5^\circ\text{C}$ en el calentamiento y uno exotérmico a $965 \pm 5^\circ\text{C}$ en el enfriamiento. En la Fig. 4.6 se muestran dos termogramas realizados a partir de la fase γ puro (a) y de la fase δ puro (b). Después de haber efectuado estos experimentos se analizaron las muestras por difracción de rayos X y se observó solamente la formación de la fase γ puro.

Analizando este proceso como un fenómeno de orden-desorden se tiene que: el patrón de polvos de la Fig. 4.9.a corresponde a una supercelda de $\text{Li}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2$, fase γ , y el patrón de polvos en la Fig. 4.9.c pertenece a la subcelda $\text{Li}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2$, fase β .

a) Fase γ
ordenada



b) Fase
 $\beta + \gamma$



c) Fase β
desordenada



Fig. 4.9 Películas de difracción de rayos X del patrón de polvos de las fases: (a) γ puro en $x=0.5$, (b) β en $x=0.5$ y (c) β puro, en $x=0.55$

Se asignaron los índices de Miller al patrón de polvos del polimorfo β , suponiendo que la fase desordenada β mantiene la misma simetría (ortorrómbica) que la fase ordenada γ . Los valores de los ejes a y c de la celda unitaria de β son la mitad de los valores de la celda unitaria de γ . Por lo tanto, el volumen de la supercelda es cuatro veces mayor que el volumen de la subcelda.

La estructura cristalina de los polimorfos β y γ $\text{Li}_3\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2$ parecen estar muy relacionadas a γ Li_3PO_4 , y la relación catión:anión en los compuestos de galio es la unidad. En el caso de β y γ están presentes tres diferentes tipos de cationes, una posibilidad es que el Si^{4+} , en β y γ , ocupa los sitios del P^{5+} y el Li^+ y Ga^{3+} (en β y γ) ocupan los sitios de Li^+ en Li_3PO_4 , ya sea en una forma ordenada o desordenada.

La estructura cristalina de la fase de temperatura alta de Li_3PO_4 [69] tiene un arreglo de oxígenos empacados de tipo hexagonal compacto, donde los iones litios prefieren ocupar los sitios tetraédricos en lugar de los octaédricos, dejando éstos vacíos, a diferencia de la estructura de la olivina [114] donde los iones Mg^{2+} ocupan los huecos octaédricos. La estructura cristalina de la fase de temperatura baja de Li_3PO_4 es muy similar a la fase de temperatura alta [115].

Si consideramos que β y γ de $\text{Li}_3\text{GaSi}_2\text{O}_8$ son derivados estructurales de

la forma de temperatura alta de Li_3PO_4 , la formación de la solución sólida puede explicarse de la siguiente manera. Se conoce que Li_3PO_4 contiene dos tipos de sitios no-equivalentes ocupados por el litio [69]. En cada celda unitaria hay 8 sitios (M_1) con litio rodeados por oxígenos, formando un ambiente tetraédrico regular y 4 sitios (M_2) con litios rodeados por oxígeno, formando un ambiente tetraédrico ligeramente distorsionado. Por consiguiente, parece razonable concluir que los sitios M_1 están ocupados totalmente por Li^+ y los sitios M_2 por Li^+ y Ga^{3+} .

A partir de la composición $\text{Li}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2$ la solución sólida formada hacia LiGaSiO_4 se realiza sustituyendo los litios de los sitios M_1 por galio acompañado de la producción de sitios vacíos en M_1 como se muestra a continuación:

M_1	M_2	
(Li_8)	(Li_2Ga_2)	Si_4O_{16}
(\square $4\text{Ga}_2\text{Li}_2$)	(Li_2Ga_2)	Si_4O_{16}

donde \square indica un sitio tetraédrico catiónico vacío. Estos sitios vacíos pueden estar distribuidos al azar en los sitios M_1 , en la fase $\text{Li}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2$.

Cuando la solución sólida se forma hacia la parte rica en litio tendremos:

	M_1	M_2	
	(Li_8)	(Li_2Ga_2)	Si_4O_{16}
(Li)	(Li_8)	(Li_3Ga)	Si_4O_{16}

donde (Li) indica un sitio vacío (de coordinación desconocida) el cual debe estar ocupado por Li para balancear la carga electrostática, a medida que aumenta la sustitución de Ga por Li en los sitios M_2 .

La posibilidad de crear sitios disponibles y ocuparlos con los iones de litio puede demostrarse examinando la estructura cristalina de Li_4SiO_4 , en donde el empaquetamiento de oxígenos es similar a las estructuras tipo Li_3PO_4 . En la forma monoclinica de Li_4SiO_4 el litio no sólo ocupa los sitios tetraédricos, sino también está distribuido en sitios con coordinación 5 y 6. Por lo tanto, Li_4SiO_4 puede considerarse como el componente extremo "con todos los sitios disponibles ocupados" en el

sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$.

Aunque los patrones de polvos entre estos materiales son bastante similares, no se puede afirmar si $\gamma\text{Li}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2$ es isoestructural a $\alpha\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ y/o $\text{Li}_2\text{Zn}_3(\text{SiO}_4)_2$ y que la fase $\beta\text{Li}_5\text{Ga}(\text{SiO}_4)_2$ es isoestructural a $\beta\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$. Sin embargo, fue posible asignar los índices de Miller de una celda ortorrómbica, a los galosilicatos de litio, obteniéndose valores de la celda unitaria cercanos a los derivados estructurales de $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$, como se observa en el Apéndice D, Tabla 4.

Cabe hacer notar que los valores de los ejes a b c para los galosilicatos de litio y ortofosfatos de litio y zinc corresponden a los valores a b c de $\text{Li}_2\text{Zn}_3(\text{SiO}_4)_2$, fase C' [99]. Sin embargo, los datos de polvos reportados en [99] son de menor calidad que los reportados en [109] y en este trabajo, ya que fueron medidos sin un estándar interno y los índices de Miller se asignaron sin el refinamiento por mínimos cuadrados. Por otro lado la fase $\beta\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ sólo pudo ser observada a temperatura ambiente estabilizándola con un 10% de $\text{Li}_2\text{Zn}_3(\text{SiO}_4)_2$.

Por lo que se considera una contribución importante de este trabajo el haber obtenido los patrones de difracción de rayos X puros para los compuestos β y γ de $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$. Esto nos permitirá realizar futuras investigaciones y ver la posibilidad de sintetizar una familia de fases con otros sistemas por ejemplo: sustituir Ga^{3+} por Al^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} , etc.

4.2.3. Fase $\delta\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$.

Respecto a la fase $\delta\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ no se obtuvo información estructural alguna. Los datos de polvos de rayos X sin índices de Miller, se encuentran en la Tabla 4.4.

**V. ELABORACION DEL DIAGRAMA DE FASES, FORMACION DE COMPUESTOS Y
CRISTALOQUIMICA EN EL SISTEMA: $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$**

Contenido	Página
5.1. Introducción.	86
5.2. Resultados y discusión.	88
5.2.1. Determinación del diagrama de fases: LiGaSiO_4 y $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Si}_{2+x}\text{O}_6$.	
5.2.2. Formación de fases de temperatura baja.	

5.1. Introducción.

Los estudios realizados sobre la formación de los galosilicatos de litio y sus posibles aplicaciones es limitado. Respecto al diagrama de fases de $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$ sólo se reporta un estudio preliminar [13], en el cual mencionan dos compuestos estables: la α -eucryptita y β -espodumeno y una modificación desordenada, llamada γ -galoeucryptita.

El compuesto LiGaSiO_4 , componente extremo del diagrama de fases, es isoestructural a la fenaquita o a la α -eucryptita [10-12,105], los detalles de su estructura cristalina se encuentran descritos en la sección 4.1, Capítulo IV.

Al añadir pequeñas cantidades de sílice a LiGaSiO_4 a temperaturas bajas, se forma una modificación desordenada del polimorfo β -eucryptita, llamada galoeucritita (GE) y con el aumento de temperatura se descompone a las fases fenaquita más β -espodumeno [13]. Con mayor contenido de SiO_2 obtienen una fase de tipo β -espodumeno [13] como solución sólida, isoestructural a la keatita; aunque no definen el intervalo de sus composiciones.

El estudio realizado por Behruzi [13] sobre el diagrama de fases, efectúa solamente una inspección de las fases que se forman a 650°C , a 950°C y a 1100°C , en una pequeña selección de composiciones como se puede observar en la Figura 5.1.

La estructura cristalina de β -espodumeno, $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$, puede ser considerado como un derivado de la keatita con cationes en las cavidades, el cual es una modificación cristalina de presión alta de SiO_2 . La keatita está construida por unidades tetraedrales de $[\text{SiO}_4]$ que comparten esquinas y están acomodados formando una espiral. La espiral está unida por los átomos de Si, de tal manera que cada Si se encuentra unido a cuatro espirales diferentes, resultando un anillo de cinco miembros, las cavidades se extienden a lo largo de la estructura [32]. El grupo espacial para $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ es $P4_32_1$ y el tamaño de la celda unitaria es $a=7.569\text{Å}$ y $c=9.252\text{Å}$ [116].

Las cavidades que forma β -espodumeno son aproximadamente de 3Å de diámetro paralelos a los ejes a y b . Los iones de litio ocupan cualquiera

de las dos posiciones equivalentes dentro de los anillos, 4 de los 8 sitios, junto a las paredes de las cavidades. Debido a que existen el doble de sitios que iones de Li, éstos podrían moverse libremente a través de las cavidades que forma el esqueleto tetraedral (Si/Al)O₄. Cuando están sujetos a un determinado campo eléctrico hay un movimiento preferencial en una dirección lo cual es posible que β -espodumeno muestre una conductividad iónica.

En este capítulo se reporta el estudio sistemático del diagrama de fases LiGaSiO₄-SiO₂, a temperaturas mayores de 900°C, un bosquejo de los productos obtenidos a partir de la cristalización de los vidrios a 600-750°C y los datos de rayos X de varias fases estables y metaestables sintetizadas en este sistema. El estudio realizado sobre las propiedades eléctricas se encuentra en el Capítulo VII.

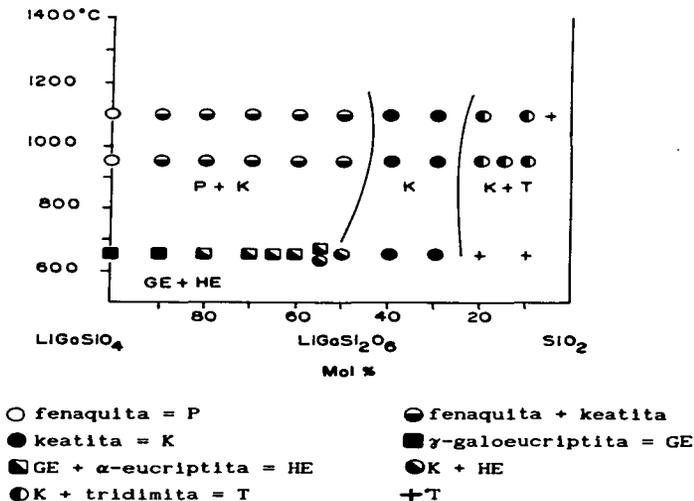


Fig. 5.1 Diagrama de fases preliminar de Behruzi [13]

5.2. Resultados y discusión.

5.2.1. Determinación del diagrama de equilibrio de fases:

LiGaSiO₄-SiO₂.

Para la determinación del diagrama de equilibrio de fases, se prepararon grandes cantidades de vidrio (5-10 gr) para las composiciones que se encuentran en el intervalo de 50-95 %mol de sílice.

El método adecuado para obtener el equilibrio entre las fases fue el método de enfriamiento brusco. Para ello, se utilizaron muestras en forma vítrea. Esto es, las reacciones se realizaron a partir de la fase líquida para evitar la formación de LiGaSiO₄.

Los productos a temperatura ambiente fueron analizados por microscopía petrográfica y difracción de rayos X. Los patrones de polvos de rayos X reportados de las fases de temperatura baja se corrigieron utilizando KCl como estándar interno. Una descripción detallada de la preparación de LiGaSiO₄ y de las diferentes composiciones, de los tratamientos térmicos y el análisis de las fases del sistema binario se encuentran en el Capítulo III.

Una selección de los resultados más importantes en el equilibrio se muestran en el Apéndice, Tabla E.1, los cuales fueron utilizados para construir el diagrama de fases que se muestra en la Fig. 5.2 a temperaturas mayores de 900°C.

La unión LiGaSiO₄-SiO₂ se encuentra localizada dentro del sistema ternario, de la composición 25Li₂O:25Ga₂O₃:50SiO₂ (%mol) hacia la región rica en SiO₂. Figura 6.4, unión 4, Capítulo VI.

En la unión LiGaSiO₄-SiO₂ aparece la formación de dos galosilicatos de litio termodinámicamente estables: LiGaSiO₄ y una fase de soluciones sólidas de tipo β-espodumeno.

El ortosilicato de litio y galio, LiGaSiO₄, es una fase lineal y es uno de los componentes extremos que constituyen el sistema binario. Se observó que funde incongruentemente a 1135 ± 10°C para formar LiGaSiO₄ más líquido, fundiendo totalmente a temperaturas mayores de 1315°C.

Su patrón de difracción de polvos de rayos X es muy similar al reportado por Behruzi y Hahn [105]. LiGaSiO_4 es isoestructural a la α -eucryptita o a la fenaquita. La α -eucryptita es un polimorfo de baja temperatura de LiAlSiO_4 [10-12]. No se observó la formación del análogo de galio de la β -eucryptita, el cual es isoestructural a β -cuarzo.

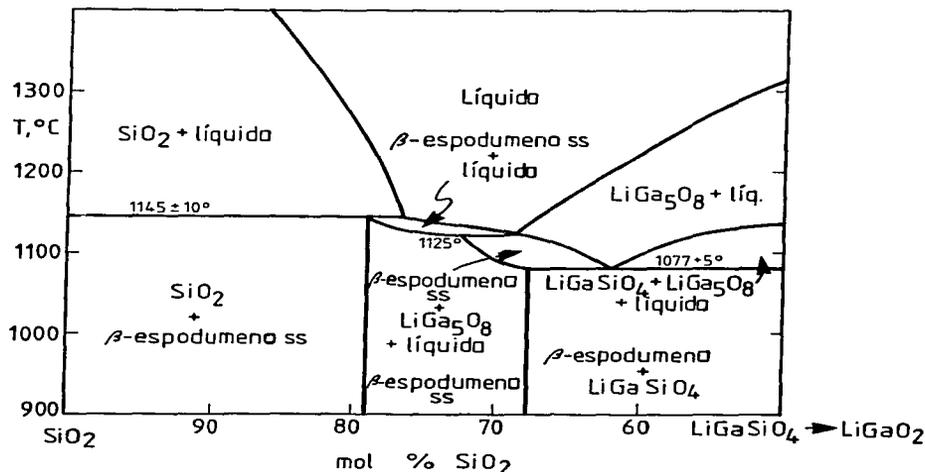


Fig. 5.2 Diagrama de fases de la unión LiGaSiO_4 - SiO_2 . Elaborado a partir de los datos experimentales presentados en la Tabla 1, Apéndice E.

Haciendo reaccionar LiGaSiO_4 con un porcentaje bajo de SiO_2 (hasta 2-5 %mol de SiO_2) no fue evidente de que se formara una solución sólida con SiO_2 .

La fase de soluciones sólidas de tipo β -espodumeno se forma en un intervalo de composiciones entre 67 y 78 %mol de SiO_2 . Estas composiciones no incluyen la estequiometría ideal de β -espodumeno, $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ (66.67 %mol de SiO_2). Por consiguiente, la fórmula de la solución puede considerarse como una derivada de la estequiometría ideal de β -espodumeno y escribirse como:



y el mecanismo de formación de la solución sólida sería



Estas soluciones sólidas muestran un comportamiento de fusión complejo que depende de la composición; la fusión empieza a 1077°C en composiciones con mayor contenido de LiGaSiO₄ y termina a 1145°C en el extremo opuesto del diagrama.

El patrón de polvos de rayos X de las soluciones sólidas es muy similar al patrón de polvos publicado [116] y las soluciones sólidas son isoestructurales con β -espodumeno del aluminio, el cual tiene una estructura similar a la keatita [117].

Se midieron los parámetros de la red de la solución sólida utilizando NaCl, como estándar interno y los programas de computación DSPC y LSQC [95], Capítulo III, sección 3.3.c. Se observó que los parámetros de la celda unitaria varían linealmente con composición como se muestra en la Fig. 5.3.

Composiciones de las soluciones sólidas con bajo contenido de SiO₂ y sobre todo en el límite de formación de éstas, hubo evidencia de que existe una pequeña contracción en el intervalo de formación de las soluciones sólidas a bajas temperaturas. Esto fue observado en la composición $x=0.04$, durante las mediciones de conductividad que se realizaron, al enfriar el material lentamente desde 900°C hasta la temperatura ambiente (Capítulo VII, sección 7.2.1.d). Al realizar el análisis del material por difracción de rayos X, el difractograma mostró la precipitación de una pequeña cantidad de LiGaSiO₄.

La extensión composicional de la fase de soluciones sólidas de β -espodumeno de este trabajo puede ser comparado con los resultados que se muestran en la Fig. 5.1 [13]. Behruzi preparó esta fase en un intervalo de composiciones similares, en la región rica en SiO₂, sin incluir la estequiometría ideal de β -espodumeno. La diferencia radica en que los resultados de Behruzi están basados en un tratamiento térmico efectuado sólo a 950°C y a 1100°C (Fig. 5.1).

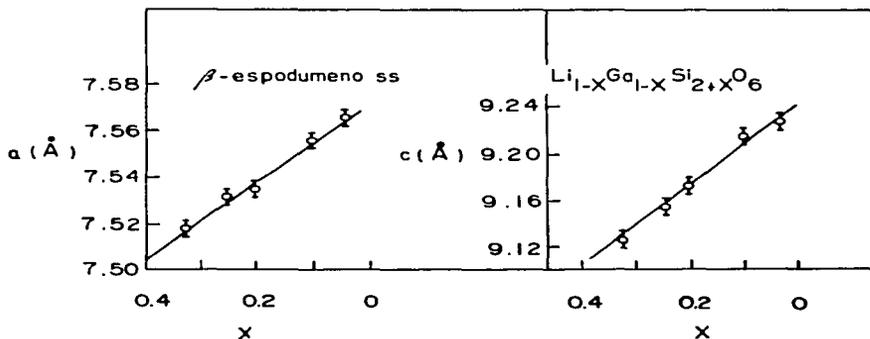


Fig. 5.3 Datos de los parámetros de red para las soluciones sólidas de β -espodumeno.

El sistema $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$ muestra tres puntos invariantes que se describen en la Tabla 5.1, donde se especifica la composición, la temperatura y las fases presentes en el equilibrio.

Tabla 5.1 Puntos invariantes en el diagrama de fases $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$

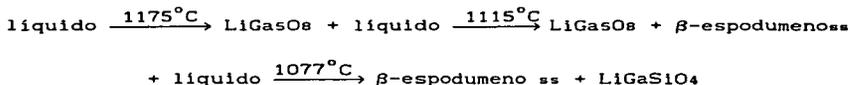
Composición mol % $\text{SiO}_2\text{:LiGaO}_2$	Naturaleza del punto invariante	Fases cristalinas en equilibrio con el líquido	T(°C)
61.8 : 38.2	mínimo	LGS ₂ + E _{ss} + LGs	1077 ± 5
68.8 : 31.2	eutéctico	E _{ss} + S	1125 ± 5
76.5 : 23.5	peritético	E _{ss} + S	1145 ± 10

LGS₂ = LiGaSiO_4 ; LGs = LiGa_2O_6 ; S = SiO_2 ; E_{ss} = $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_6$

El punto invariante a 1077°C no es un punto eutéctico, ya que en esta composición el sólido no funde directamente a líquido. Por consiguiente, dentro del diagrama ternario es un mínimo de temperatura que indica la temperatura del solidus en el equilibrio entre las fases E_{ss}, LGS₂, LGs y el líquido.

Todas las composiciones que se encuentran en esta unión forman vidrios a la temperatura de fusión. Sin embargo, no se estudió la formación del vidrio en composiciones que contenían un alto porcentaje de sílice, >90 %mol, debido a que el equipo utilizado no alcanza temperaturas mayores de 1500°C.

El sistema LiGaSiO₄ - SiO₂ no es un diagrama de equilibrio binario verdadero. Al enfriar el líquido en composiciones ricas en LiGaSiO₄, v.gr. 65 %mol de SiO₂, el camino de cristalización es el siguiente:



A temperaturas menores del solidus, 1077°C, las fases cristalinas que se obtienen en el equilibrio tienen composiciones que se encuentran entre LiGaSiO₄ y SiO₂ (en este caso es β-espodumeno y LiGaSiO₄). Sin embargo, al aumentar la temperatura aparece la fase LiGaOs y su composición no se encuentra dentro de la unión LiGaSiO₄-SiO₂. Además, esta fase aparece en el diagrama a la temperatura del liquidus para varias composiciones (entre 50-67 %mol de SiO₂).

Uno de los problemas principales presentados al estudiar este diagrama fue el de obtener el equilibrio entre las fases, debido a la presencia constante de LiGaOs al inicio de cada reacción. LiGaOs es un compuesto termodinámica y cinéticamente estable, el cual se obtiene fácilmente por reacción en estado sólido a partir de muestras policristalinas o por la cristalización del fundido. Por lo tanto, una vez formado es difícil que reaccione con las otras fases, desapareciendo solamente con calentamientos prolongados a temperaturas de 1050°C.

5.2.2. Formación de fases a temperatura baja.

Además de las fases de temperatura alta termodinámicamente estables, LiGaSiO₄ (α-eucryptita) y la fase de soluciones sólidas de tipo β-espodumeno, Li_{1-x}Ga_{1-x}Si_{2+x}O₆, se prepararon varias fases metaestables a partir de la cristalización de los vidrios a temperaturas bajas llamadas:

A, B, D, H y β -cristobalita.

Los vidrios obtenidos en este sistema no cristalizan rápidamente a temperaturas menores de 600°C. A temperaturas mayores de 850°C, generalmente se obtienen los productos que coexisten en el equilibrio. Las fases metaestables sólo se obtuvieron cristalizando los vidrios durante 10 días, entre 600 y 850°C.

A continuación se presentan las condiciones de formación, estabilidad térmica y cristaloquímica de cada una de las fases. Al final de este capítulo se presenta la Figura 5.4 que muestra las reacciones realizadas para preparar estos materiales y la Figura 5.5 es un diagrama preliminar de la existencia de fases de baja temperatura, al cristalizar los vidrios de diferente composición entre 650 y 750°C. En el Apéndice E.2, se muestran las películas de los patrones de polvos de rayos X obtenidos para algunas de estas fases.

(i) Fase D, LiGaSiO_4 .

La fase D se formó a partir de la cristalización de vidrios en la composición de la eucryptita, calentándolos durante 7 días a 600-650°C. La fase D se transforma a la fase estable LiGaSiO_4 , al aumentar la temperatura a 900°C, siendo una transformación no reversible (Fig. 5.4).

Probablemente D forme una solución sólida limitada con SiO_2 , dado que fue la única fase que cristalizó en un vidrio de composición $48\text{LiGaO}_2:52\text{SiO}_2$ (%mol). A mayor concentración de SiO_2 , $44\text{LiGaO}_2:56\text{SiO}_2$, el vidrio cristaliza formando una mezcla de fases, Fig. 5.5.

El patrón de polvos de rayos X (Tabla 5.2 y Apéndice E.2) es similar a LiGaSiO_4 , sobre todo las líneas más intensas son comunes a ambos compuestos. Sin embargo, esta similitud no es un argumento suficiente para poder asignar los índices de Miller a los datos de rayos X y afirmar con seguridad que D sea un polimorfo de temperatura baja de LiGaSiO_4 . La fase D no se asemeja a ninguno de los aluminosilicatos de litio reportados en la literatura.

(ii) Fase H, $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$: $x = 0.20$

Esta fase parece tener una estructura del tipo de la β -eucryptita (forma de temperatura alta del cuarzo). Se obtuvo en forma pura en la

composición de $x=0.20$ ($40\text{LiGaO}_2:60\text{SiO}_2$) y junto con otras fases en el intervalo de composiciones de 56 a 70 %mol de SiO_2 (Fig. 5.5).

Se obtiene al calentar vidrios a $600-650^\circ\text{C}$ durante una semana. Una vez formado, es estable indefinidamente a esta temperatura y se transforma a las fases de equilibrio a 900°C de manera irreversible, Fig. 5.4.

Los datos de polvos de rayos X (Tabla 5.3 y Apéndice E.2) se le asignaron los índices de Miller satisfactoriamente con una celda unitaria pequeña de tipo hexagonal, en donde a es esencialmente la mitad del valor de la β -eucryptita del Al [118] y el mismo valor de las soluciones sólidas de cuarzo de temperatura alta del Al [119,120].

Esta fase probablemente es análoga a la fase $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -III reportada por Li [121], respecto a la estructura y al proceso de formación por cristalización de los vidrios a temperaturas relativamente bajas. Li encontró que la fase correspondiente del cuarzo de temperatura alta del aluminio pudo ser preparada dentro de un intervalo de composiciones y que su comportamiento en el calentamiento varía con x [122,123].

Esto es, para $x=0.35$ la transformación a la estructura β -espodumeno ocurre a temperaturas elevadas [123]. Para $x=0.20$ los materiales no se transforman a las soluciones sólidas de espodumeno puro -tipo II [124], debido a que esta composición se encuentra fuera del intervalo de su existencia estable.

(iii) Fase A, $\text{Li}_x\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$: $x = 0.15 - 0.18$.

La fase A cristaliza como una única fase a partir de los vidrios de composición 15-18% LiGaO_2 :82-85% SiO_2 , después de un tratamiento térmico a $600-700^\circ\text{C}$, durante varias semanas (8 semanas). También cristaliza mezclado con otras fases a partir de los vidrios, cuya composición se encuentra en el intervalo 73-80 %mol de SiO_2 . A temperaturas elevadas, v.gr. 900°C , se descompone irreversiblemente para dar las fases de equilibrio, β -espodumeno más silice (Fig. 5.4 y 5.5).

Su patrón de polvos de rayos X (Tabla 5.4 y Apéndice E.2) muestra una gran similitud a la cristobalita, pero presenta líneas extras y algunas de las líneas que pertenecen a la cristobalita aparecen desdobladas.

Tabla 5.2 Datos de difracción de polvos de rayos X.
Fase D, LiGaSiO₄.....

d(Å)	I
4.269	40
4.025	100
3.9631	100
3.6224	15
3.4733	10
3.1931	30
2.7954	20
2.5497	5
2.4829	45
2.4443	30
2.3621	5
2.2701	8
2.1624	4
2.1050	8
2.0269	5
1.6137	5
1.5493	3
1.5388	3
1.4948	5
1.4796	3
1.4240	5

Tabla 5.3 Datos de difracción de polvos de rayos X.
Fase H, Li_{1-x}Ca_{1-x}Si_{1+x}O₄: x = 0.20

Tetragonal: a = 5.3044 (6) Å
b = 5.4631 (10) Å

d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	hkl	I
4.57	4.59	010	50
3.506	3.516	011	100
2.6512	2.6522	110	20
2.3865	2.3859	111	10
2.3483	2.3478	012	20
2.2975	2.2969	020	30
2.1180	2.1173	021	8
1.9035	1.9028	112	55
1.6553	1.6547	121	35
1.5314	1.5312	030	3
1.4741	1.4744	031	8
1.4655	1.4653	212	15
1.4268	1.4270	023	25
1.3356	1.3357	032	10
1.3258	1.3261	220	10
1.3091	1.3091	014	5
1.2561	1.2566	213	5
1.2404	1.2408	131	15
1.2140	1.2142	114	8

Tabla 5.4 Datos de difracción de polvos de rayos X.
Fase A, $\text{Li}_x\text{Ga}_x\text{Si}_{11-x}\text{O}_2$: $x = 0.15 - 0.18$

d _{obs} (Å)	I
4.24	30
4.075	80
4.050	100
3.2115	30
2.8543	5
2.7016	3
2.4964	30
2.4755	10
2.3619	5
2.3300	3
2.1316	8
1.9598	3
1.8641	3
1.6003	1
1.5391	5
1.4965	1
1.4454	3

Tabla 5.5 Datos de difracción de polvos de rayos X.
Derivado de β -cristobalita con cationes
en sus cavidades, $\text{Li}_x\text{Ga}_x\text{Si}_{11-x}\text{O}_2$: $x = 0.12$.

Cúbica: $a = 7.053 \pm 0.002\text{Å}$

d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	hkl	I
4.064	4.072	111	100
2.4938	2.4934	220	20
2.1258	2.1264	311	3
2.0340	2.0359	222	1
1.6194	1.6180	331	3
1.4392	1.4396	422	3

Tabla 5.6 Datos de difracción de polvos de rayos X.
Fase B, petalita de Galio, $\text{LiGaSi}_4\text{O}_{10}$

Monoclínica: $a = 11.825$ (10) Å
 $b = 5.228$ (4) Å
 $c = 7.680$ (7) Å
 $\beta = 112.7$ (1)°

d _{obs} (Å)	hkl	I
7.09	001	15
4.72	110	35
4.27	11 $\bar{1}$	10
3.776	21 $\bar{1}$, 210	95
3.690	201, 20 $\bar{2}$	100

Tentativamente, se ha asignado a la fase A una estructura similar al derivado de la cristobalita con cationes en sus cavidades, pero con una simetría menor a la cúbica.

(iv) Derivado de la β -Cristobalita con cationes en sus cavidades, $\text{Li}_x\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$: $x = 0.12$.

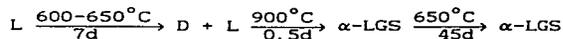
Vidrios ricos en sílice de composición alrededor de 88 %mol de SiO_2 , cristalizan a una fase cúbica de tipo cristobalita a 650°C . No se forman otras fases cristalinas aún después de haberlas calentado durante dos meses; probablemente, esta fase de tipo cristobalita tiene la misma composición del vidrio original con 88 %mol de SiO_2 . A temperaturas mayores de 750°C , con calentamientos de dos semanas se forman otras fases, especialmente soluciones sólidas de β -espodumeno más sílice. Los datos de polvos de la fase derivada de la cristobalita con cationes en sus cavidades se dan en la Tabla 5.5 y Apéndice E.2.

(v) Fase B, Petalita de galio, $\text{LiGaSi}_4\text{O}_{10}$

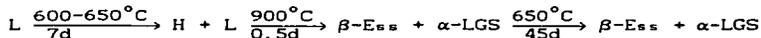
Una fase de tipo petalita cristaliza a partir de los vidrios, con una composición en el intervalo de 74 a 85 %mol de SiO_2 (Fig. 5.5). No pudo obtenerse como una única fase cristalina, pero apareció en mayor proporción en la composición 80 %mol de SiO_2 , que corresponde a la estequiometría ideal de la petalita, $\text{LiGaSi}_4\text{O}_{10}$ al cristalizar los vidrios durante 20 días a 650°C (Fig. 5.4).

Las líneas principales del patrón de polvos de rayos X se dan en la Tabla 5.6, junto con el tamaño aproximado de la celda unitaria. Los índices de Miller del patrón se asignaron por analogía de la petalita de aluminio [125].

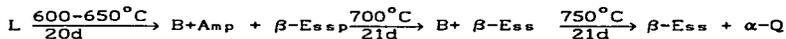
Fase D, 50 LiGaO₂ : 50 SiO₂



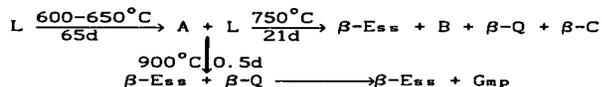
Fase H, 40 LiGaO₂ : 60 SiO₂



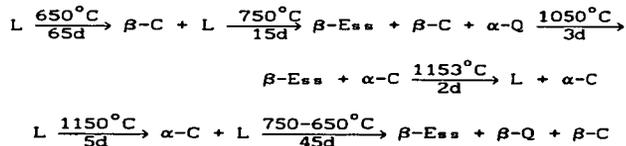
Fase B, 20 LiGaO₂ : 80 SiO₂



Fase A, 18 LiGaO₂ : 82 SiO₂

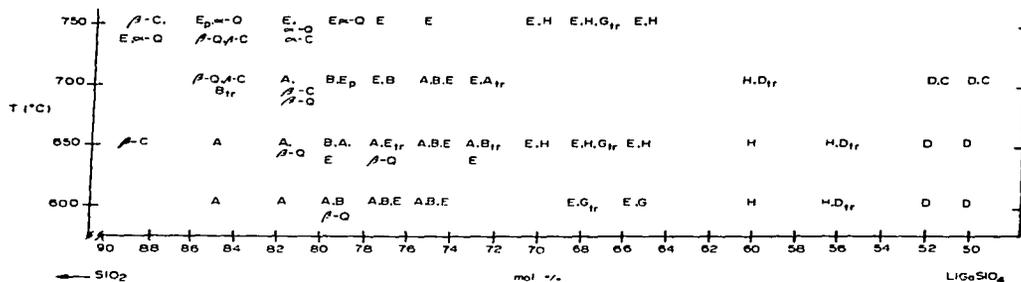


Fase β -Cristobalita, 12 LiGaO₂ : 88 SiO₂



L = líquido; α -LGS = α -LiGaSiO₄; β -Ess = Li_{1-x}Ga_{1-x}Si_{2+x}O₆;
 α, β -Q = α, β -cuarzo; α, β -C = α, β -cristobalita;
 G = líneas de rayos X no identificadas (5.391, 3.716, 3.411, 2.488Å); p=poco; mp=muy poco.

Fig. 5.4 Condiciones de formación de las fases metaestables de baja temperatura.



D: LiGaSiO₄ (temperatura baja); C: LiGaSiO₄ (α-eucryptita);
 H: Li_{1-x}Ga_{1-x}Si_{1+x}O₄; E: solución sólida β-espodumeno;
 A: Li_xGa_xSi_{1-x}O₂; B: LiGaSi₄O₁₀ (petalita); β-C: derivado de
 la β-cristobalita con cationes en sus cavidades; α, β-Q: α, β-cuarzo;
 α-C: α-cristobalita; G: líneas de rayos X no identificadas (5.391,
 3.716, 3.411, 2.488 Å); tr: trazas; p: poco.

Fig. 5.5 Diagrama preliminar de exploración de la existencia de fases de baja temperatura en el sistema LiGaSiO₄-SiO₂.

VI. RELACIONES DE FASES EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Contenido	Página
6.1 Introducción.	101
6.2. Resultados. Comentarios Generales.	105
6.2.1. Fase $\text{Li}_{14}\text{Ga}_6\text{Si}_5\text{O}_{26}$.	
6.2.2. Soluciones sólidas de $\text{Li}_{1+2x}\text{Ga}_{1-2x}\text{Si}_x\text{O}_2$.	
6.2.3. Soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$.	
6.2.4. Diagrama ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.	
6.3 Comparación con el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.	110

6.1. Introducción

Para evaluar los galosilicatos de litio y sus posibles aplicaciones, se realizó un estudio sistemático en la síntesis, estructura y propiedades eléctricas de estos materiales. Para ello, se estudió el sistema ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ a temperaturas menores del solidus.

Los conocimientos que se tienen sobre los sistemas binarios que constituyen el ternario se presentan a continuación.

El sistema binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ha sido estudiado extensivamente [111,126,127] y contiene tres compuestos estables de temperatura alta [128-130]: Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 y $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Los datos cristalográficos sobre los silicatos de litio son los siguientes: el metasilicato de litio, Li_2SiO_3 , de simetría ortorrómbica pertenece al grupo espacial $\text{Ccm}2_1$ con dimensiones de la celda $a = 9.36\text{Å}$, $b = 5.39\text{Å}$ y $c = 4.67\text{Å}$. Su estructura está formada por cadenas dobles de poliedros $[\text{SiO}_3]_n$, paralelos al eje c y los iones de litio presentan una coordinación de cuatro con el oxígeno [131].

La forma de temperatura ambiente del disilicato de litio, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, es monoclinico con dimensiones de la celda: $a = 5.82\text{Å}$, $b = 14.66\text{Å}$, $c = 4.79\text{Å}$ y $\beta = 90.0^\circ$. El grupo espacial probablemente es Cc aunque presenta una fuerte pseudosimetría ortorrómbica de tipo $\text{Ccc}2'$ [132]. Su estructura está formada de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ unidos, para formar capas corrugadas de composición $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n$ paralelos al plano (010) y los iones de litio están coordinados a cuatro átomos de oxígeno.

Por último el ortosilicato de litio, Li_4SiO_4 , es monoclinico: $a = 5.295\text{Å}$, $b = 6.099\text{Å}$, $c = 5.149$ y $\beta = 90.323^\circ$, una descripción extensa sobre la estructura se encuentra en el capítulo IV, sección 4.1.

El diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ reportado por Kracek [111] se muestra en la Fig. 6.1. Kracek estudió las relaciones de fases en equilibrio sobre un intervalo de composiciones 30-100%mol de SiO_2 . Los resultados mostraron que Li_4SiO_4 se descompone a Li_2O más líquido a 1255°C fundiendo totalmente alrededor de 1300°C , Li_2SiO_3 funde congruentemente a $1201\pm 1^\circ\text{C}$ y $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ funde incongruentemente a 1033°C [111].

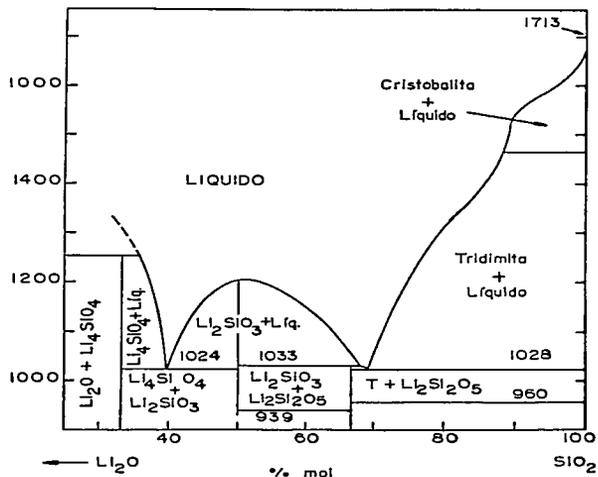


Fig. 6.1 Diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [111].

En la Fig. 6.1 se observa que existen dos puntos eutécticos, uno a 1024°C entre Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 y otro a 1028°C entre $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y tridimita, éste último muy cercano a la composición de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Otra característica interesante de este sistema es que en composiciones ricas en SiO_2 , se observa la formación de un domo de inmiscibilidad metaestable en la curva de liquidus. La formación de este domo es típico en los sistemas de silicatos con los óxidos de los metales alcalinos [133, 134] y se presenta con una forma irregular de tipo "S" invertida, indicando probablemente la formación de agregados o un proceso de separación de fases en el fundido, que es estable a temperaturas altas. La separación de fases es un fenómeno común que se presenta en composiciones que forman vidrios y por lo tanto es aplicado en usos comerciales, como la preparación del vidrio Vycor o para la formación de vitrocerámicas.

Otros estudios realizados sobre este sistema, a temperaturas menores

de 900°C, reportan la formación de un polimorfo de temperatura baja de Li_4SiO_4 [99,100,102] y de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [126,134]. Además, a partir de la cristalización del fundido a 890°C se preparó un producto cristalino termodinámicamente metaestable de composición $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ [135].

El sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ contiene tres fases bien determinadas: LiGa_5O_8 , LiGaO_2 y Li_5GaO_4 . Hasta el momento no se conoce un diagrama binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ [136-138].

El pentagalato de litio es un material interesante por sus propiedades luminiscentes ya sea activado por sí mismo o en presencia de Mn^{2+} [139,140].

Composicionalmente, LiGa_5O_8 puede ser considerado como un derivado de $\text{Mg}_2\text{Ga}_4\text{O}_8$ (la espinela, MgGa_2O_4), donde Li^+ y Ga^{3+} reemplazan a los iones de Mg^{2+} . Se conocen análogos de LiGa_5O_8 con Al y Fe, esto es, LiAl_5O_8 [141,142] y LiFe_5O_8 [143]. Estos compuestos muestran una transición de orden-desorden con temperatura [141,142,144].

La fase de equilibrio de baja temperatura tiene una simetría cúbica primitiva y sufre una transformación reconstructiva de primer orden a la fase de temperatura alta a 1138 °C, con una estructura de la espinela [144,145]. Durante la transición, el tamaño de la celda unitaria cambia de 8.282Å (fase cúbica primitiva) a 8.302Å (forma espinela). La transición es sumamente rápida y la espinela de temperatura alta no pudo ser obtenida a temperatura ambiente, aún enfriándola bruscamente. Esta fase se ha observado solamente con la presencia de un 40%mol de MgGa_2O_4 [144].

Se han reportado tres fases cristalinas de LiGaO_2 : un polimorfo γLiGaO_2 con una estructura ortorrómbica [146], sintetizada a presión normal a 900°C. Sometiendo éste a una presión de 30 Kbars a 850°C [147], obtienen una fase de alta presión, αLiGaO_2 , con una celda unitaria hexagonal. La diferencia más importante entre estas dos fases es en el número de coordinación del galio: cuatro para la fase γ (que es similar a la fase de baja presión del aluminio) y seis para la fase α . El tercer polimorfo, β , también de presión alta (34 Kbars, 820°C) [148], tiene una celda de menor simetría, monoclinica, con un comportamiento paralelo a los sistemas HBO_2 y LiBO_2 [149] en donde el catión B se encuentra en sitios de coordinación diferentes, esto es de cuatro y de seis.

La nomenclatura presentada en la literatura para los compuestos LiMO_2 no tienen un formato único, por consiguiente, es muy fácil que existan confusiones. Sólo quiero hacer notar que las fases con Al y Ga preparadas bajo condiciones normales de presión γLiGaO_2 y γLiAlO_2 son derivados de la estructura de la wurtzita [16].

La fase rica en litio, Li_3GaO_4 , pertenece a la familia $\text{Li}_3\text{O}_2\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4$ [150] -derivado de la antifluorita, $[\text{Li}_3\text{O}_4]$ - en donde se sustituyen tres iones de Li^+ por un catión trivalente M^{3+} , creando huecos intersticiales dentro de la red cristalina de la siguiente manera:



El pentagalato de litio, Li_5GaO_4 , presenta dos fases cristalinas, α y β [151-152], con temperatura y ambas cristalizan en un arreglo de empaquetamiento compacto de aniones con una simetría ortorrómbica, donde los cationes ocupan las 3/4 partes de los huecos tetraédricos. La temperatura de transición se encuentra entre 750 y 800°C.

La celda unitaria de la fase α , de temperatura baja, es $a = 9.173\text{Å}$, $b = 9.202\text{Å}$ y $c = 9.094\text{Å}$ y pertenece al grupo espacial Pbc₂a; el de la fase β , de temperatura alta, es $a = 8.983\text{Å}$, $b = 9.288\text{Å}$ y $c = 4.632\text{Å}$ y pertenece al grupo espacial C222.

A partir de los valores de la celda unitaria se observa que el parámetro c en la fase α es el doble de la fase β . Por lo tanto, el valor de la unidad fórmula por celda unitaria para β es la mitad de α , esto es, $Z = 4$.

La diferencia que existe entre la fase α y la β es en el ordenamiento y distribución de los cationes trivalentes, Ga^{3+} . Para el caso de β , la celda unitaria contiene 32 huecos tetraédricos, 4 de ellos ocupados por Ga, 20 por el ion Li, quedando 8 huecos tetraédricos desocupados; y para la forma α , sólo habrá el doble de sitios ocupados y desocupados, que en β , dado que el valor de la unidad fórmula para la fase α es de $Z = 8$.

Respecto al sistema $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ se han propuesto dos versiones sobre el comportamiento de la fusión de estos materiales [153,154]. No se encontraron fases de silicatos de galio ni tampoco se obtuvo el análogo de

galio de la fase mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Sólo coexisten en el subsolidus $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y SiO_2 (la forma cristobalita).

A temperaturas relativamente mayores del eutéctico (1652°C), Glasser [153] observó el inicio de la formación de una extensa región de inmiscibilidad de dos líquidos, con un contenido de 8-65%mol de Ga_2O_3 . Este domo de inmiscibilidad de líquidos es estable en el sistema con galio y metaestable en el del aluminio.

6.2. Resultados. Comentarios generales.

Para estudiar el diagrama ternario $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ se prepararon más de 40 composiciones, los resultados de los experimentos de calentamiento se encuentran en la Tabla 1, Apéndice F.

Una descripción detallada sobre las condiciones de preparación de las mezclas dentro del sistema ternario, de la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_5\text{GaO}_4$ y de la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaO}_2$ se encuentran en las secciones 3.2.f, 3.2.d y 3.2.e respectivamente.

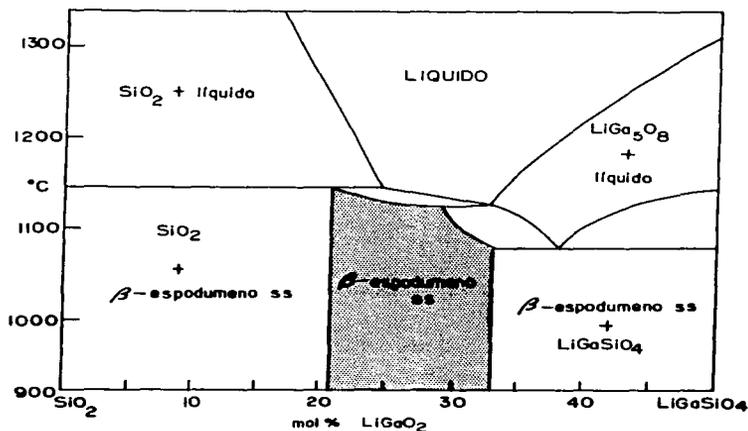


Fig. 6.2 Diagrama de fases para la unión $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$. Capítulo V.

En el capítulo V se presenta el estudio realizado en la unión $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$. Este sistema contiene dos fases: LiGaSiO_4 , isoestructural a la fenaquita [10-12] y una fase de soluciones sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ de tipo β -espodumeno, con una extensión de la solución sólida de $0.03 < x < 0.37$. Ambas fases aparecen en el diagrama de fases de la unión pseudobinaria $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$ (Fig. 6.2). Además, se sintetizaron varias fases metaestables por cristalización de vidrios a temperaturas relativamente bajas ($650\text{-}800^\circ\text{C}$).

El estudio detallado de la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$ se presenta en el capítulo IV. Este es un diagrama de fases completo (Fig. 6.3), en el cual uno de los miembros extremos, Li_4SiO_4 , que constituye la unión presenta un intervalo extenso de soluciones sólidas. Las soluciones sólidas β , γ y una fase lineal δ , están centradas en la composición $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$. Otra de las fases, α , forma soluciones sólidas y su composición 'ideal' es incierta.

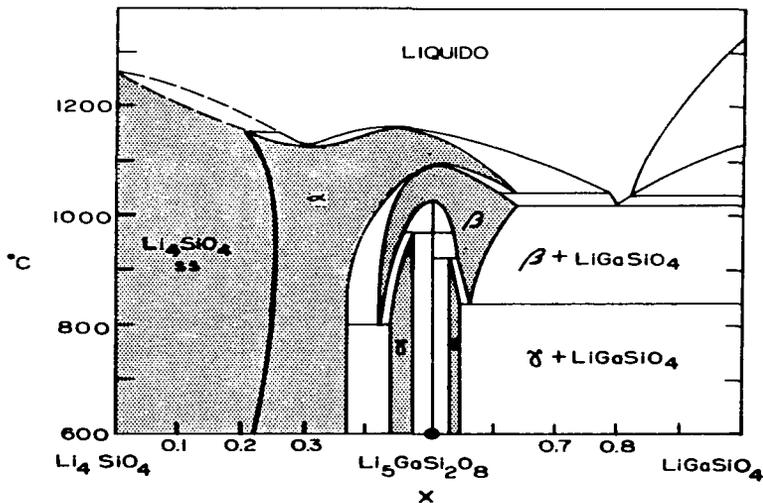


Fig. 6.3 Diagrama de fases para la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$. Capítulo IV.

En este capítulo se describirá la formación de una fase ternaria nueva y de dos series de soluciones sólidas nuevas. En la Fig. 6.4 se muestra el diagrama de equilibrio de fases en el subsolidus, el cual fue construido a partir de los datos experimentales obtenidos, Apéndice F, Tabla 1. El estudio realizado sobre las propiedades eléctricas de las soluciones sólidas se encuentran en el Capítulo VII.

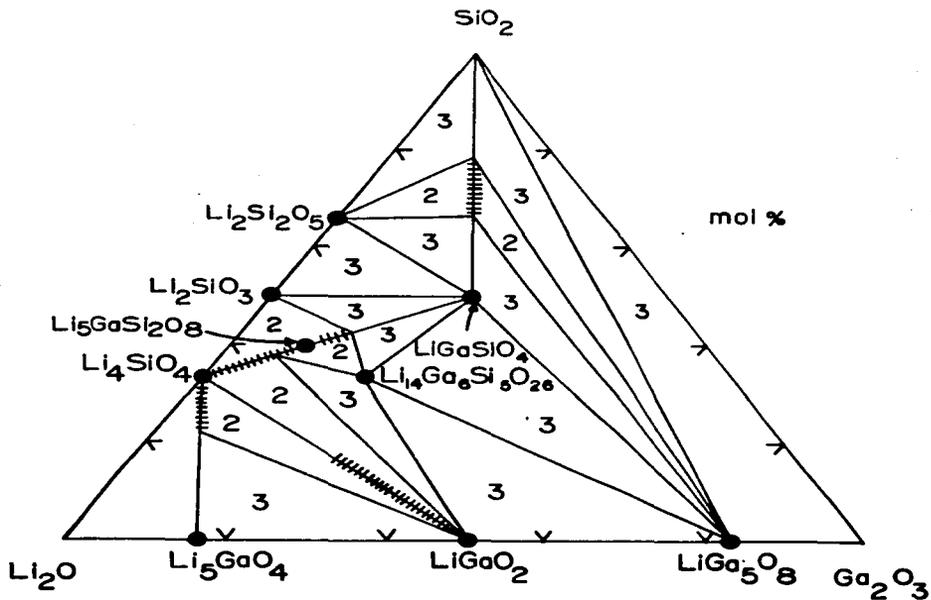


Fig. 6.4 Relación de los triángulos de compatibilidad del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Diagrama de fases construido a partir de los datos experimentales presentados en el Apéndice, Tabla F.1.

6.2.1. Fase $\text{Li}_{14}\text{Ga}_6\text{Si}_5\text{O}_{26}$.

Esta fase se forma lentamente por reacción en estado sólido a partir de los componentes óxidos, fue sumamente difícil prepararlo completamente puro y por lo tanto en determinar su composición.

La dificultad al formar este compuesto fue: primero, a la fácil formación de la fase LiGasOs, esta fase se presentaba continuamente aún en situaciones de no-equilibrio. El LiGasOs es una fase sumamente estable el cual se descompone muy lentamente para dar lugar a la formación de las fases que coexisten en el equilibrio. Segundo, la fase nueva no es particularmente estable térmicamente y probablemente funde incongruentemente aproximadamente a 1050°C; por consiguiente, las temperaturas de reacción debían ser menores que ésta. Tercero, con calentamientos prolongados de temperatura, a 1000°C, se presentaban algunos problemas de pérdida de litio por volatilización, especialmente en muestras pequeñas, causando de esta manera una incertidumbre sobre la composición exacta de la mezcla total.

La composición de la fase nueva se dedujo finalmente al hacer reaccionar varias composiciones alrededor de la composición $7\text{Li}_2\text{O}:3\text{Ga}_2\text{O}_3:5\text{SiO}_2$, durante diferentes períodos de tiempo hasta dejarlo reaccionar durante 10 días, en etapas progresivas de calentamiento para reducir la pérdida de litio.

Los datos de difracción de rayos X sin índices de Miller se encuentran en la Tabla 6.1 y el patrón de rayos X en el apéndice E.2.

Tabla 6.1 Datos de polvos de difracción de rayos X para $\text{Li}_{14}\text{Ga}_6\text{Si}_5\text{O}_{26}$.

d_{obs} (Å)	I	d_{obs} (Å)	I
7.829	35	2.2562	10
4.631	35	2.1486b	15
4.441	100	2.0298	15
3.748	15	1.9214	10
3.6695	10	1.8637	10
3.6173	15	1.8044b	25
3.5500	80	1.7901	10
3.2760	35	1.7189	10
3.1629	15	1.7005	5
3.1435	10	1.6866	<5
2.9645	20	1.6476	10
2.7041	90	1.5594b	30
2.4222	55	1.5075	10
2.3931	10	1.3857b	25
2.3617	50	1.3744	5
		1.3725	5

b) Pico ancho.

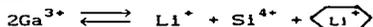
Se utilizó SiO_2 como patrón estándar interno.

6.2.2. Soluciones sólidas $\text{Li}_{1+2x}\text{Ga}_{1-2x}\text{Si}_x\text{O}_2$.

Las soluciones sólidas, $\text{Li}_{1+2x}\text{Ga}_{1-2x}\text{Si}_x\text{O}_2$, se forman en la unión LiGaO_2 - Li_4SiO_4 sobre un intervalo de composiciones $0 < x < 0.20$. Se preparan fácilmente por reacción en estado sólido a 1000°C durante 1-2 días. No se observaron cambios detectables en el patrón de polvos de rayos X de LiGaO_2 y al formarse las soluciones sólidas, por lo tanto la existencia y extensión de la solución sólida se determinó por la ausencia de las líneas de rayos X de cualquier otra fase que no fuera LiGaO_2 .

Las soluciones sólidas parecen ser estables hasta 1050°C , que fue la temperatura más alta a la cual fueron estudiadas.

LiGaO_2 tiene una estructura ordenada de la wurtzita en donde los cationes ocupan los sitios tetraédricos en un arreglo hexagonal compacto [146]. En las soluciones sólidas, probablemente el Ga es parcialmente reemplazado por Li y Si y los Li extras entran dentro de los sitios intersticiales octaédricos:



donde Li^+ indica el sitio octaédrico ocupado por el ion litio.

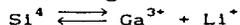
6.2.3. Soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$.

Estas soluciones sólidas se forman en la unión Li_4SiO_4 - Li_5GaO_4 dentro del siguiente intervalo de composiciones $0 < x < 0.35$. Se preparan relativamente fácil al reaccionar la materia prima a 800°C y fueron identificadas al observar desplazamientos sistemáticos en el patrón de rayos X de Li_4SiO_4 .

Debido al alto contenido de litio, no son materiales particularmente estables ya sea con la temperatura o con el ataque atmosférico. Esto es, al calentarlos a 900°C ocurre una volatilización gradual de litio, evidencia de ello fue la aparición de líneas en el patrón de polvos de rayos X asociados a LiGaO_2 y/o a sus soluciones sólidas.

En las muestras calentadas a temperaturas alrededor de 300 - 500°C (en aire) durante periodos largos, ocurre la carbonatación de las muestras observada en los patrones de rayos X, al aparecer líneas extras correspondientes al Li_2CO_3 .

El mecanismo de reemplazamiento de la solución sólida probablemente es una sustitución parcial de Si por Ga en la estructura de Li_4SiO_4 , por lo tanto, es necesario introducir iones de litio extras en los sitios intersticiales para balancear la carga electrostática:



Mecanismos similares se han reportado en la formación de soluciones sólidas de aluminosilicatos en el sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_5\text{GaO}_4$ [9].

6.2.4. Diagrama ternario $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Se determinó la disposición completa de los triángulos de compatibilidad en el subsolidus para el sistema ternario (Fig. 6.4). Los números dentro de los triángulos indican el número de fases que coexisten en el equilibrio para cada uno de ellos.

No se intentó mostrar los triángulos de compatibilidad que interceptan la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$ dada la complejidad que presenta este diagrama.

Hacia la parte rica en sílice del diagrama hasta un 63%mol de LiGaSiO_4 , las soluciones sólidas H-L2S, α , β , γ y la fase δ deben coexistir con Li_2SiO_3 , para dar lugar a regiones de coexistencia de dos o tres fases a temperaturas menores del punto de fusión del disilicato de litio, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Hacia la parte deficiente en sílice, el único punto que fue necesario determinar experimentalmente es la composición 56.5 Li_2O :6 Ga_2O_3 :37.5 SiO_2 %mol, que es uno de los vértices del triángulo de tres componentes, formado además por las fases LiGaO_2 y $\text{Li}_{14}\text{Ga}_6\text{Si}_5\text{O}_{26}$.

Por consiguiente, la temperatura a la cual fue construido el diagrama de la Fig. 6.4 no es fija, ya que varía dependiendo de la composición. Para algunos triángulos que contienen $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ en uno de los vértices, la fusión empieza aproximadamente a 850°C y por supuesto los triángulos en el subsolidus se forman a temperaturas menores que ésta. Para el resto del diagrama, los triángulos se construyeron a temperaturas aproximadas de 1000°C.

6.3. Comparación con el sistema $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

A pesar de la importancia comercial que presentan los aluminosilicatos

de litio, como es en la fabricación de vitrocerámicas [1,2,3], de materiales ópticos de alta precisión [155] y en la utilización de electrolitos sólidos para la fabricación de baterías o dispositivos electrónicos de estado sólido [156]; existen algunas regiones del diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ que no han sido investigadas.

Los estudios realizados sobre el diagrama ternario se han concentrado solamente en el área formada por $\text{Li}_2\text{SiO}_3-\text{LiAlSiO}_4-\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}-\text{SiO}_2$; sin embargo, son escasos los datos que se conocen hacia la región rica en Li_2O , esto es, junto al ortosilicato de litio [31, 154, 157-159].

La unión $\text{LiAlSiO}_4-\text{SiO}_2$, Fig. 6.5, ha sido estudiada exhaustivamente [31, 160] y contiene las fases de la eucryptita, el espodumeno y la petalita en las cuales se han encontrado los análogos de Ga (Capítulo V).

Haciendo una comparación entre ambos sistemas se observa que en el sistema con galio, la eucryptita sólo cristaliza la fase α , no se observa la formación de la fase β y tampoco se forman soluciones sólidas a temperaturas mayores de 900°C .

Se han realizado diversos estudios en los aluminosilicatos de litio sobre el comportamiento y mecanismo de la cristalización de los vidrios de la β -eucryptita, β -espodumeno [161, 162] y sus respectivas soluciones sólidas, como también existe un gran interés en la formación y transformación de las fases metaestables, principalmente las soluciones sólidas de β -cuarzo [28]; debido a que presentan un coeficiente de expansión térmico muy bajo y una dureza mecánica alta.

A partir de la cristalización de los vidrios con galio alrededor de 600°C (sección 5.2.2), se obtienen varias fases entre ellas: la fase D -fase de temperatura baja de α -eucryptita- que forma soluciones sólidas con el aumento en el contenido de sílice, la fase metaestable H probablemente isoestructural a β -eucryptita y en composiciones cercanas a SiO_2 puro se forman fases isoestructurales a la β -cristobalita.

Respecto a β -espodumeno no es una fase lineal en el sistema $\text{LiGaSiO}_4-\text{SiO}_2$ (Fig. 5.2), sino que forma una fase de soluciones sólidas dentro de un intervalo de composiciones. A diferencia con el sistema de aluminio, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ es una composición lineal que tiene una temperatura

máxima de fusión de 1425°C y la solución sólida se forma hacia ambos lados de esta composición, con una temperatura de fusión menor de 1425°C.

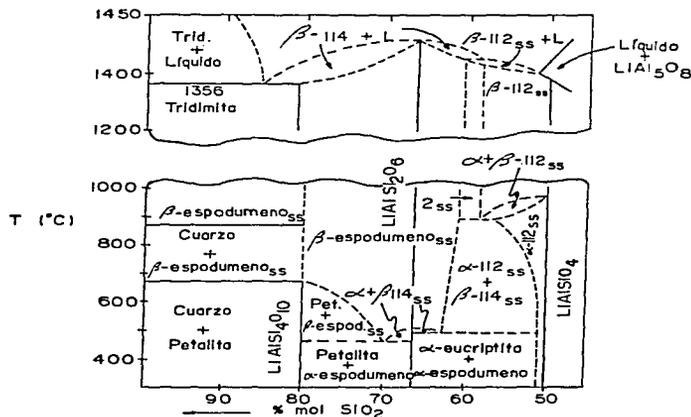


Fig. 6.5 Diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [31].

En el caso de la petalita de galio no fue posible prepararla en forma pura, probablemente no es una fase lineal en el sistema binario $\text{LiGaSiO}_4-\text{SiO}_2$.

Los estudios experimentales preliminares realizados para el sistema $\text{LiGaSiO}_4-\text{SiO}_2$ a temperaturas menores de 700°C, nos indican la formación de varias fases estables y metaestables con la presencia de soluciones sólidas. Por consiguiente, podría realizarse mayor trabajo experimental para conocer las condiciones de formación y estabilidad térmica de estos materiales y obtener de esta manera el diagrama de equilibrio de fases a temperaturas bajas.

La fase mullita, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, aparece en el sistema de aluminio, sin embargo, hasta el momento no existe la mullita equivalente de galio.

Los estudios del ortosilicato de litio con el aluminio han sido realizados con el interés de buscar nuevos sólidos conductores de ion

litio, en sistemas que contienen Li_4SiO_4 como estructura huésped. Los únicos análogos de Al reportados son las soluciones sólidas basadas en Li_4SiO_4 [9]. A partir de la publicación de estos resultados con los galosilicatos de litio, investigaciones recientes [163] indican la formación de: soluciones sólidas en la unión Li_4SiO_4 - LiAlSiO_4 , la fase $\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$ isoestructurales a las obtenidas con el galio y las soluciones sólidas en la unión $\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$ - LiAlO_2 . Sin embargo, en estos trabajos solamente se realizaron mediciones de las propiedades eléctricas, por lo que, hasta el momento no se conoce un estudio completo del diagrama de equilibrio de fases con el óxido de aluminio.

En general, se puede concluir que los conocimientos sobre el diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario Li_2O - Ga_2O_3 - SiO_2 es más amplio, que el que se tiene del sistema Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 . Por consiguiente, los resultados obtenidos del sistema con galio han contribuido considerablemente en los avances recientes publicados sobre los aluminosilicatos de litio [163-165].

VII. CONDUCTIVIDAD IÓNICA DE LITIO DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS
EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Contenido	Página
7.1. Introducción	115
7.2. Resultados. Comentarios generales	115
7.2.1. Conductividad iónica en las soluciones sólidas:	
a) $\text{Li}_{4+x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	
b) $\text{Li}_{1+2x}\text{Si}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{O}_2$	
c) $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_{5+3y}\text{Ga}_{1-y}\text{Si}_2\text{O}_8$	
d) $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_2+x\text{O}_6$	
7.2.2. Conductividad electrónica de la fase α -eucryptita	

7.1. Introducción

La conductividad iónica de litio, ha sido estudiada en una gran cantidad de sistemas a base de óxidos cerámicos en diversos grupos de materiales incluyendo fases del tipo: Li_4SiO_4 [40-45] como las soluciones sólidas y incluyendo el Lisicón, el cual es un derivado de fases estequiométricas tales como Li_3PO_4 y $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ [64-66] y de estructuras tridimensionales a base de silicatos como la eucryptita [73-77].

La conductividad más alta en estos materiales reportada, es alrededor de $4 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 25°C aumentando aproximadamente a $10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 300°C , encontrada en las series $\text{Li}_{3+x}(\text{Ge}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$ [65] y en los sistemas relacionados que contienen As y Ti [66].

Este valor a 25°C es varias órdenes de magnitud menor que el del mejor conductor iónico de Ag^+ y Na^+ [34,166,167]. Aún así, existe una gran necesidad de mejorar los conductores de ion litio, para poder aplicarlos en una gran variedad de baterías y dispositivos electrónicos [7,168-170]. En el Capítulo I, sección 1.3, se presenta una descripción más extensa sobre la conductividad de algunos electrolitos sólidos relacionados a los materiales estudiados en este capítulo.

A partir del estudio de la síntesis y cristalografía de los silicatos de litio y galio, se han preparado experimentalmente varias soluciones sólidas y fases nuevas, Capítulos IV, V y VI. Algunos de estos materiales están relacionados estructuralmente a los siguientes compuestos: los derivados de la sílice con cationes en las cavidades, a γLiAlO_2 y a $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$.

7.2. Resultados. Comentarios generales.

7.2.1. Conductividad iónica de las soluciones sólidas.

Los cuatro sistemas de soluciones sólidas estudiadas se muestran en la Fig. 7.1. La serie 1 se encuentra sobre la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_5\text{GaO}_4$ y contiene iones de litio intersticiales en la estructura de Li_4SiO_4 , estudios similares se han realizado en las soluciones sólidas de $\text{Li}_{4+x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ en el sistema análogo con aluminio [9].

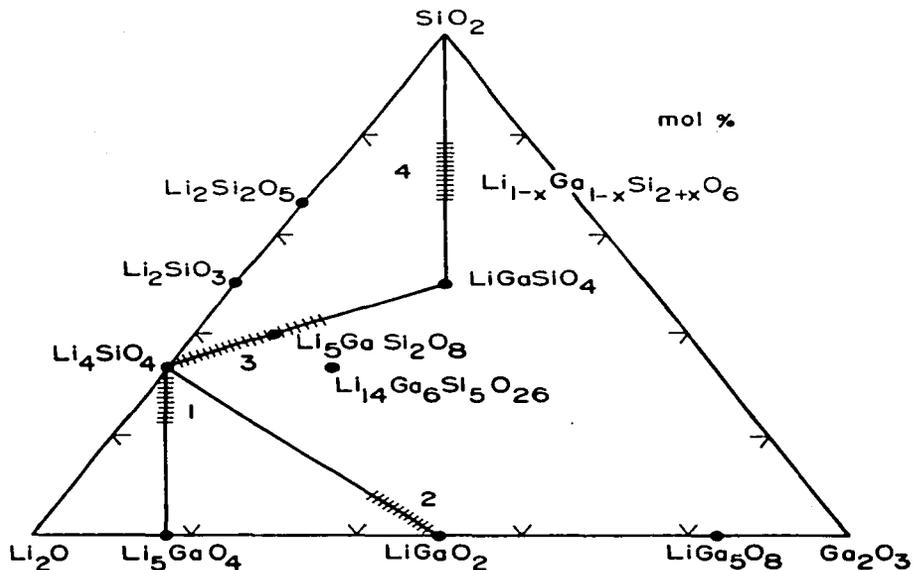


Fig. 7.1 Soluciones sólidas en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

La serie 2 se encuentra sobre la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiGaO}_2$ y tiene la estructura de LiGaO_2 , que es una estructura ordenada de la wurtzita de tipo empacado compacto con los iones de litio en los intersticios.

La serie 3 se encuentra en la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiGaSiO}_4$. Algunas de las soluciones sólidas tienen la estructura de Li_4SiO_4 con los iones de litio en sitios vacíos; otras soluciones sólidas se derivan de $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$, la cual está relacionada estructuralmente a γLiAlO_2 .

Por último, la serie 4 forma parte de la unión $\text{LiGaSiO}_4-\text{SiO}_2$. Las soluciones sólidas de tipo β -espodumeno tienen la estructura de la keatita [32,76,77].

Una descripción general sobre el método utilizado para preparar la celda y la medición de la conductividad, se describen detalladamente en el Capítulo III, sección 3.5 y 3.6.

a) $\text{Li}_{4-x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$.

Estas soluciones sólidas se forman en la unión Li_4SiO_4 - Li_3GaO_4 en el intervalo de composiciones de $x=0$ a $x=0.3$. La solución sólida se caracterizó por difracción de rayos X, observándose un desplazamiento sistemático en los valores de las distancias interplanares al variar la composición, reaccionando los óxidos en el estado sólido a 700 - 900°C , durante un día. Posteriormente se prepararon y se sintetizaron pastillas a 950 - 1000°C durante 3h.

Estos materiales son razonablemente estables térmicamente; sin embargo, pierden litio por evaporación en calentamientos prolongados a 800 - 900°C , ya que se observa por difracción de rayos X un aumento en la formación de Li_2CO_3 . También son susceptibles al ataque atmosférico, formando Li_2CO_3 especialmente al ser calentados a temperaturas entre 300 y 900°C .

Se midieron las conductividades AC, en aire, para cinco composiciones diferentes utilizando electrodos de oro, sobre un intervalo de 25 a 300°C . Se graficaron los datos durante el ciclo de calentamiento y enfriamiento. Las conductividades en el enfriamiento eran generalmente 2-3 veces más bajas que las del calentamiento, debido probablemente a la descomposición parcial de las pastillas a temperaturas altas durante el ciclo de calentamiento, como se muestra en la Fig. 7.2. Por consiguiente, sólo se discutirán los resultados para el ciclo de calentamiento.

Se analizaron los datos de la conductividad a partir de los planos complejos de la impedancia, admitancia y del módulo. Se observó la presencia de dos componentes granular e intergranular en las cinco composiciones. Sin embargo, este efecto fue observado más claramente en la composición $x=0.15$.

A temperaturas bajas se detecta la respuesta del bulto de la muestra, esto es, se forman dos semicírculos parcialmente resueltos, en las gráficas de impedancia compleja y admitancia compleja, Fig. 7.3.a y b.

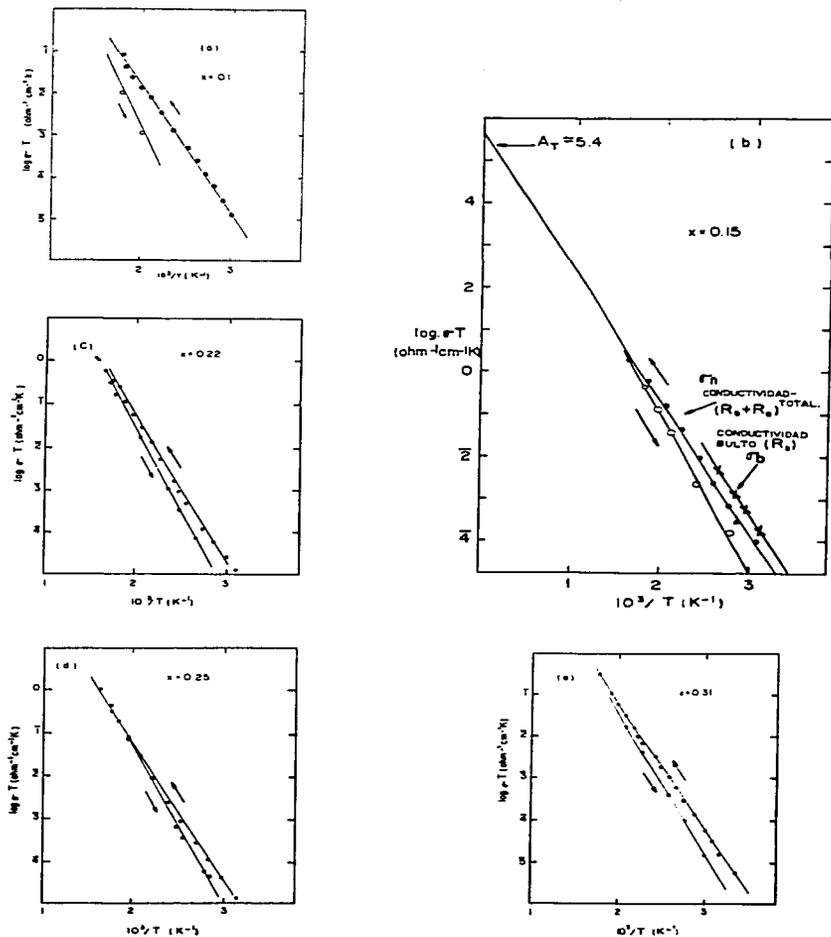


Fig. 7.2 Curvas de Arrhenius mostrando la conductividad total durante el calentamiento y el enfriamiento, para las soluciones sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$.

Para las composiciones restantes las gráficas de impedancia en el plano complejo mostraron un semicírculo distorsionado, presentando una variación en el tamaño relativo entre los dos semicírculos y entre las diferentes muestras, Fig. 7.4. Esto es, la magnitud del semicírculo a frecuencias bajas, aproximadamente a la misma temperatura, en algunos casos era el mayor en $x=0.1$, Fig. 7.4.a, y en otros era el menor en $x=0.15$, Fig. 7.3.a.

El arco que se forma a frecuencias altas usualmente presentó un valor de 1-2 pF en la capacitancia, el cual se puede atribuir a la respuesta del bulto de la muestra (C_b). En la intersección del arco con el eje de las abscisas, eje Z' , se obtiene el valor de la resistencia del bulto (R_b) de aproximadamente 1.95 Mohms, como se muestra en la Fig. 7.3.a.

El valor de la capacitancia del arco que se forma a frecuencias bajas varía de muestra a muestra entre el intervalo de 5-50 pF. Esta capacitancia llamada C_a y su resistencia asociada R_a , se atribuyen a una resistencia debida a un flujo de corriente en los cuellos formados entre los granos en pastillas parcialmente sinterizadas [93], por las siguientes razones. Primero, la magnitud relativa de C_a es pequeña e indica que una parte significativa de la muestra probablemente de 1 a 20%, dependiendo en particular de cada pastilla, está asociada con la frontera de los granos. No hubo evidencia por difracción de rayos X de fases adicionales en las pastillas, por lo tanto, los valores de C_a se atribuyen a una frontera de grano relativamente gruesa, con la misma composición y estructura del bulto de los granos.

Segundo, la curva de Arrhenius de la Fig. 7.2.b., muestra la conductividad del bulto del cristal (σ_b) y la conductividad neta de la pastilla (σ_n), graficadas a partir de la intersección de los dos semicírculos con el eje Z' , a bajas y a altas frecuencias, de la Fig. 7.3.a.

La conductividad neta, σ_n , es debida a la combinación de la resistencia intergranular y de la resistencia del grano. Esta conductividad es menor a la que muestra σ_b , la cual está asociada sólo a la resistencia del grano. En la Fig. 7.2.b, σ_b es aproximadamente dos veces mayor que σ_n y este factor es independiente de la temperatura, dando lugar a una curva de

Arrhenius paralela con las energías de activación similares para σ_n y σ_b . Por consiguiente, se concluye que el tipo de material y el mecanismo de la conductividad es el mismo tanto en el interior del grano como en las regiones intergranulares.

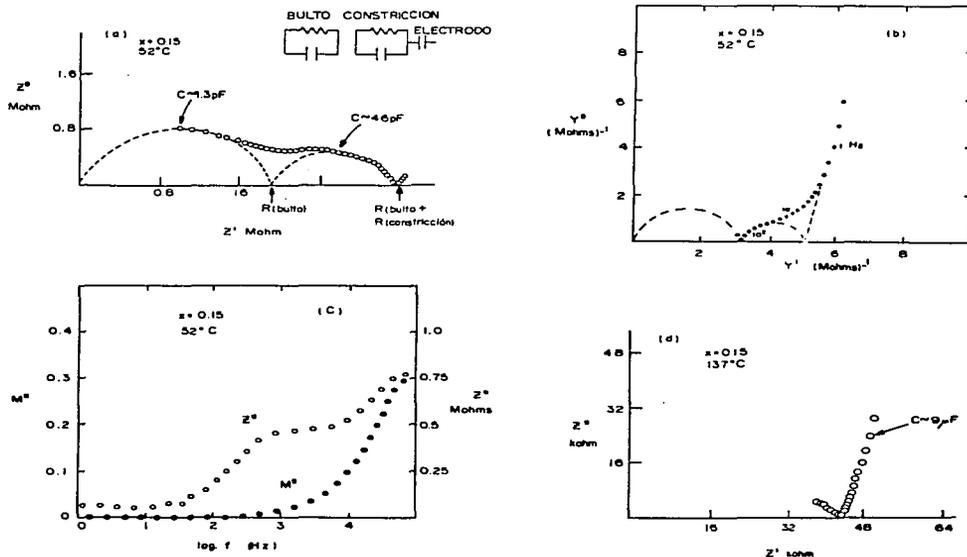


Fig. 7.3 Gráfica de impedancia (Z) y admitancia (Y) complejos y del módulo complejo (M) para $x = 0.15$.

A medida que la sinterización mejora, los valores de la resistencia, R_a y de la capacitancia, C_a , disminuyen y aumentan respectivamente, hasta que $\sigma_n < \sigma_b$. Este efecto probablemente podría ser eliminado totalmente mejorando los procedimientos en la fabricación de las pastillas. Comportamientos similares se han encontrado en pastillas de Lisicón policristalino [93] y en estructuras tetraedrales derivadas de $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$ [66].

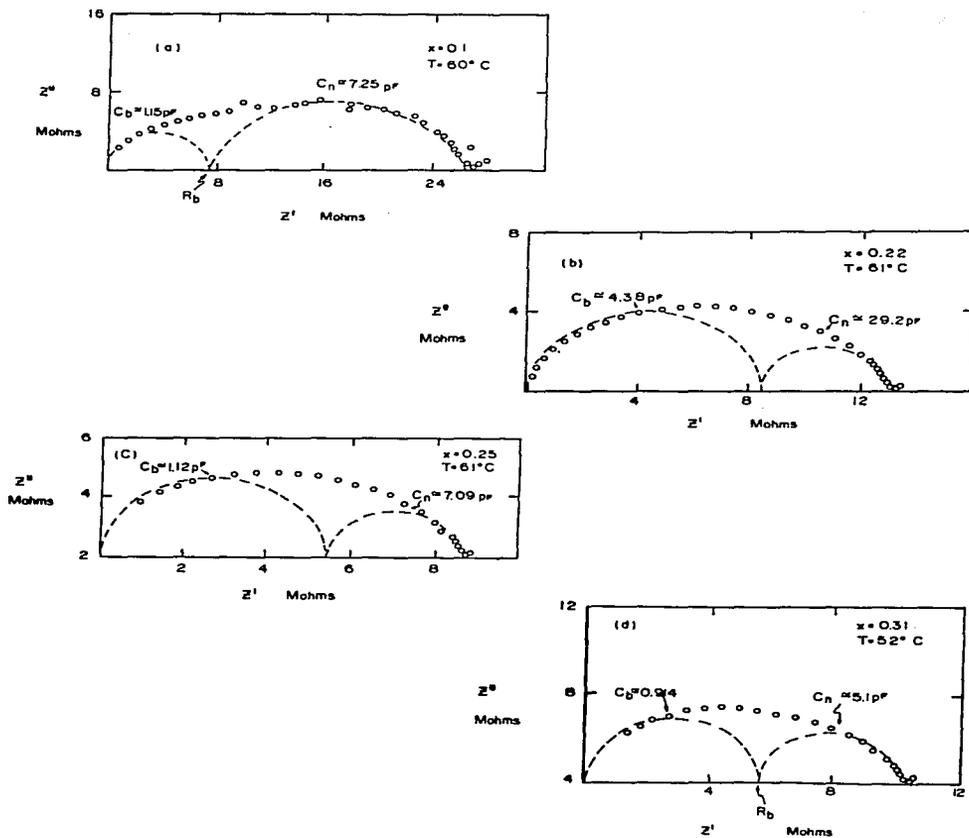


Fig. 7.4 Curvas de impedancia en el plano complejo para las soluciones sólidas: $\text{Li}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$. El valor de la temperatura se especifica en la parte superior de cada figura.

Este efecto pudo observarse también en las gráficas espectroscópicas de la impedancia y módulo complejo contra la frecuencia (Fig. 7.3.c). Si las muestras tuvieran un comportamiento ideal, los picos para M" y Z" deberían mostrar la misma forma -pico de Debye ($1/2\Delta = 1.14$ décadas)-formándose el máximo para Z" y M" a la misma frecuencia. De hecho, el máximo de Z" y M" no coinciden, esto es, el espectro del pico de M" se presenta a frecuencias mayores que el espectro de Z".

En la Fig. 7.3.c se puede ver la formación de dos picos para Z", el primero a 10^3 Hz y el segundo aproximadamente a 10^5 Hz, indicando de esta manera la presencia de dos efectos diferentes, uno debido a la impedancia intergranular y el otro debido a la impedancia intragranular. Por otro lado, el máximo de M" se encuentra desplazado dos décadas de frecuencia más elevadas que el máximo de Z". No fue posible observar el fenómeno completo de Z" y M", debido a que se requeriría un equipo que realizara mediciones a frecuencias mayores de 65KHz.

A partir de los datos obtenidos de la impedancia a temperaturas elevadas, aparece la respuesta del electrodo-electrolito (Fig. 7.3.d) como una línea recta inclinada 80° de la horizontal (el valor ideal es 90°), cuyo valor de la capacitancia es entre 8 y $10 \mu\text{F}$. Este valor es típico para una capacitancia debido al efecto de la capa doble, C_{cd} , y además se confirma que la especie móvil es de tipo iónico, en este caso particular las especies móviles deben ser los iones de litio.

Este fenómeno puede observarse analizando para cada temperatura el $\log \sigma$ contra el $\log f$, para una composición ($x=0.15$), Fig. 7.5. Las otras composiciones mostraron un comportamiento similar en la dependencia de la frecuencia y de la temperatura. De la Fig. 7.5 se observan las siguientes características generales:

- (i) una disminución en σ con la disminución en la frecuencia y puede observarse claramente a temperaturas altas. Esto se interpreta debido a la polarización en la interfase del electrodo-electrolito [171] y está asociada con los valores altos de la capacitancia ($9\mu\text{F}$), Tabla 7.1.
- (ii) se forma una meseta independiente de la frecuencia que corresponde a la conductividad neta de la pastilla

(iii) un incremento en σ a medida que aumenta la frecuencia a 25°C, observándose este incremento hasta alcanzar 108°C. Este aumento en σ puede ser debido a: primero, a un efecto dieléctrico o de pérdidas de migración de los iones, que es una característica de muchos electrolitos sólidos [41,171]. Si es cierto, los valores referidos a la meseta en (ii) corresponden a las conductividades intragranulares, esto es, al bulto cristalino. Segundo, puede asociarse con la presencia de una resistencia intergranular. Si este efecto está presente, la conductividad del cristal es mayor que los valores referidos en la meseta en (ii).

Esta duda se resuelve analizando las gráficas de los formalismos de la impedancia y del módulo complejo, Fig. 7.3.a y c. De la discusión realizada anteriormente y de los valores de la capacitancia obtenidos, se concluye que la meseta observada en la Fig. 7.5 se atribuye a la resistencia intergranular, la cual se encuentra en serie con la resistencia intragranular.

A partir del análisis de los datos de la impedancia AC, el circuito equivalente ideal para las soluciones sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ sería el siguiente:

- una malla RC en paralelo debida a la resistencia y capacitancia del bulto (Rb, Cb)
- una malla en paralelo debida a la resistencia y capacitancia que ofrece el material intergranular, Ra y Ca, con una pobre sinterización y
- una capacitancia debida a la interfase electrodo-electrolito, Cca, en serie con la resistencia total de la pastilla, como se muestra en la parte superior de la Fig. 7.3.a.

Se analizaron los datos de las conductividades para el ciclo de calentamiento, Fig. 7.2 y se extrajeron los valores de la energía de activación, E_a y el factor pre-exponencial, A, a partir de la pendiente y de la intersección de las curvas $\log \sigma T$ vs T^{-1} con el eje de las ordenadas, respectivamente. Estos se graficaron en función de la composición, Fig. 7.6. Por comparación, se incluyen los datos para Li_4SiO_4 puro [41]. Se graficó también la variación de la conductividad en función de la composición, a temperatura constante, a 100°C, Fig. 7.7.

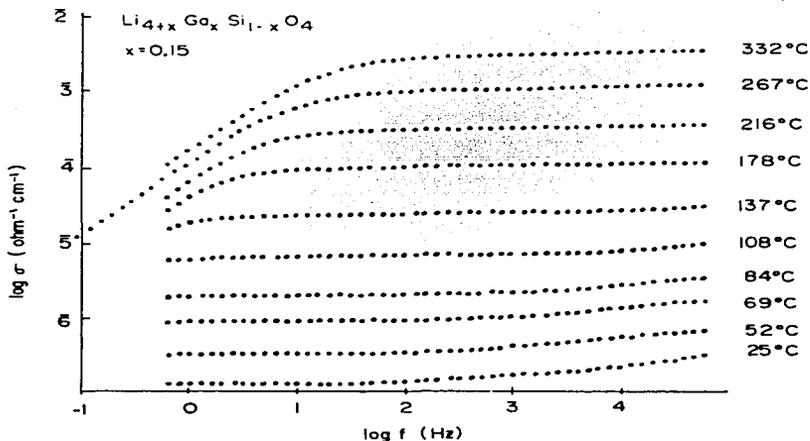


Fig. 7.5 Conjunto típico de datos $\log \sigma$ vs. $\log f$, para la composición $\text{Li}_{4.15}\text{Ga}_{0.15}\text{Si}_{0.85}\text{O}_4$.

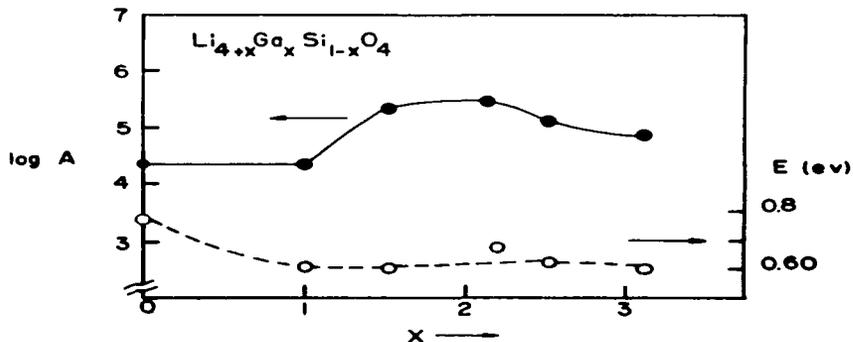


Fig. 7.6 Parámetros E_a y A , en función de la composición (x), obtenidos de la curva de Arrhenius, para la solución sólida $\text{Li}_{4+x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$.

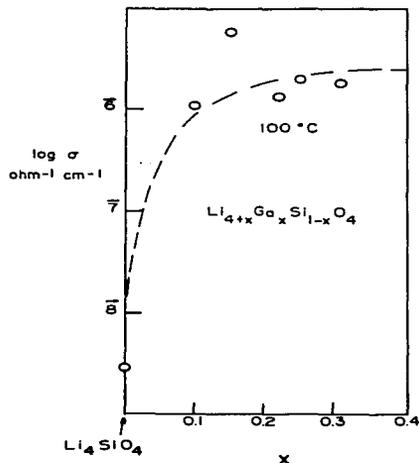


Fig. 7.7 Conductividad isotérmica, a 100°C , en función de la composición.

La observación más importante de estas curvas, es que la conductividad de las soluciones sólidas aumenta rápidamente con x alcanzando un máximo alrededor de $x=0.18$. El origen de la conductividad máxima está asociada ciertamente con la generación de una alta concentración de iones móviles de litio. Los valores del factor $\log A$ se encuentran entre 4 y 6, los cuales son valores típicos observados en conductores iónicos. La energía de activación disminuye al formarse la solución sólida y posteriormente permanece constante al aumentar el valor de x ; indicando de esta manera, que las conductividades altas son favorecidas generalmente por energías de activación bajas.

En la Tabla 7.1 se da una lista de los resultados obtenidos a partir del análisis de las conductividades para las cinco composiciones estudiadas.

En la Fig. 7.8 se presentan los resultados de la conductividad para tres composiciones y se comparan con la conductividad de Li_4SiO_4 puro [41] y Li_5GaO_4 puro [56].

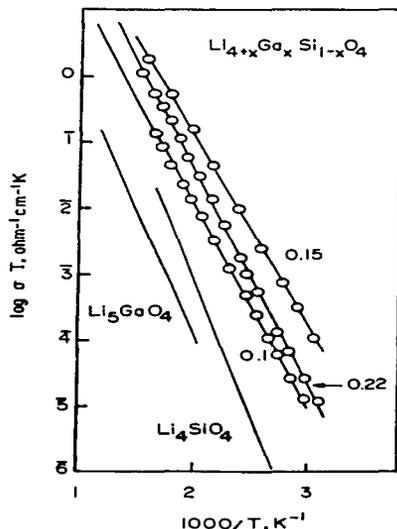


Fig. 7.8 Datos de la conductividad neta para diferentes composiciones de la solución $\text{Li}_{4+x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$. Se compara con Li_4SiO_4 puro [41] y Li_5GaO_4 puro en aire seco [56].

Tabla 7.1 Datos de conductividad para las soluciones sólidas $\text{Li}_{4+x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$

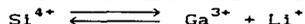
Composición $\text{Li}_{4+x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$	C_b pF	C_n pF	C_{cd} μF	A _T	E eV	$\sigma(300^\circ\text{C})$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
x=0.1	1.25	9.42	7.02	4.5	0.606±0.004	1.48x10 ⁻⁴
x=0.15	1.77	44	8.6	5.4	0.637±0.005	1.74x10 ⁻³
x=0.22	3.40	21.75	8.35	5.68	0.673±0.006	8.73x10 ⁻⁴
x=0.25	1.12	7.08	13.5	5.36	0.600±0.005	5.93x10 ⁻⁴
x=0.35	0.84	5.18	12.8	5.7	0.610±0.004	5.23x10 ⁻⁴

C = capacitancia (b=bulto; n=neta; cd=capa doble)

A = factor pre-exponencial; E = energía de activación

Los valores de las conductividades netas graficadas, σ_n , corresponden a la $[R(\text{bulto}) + R(\text{intergranular})]^{-1}$, Fig. 7.8, dado que para la mayoría de las temperaturas y del conjunto de datos no fue posible separar con precisión el valor de la resistencia debido al bulto del valor de la resistencia total. Además, se observa que la conductividad aumenta rápidamente con composición alcanzando un máximo en $x=0.15$.

Este fenómeno está claramente asociado con la introducción de iones de litio en los sitios intersticiales dentro de la estructura cristalina, con el aumento de x , cuyo mecanismo de sustitución es:

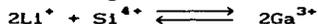


los átomos de Ga sustituyen parcialmente a los átomos de Si [9,172]. Jackowska y West obtienen un comportamiento similar en la dependencia composicional en la conductividad, en las soluciones sólidas de Li_4SiO_4 con sustitución de aluminio, $\text{Li}_{4-x}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$; $0 < x < 0.4$ [9]. En éstos, la conductividad alcanzó un máximo alrededor de $x=0.2$ con valores similares a los encontrados para las soluciones sólidas con galio.

Resultados similares informan Saito et al. [172] al sustituir Si^{4+} por iones tri y divalentes para una única composición; $\text{Li}_{4.2Mx}\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ con un valor de $x=0.2$ para $M = \text{B}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ y $x=0.1$ para $M=\text{Co}^{2+}$ y Ni^{2+} ; obteniendo valores de conductividad más altos con el ion aluminio similares a los reportados en la ref. [9] y en este trabajo.

b) $\text{Li}_{1+2x}\text{Si}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{O}_2$.

Estas soluciones sólidas se forman en la unión $\text{LiGaO}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ y se extienden en el intervalo composicional $0 < x < 0.2$. Tienen la estructura de LiGaO_2 [146], que es una estructura ordenada de la wurtzita con los iones de Li^+ en los intersticios, ya sea en los sitios octaédricos o tetraédricos, generados por el siguiente mecanismo de solución sólida:



Las muestras se prepararon por reacción en estado sólido a $800\text{-}1000^\circ\text{C}$, se formaron pastillas bajo presión y se sintetizaron generalmente a 1100°C por una hora. Las muestras eran térmicamente estables y no mostraron signos de perder litio durante la sinterización o de ser afectadas por el medio ambiente durante las mediciones de la conductividad.

Los análisis de las pastillas por difracción de rayos X, antes y

después de realizar las mediciones, corresponden a la fase LiGaO_2 sin observar la presencia de fases secundarias. Los patrones de polvos de rayos X de las soluciones sólidas mostraron un cambio muy pequeño del patrón de LiGaO_2 puro; por consiguiente, la extensión de la solución sólida se determinó previamente a partir del estudio completo realizado en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, sobre la formación de los compuestos y de las soluciones sólidas. Capítulo VI.

Los resultados de impedancia AC obtenidos en pastillas sinterizadas con electrodos de oro, mostraron un comportamiento similar para las tres composiciones estudiadas $x=0.09, 0.167, 0.20$.

A frecuencias altas se observa un semicírculo (Fig. 7.9) con una capacitancia de unos cuantos picofarads, (5pF). Este, se atribuye a la respuesta del bulbo de la muestra. La combinación de las curvas espectroscópicas de impedancia y del módulo complejo (Fig. 7.10), mostraron en cada caso un pico sencillo, con los picos máximos casi coincidiendo (esto es, Z'' y M'' aparecen a una frecuencia muy cercana entre ellos), indicando de nuevo que se observa la respuesta del bulbo de la muestra. Los valores de la resistencia del bulbo se obtienen de la intersección del semicírculo en el eje real; Z' (Fig. 7.9).

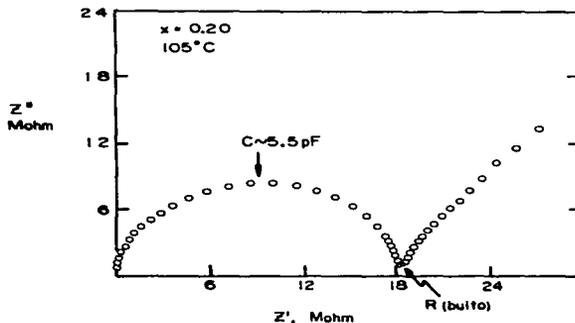


Fig. 7.9 Datos de impedancia para las soluciones sólidas de $\text{Li}_{1+2x}\text{Si}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{O}_2$.

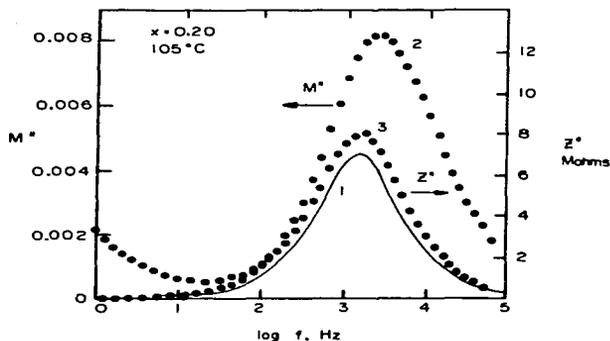


Fig. 7.10 Espectro experimental del módulo complejo (curva 2) y de la impedancia compleja (curva 3) para la solución sólida $\text{Li}_{1-2x}\text{Si}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{O}_2$ a 95°C . La curva 1 presenta el pico de Debye teórico en forma esquemática.

En la gráfica $\log \sigma$ vs $\log f$ (Fig. 7.11) la línea continua muestra esquemáticamente el comportamiento ideal de la componente DC de la conductividad (parte b), la dispersión de polarización de los electrodos (parte a) y la dispersión del bulto a frecuencias elevadas (parte c). En este caso σ es la componente real de la admitancia, esto es, $Y = \sigma FG$ (FG es el factor geométrico de la muestra). Estos efectos pueden observarse parcialmente en los resultados experimentales a la temperatura de 95 y 150°C , para una composición ($x=0.20$). Al aumentar la temperatura los puntos de inflexión de ambas dispersiones se desplazarán hacia frecuencias más elevadas.

La dispersión a frecuencias elevadas se aprecia mejor si se analizan los datos en términos del módulo eléctrico complejo, M'' [41,171] en la Fig. 7.10. Cuando un material se caracteriza por un tiempo de relajamiento único, el circuito equivalente es solamente un elemento de RC en paralelo, el espectro del módulo (la componente imaginaria M'' vs $\log f$) es un pico de Debye sencillo (Fig. 7.10, curva 1). En esta figura se muestra también el espectro del módulo y de la impedancia experimental para la composición $x=0.20$ y se comparan esquemáticamente con el pico de Debye teórico.

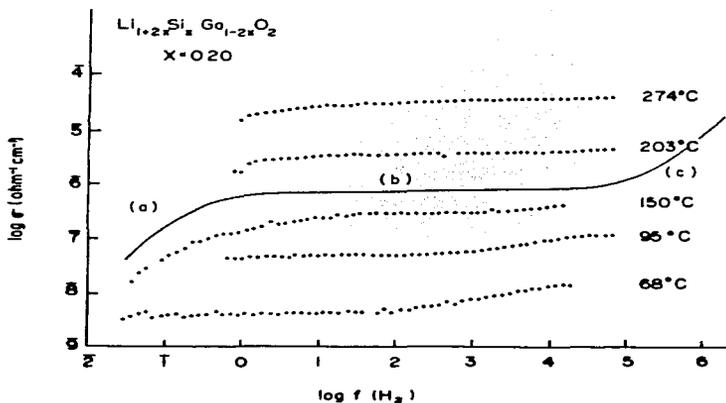


Fig. 7.11 Dependencia de la conductividad con la frecuencia para la composición $x=0.20$.

A frecuencias bajas en la gráfica de impedancia (Fig. 7.9), se observa la evidencia de la presencia de un segundo componente. Este, tiene una capacitancia asociada que varía con las muestras y con la temperatura, en el intervalo de 10^{-8} a 10^{-5} F, el cual se le atribuye algún tipo de efecto interfacial o de los electrodos. El valor de esta capacitancia a temperaturas elevadas, 200-500°C, es de 10^{-6} a 10^{-5} F, el cual es un valor típico esperado para el fenómeno de la capa doble, siendo una evidencia de que las especies responsables de la conducción, al menos a temperaturas elevadas, son los iones de litio.

La curva de Arrhenius para una composición, $x=0.9$, se muestra en la Fig. 7.12 y consiste en dos regiones lineales con un cambio en la pendiente a 350°C. Se obtuvo el mismo tipo de curva para las tres composiciones, tanto en la formación de dos regiones lineales como en los valores de las conductividades (ver Tabla 7.2). Se compara con la curva de Arrhenius para un monocristal de LiGaO_2 [171].

El galato de litio, LiGaO_2 , es un conductor iónico pobre ($\sigma \sim 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 500°C) y su concentración de cargas móviles es baja

$1.5-7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{Hz}^{-1}$ [173]. Tiene una estructura tetraédrica ordenada derivada de la estructura de la wurtzita, ZnS [146]. Los átomos de oxígeno forman aproximadamente un arreglo hexagonal empacado compacto, con los cationes ordenados sobre un conjunto de sitios tetraédricos. Con este arreglo todos los tetraedros $[\text{LiO}_4]$ y $[\text{GaO}_4]$ apuntan en la misma dirección, a lo largo del eje g . La estructura de LiGaO_2 tiene muchos sitios vacíos: por cada sitio tetraédrico ocupado (puede ser T^+), existe un sitio tetraédrico vacío (T^-) que apunta en la dirección opuesta y un sitio octaédrico vacío (O). La conducción de LiGaO_2 probablemente ocurra con la ayuda de desórdenes de tipo Frenkel e incluye la migración de iones de Li^+ a través de los sitios intersticiales, esto es, sitios T^- y O normalmente vacíos [171].

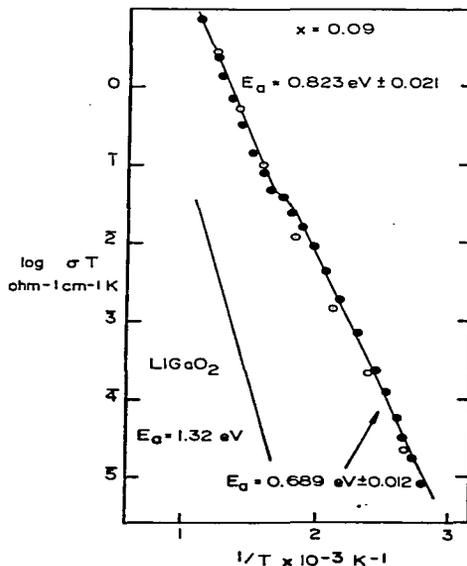


Fig. 7.12 Datos de la conductividad para las soluciones sólidas $\text{Li}_{1+2x}\text{Si}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{O}_2$. Se compara con LiGaO_2 monocristalino [171],
 ●: Ciclo de calentamiento; ○: ciclo de enfriamiento.

Los valores de la conductividad para la solución sólida $\text{Li}_{1+2x}\text{Si}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{O}_2$ son del orden de $10^{-9}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 25°C y aumentan hasta $5 \times 10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 300°C . Estos valores son bajos comparados con los buenos conductores de ion litio; esto es, son tres órdenes de magnitud más bajos que los compuestos estructuralmente relacionados a las fases de las soluciones sólidas de tipo γ [66]. Sin embargo, son cuatro órdenes de magnitud más altos que los reportados para un monocristal de estequiometría LiGaO_2 [171].

En la Tabla 7.2 se muestran los datos obtenidos para las soluciones sólidas $\text{Li}_{1+2x}\text{Si}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{O}_2$. Analizando los valores de E_a se observa que a 300°C permanecen aproximadamente constantes a medida que aumenta el contenido de LiGaO_2 .

Estos resultados son interesantes, ya que es la primera vez que se sintetiza y se mide la conductividad de una solución sólida rica en litio (en un intervalo extenso de composiciones) basadas en la estructura β de la wurtzita ordenada.

Tabla 7.2 Datos de conductividad para las soluciones sólidas $\text{Li}_{1+2x}\text{Si}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{O}_2$.

Composición	C_b	C_{cd}	E_a (eV)	E_a (eV)
$\text{Li}_{1+2x}\text{Si}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{O}_2$	pF	F	$90\text{-}300^\circ\text{C}$	$350\text{-}600^\circ\text{C}$
$x=0.09$	3.5	2.46×10^{-9}	0.689 ± 0.012	0.823 ± 0.021
$x=0.167$	2.8	0.30×10^{-6}	0.779 ± 0.006	0.867 ± 0.038
$x=0.20$	3.04	4×10^{-6}	0.746 ± 0.026	1.014 ± 0.048
LiGaO_2 monocristal [162]			1.32	

C = capacitancia (b = bulito; cd = capa doble)
 E_a = energía de activación

Existen varios ejemplos similares de soluciones sólidas ricas en litio basadas en la estructura γ , por ejemplo: Li_3PO_4 , $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ [64-66]. Las estructuras γ están relacionadas estructuralmente a la wurtzita; en las estructuras γ los cationes están distribuidos en los dos tipos de sitios tetraédricos mientras que las estructuras β ocupan totalmente un sólo tipo

de sitios tetraédricos [16].

c) $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_{5+3y}\text{Ga}_1-y\text{Si}_2\text{O}_8$

Estas soluciones sólidas se forman en la unión Li_4SiO_4 - LiGaSiO_4 (Fig. 7.1) y cubren el intervalo de $0 < x < 0.25$ y $0.50 < y < 1.00$ respectivamente (Capítulo IV). Sus estructuras están basadas en dos estructuras tipo principales: en la estructura monoclinica de Li_4SiO_4 [100,101] y en la estructura tetragonal $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ derivada de γLiAlO_2 [112,113].

Las soluciones sólidas de Li_4SiO_4 contienen iones de litio en sitios vacíos que se introducen por el mecanismo:



mientras que las soluciones sólidas de $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ tienen iones de litio, ya sea en los intersticios o se crean sitios vacíos al sacar Li^+ , dependiendo si el valor de 'y' en la fórmula es positivo o negativo respectivamente.

Al aumentar el contenido de LiGaSiO_4 , el grado de monoclinicidad de las soluciones sólidas de Li_4SiO_4 disminuye gradualmente y alrededor de $x=0.25$ (o $y=0.50$), la estructura se convierte geométricamente en una simetría tetragonal. Parece ser que esta transformación se realiza de una manera suave y continua, desde la estructura de Li_4SiO_4 hasta la estructura de $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ (Cap. IV). Las soluciones sólidas de $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ que se discuten en este capítulo son las de temperatura alta, esto es, las de tipo α en el diagrama de fases de la Fig. 4.1.

Para algunas composiciones con valores positivos grandes de 'y', las soluciones son estables a todas las temperaturas, pero para valores pequeños y negativos de 'y', sólo son estables a temperaturas altas. Por consiguiente, las muestras tuvieron que ser enfriadas bruscamente desde 1000°C para poder preservar la fase α a temperatura ambiente, por lo tanto son cinéticamente estables. Estas últimas composiciones al enfriarlas lentamente o templarlas a temperaturas intermedias, se transforman a otras fases llamadas β , γ y δ (Capítulo IV). Se presentarán también los datos de las conductividades para algunas de estas fases.

Para realizar las mediciones de conductividad se sintetizaron pastillas a diversas temperaturas y tiempos, dependiendo en la composición. En el Apéndice G.1 se muestran las condiciones de reacción y sinterización

para cada composición. Se utilizaron dos tipos de electrodos uno basado en pasta de oro, como el utilizado en los dos sistemas anteriores, incisos (a) y (b) y una aleación líquida de In/Ga [174].

Para preparar el electrodo a base de In/Ga, se formó una película delgada de aleación líquida utilizando barras de In y Ga metálico, éstas se frotaron alternadamente en una pieza de papel filtro durante unos segundos. La aleación se adhiere a la superficie de la muestra, frotando ésta sobre la aleación. Una vez que los lados opuestos de las pastillas estuvieran cubiertas con la aleación In/Ga, se colocaron en una celda de conductividad haciendo contacto con tiras de lámina de oro, los cuales fueron conectados a los cables de medición. La celda se colocó en una mufla de tubo horizontal, con un termopar junto a la muestra y la temperatura fue controlada y medida con una precisión de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ [175].

Los electrodos a base de In/Ga se utilizaron para hacer mediciones hasta 200°C , mientras que los electrodos de Au se utilizaron desde temperatura ambiente hasta 600°C . Sin embargo, sólo se presentarán las mediciones a bajas temperaturas, dado que en las curvas de Arrhenius se observó la formación de dos regiones lineales con un cambio en la pendiente alrededor de 300°C . Es probable que a temperaturas mayores de 300°C se realizaran mediciones de la solución sólida con un valor diferente de x . Este efecto se pudo comprobar por difracción de rayos X, al observar en las películas de rayos X ligeros desplazamientos en las distancias interplanares o algunas veces la presencia de otras fases.

La Fig. 7.13 muestra uno de los resultados obtenidos para la impedancia en el plano complejo, utilizando electrodos de In/Ga. Se puede observar el efecto del bulto y de la frontera de grano; por lo tanto, sólo se discutirán los resultados realizados con electrodos de In/Ga.

Los resultados de impedancia AC mostraron una variación considerable entre las diferentes muestras. Algunas muestras mostraron un arco de impedancia sencillo correspondiente a la respuesta del bulto; otras mostraron más de un arco, que indicaba la presencia significativa de la combinación de los efectos frontera de grano/resistencia intergranular, además de la resistencia del bulto cristalino. Fue posible reducir las magnitudes de los efectos frontera de grano/resistencia intergranular,

sinterizando las pastillas por tiempos más largos o a temperaturas más altas. Sería necesario realizar un estudio más extenso para optimizar las condiciones de sinterización y eliminar totalmente estos efectos.

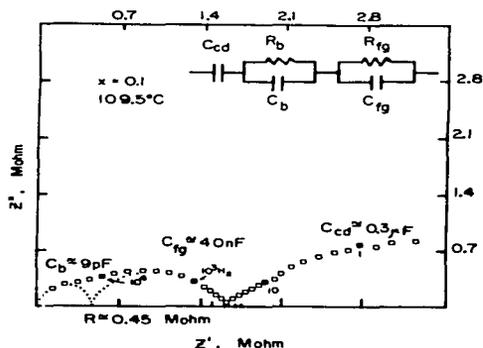


Fig. 7.13 Datos de impedancia para la solución sólida $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$ para $x=0.1$, con electrodos de In/Ga.

Las conductividades que se reportan en este trabajo se refieren ya sea a la conductividad del bulto o a la conductividad neta de la pastilla; en estos últimos casos, la conductividad del bulto verdadera probablemente es más alta que los valores netos.

Del análisis realizado en las gráficas de impedancia y módulo complejo se obtuvieron los valores de las capacitancias correspondientes debido: al bulto, a la frontera de grano, a la capa doble o a la capacitancia total de la pastilla. En la Tabla 7.3 se muestran los valores de las capacitancias para las diferentes composiciones, así como el tipo de resistencia medida, su energía de activación y el valor del factor pre-exponencial.

A partir de estos resultados se observa lo siguiente:

- (i) Para la solución sólida $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$ ($0 < x < 0.25$) fue posible separar el efecto del bulto (R_b), de la frontera de grano (R_{fg}), y el circuito equivalente utilizado se muestra en la parte superior de la Fig. 7.13.
- (ii) Para la solución sólida de la fase α se observan dos comportamientos. Para aquellas composiciones ($x=0.28, 0.42, 0.52$) en donde R_b es

similar a la R_t , se comportan como un electrolito ideal cuyo circuito equivalente consiste en un par de elementos en paralelo RC, que se encuentran en serie con los elementos de la interfase electrodo-electrolito, C_{cd} . En cambio para las composiciones restantes no fue posible separar el efecto de las contribuciones R_b y R_{fg} de la resistencia total, R_t , en la pastilla.

- (iii) Por último, para las composiciones $y=0.0$, -0.04 , -0.2 (fase β) para $Li_{1.5+3y}Ga_{1-y}Si_2O_8$, la R_b es muy similar a la R_t , debido a que los picos máximos de M'' y Z'' coinciden. Sin embargo, no fue posible observar claramente a frecuencias bajas el efecto de polarización de los electrodos, pudiendo tener un comportamiento en la conductividad de tipo iónico y/o electrónico.

Tabla 7.3 Análisis de los valores de la conductividad obtenidos para las soluciones sólidas $Li_{1.5-3x}Ga_xSiO_4$ y $Li_{1.5+3y}Ga_{1-y}Si_2O_8$.

Composición: x(y)	C_b	C_{fg}	C_t	C_{cd}	Análisis de la resistencia	E_a	A	Análisis de la fase por DRX
$Li_{1.5-3x}Ga_xSiO_4$ ($Li_{1.5+3y}Ga_{1-y}Si_2O_8$)	pF	pF	pF	μF		eV		
0.1	9	40nF		0.3	R_b	0.635	6.15	L_2S_{ss}
0.2	10	30		0.4-1	R_b	0.550	5.16	L_2S_{ss}
0.25			15	0.1	R_t	0.382	0.48	L_2S_{ss}
0.28(0.44)	10			0.1	$R_b \approx R_t$	0.390	0.91	α
0.3(0.4)			12	0.5	R_t	0.500	1.86	α
0.35(0.3)			10	0.2	R_t	0.672	6.64	α
0.4(0.2)			30	0.6	R_t	0.649	5.58	α
0.42(0.16)	15			30	$R_b \approx R_t$	0.536	0.99	α
0.44(0.12)			15	0.1	R_t	0.683	4.37	α
0.5(0.0)	2				$R_b \approx R_t$	0.956	2.75	α
0.52(-0.04)	2-3			0.03	$R_b \approx R_t$	0.536	1.66	α
0.6(-0.2)	7				$R_b \approx R_t$	0.815	1.54	β

C = capacitancia (b = bulito; cd = capa doble; fg = frontera de grano; t = total). E_a = energía de activación; A = factor pre-exponencial; L_2S_{ss} , α = soluciones sólidas de $Li_{1.5-3x}Ga_xSiO_4$; β = $Li_{1.5+3y}Ga_{1-y}Si_2O_8$.

Las curvas de conductividad de Arrhenius se muestran en la Fig. 7.14 y 7.15 para un intervalo de temperatura aproximado de 50 a 200°C y se

comparan con los datos de Li_4SiO_4 . Los datos experimentales observados para las composiciones de $x < 0.25$ son para las soluciones sólidas de Li_4SiO_4 , mientras que las composiciones de $y > 0.44$ (esto es, $x > 0.28$), pertenecen a las soluciones sólidas de $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$. Las curvas de Arrhenius son generalmente lineales y los valores de la conductividad pasan a través de un máximo pronunciado alrededor de $x = 0.20$ a $x = 0.25$. Estos valores máximos son varias órdenes de magnitud más altos que para los materiales estequiométricos, Li_4SiO_4 y $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$. Esto puede observarse claramente en las curvas isotérmicas de la conductividad contra la composición, Fig. 7.16. Para los valores negativos de 'y' la conductividad parece que se eleva de nuevo, Fig. 7.15.b; sin embargo, sólo se obtuvo un dato en esta región.

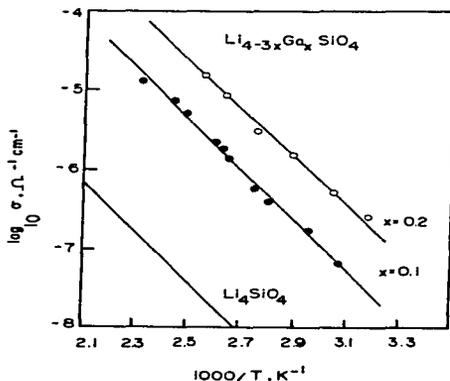


Fig. 7.14 Datos de conductividad para las soluciones sólidas $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$. Se compara con Li_4SiO_4 puro [41].

Estos resultados son muy importantes por dos razones principales. Primero, los valores de la conductividad en la región del máximo son comparables con los obtenidos en el sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ [43], del cual han proporcionado materiales electrolíticos para el diseño de celdas en estado sólido [48]. Segundo, las soluciones sólidas intersticiales de $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ proporcionan el primer ejemplo de materiales con una conductividad alta, derivados de la estructura $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Esto contrasta con los diferentes materiales de tipo Lisicón, cuyas estructuras se derivan de la fase $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ [43,45,64-66].

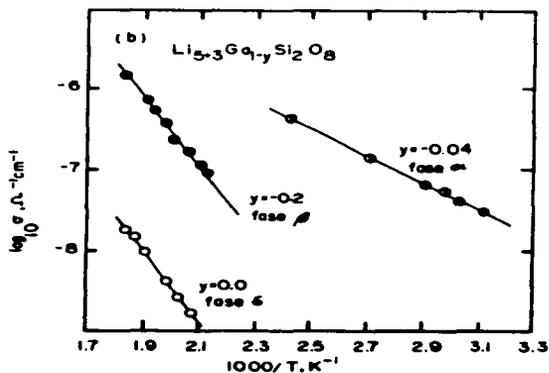
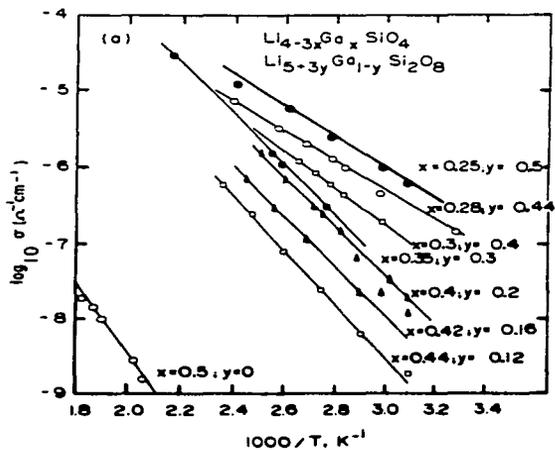


Fig. 7.15 Datos de conductividad para las soluciones sólidas $\text{Li}_{5-3y}\text{Ga}_{1-y}\text{Si}_2\text{O}_8$. a) Valores para la fase α . b) Valores para las fases β y δ

Las estructuras γLiAlO_2 y $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$ están bastante relacionadas entre sí. Tienen un empaquetamiento de oxígenos similares, pero difieren en la secuencia del ordenamiento de los cationes que constituyen el esqueleto, Capítulo I, sección 1.1 [16].

La conductividad, σ , para una gran cantidad de conductores iónicos es térmicamente activada y puede ser representada como:

$$\sigma = \sigma_0/T \exp(-E_a/kT)$$

donde E_a es la energía de activación libre, k es la constante de Boltzmann y σ_0 es el prefactor de la conductividad, el cual está dado por la expresión [176]:

$$\sigma_0 = Nc(1-c)e^2 a^2 \gamma w k^{-1} \exp(S_a/k)$$

donde e es la carga del electrón, a es la distancia que saltan los iones, γ es un factor de correlación que depende del número de saltos posibles de un ion particular, w es la frecuencia vibracional de los iones móviles y S_a es la entropía de activación. El término de interés en este caso es el producto $Nc(1-c)$. El término c es la concentración de iones móviles distribuidos sobre N sitios equivalentes de la red por unidad de volumen.

Si c es cero o uno el producto $Nc(1-c)$ es cero; si $c=1/2$ el producto alcanza un valor máximo. El efecto de este producto puede observarse en la Fig. 7.16.

El origen de la conductividad máxima a valores intermedios de x está asociada con la generación de una alta concentración de iones móviles de Li^+ . Sin embargo, la naturaleza de la dependencia de A y E_a en la composición, Fig. 7.17, muestra que deben tomarse en consideración varios factores para poder explicar totalmente las magnitudes de las conductividades y su dependencia con la temperatura y la composición. Generalmente, las conductividades altas son favorecidas por energías de activación bajas y este efecto se presenta en este sistema (Fig. 7.17) en donde, los valores intermedios de x (esto es, de 0.2 a 0.25) están asociados con las energías de activación más bajas (0.38eV) y las conductividades más elevadas ($5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 150°C).

La forma del domo que tiene la dependencia de la conductividad en la composición, Fig. 7.16, es similar a la observada en los sistemas de tipo $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_3\text{YO}_4$: $X=\text{Si, Ge, Ti}$; $Y=\text{P, As, V}$ [66]. La ocupación, c , de los

sitios que contienen los iones móviles se optimiza en las composiciones intermedias: idealmente, $c=0.5$ a la mitad de la composición ($x=0.25$, $y=0.50$). La expresión para la conductividad del factor pre-exponencial contiene el término $c(1-c)$, que está optimizado a $c=0.5$ [66]. A medida que c se aproxima a 1 (para Li_4SiO_4) o a cero (para $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$), el término $c(1-c)$ se hace muy pequeño y esto se refleja en la conductividad baja de estos materiales estequiométricos. Para valores negativos de y , Fig. 7.16, la conductividad empieza a aumentar de nuevo como un nuevo tipo de especies móviles creando sitios vacíos de iones de litio.

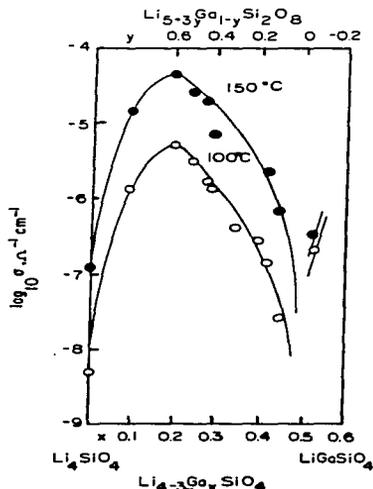


Fig. 7.16 Isothermas de la conductividad de las soluciones sólidas Li_4SiO_4 - $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$.

La conductividad para los otros polimorfos de $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ son muy pobres. Los valores obtenidos para la fase β (fuera de su estequiometría a $y=0.2$) es $3 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 300°C (Fig. 7.15). Resultados similares en la conductividad se observó para $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$, $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 400°C [177], el cual presentó una transición de ordenamiento muy similar a la transición $\beta \rightleftharpoons \gamma$ de $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$. La conductividad del polimorfo δ de composición

estequiométrica $y=0.0$, era demasiada baja para ser medida, $<10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 250°C . Por lo tanto, el único polimorfo de interés como electrolito sólido es la fase de temperatura alta, esto es la forma α .

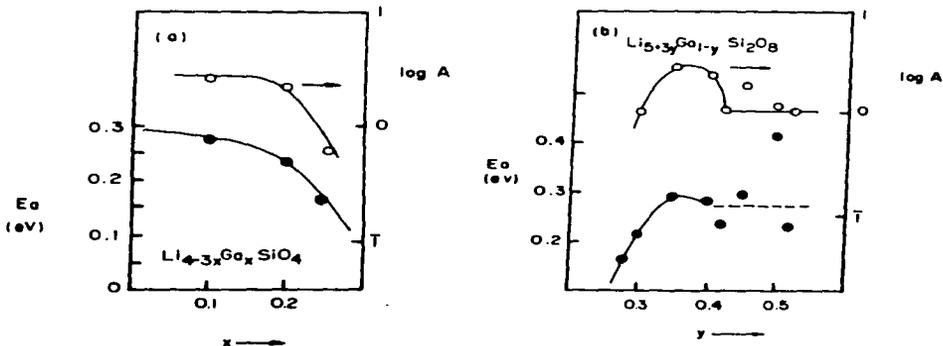


Fig. 7.17 Variación de los parámetros de Arrhenius de la conductividad con composición. a) $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$; b) $\text{Li}_{5+3y}\text{Ga}_{1-y}\text{Si}_2\text{O}_8$.

d) $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_2+x\text{O}_6$

Estas soluciones sólidas son termodinámicamente estables y se forman en la unión $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$ (Fig. 7.1) dentro del intervalo de composiciones $0.03 < x < 0.37$. Tienen la estructura de β -espodumeno, aunque el intervalo de composiciones no incluye la estequiometría ideal de β -espodumeno, esto es, a $x=0$. Los detalles de la síntesis y cristalografía de estas fases se encuentran en los Capítulos III y V, respectivamente.

Las mediciones de conductividad se realizaron en pastillas sinterizadas de cinco composiciones diferentes y se utilizaron electrodos de oro. La sinterización se llevó a cabo a una temperatura de 50°C abajo del punto de fusión, durante dos horas. Las conductividades se extrajeron graficando los datos en la forma usual, utilizando el plano de impedancia compleja.

Los resultados de las conductividades para las soluciones sólidas de β -espodumeno mostraron ser conductores pobres de iones de Li^+ . Se obtuvieron resultados similares para todas las composiciones estudiadas: $x=0.04, 0.10, 0.21, 0.25$ y 0.32 . Las gráficas de la impedancia compleja mostraron un semicírculo sencillo a frecuencias elevadas con un valor en la capacitancia de 3pF , el cual se atribuye a la conductividad del bulto cristalino de la muestra, Fig. 7.18.a. No hubo evidencia de las impedancias debido a las fronteras del grano, en muestras de reciente preparación.

Se observó una recta con una inclinación de 45° respecto al eje de las abscisas, con una capacitancia asociada de $2\text{-}5\mu\text{F}$ a temperaturas altas, de 327 a 377°C , y se atribuye a la polarización de la interfase electrodo-electrolito. Con el aumento de la temperatura, la magnitud de la capacitancia de esta capa doble aumenta hasta $30\mu\text{F}$; en este punto, a 497°C , la recta se colapsó en un semicírculo debido al efecto de los electrodos, Fig. 7.18.b y c.

La magnitud de la capacitancia del semicírculo formado a temperaturas elevadas era similar a la asociada a la recta, de 25 a $40\mu\text{F}$; sin embargo, la interfase electrodo-electrolito ya no estaba bloqueando perfectamente, pero en cambio, estaba asociado con una resistencia finita en paralelo con la capacitancia del electrodo, como se muestra en la parte superior de la Fig. 7.18.a. Este efecto puede ser atribuible a una reacción de transferencia de carga asociada quizás con la deposición de una monocapa de litio metálico en la superficie de los electrodos.

Los resultados de la impedancia obtenidos durante el ciclo de calentamiento, arriba de 577°C , Fig. 7.18.a-c, fueron reproducibles en el ciclo de enfriamiento. De estos resultados se extrajeron las conductividades del bulto y se utilizaron para construir las curvas de Arrhenius, como se muestra para dos composiciones, $x=0.04$ y 0.32 , Fig. 7.19. Los valores para las cinco composiciones estudiadas eran notablemente similares en sus conductividades y mostraron una pequeña variación en su energía de activación, Fig. 7.20; las energías de activación fueron calculadas realizando ajustes por mínimos cuadrados a los valores de la conductividad en la forma $\log \sigma T$ vs $1/T$.

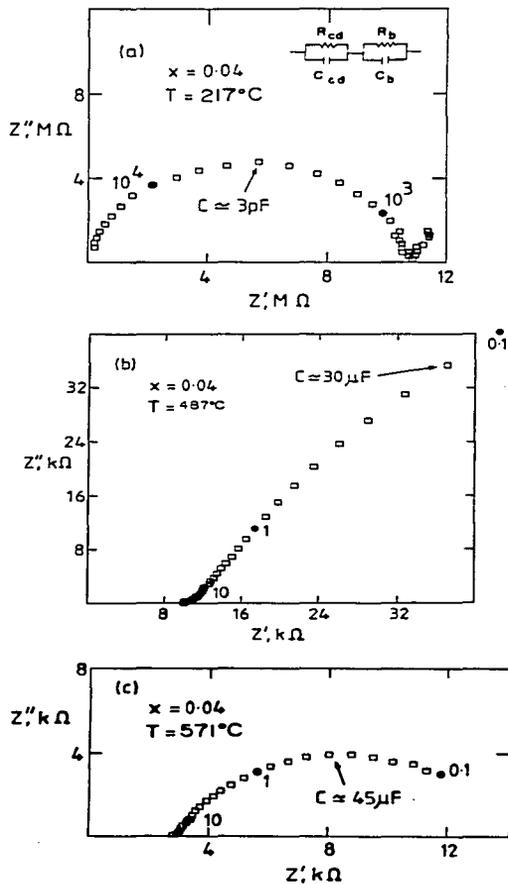


Fig. 7.18 Gráficas típicas de impedancia para las soluciones sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$. Los valores de la frecuencia se dan en s^{-1} .

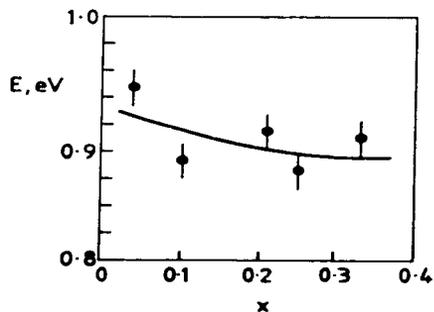


Fig. 7.19 Gráfica de conductividad de Arrhenius para las fases de los galosilicatos de litio para la unión $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$.

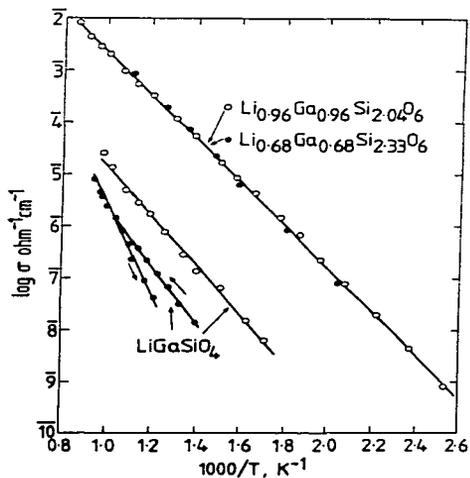


Fig. 7.20 Variación de la E_a con la composición (x) para los galosilicatos de litio con estructura de β -espodumeno.

Las soluciones sólidas de β -espodumeno con valores de x bajos, preparadas a partir de muestras enfriadas desde 977°C hasta temperatura ambiente en un periodo de unos cuantos minutos, son cinéticamente estables abajo de 527°C , pero de hecho, son termodinámicamente metaestables a estas temperaturas. En tratamientos de templado prolongado, por ejemplo a 627°C o en enfriamientos lentos desde 827°C durante un periodo de varias horas, ocurre la precipitación de la fase LiGaSiO_4 .

La cantidad de LiGaSiO_4 formado depende en el tiempo y la temperatura de templado y en la composición de los materiales iniciales para formar β -espodumeno. Los resultados de impedancia AC eran muy sensibles a la precipitación de LiGaSiO_4 ; el semicírculo del bulto en el plano de la impedancia compleja, quedaba enmascarado por un semicírculo de la frontera de grano mucho más grande, Fig. 7.21.a. La resistencia de la frontera del grano era considerablemente mayor (desde un medio hasta dos órdenes de magnitud dependiendo en la temperatura) que la resistencia del bulto, como se observa en la curva de Arrhenius de ambas conductividades, Fig. 7.21.b.

La naturaleza y la fracción volumen del material de la frontera de grano se estimó comparando la magnitud de su capacitancia asociada con su correspondiente proceso de conducción del bulto, Fig. 7.21a. El valor de la capacitancia, 25pF , sugiere que el volumen de la frontera de grano constituye solamente el 10% del volumen de la pastilla; esto es, probablemente se forman regiones precipitadas dentro de la matriz del espodumeno. Tomando en cuenta la relativamente pequeña fracción volumen del material de la frontera de grano, su resistividad debe ser varias órdenes de magnitud más grande que la del bulto.

Comparando los valores obtenidos de las soluciones sólidas de $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$ con el correspondiente β -espodumeno de aluminio en diferentes formas cristalinas, preparadas por diferentes grupos de investigadores [73,74,77-80,83] ya sea como: monocristal, vitrocerámica y material policristalino; se observa que la conductividad y la energía de activación no presentan diferencias significativas con la solución sólida de β -espodumeno de galio, Fig. 7.22. En esta gráfica se comparan también los valores de las conductividades de materiales cristalizados de β -espodumeno con un vidrio de composición β -espodumeno. Se observa que la conductividad del material amorfo aumenta un orden de magnitud a

temperaturas bajas y su energía de activación disminuye ligeramente a 0.67eV.

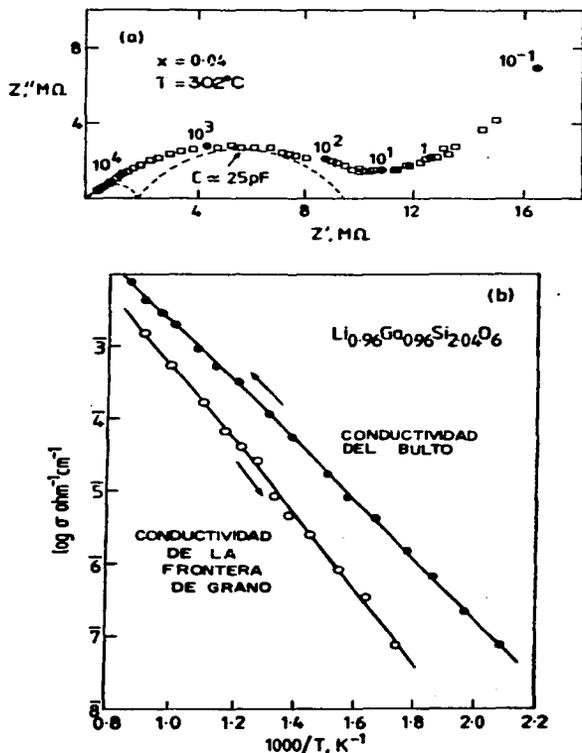


Fig. 7.21 Datos de la impedancia para el material en el cual predomina el efecto de la frontera de grano. Frecuencias en s^{-1} .
 a) Curva de impedancia compleja.
 b) Curva de conductividad de Arrhenius.

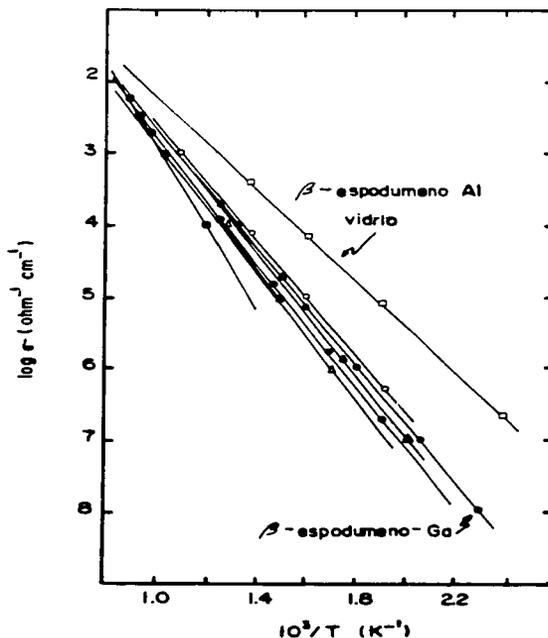


Fig. 7.22 Comparación de la curva de conductividad de Arrhenius de β -espodumeno de galio con diferentes formas físicas del β -espodumeno de aluminio.

- : Material policristalino [83]
- : Monocristal [80]
- ▲: Vitrocerámica [74]
- : Policristalino [78]
- △: Policristalino [79]
- : Vidrio [80]
- : $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_1-x\text{Si}_2+x\text{O}_6$; este trabajo.

Probablemente la influencia de la estructura cristalina puede enmascarar, en la vitrocerámica de los aluminosilicatos, la presencia de la fase vítrea; por lo que la diferencia entre los cristales en la frontera de grano y la presencia de una fase amorfa entre los cristales son los

responsables del comportamiento regular observado [78]. Este efecto se ha observado en vidrios de metaborato de litio, en donde se obtiene una E_a similar a los aluminosilicatos. Por consiguiente, la anisotropía de la conductividad eléctrica debido a la presencia de capas o túneles esconde la posibilidad de encontrar una conductividad iónica elevada en materiales policristalinos. En este caso, la cinética del proceso de transporte total podría estar determinada por el transporte a través de la frontera del grano [78].

7.4.2. Conductividad electrónica de la fase α LiGaSiO₄

Esta fase se encuentra en la unión LiGaO₂-SiO₂. Fig. 7.1. LiGaSiO₄ es una fase estequiométrica, termodinámicamente estable, isoestructural a la α -eucryptita. La síntesis del material se describe detalladamente en el Capítulo III.

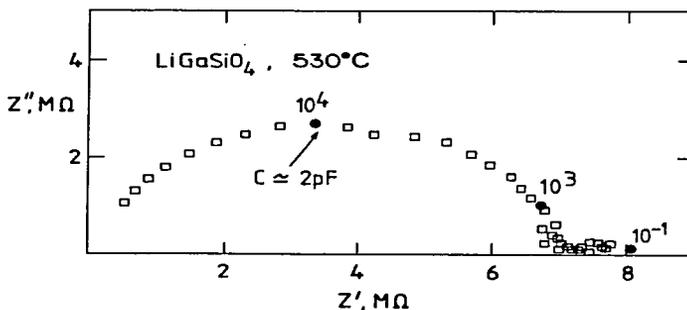


Fig. 7.23 Gráfica de impedancia para la conductividad electrónica de LiGaSiO₄. Frecuencia en s⁻¹.

Los resultados de la conductividad mostraron que esencialmente es un conductor electrónico, pero con una conductividad muy baja a todas las temperaturas. Las gráficas de la impedancia compleja mostraron un semicírculo sencillo a todas las temperaturas, Fig. 7.23. De la magnitud de la capacitancia, 2pF, se atribuye la conducción al bulto cristalino. No hubo señales de una impedancia significativa debida a la frontera de grano y tampoco hubo evidencia de la formación de la recta, perpendicular al plano real Z' , debido al efecto de los electrodos aún a temperaturas altas,

indicando la ausencia de cualquier polarización en los electrodos. Por consiguiente, los portadores de la corriente no pueden ser los iones de litio, sino que lo más probable sean los electrones.

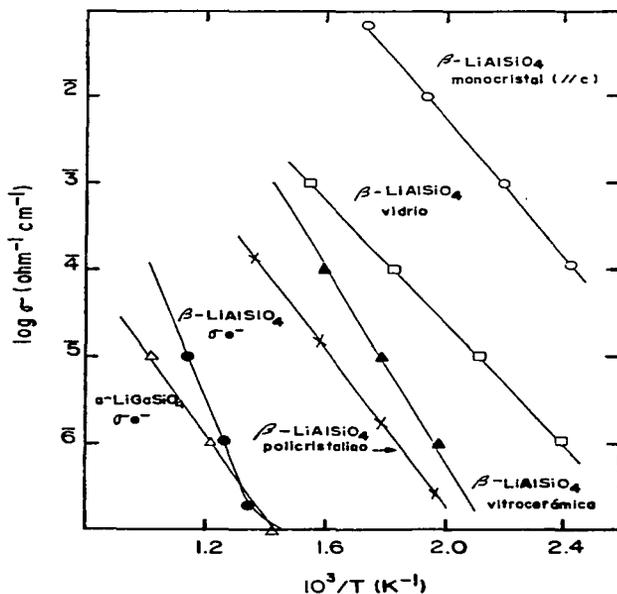


Fig. 7.24 Comparación de la curva de conductividad de Arrhenius de α -LiGaSiO₄ con las diferentes formas físicas de la β -eucryptita de aluminio.

- : Monocristal [77]
- : Monocristal, conductividad electrónica [75]
- X: Policristalino [83]
- △: α -LiGaSiO₄; conductividad electrónica; este trabajo.
- ▲: Vitrocerámica [74]
- : Vidrio [74]

Las conductividades del bulto obtenidas de las gráficas de impedancia, como las de la Fig. 7.23, no eran reproducibles. En la Fig. 7.20, se

graficaron los resultados de dos muestras diferentes. Una observación general es que las muestras enfriadas bruscamente mostraron la conductividad más alta y en las del ciclo térmico o templadas, la conductividad disminuía gradualmente; el conjunto de ambos resultados se dan en la Fig. 7.20 y representan los límites de la conductividad más baja y más alta del intervalo de valores que se obtuvieron para este material. Estos resultados contrastan con el correspondiente aluminosilicato LiAlSiO_4 (fase β) en sus diferentes formas físicas, el cual ha mostrado ser un conductor moderado de iones de litio en una dimensión [73-77,83], Fig. 7.24.

VIII. CONCLUSIONES

A partir del estudio sistemático efectuado sobre la síntesis, caracterización y las mediciones de las propiedades eléctricas, realizado en los productos obtenidos durante la elaboración del diagrama de equilibrio de fases ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ y de la determinación de los sistemas $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiGaSiO}_4$ y $\text{LiGaSiO}_4-\text{SiO}_2$, comprendidos en el anterior; se observó la formación de cinco series de soluciones sólidas nuevas: $\text{Li}_{4-x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$; $\text{Li}_{1+2x}\text{Si}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{O}_2$; $\text{Li}_{5+3y}\text{Ga}_{1-y}\text{Si}_2\text{O}_8$; $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_2+x\text{O}_6$. Dos fases estequiométricas nuevas: $\text{Li}_{14}\text{Ga}_6\text{Si}_5\text{O}_{26}$ y $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ (fase δ) ambas de estructura cristalina desconocida y cinco fases metaestables de baja temperatura.

Se estudiaron las propiedades eléctricas en materiales policristalinos de las cinco series de soluciones sólidas mencionadas, los cuales resultaron ser conductores de ion litio, obteniéndose valores mayores que las conductividades publicadas para los compuestos extremos que constituyen las soluciones sólidas, esto es, Li_4SiO_4 , LiGaSiO_4 , $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$, Li_5GaO_8 y LiGaO_2 .

El ortosilicato de litio tiene una estructura ideal para formar una numerosa cantidad de soluciones sólidas, por la sustitución de iones aliovalentes dentro de Li_4SiO_4 , aumentando dramáticamente la conductividad. Particular atención han merecido los materiales con sustitución parcial de Si por cationes pentavalentes y trivalentes creando sitios vacíos de ion litio: $\text{Li} + \text{Si} \rightleftharpoons \text{P}, \text{V}, \text{As}$, o alternativamente los iones de litio pueden ocupar los sitios intersticiales: $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al} + \text{Li}$. En esta tesis se ha mostrado que la sustitución parcial del Ga^{3+} por Si^{4+} en la estructura de Li_4SiO_4 aumenta la concentración de los iones monovalentes móviles.

Los valores máximos de la conductividad se obtuvieron en las soluciones sólidas de Li_4SiO_4 ($\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_{4-x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$). Para la solución sólida $\text{Li}_{4-x}\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ (en la unión $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_5\text{GaO}_4$) se introduce litio en los intersticios por el mecanismo $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ga}^{3+} + \text{Li}^+$, obteniendo un valor en la conductividad de $\sigma_n = 1.74 \times 10^{-3} \text{ (ohmcm)}^{-1}$ a 300°C , valores

similares se han observado en las correspondientes soluciones sólidas de Li_4SiO_4 con Al sustituido.

Para la serie de soluciones sólidas $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$ (sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$) se generan sitios vacíos de litio, por el mecanismo de $3\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Ga}^{3+}$. En este último, la conductividad depende críticamente de la cantidad de iones sustituidos y en la fase α alcanza un máximo en composiciones intermedias alrededor de $x = 0.2 - 0.25$ obteniendo un valor de $\sigma_b = 5 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 150°C , esta conductividad es cuatro órdenes de magnitud menor que el observado para los materiales estequiométricos, Li_4SiO_4 y $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$, esto es para $x=0$ y $x= 0.5$. Comportamientos similares con una conductividad máxima a valores de x intermedios se han observado en las soluciones sólidas de $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3(\text{P,As,V})\text{O}_4$ y en el sistema $\text{LiSiO}_3\text{-Li}_2\text{ZnGeO}_4$.

Es importante mencionar que las soluciones sólidas intersticiales de temperatura alta de $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ son el primer ejemplo de materiales que presentan una conductividad elevada derivadas de la estructura γLiAlO_2 , en contraste con los materiales de tipo LiSiO_3 cuyas estructuras se derivan de $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$.

El sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$ resultó ser un diagrama complejo, ocurren varias transiciones de fases y la temperatura de transición es fuertemente dependiente de la composición. Las fases β y γ tienen una estequiometría ideal, $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ y forman soluciones sólidas a ambos lados de esta composición, con una fórmula general: $\text{Li}_{5+3y}\text{Ga}_{1-y}\text{Si}_2\text{O}_8$. La fase β se transforma a otras fases con temperatura. A temperaturas altas, el intervalo completo de las composiciones de β se transforman a la estructura α . A temperaturas bajas, se observan dos tipos de comportamiento dependiendo de la velocidad del enfriamiento y de la composición: con un enfriamiento rápido, en composiciones a ambos lados de $\text{Li}_{5+3y}\text{Ga}_{1-y}\text{Si}_2\text{O}_8$, sin incluir $y=0$, se transforma en la fase γ ; con un enfriamiento lento, sólo en la composición $y=0$, se transforma a la fase δ .

La fase β parece estar estructuralmente relacionada a $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$ y la fase γ es una forma ordenada de temperatura baja de β . La transición $\beta \rightleftharpoons \gamma$ es de tipo orden-desorden muy similar a la observada en el

compuesto $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$.

La fase α es una solución sólida de fórmula general $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$. A partir de la gran similitud que mostraron los patrones de polvos de rayos X entre la fase α y γLiAlO_2 , es probable que sean isoestructurales, esto podría aplicarse estrictamente para $x=0.5$ indicando de esta manera que la estequiometría ideal para la fase α sea $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ (en $x=0.5$).

La fase δ es una fase estequiométrica, $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$, no forma soluciones sólidas y se desconoce su estructura.

Otra de las características importantes a mencionar para este sistema es que a partir de la interpretación de los resultados obtenidos se observa la ausencia de una región de dos fases que separa las soluciones sólidas de Li_4SiO_4 y de la fase α y los patrones de polvos de rayos X muestran un desplazamiento continuo con composición (x); es probable que $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$ sea una solución sólida continua sobre el intervalo de composiciones de $0 < x < 0.5$, ocurriendo un cambio de simetría a valores de x intermedios, desde una simetría monoclinica de Li_4SiO_4 hasta una estructura con simetría tetragonal basada en el polimorfo de temperatura alta, α , a $x=0.5$, esto es $\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$. Sin embargo, será necesario realizar estudios de cristalografía para establecer una relación entre la estructura de Li_4SiO_4 y la fase α para mostrar si la transición es continua.

A partir de la publicación de estos resultados se realizaron estudios posteriores con la sustitución de aluminio por galio encontrando un comportamiento similar a las soluciones sólidas de Li_4SiO_4 que se presentan en este trabajo. Estos materiales han mostrado tener una estabilidad electroquímica hacia el litio metálico por consiguiente podrían ser utilizados como electrolitos sólidos de capa delgada.

El sistema $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$ contiene además de LiGaSiO_4 con una estructura de α -eucryptita, una solución sólida de tipo β -espodumeno de galio. Estas soluciones sólidas, $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_2+x\text{O}_6$, se forman en un intervalo de composiciones $0.03 < x < 0.37$ y no incluyen la estequiometría ideal del espodumeno ($x=0$); por lo tanto, esta solución se puede considerar como una derivada de la estequiometría de β -espodumeno, cuyo mecanismo de

formación sería $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ga} + \text{Li}$.

En este sistema se sintetizaron también varias fases metaestables por cristalización de los vidrios a temperaturas relativamente bajas (650-800°C) llamadas: $\text{LiGaSi}_4\text{O}_{10}$ (petalita), una solución sólida derivada de la β -cristobalita conteniendo cationes en las cavidades, una fase tipo β -eucryptita, una fase no-cúbica de la cristobalita y un polimorfo de temperatura baja de LiGaSiO_4 . Estos compuestos no fueron caracterizados.

Las soluciones sólidas de β -espodumeno y LiGaSiO_4 mostraron una conductividad eléctrica baja. La fase LiGaSiO_4 , exhibe principalmente una conductividad electrónica. Estos resultados contrastan con los obtenidos para el correspondiente aluminosilicato de aluminio, LiAlSiO_4 , el cual ha mostrado ser un conductor iónico de litio relativamente bueno. Sin embargo, esta última fase tiene una estructura diferente (β -eucryptita) que el estudiado en esta tesis. La conductividad en las soluciones sólidas de β -espodumeno de galio: $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 300°C, es similar a las observadas en β -espodumeno de aluminio en sus diferentes formas físicas, excepto en el caso del vidrio donde el valor de la conductividad aumenta de 1-2 órdenes de magnitud.

La posibilidad de investigar el efecto de la conductividad de β -espodumeno de galio bajo sus diferentes formas físicas y caracterizarlos para explorar sus posibilidades en su aplicación como cerámicas y vitrocerámicas será motivo de estudios futuros.

La determinación de los límites y formación de la solución sólida, $\text{Li}_{1+2x}\text{Si}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{O}_2$, en el sistema Li_4SiO_4 - LiGaO_2 resultó interesante, ya que es la primera vez que se prepara y se mide la conductividad de una solución sólida extensa, rica en litio, basada en la estructura β de la wurtzita. Hasta ahora sólo se conocían materiales basados en la estructura γ como: Li_3PO_4 , $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$. Esta solución sólida, $\text{Li}_{1+2x}\text{Si}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{O}_2$, mostró una conductividad baja $-5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 300°C- comparados con los buenos conductores de ion litio. Sin embargo, este valor es cuatro órdenes de magnitud más elevado que el publicado para el monocristal LiGaO_2 .

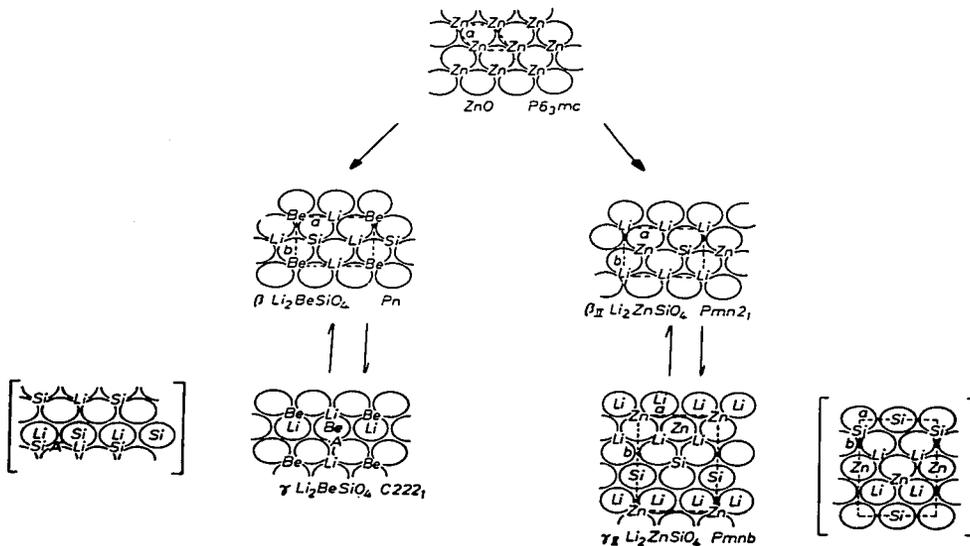
A P E N D I C E

Contenido	Página
Apéndice A	156
Apéndice B	157
Apéndice C	158
Apéndice D	160
Apéndice E	173
Apéndice F	179
Apéndice G	184

A P E N D I C E A

A. 1 Algunos derivados de la estructura de ZnO.

Estructuras β y γ de $\text{Li}_2\text{BeSiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ derivadas de la estructura de ZnO, mostrando el ordenamiento de los cationes. Se muestra para cada una, una capa de empaquetamiento compacto de oxígeno exhibiendo la capa de cationes que ocupan los sitios tetraédricos adyacentes. Las figuras en los corchetes muestran la capa inmediata superior formada por oxígeno y cationes para las estructuras γ .



A P E N D I C E B

B.1 Términos utilizados para describir efectos de la conductividad en un material policristalino.

Los términos 'granos' (g), 'intracristalinos' y 'bulto' se utilizan, cualquiera de ellos, para referirse a la migración de los portadores de carga dentro del cristal(es) del material. De la misma manera los términos 'frontera de grano (fg)', 'intergrano' e 'intercristalino', son sinónimos y se refieren a la migración de la carga a través de las fronteras entre los cristales en una muestra policristalina.

Abreviaturas: R_r , resistencia del grano
 R_{fg} , resistencia de la frontera de grano
 R_e , resistencia del electrodo
 C_g , capacitancia del grano
 C_{fg} , capacitancia de la frontera de grano
 C_e , capacitancia del electrodo

A P E N D I C E C

C.1 Breve reseña del principio de operación del Analizador de Respuesta a la Frecuencia (FRA).

Existen varios métodos para obtener los valores de la impedancia real e imaginaria. Ejemplos típicos de señales analógicas incluyen el uso de puentes acoplados AC, los osciloscopios de doble haz (Figuras de Lissajous), etc., para determinar la impedancia. Sin embargo, con la introducción de las computadoras el proceso digital hoy en día es de uso común para la síntesis y el análisis de señales sinusoidales.

La aplicación de la excitación de una onda sinusoidal a un sistema bajo estudio es el método más sencillo y directo para determinar el sistema de funciones de transferencia. Los analizadores automáticos de respuesta a la frecuencia (FRA) utilizan esta técnica y el principio de operación se describe a continuación [88,89].

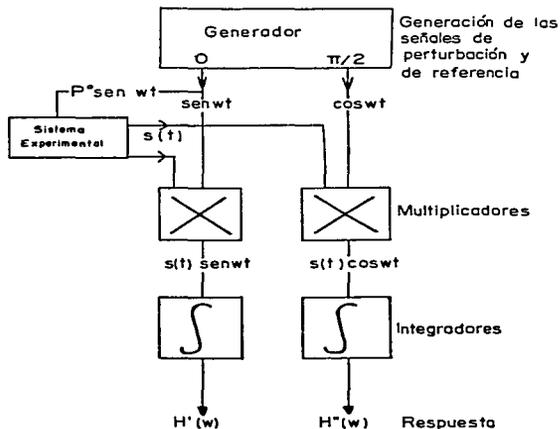


Fig. C.1 Principio de operación del analizador digital de funciones de transferencia.

La técnica del analizador automático de respuesta a la frecuencia determina la impedancia relacionando la respuesta de la celda $S(t)$ a una función de perturbación $P(t)$

$$P(t) = P^0 \text{sen } \omega t$$

donde P^0 es la amplitud y ω es la frecuencia.

La señal de perturbación está correlacionada a dos señales de referencia sincronizadas: una está en fase con $P(t)$ y la otra a 90° fuera de fase, esto es, $\text{sen } \omega t$ y $\text{cos } \omega t$ [88] para calcular la componente real e imaginaria:

$$H'(\omega) = 1/T \int_0^T S(t) \text{sen } \omega t \, dt$$

$$H''(\omega) = 1/T \int_0^T S(t) \text{cos } \omega t \, dt$$

T es el tiempo de integración y es el número de periodos de la señal de perturbación. Donde $S(T)$

$$S(T) = P^0 |Z(\omega)| \text{sen}[\omega t + \phi(\omega)] + \sum_m A_m \text{sen}[m\omega t - \phi_m] + N(t)$$

es la suma de la función de transferencia de la celda, esto es, $|Z(\omega)|e^{j\phi(\omega)}$ y de varias señales armónicas (debido a la no linealidad del sistema electroquímico) y de ruidos parásitos provenientes de la fuente de poder.

Analizando la parte armónica, la única integral diferente de cero está dada por el primer armónico fundamental (en fase) y todos los demás armónicos (fuera de fase) se eliminan. Sin embargo, con la presencia de ruido éste podrá ser eliminado totalmente si la integración con respecto al tiempo es infinita ($T \rightarrow \infty$). Por lo tanto, se obtendrá una respuesta de la parte real e imaginaria de los integradores como

$$H'(\omega) = P |Z(\omega)| \text{cos } [\phi(\omega)]$$

$$H''(\omega) = P |Z(\omega)| \text{sen } [\phi(\omega)]$$

las cuales pueden ser graficadas directamente como la componente real e imaginaria de la impedancia de la celda, $S(t)$, ejemplo Fig. 7.3. Capitulo VII.

A P E N D I C E D

TABLA D.1. Condiciones de síntesis en el subsolidus del diagrama de equilibrio de fases $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$.*

Composición $\text{Li}_4\text{-3xGa}_x\text{SiO}_4$	T(°C)	t(hr)	Fases producidas
x = 0.1	900	18	
	1000	18	L ₂ S _{ss}
0.15	900	19	
	1000	24	L ₂ S _{ss}
0.2	900	19	
	950	36	
	1000	24	L ₂ S _{ss}
0.22	925	24	
	1000	5	
	1030	23	L ₂ S _{ss}
0.25	900	19	
	950	36	
	1000	24	L ₂ S _{ss}
	1000	72	L ₂ S _{ss}
0.28	925	24	
	1000	5	
	1030	120	L ₂ S _{ss}
0.3	900	48	
	1000	22	
	1050	20	α
0.35	900	18	
	1000	24	α
	1000	144	α
0.4	900	24	
	1000	48	
	1050	24	α
	850	15	
	950	24	
0.42	1000	8	α
	1000	144	
	1030	20	α

*Las muestras en pastillas fueron cubiertas con polvo de la misma composición previamente sinterizado.

0.45	950	43	$\alpha + \beta$
	1000	72	
	1025	24	
	1050	24	
0.48	950	24	β/γ
	1000	72	
	1020	24	
	1040	24	
0.5	950	43	γ
	1000	72	
	1025	24	
	1050	24	
0.52	1000	72	γ
	1050	48	
0.55	1000	48	β
	1025	48	
	1040	36	
0.57	800	24	β
	1000	174	
0.6	900	20	β
	1000	96	
0.65	950	43	$\beta + \text{trazas } 112$
	1000	72	
0.7	900	20	$112 + \beta$
	1000	96	
0.75	950	43	$112 + \beta$
	1000	72	
0.8	900	69	$112 + \beta$
	1000	60	
0.85	900	24	$112 + \beta$
	1000	24	
	1015	24	
0.9	850	24	$112 + \beta$
	950	24	
	1000	60	

Nota: L_2S_{ss} , solución sólida de Li_4SiO_4 ; 112, $LiGaSiO_4$;
 α , $Li_{4-3x}Ga_xSiO_4$; β , γ , $Li_{5-3y}Ga_{1-y}Si_2O_8$.

TABLA D.2 Resultados de los experimentos en el calentamiento del sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$.*

T(°C)	t(hr)	Resultados de rayos X	Comentarios
		x = 0.1	
1150	0.66	L ₂ S _{ss}	d, fusión parcial
1150	0.5	L _s S _{ss}	d
1125	0.42	L ₂ S _{ss}	d
1100	0.66	L ₂ S _{ss}	d
1000	12	L ₂ S _{ss}	d
		x = 0.15	
1150	0.66	L ₂ S _{ss}	d, muestra fundida
1130	0.75	L ₂ S _{ss}	d
1125	0.42	L ₂ S _{ss}	d
1080	1	L ₂ S _{ss}	c
700	20	L ₂ S _{ss}	c
600	16	L ₂ S _{ss}	c, a
450	32	L ₂ S'	c, a
400	18	L ₂ S'	c, a
400	12	L ₂ S'	a, d
		x = 0.2	
1200	0.5	α	d
1150	1.16	L ₂ S _{ss}	d, fusión parcial
1100	0.66	L ₂ S _{ss}	d
1080	1	L ₂ S _{ss}	c
1030	17	L ₂ S _{ss}	c
700	25	L ₂ S _{ss}	c
500	25	L ₂ S _{ss} +L ₂ S'	c, a
450	20	L ₂ S'	c, a
400	24	L ₂ S'	c, a
400	12	L ₂ S'	a, d
		x = 0.22	
1152	0.16		fusión
1129	0.25	L ₂ S _{ss}	fusión parcial
1110	0.16	L ₂ S _{ss}	
1087	0.16	L ₂ S _{ss}	
1070	0.5	L ₂ S _{ss}	
1047	0.16	L ₂ S _{ss}	
800	18	L ₂ S _{ss}	d
601	16.5	L ₂ S _{ss}	a
709	17.5	L ₂ S _{ss}	a

*Las composiciones se dan con respecto a x en la fórmula $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$. Si no está indicado de otra forma, las muestras se envolvieron en lámina de Pt, se calentaron en una mufla de tubo vertical y se enfriaron bruscamente en Hg al final de cada experimento. la precisión de las temperaturas son de $\pm 5^\circ\text{C}$.

		x = 0.25	
1160	0.66	α	d, muestra fundida
1152	0.16	α	muestra fundida
1129	0.25	α	fusión parcial
1120	0.5	α	d
1110	0.16	α	
1087	0.16	α	
1075	18.5	L2S _{ss}	
900	67.5	α	d
846	23	α	
757	70.5	α	a
990	1.5	α	a
800	21	L2S _{ss}	c
700	24	L2S _{ss}	c, a
650	23.5	L2S _{ss}	c, a
600	28.5	L2S _{ss}	c, a
500	23	L2S _{ss} + α	c, a
450	16.5	α	c, a
400	24.5	α	c, a
300	23	α "	c, a

		x = 0.28	
1152	0.16	α	muestra fundida
1129	0.25	α	fusión parcial
1110	0.16	α	
1087	0.16	α	
1070	0.5	α	
1047	0.16	α	
1027	1.75	α	
1015	3.5	α	
977	5	α	
852	22	α	
800	18	α	d
700	23	α	a, d
601	16.5	α	a
500	24	α	a, c
300	18	α "	a, c

		x = 0.3	
1159	0.33	α	muestra fundida
1140	1	α	muestra fundida
1128	0.5	α	fusión parcial
1097	0.5	α	
1090	17	α	
1077	0.5	α	
1069	14	α	
1048	0.5	α	
1031	0.5	α	
1009	0.5	α	
850	144	α	d
757	70.5	α	a
700	24	α	c
650	23.5	α	c, a
600	28.5	α	c, a

500	23	α'	c, a
450	16.5	α'	c, a
400	24.5	α'	c, a
300	23	α''	c, a
900	2	α	c, a
		$x = 0.35$	
1160	0.66	α	d, muestra fundida
1140	1	α	d, fusión parcial
1115	4	α	
1088	17	α	
700	72	α	d
601	16.5	α'	c, a
450	32	α''	c, a
400	68	α''	c, a
300	18	α''	c, a
900	66	α	c, a
		$x = 0.4$	
1160	0.66	α	d, fusión parcial
1140	1	α	c
1096	0.5	α	
1078	0.5	α	
1027	23.5	α	
803	89.5	$\alpha+\beta$	a
900	67.5	$\alpha+\beta$	d
999	15.5	$\alpha+\beta$	a
803	89.5	$\alpha+\beta$	
757	70.5	$\alpha+\gamma$	a
700	24	$\alpha+\gamma$	c
757	70.5	$\alpha+\gamma$	
700	24	$\alpha+\gamma$	c
600	25	$\alpha+\gamma$	c, a
500	22.5	$\alpha+\gamma$	c, a
700	72	γ	c
		$x = 0.42$	
1160	0.66	α	d, fusión parcial
1088	17	α	
1115	4	α	a
1140	1	α	a
1027	23.5	α	
900	67.5	$\alpha+\beta$	d
999	15.5	$\alpha+\beta$	a
825	18	$\alpha+\beta$	
796	17	$\alpha+\gamma$	
772	12.5	$\alpha+\gamma$	a
700	72	γ	c
		$x = 0.45$	
1159	0.5	α	muestra fundida
1095	.5	α	
1110	6	α	a
1130	3	α	a
1160	3	α	a, muestra fundida

1081	23	α	
1058	20	α	a
1055	23.5	$\alpha+\beta$	
1089	6	α	a
1040	18	$\alpha+\beta$	
1050	4.58	$\alpha+\beta$	
1024	23	$\alpha+\beta$	a
1040	18	$\alpha+\beta$	a
1026	63.5	β	a
1050	18	$\alpha+\beta$	
999	40.5	β	a
898	17	$\beta+\gamma$	a
850	14.25	γ	a
1000	96	β	c
1020	19	β	a
650	66.5	γ	d
		x = 0.48	
1081	17	$\beta+\alpha$	
1100	9	α	a, b
1128	2.75	α	a, b
1144	2	α	a, b fusión parcial
1169	1.5	$\alpha+G$	a, b muestra fundida
1092	19	α	b
1069	18	β	
1035	8	β	a
1021	17	$\beta+\delta$	
960	45	$\gamma+\delta$	
997	22	$\beta+\delta$	a
905	14	$\gamma+\delta$	
855	17	$\gamma+\delta$	a
800	70	$\gamma+\delta$	d, a
650	66.5	$\gamma+\delta$	d
		x = 0.5	
1159	0.3	$\alpha+G$	b, muestra fundida
1128	0.5	α	b
1057	19	β/γ	
1065	18	β/γ	a
1075	3.25	β/γ	a
1085	4	β/γ	a
1094	4	α	a, b
1081	17	β/γ	
1100	9	α	a, b
1128	2.75	α	a, b
1144	2	α	a, b
1169	1.5	$\alpha+G$	a, b muestra fundida
1057	19	β/γ	
1034	16.5	β	a
1020	3.5	$\beta+\delta$	a
1008	17.5	$\beta+\delta$	a
905	17.5	δ	a
818	22.5	δ	a
700	42	δ	c, a
668	23	$\gamma+\delta$	

603	19	$\gamma+\delta$	a
502	20.5	$\gamma+\delta$	a
412	23	$\gamma+\delta$	a
x = 0.52			
1021	17	β	
1069	18	$\beta+\gamma$	a
1088	17	α	a, b
1100	17	α	b
960	45	$\beta+\delta$	
997	22	$\beta+\delta$	a
935	17	$\beta+\delta$	
905	14	$\gamma+\delta$	
855	17	$\gamma+\delta$	a
876	20.5	$\gamma+\delta$	
800	70	$\gamma+\delta$	d, a
650	66.5	γ	d
602	6	γ	
x = 0.55			
1200	0.25	G	
1159	0.33	$\alpha+G$	
1095	0.5	α	
1024	0.5	β	
1100	1.5	α	a
1110	2.5	$\alpha+G$	a
1130	2.67	$\alpha+G$	a
903	3	β	
1063	16.5	$\beta+G$	a
1180	1.5	G	a
1069	14	$\alpha+\beta$	
1077	18.5	α	a
1047	0.5	β	
1010	0.5	β	
805	2	$\beta+\gamma$	
822	1	$\beta+\gamma$	a
786	2	$\beta+\gamma$	a
751	2	γ	a
652	2.5	$\gamma+\beta$	a, e
846	2	β	a
776	23	γ	
602	6	$\gamma+\beta$	e
725	20	γ	
1047	0.5	β	
800	22	β	c, a
700	21.5	γ	c, e
600	23.5	$\gamma+\beta$	c, a, e
400	66	$\gamma+\beta$	c, a, e
750	20	$\gamma+112$	c, a
x = 0.57			
1200	0.25	G	
1178	0.25	G	
1115	4	$\alpha+G$	
1094	0.58	$\alpha+G$	
1047	17	β	

1069	18	α	a
1088	17	$\alpha+G$	a
903	3	β	
1063	16.5	α	a
1034	16.75	β	a
1049	3.5	β	
1055	3.75	$\alpha+\beta$	a
1063	16.5	α	
1028	4	β	a
1047	17	β	
800	22	β	c, a
700	21.5	$\beta+\gamma$	c, e
600	23.5	$\beta+\gamma$	c, a, e
400	66	$\beta+\gamma+112$	c, a, e,
750	20	$\gamma+112$	c
725	20	$\gamma+\beta$	e
776	23	γ	e
602	6	$\gamma+\beta+112$	a, e
668	23	$\gamma+\beta$	e
603	19	$\gamma+\beta$	a, e
502	20.5	$\gamma+\beta$	a, e
412	23	$\gamma+\beta$	a, e

		$x = 0.6$	
1163	0.13	$\alpha+G$	e
1143	0.42	$\alpha+G$	e
1094	0.58	$\alpha+G$	
1020	23	β	d
1080	18	$\alpha+\text{trazas } G$	d, a
1055	5.5	$\alpha+\text{trazas } G$	
1046	22	$\alpha+\text{trazas } \beta$	
1034	16.75	$\beta+\text{trazas } G$	a
1028	4.5	β	
1044	3	β	a
1049	3.5	$\alpha+\beta$	a
1055	3.75	α	a
903	3	$\beta+\text{trazas } 112$	
1005	3	β	a
980	21.5	β	a
950	24	$\beta+\text{trazas } 112$	a
800	22	$\beta+112$	c
700	21.5	$\gamma+112$	r
600	23.5	$\gamma+112+\beta$	c, a, e
400	66	$\gamma+112$	c, a
1020	23	β	d
725	23	β	a, e
668	23	$\gamma+\beta$	e
603	19	$\gamma+\beta$	a, e
502	20.5	$\gamma+\beta$	a, e
412	23	$\gamma+\beta$	a, e

		$x = 0.65$	
1149	1.08	G	
1130	1.16	G+trazas α	
1098	2.33	$\alpha+G$	
1027	17	$\beta+G$	

1044	18	$\alpha+G$	a
1039	2.25	$\alpha+G$	
1029	4.33	$\beta+\text{trazas } G$	
1020	23	$\beta+\text{trazas } G$	
1010	15.67	$\beta+\text{trazas } G$	
1002	23.75	$\beta+\text{trazas } 112$	
986	15	$\beta+\text{trazas } 112$	
965	22.5	$\beta+\text{trazas } 112$	
1020	23	$\beta+\text{trazas } G$	
725	23	β	a, e
668	23	β	e
603	19	β	a, e
502	20.5	trazas $\gamma+\beta$	a, e
412	23	trazas $\gamma+\beta$	a, e
x = 0.7			
1119	1.25	G	
1080	0.5	$\alpha+G$	
1062	0.5	$\alpha+G$	
1040	7	$\alpha+G$	
1035	1	$\alpha+\beta+G$	e
1035	3.83	$\alpha+\text{trazas } G$	a
1031	4	$\beta+\text{trazas } G$	
1047	0.5	$\alpha+G$	
1028	1	$\beta+\text{trazas } G$	a
1019	3.16	$\beta+\text{trazas } G$	a
1010	3.75	$\beta+\text{trazas } 112$	a
1024	2.66	trazas $\alpha+\beta$	
		+ trazas G	e
1023	5.16	$\beta+\text{trazas } G$	a
1028	1	$\beta+\text{trazas } G$	
1000	28	$\beta+112$	a
600	23.5	$\gamma+112$	c
400	66	$\gamma+112$	c, a
725	20	$\gamma+112$	a
776	23	$\gamma+112$	a
800	6.5	$\gamma+112$	a
851	28.5	$\beta+112$	a
828	22	$\gamma+112$	a
x = 0.75			
1149	1.08	G	
1082	2	G+trazas α	
1058	1	$\alpha+G$	
1050	6.5	$\alpha+G$	
1040	7	$\alpha+\beta+G$	e
1040	18	$\alpha+G$	
1028	23	$112+\beta+G$	e
1019	19.75	$112+\beta$	
1013	23.75	$112+\beta$	
x = 0.8			
1072	0.5	G	
900	25	$\beta+112$	a
1052	17	G	
900	25	$\beta+112$	a

1028	23	$\beta+112+G$	e
1011	52	$\beta+112$	
1020	4	$\beta+112$	e, a
		+ trazas G	
		$x = 0.85$	
1082	1.5	trazas LG5+G	
1058	7	trazas LG5+G	
1044	22	112+LG5+G	
1027	23.5	112+ β	
999	15.5	112+ β	
		$x = 0.9$	
1155	1	G	
1128	2	trazas LG5+G	
1097	2	trazas LG5+G	
1080	4	LG5+G	
1052	17	LG5+112+G	
1040	7	LG5+112+G	
1028	23	112+ β +trazas G	
1011	52	112+ β	
1020	4	112+ β	a
1058	3.5	LG5+112+G	a

Nota:

- La muestra empleada en este experimento fue utilizada previamente en el experimento anterior descrito en la tabla.
- El patrón de polvos de rayos X indicó una mezcla de dos fases α de diferente composición.
- Precisión de las temperaturas de $\pm 30^\circ\text{C}$; la muestra se enfrió en aire.
- Precisión de la temperatura de la mufla de $\pm 20^\circ\text{C}$; la muestra se enfrió bruscamente en mercurio.
- La muestra no ha alcanzado el equilibrio en este experimento.

Abreviaturas:

LG5	: LiGa5O8
112	: LiGaSiO4
$\alpha, \alpha', \alpha''$: $\alpha\text{-Li}_4\text{-}3x\text{Ga}_x\text{SiO}_4$
β	: $\beta\text{-Li}_5\text{-}3x\text{Ga}_{1+x}\text{Si}_2\text{O}_8$
γ	: $\gamma\text{-Li}_5\text{-}3x\text{Ga}_{1+x}\text{Si}_2\text{O}_8$
δ	: $\delta\text{-Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$
G	: vidrio
L2S	: solución sólida de Li_4SiO_4
L2S'	: forma de temperatura baja de Li_4SiO_4

TABLA D.3. Películas de los patrones de polvos de rayos X de las fases estables nuevas en el sistema $\text{Li}_2\text{SiO}_4\text{-LiGaSiO}_4$.

Fase $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$; $x = 0.1$.



Fase $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$; $x = 0.25$



Fase $\alpha\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{SiO}_4$; $x = 0.35$



Fase $\beta\text{Li}_{5+3y}\text{Ga}_{1-y}\text{Si}_2\text{O}_8$; $x = 0.57$



Fase $\gamma\text{Li}_{5+3y}\text{Ga}_{1-y}\text{Si}_2\text{O}_8$; $x = 0.5$



Fase $\delta\text{Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$; $x = 0.5$ (más trazas de fase β puntos blancos)



Tabla D.4 Tabla comparativa de valores de la celda unitaria ortorrómbica de γ -Li₃PO₄ y sus posibles derivados estructurales.

	γ -Li ₃ PO ₄ ^a (alta temp)	γ_{11} -Li ₂ Zn(SiO ₄) ₂ ^b
	a = 6.1147Å b = 10.475 Å c = 4.9228Å	a = 6.42Å b = 10.76Å c = 5.12Å
		-425°C ↓
	γ -Li ₃ Ga(SiO ₄) ₂ ^d	α -Li ₄ Zn(PO ₄) ₂ ^c
	a = 12.526±0.006Å b = 9.927±0.008Å c = 10.486±0.004Å	a = 12.885±0.008Å b = 9.901±0.005Å c = 10.286±0.006Å
		-425°C ↓
	β -Li ₃ Ga(SiO ₄) ₂	β -Li ₄ Zn(PO ₄) ₂
	a = 6.308±0.004Å b = 4.948±0.005Å c = 10.453±0.004Å	a = 6.441±0.004Å b = 4.960±0.004Å c = 10.252±0.006Å

(a) JCPDS-ASTM (1965). Tarjeta 15-760.
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monog. 25, sec. 3 (1964).

(b) Ref. 51

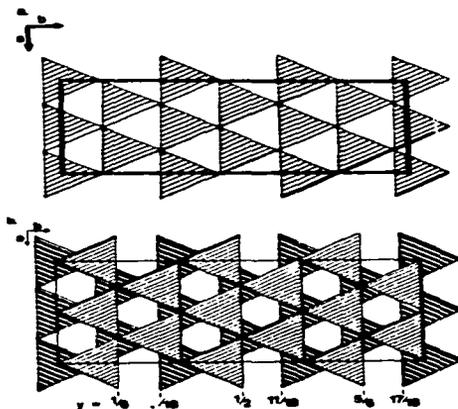
(c) Ref. 108

(d) Datos de este trabajo

* Calculados a partir del patrón de polvos de DRX.

D.5. Estructura de $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$ utilizando un modelo polédrico de aniones.

Representación de la red aniónica de $\gamma\text{Li}_3\text{PO}_4$ por sobreposición de dos capas tetraédricas de oxígeno. (a) Proyección de una capa elemental: cada triángulo estriado constituye la base común de dos tetraedros que apuntan en la dirección $[001]$ para uno y $[00\bar{1}]$ para otro. (b) Proyección de dos capas sobrepuestas.



A P E N D I C E E

TABLA E.1 Resultados de los experimentos de equilibrio en el sistema
LiGaSiO₄-SiO₂

Composición			T(°C)	t(h)	Resultados	
%mol						
Li ₂ O	Ga ₂ O ₃	SiO ₂				
25	25	50	1369	1	L	b
			1322	1	L	b
			1297	0.75	L+LGs	b
			1213	101	LGs+L	
			1147	99.5	LGs+L	
			1137	114	LGs+L	
			1128	97.5	LGs(t)+C+L	
			1120	117	LGs+C+L	
			1106	136	LGs(t)+C+L	
			1090	144	LGs(t)+C+L	
			1059	164	C	
			1050	75	C	c, e
			1030	168	C	c, e
900	115	C	c, d			
24	24	52	1362	0.75	L	b
			1318	1	L	b
			1298	0.7	L+LGs(t)	b
			1252	96	LGs+L	
			1213	101	LGs+L	
			1182	211	LGs+L	
			1148	94.5	LGs+L	
			1137	114	LGs+L	
			1128	97.5	LGs+L	
			1120	161	LGs+C+L(t)	
			1106	136	LGs(t)+C+L(t)	
			1093	93	LGs(t)+C+L	
			1086	144	LGs(t)+C+L	
			1063	120	C+E(t)	
			1050	75	C+E(t)	c, e
			1030	168	C+E(t)	c, e
			970	120	C+E(t)	d
22	22	56	1357	1	L	b
			1337	1	L	b
			1318	0.7	L	b
			1294	1.5	L	b
			1272	114	G+L	

			1252	96	LGs(t)+L	
			1213	101	LGs(t)+L	
			1184	144	LGs+L	
			1137	114	LGs+L	
			1128	97.5	LGs+L	
			1120	117	LGs+C+L(t)	
			1108	89	LGs(t)+C+L(t)	
			1098	102	LGs+C+L(t)	
			1085	134	LGs+C+L(t)	
			1075	90	C+E	c
			1063	120	C+E	
			1050	75	C+E	c.e
			1030	168	C+E	c.e
			970	120	C+E	c.d
20	20	60	1233	2	L	b
			1221	1.5	L	b
			1203	2.5	L	b
			1214	96	LGs(t)+L	
			1163	120	LGs(t)+L	
			1158	96	LGs+L	
			1139	72	LGs+L	
			1128	97.5	LGs+L	
			1105	91.5	LGs+L	
			1098	102	LGs+L	
			1087	135	LGs+C+L	
			1075	90	C+E	c
			1063	120	C+E	
			1050	75	C+E	c.e
			1030	168	C+E	c.e
			970	120	C+E	c.d
18	18	64	1222	1.5	L	b
			1184	144	L	
			1163	120	LGs(t)+L	
			1152	96	LGs(t)+L	
			1139	72	LGs(t)+L	
			1122	96	LGs+L	
			1098	102	LGs+L(t)	
			1087	135	LGs+E+L	
			1075	90	E+C	c
			1050	75	E+C	c.e
			1030	168	E+C	c.e
			1000	96	E+C	c.d
17	17	66	1221	1.5	L	b
			1203	2.5	L	b
			1163	120	LGs(t)+L	
			1158	96	LGs+L	
			1148	87	LGs+L	
			1120	161	LGs+L	
			1106	136	E+LGs+L	
			1098	168	E+LGs+L	

			1086	144	$E+LGs(t)+L$	
			1075	90	$E+C$	c
			1068	120	$E+C$	
			1050	94	$E+C$	
			1030	168	$E+C$	c
			1000	96	$E+C$	c, d
16.65	16.65	66.7	1260	3	L	a
			1030	144	$E+C(t)$	c, d
16	16	68	1340	2	L	a
			1148	87	L	
			1136	116	$Xt_1=(t)+L$	
			1125	112	$LGs(t)+L$	
			1120	161	$E+LGs+L$	
			1108.5	75.5	$E+LGs+L(t)$	
			1090	144	$E+LGs+L(t)$	
			1075	90	E	c
			1068	120	E	c
			1050	75	E	c, e
			1030	168	E	c, e
			1000	96	E	c, d
15	15	70	1400	2	L	a, c
			1148	73.5	L	
			1137	114	$L+Xt_1=(t)$	
			1125	112	$E(t)+L$	
			1120	161	$E+LGs(t)+L(t)$	
			1108	89	$E+LGs(t)+L(t)$	
			1103	95	$E+LGs(t)+L(t)$	
			1098	168	$E+LGs(t)+L(t)$	
			1090	144	$E+L(t)$	
			1075	90	E	
			1068	120	E	
			1050	186	E	c
			920	120	E	c, d
13.25	13.25	73.5	1417	3	L	a
			1138	73.5	L	
			1128	90.5	$L+Xt_1=(t)$	
			1129	70	$E+L$	
			1124	94	E	
			1106	136	E	
			1075	90	E	c
			1050	186	E	c
			920	120	E	c, d
12.5	12.5	75	1250	4	L	a
			1144	74	L	
			1138	90.5	$E(t)+L$	
			1130	92.5	$E(t)+L$	
			1124	94	E	
			1080	456	E	

			1050	186	E	c
			920	120	E	c, d
11.25	11.25	7.5	1214	96	L	
			1198	74	L	
			1176	117	S+L	
			1158	116	S+L	
			1152	96	S+L(t)	
			1148	156	S(t)+E+L	
			1138	90.5	S(t)+E+L	
			1123	96	E	
			1108.5	75.5	E	
			1075	90	E	c
			1050	186	E	c
			900	120	E	c, d
10	10	8	1290	87	L	
			1284	96	S(t)+L	
			1252	96	S(t)+L	
			1214	96	S+L	
			1182	211	S+L	
			1158	116	S+L	
			1148	156	S+L	
			1075	90	E+S(+)	
			1050	186	E+S(t)	c
			900	120	E+S	c, d
10	10	80	1290	87	L	
			1284	96	S(t)+L	
			1252	96	S(t)+L	
			1214	96	S+L	
			1182	211	S+L	
			1158	116	S+L	
			1148	156	S+L	
			1075	90	E+S(+)	
			1050	186	E+S(t)	c
			900	120	E+S	c, d
9	9	82	1460	1.5	L	a
			1334	2	L	b
			1295	1	S+L	b
			1182	211	S+L	
			1148	156	S+L	
			1098	168	S+E	
			1059	164	S(t)+E	
			900	120	S+E	c, d
7.5	7.5	85	1450	2	L	a
			1368	2.5	L	b
			1334	1	S+L	b
			1158	116	S+L(t)	

			1137	118	S+E	
			1117	100	S+E	
			1059	164	S+E	
7.5	7.5	85	1450	2	L	a
			1368	2.5	L	b
			1334	1	S+L	b
			1158	116	S+L(t)	
			1137	118	S+E	
			1117	100	S+E	
			1059	164	S+E	
6	6	88	1540	2	L	a
			1427	2	S(t)+L	b
			1371	2	S+L	b
			1387	1	S+L	b
			1158	116	S+L	
			1137	118	S+E	
			1120	119	S+E	
			1059	164	S+E	
			970	120	S+E	c,d

Nota:

- L = líquido. S=SiO₂; LGs=LiGaSiO₈; C=LiGaSiO₄; G=Ga₂O₃
E = soluciones sólidas de β-espodumeno
a = enfriado en agua
b = la muestra utilizada para este experimento fue calentada previamente hasta obtener la fase primaria y líquido
c = la precisión de la temperatura de la mufla es ±30°C
d = enfriada en aire
e = la muestra empleada en este experimento fue utilizada previamente en el experimento anterior descrito en la tabla
t = trazas
Xt1s = cristales no identificados y observados en el microscopio petrográfico.

TABLA E.2 Películas de los patrones de polvos de rayos X de las fases de temperatura baja en el sistema $\text{LiGaSiO}_4\text{-SiO}_2$ y de la fase estable $\text{Li}_{14}\text{Ga}_6\text{Si}_5\text{O}_{26}$ en el diagrama $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Fase D, LiGaSiO_4



Fase H, $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$: $x=0.20$ (más KCl, puntos blancos)



Fase A, $\text{Li}_x\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$: $x=0.15$ (más KCl)



Derivado B cristobalita, $\text{Li}_x\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$: $x=0.12$ (más KCl)



Fase $\text{Li}_{14}\text{Ga}_6\text{Si}_5\text{O}_{26}$ (más SiO_2 , puntos blancos)



A P E N D I C E F

TABLA F.1 Resultados de los experimentos de calentamiento del sistema
Li₂O-Ga₂O₃-SiO₂.

No.	Li ₂ O:Ga ₂ O ₃ :SiO ₂	T(°C)	t(h)	Resultados	Historia de la muestra y su tratamiento
111	33.3:33.3:33.3	1000	48	J+JG ₅ +112	c
		1050	0.5	LG ₅ +112+β _{0.65}	d
		1000	18	J+LG ₅ +112	a, c
17	50:20:30	1000	120	J+LG+α _{0.38}	c
		1000	70	J+LG+α _{0.4}	c
		1050	0.5	J+LG+α _{0.4}	d
		1000	24	J+LG+γ	a, c
		1100	0.5	J+LG+α _{0.4}	
22	44.4:22.2:33.3	1000	156	J+LG ₅ +112	c
		1050	0.5	J+LG+β _{0.65}	d
		1000	16	J+LG ₅ +112	a, c
		1100	0.58	J+α _{0.7} +LG	d
27	39:19:42	1000	36	J+112+β _{0.65}	b, c
		1050	0.5	112+β _{0.65}	d
		1000	18	J+112*β _{0.65}	a, c
28	42:18:40	1000	144	J+112+β _{0.6}	c
		1050	0.5	β _{0.65} +V	d
		1000	18	J+112+β _{0.6}	a, c
29	40:18:42	1000	144	J+112+β _{0.6}	c
		1050	0.5	112+β _{0.6}	d
		1000	18	J+112+β	a, c
30	42:16:42	1000	240	J+112+β _{0.6}	c
		1050	20	β _{0.6} +α _{0.6}	c, g
		1000	19	112+β _{0.6}	a, c
31	50:14:36	1000	264	γ+LG+J	c, e
		1050	47	J+δ	c
		1100	0.5	J+δ+δ _{0.4}	d
37	50:16.6:33.3	1000	163	J+LG+α _{0.4}	c
		1050	0.5	J+LG+α _{0.4}	d
		1000	21	J+LG+γ	a, c
		1100	0.5	J+LG+α _{0.45}	d
37a	LiGaO ₂ +Li ₂ SiO ₃ 1:1	1000	168	LG+J+δ	c
		1050	0.5	LG+J+δ	d
		1100	0.5	LG+J+α	d

32	54: 11: 35	1000	283	J+LG+ α 0.35	c
		1050	23	J+LG+ α 0.4	d
		1100	0.5	J+LG+ α 0.4	d
		1150	0.5	α 0.4+LG+G	d
		1000	18	J+LG+ α 0.4	c, b
33	50: 37: 13	1000	112	LG+J+ α 0.35	c
34	45: 15: 40	1000	106	J+112+ β 0.65	c, e
		1000	96	J+ β 0.65c	
		1050	0.5	β 0.65	d, f
		1050	1	β 0.65+ α 0.6	d, e
		1050	19	α 0.6	d, g
		1000	19	β 0.65	b, d
		1100	0.5	α 0.6	d, g
735	52: 11: 37	1000	264	γ +J	c
		1050	24	γ +J	c
		1100	0.5	α 0.45+J	d
		1150	0.5	α 0.45+J	d
		1000	18	γ +J	a, c
36	47: 16: 37	1000	288	J+LG+LG5	c, e
		1050	0.5	J+ β 0.6+LG5	d, e
		1000	21	J+ β 0.6+LG5	a, c, e
		1000	0.5	J+ α 0.65	d
39	50: 7: 43	1000	240	γ +LS	c
		1050	0.5	γ +LS+ α	d
		1000	18	γ +LS	a, c
40	54: 20: 26	1000	156	LG+ α 0.3	c
35	46: 6: 20: 33.3	1000	216	J+LG5+112+ α	c, e
		1050	14	J+LG5+ β 0.65	d, e
		1000	28	J+LG5+ β 0.65	c, e
		1075	1.25	J+LG5+ α 0.45	d, e
41	15: 70: 15	1000	48	LG5+116+S	c
42	15: 40: 45	1000	156	112+LG5+116	c, e
		1050	6	112+LG5+116	d, e
		1080	116	LG5+116	d
43	5: 35: 60	1000	41	G+LG5+S	g
44	35: 10: 55	800	90	LS+112+LS2	f, c
45	26: 10: 64	1100	1	V	g
		750	96	112+LS2+116	f, c
52	28: 4: 68	1100	1	V	g
		803	49.5	116+LS2	f, c

47	14: 6: 80	1400 800	1 36	V S+116+LS2	g f, c
48	10: 30: 60	1080	116	116+LGs+S	d
49	14: 23: 63	1080	116	LGs+116	d
53	63: 23: 14	900 950	3 4	LGss+L2Sss LGss+L2S	
54	67: 10: 23	900 950	3 4	LGss+L2Sss LGss+L2Sss	
7	70: 4: 26	800 850 900	48 24 3	L2Sss+LG L2Sss L2Sss	c, e c c
8	73: 7: 20	800 825	24 24	LG+L2S+L L2Sss+β-L5G	c, e c
Z=0. 15	69: 3: 28	800 850 900	24 8 3. 5	L2Sss L2Sss L2Sss	c c c
Z=0. 25	71: 4. 5: 24. 5	800 850 900	24 2. 5	L2Sss L2Sss L2Sss	c c c
Z=0. 4	73: 7: 20	825 875 950	5 8 0. 5	L2Sss+LG+L L2Sss+βL5G L2Sss	c, e c, e
Z=0. 1	68: 2: 30	825 875 980 1000	5 8 2 2	L2Sss+LG L2Sss L2Sss L2Sss	c, e c c c
13a (0. 31)	72: 5: 23	800 850 875 900	24 18 24 3	L2Sss+L5G L2Sss+L5G L2Sss L2Sss	c, e c, e c c
Y=0. 9	10Li4SiO4: 90LiGaO2	850 950 1200	35 3 0. 5	LGss LGss LGss	c c c
Y=0. 8	20Li4SiO4: 80LiGaO2	850 1000 1180	35 3 1	LGss+L2S LGss LGss	c c c
Y=0. 75	25Li4SiO4: 75LiGaO2	850 800 1050 1100 1150	42 24 12 12 4	LG+L2S LGss LGss LGss LGss	c, e c c c c
Y=0. 7	55: 35: 10	850	60	LGss+L2S	c

		900	48	LG _{ss} +L ₂ S	c
		1100	1	LG _{ss} +L ₂ S+α	c, b
Y=0.5	50Li ₄ SiO ₄ :50LiGaO ₂	875	48	L ₂ S+LG _{ss}	c
		950	24	L ₂ S+LG _{ss}	c
		1000	17	L ₂ S+LG _{ss}	c
		1100	2	L ₂ S+LG _{ss}	c
Y=0.25	75Li ₄ SiO ₄ :25LiGaO ₂	850	48	L ₂ S+LG _{ss}	c
		950	24	L ₂ S+LG _{ss}	c
		1000	17	L ₂ S+LG _{ss}	c
Y=0.1	90Li ₄ SiO ₄ :10LiGaO ₂	1100	24	L ₂ S+LG _{ss}	c
		1150	4	L ₂ S+LG _{ss}	c

Nota:

- La muestra empleada en este experimento fue utilizada previamente en el experimento anterior descrito en la tabla.
- La muestra ha perdido litio durante el calentamiento.
- La precisión de la temperatura de la mufla es de $\pm 50^{\circ}\text{C}$; la muestra se enfrió en aire.
- La precisión de la temperatura de la mufla es de $\pm 20^{\circ}\text{C}$; la muestra se enfrió bruscamente en Hg.
- La muestra no ha alcanzado el equilibrio en este experimento.
- Inicialmente esta muestra se fundió hasta obtener un vidrio.
- Ocurrió una fusión parcial o total.

Abreviaturas:

J	=	Li ₁₄ Ga ₆ Si ₅ O ₂₆
LG _s	=	LiGaSiO ₄
112	=	LiGaSiO ₄
β	=	β-Li _{5-3x} Ga _{1+x} Si ₂ O ₈ : la composición de los subíndices se refiere a la composición del eje x en la Fig. 6.4
LG	=	LiGaO ₂
LG _{ss}	=	Li _{1+2x} Ga _{1-2x} Si _x O ₂
α	=	α-Li _{4-3x} Ga _x SiO ₄ : la composición de los subíndices se refiere a la composición del eje x en la Fig. 6.4
α', α''	=	formas de temperatura baja de la fase α
V	=	vidrio
γ	=	γ-Li _{5-3x} Ga _{1+x} Si ₂ O ₈
δ	=	δ-Li ₅ GaSi ₂ O ₈
S	=	SiO ₂

116 = $\text{Li}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_6$
G = Ga_2O_3
LS = Li_2SiO_3
LS₂ = LiSi_2O_5
L₂S_{ss} = solución sólida de Li_4SiO_4
L₂S' = forma de temperatura baja de $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{ss}$
L₅G = Li_5GaO_4
L = Li_2CO_3

A P E N D I C E G

Tabla G.1 Condiciones de reacción y sinterización para las soluciones sólidas: $Li_{4-3x}Ga_xSiO_4$ y $Li_{5-3y}Ga_{1-y}Si_2O_8$.

Composición: x; y $Li_{4-3x}Ga_xSiO_4$ $Li_{5-3y}Ga_{1-y}Si_2O_8$	Condiciones de reacción		Condiciones de sinterización		
	T(°C)	t(h)	T(°C)	t(h)	Fase
0.1	900	20	1050	2	L2Sss
	950	48			
0.2	900	17	1100	5	L2Sss
	950	36			
	1000	12			
0.25	900	64	1000	6	L2Sss
	950	24			
0.28; 0.44	852	22	1100	3	α
	977	5			
	1000	48			
0.30; 0.4	900	48	1080	5	α
	1000	22			
	1050	20			
0.35; 0.3	900	17	1100	1	α
	950	36			
	1000	24			
0.40; 0.2	850	15	1120	4	α
	950	24			
	1000	48			
0.42; 0.16	900	67.5	1100	5	α
	1027	23.5			
0.44; 0.12	898	17	1150	14	α
	1000	40.5			
	1058	20			
0.50; 0.0	905	17.5	1120	48	α
	1057	19			
	1100	120			
0.52; -0.04	90	14	1100	14	α
	997	22			
	1050	48			

0.60; -0.2

800 22
950 24
1000 60

1050 48 β

L_2S_{ss} , $\alpha = L_{14-3x}Ga_xSiO_4$; $\beta = L_{15+3y}Ga_{1-y}Si_2O_8$

R E F E R E N C I A S

1. McMILLAN, P.W. Glass Ceramics, 2nd Ed., Academic Press. Nueva York E.U.A., 69 (1979).
2. STRNAD, Z. Glass Ceramics. Glass Science and Technology, Vol. 8., Elsevier, Amsterdam, Holanda, S5 (1986).
3. SCHEIDLER, H. y RODEK, E. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass Ceramics Am. Ceram. Soc. Bull., 68, 1926 (1989).
4. HAGENMULLER, P. y VAN GOOL, W. (Eds.). Solid Electrolytes. General Principles. Characterization, Materials, Applications. Academic Press. Nueva York, E.U.A., 431 (1978).
5. VASHISHTA, P., MUNDY, J.N. y SHENOY, G. K. (Eds.) Fast Ion Transport in Solids. Elsevier North Holland Inc. Amsterdam, 17 (1979).
6. TAKAHASHI, T. y KOZAWA, A. (Eds.). Applications of Solid Electrolytes. JEC Press Inc., Cleveland, Ohio, E.U.A. (1980).
7. JULIEN, C. Technological applications of solid state ionics. Mater. Sci. Eng. B6, 9 (1990).
8. IRVINE, J.T.S. y WEST, A.R. Crystalline lithium ion conductors. En: High Conductivity Solid Ionic Conductors. Recent Trends and Applications. T. Takahashi. World Scientific Pub. Co. Singapore. 201 (1989).
9. JACKOWSKA, K. y WEST, A.R. Ionic conductivity of Li_4SiO_4 solid solutions in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ J. Mater. Sci., 18, 2380 (1983).
10. STRUNZ, H. y JACOB, P. Germanate mit Phenakit-und Olivinstruktur. Jahrb. Mineral Monatsch., 78 (1960).
11. EYSEL, W., BEHRUZI, M. y HAHN, Th. Kristallchemie neuer Silikate Germanate und Fluoberyllate der Typen A_2BX_4 und A_3BX_5 . Fortschr. Mineral. 42, 204 (1966).
12. BEHRUZI, M. y HAHN, Th. Hoch- LiAlSiO_4 und verwandte Phasen im System $\text{LiGaSiO}_4-\text{LiAlGeO}_4-\text{LiGaGeO}_4$. Zeit. Kristallogr., 133,405 (1971).
13. BEHRUZI, M. Silikat-und Germanatphasen mit Hocheu-Kryptit-und pyroxen-Strukturen. Ph. D. Thesis, Technische Hochschule, Aachen, Germany (1972).
14. RAY, SATYABRATA. Solid solutions in the keatite crystal lattice. J. Am. Ceram. Soc., 54,213 (1971).
15. BLINOV, V.A. The mechanism of nucleated crystallisation of glasses in

- lithia-alumina-silica and cordierite systems. *J. Mater. Sci.*, 4,461 (1969).
16. WEST, A. R. Crystal chemistry of some tetrahedral oxides. *Zeit. Kristallogr.* 141,422 (1975).
 17. WEST, A.R. y GLASSER, F.D. Crystal chemistry of tetrahedrally-coordinated oxides: Li_3PO_4 derivatives. *NBS. Publ. Especial. Solid State Chem.*, 364,457 (1972).
 18. WEST, A.R. Crystal chemistry of liberite, $\text{Li}_2\text{BeSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{BeGeO}_4$. *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.* 98,6 (1975).
 19. BUERGER, M.J. Crystals based on the silica structures. *Amer. Mineral.* 33,751 (1948).
 20. BUERGER, M. J. The stuffed derivatives of the silica structures. *Amer. Mineral.* 39,600 (1954).
 21. WELLS, A.F. *Structural Inorganic Chemistry*. Cuarta Edición. Clarendon Press, Oxford, Gran Bretaña, 806 (1975).
 22. ROY, R. Silica O, a new common form of silica. *Zeit. Kristallogr.*, 111,185 (1959).
 23. WINKLER, H.G.F. Synthese und kristallstruktur des Eukryptits, LiAlSiO_4 . *Acta. Crystallogr.* 1,27 (1948).
 24. SCHULZ, H., MUCHOW, G.M. y BAYER, G. X-ray study of Mg-Al silicate high-quartz phases. *Zeit. Kristallogr.* 133,91 (1971).
 25. GANGULI, DIBYENDU. Crystal Chemistry, synthesis and characterization of quartz solid solutions: A review. *Trans. of the Indian Ceram. Soc.*, 34,19 (1975).
 26. ISAACS, Th. y ROY, R. The α - β inversions in eucryptite and spodumene. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 15,215 (1958).
 27. HUMMEL, F. A. Thermal expansion properties of some synthetic lithia minerals. *J. Am. Ceram. Soc.*, 34,235 (1951).
 28. BEALL, G.H., KARSTETTER, B.R. y RITTLER, H.L. Crystallization and chemical strengthening of stuffed β -quartz glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 50,181 (1967).
 29. OSTERTAG, W., FISCHER, G.R. y WILLIAMS, J.P. Thermal expansion of synthetic β -espodumene and β -spodumene-silica solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 51,651 (1968).
 30. LANGER, K. Synthesis and properties of gallium - bearing cordierite, $\text{Mg}_2(\text{Al}_{4-x}\text{Ga}_x\text{Si}_5\text{O}_{18})$. *Amer. Mineral.* 56,1689 (1971).
 31. ROY, R., ROY D., y OSBORN, E. F. Compositional and stability

- relationships among the lithium aluminosilicates: eucryptite, spodumene, and petalite. *J. Am. Ceram. Soc.* 33,152 (1950).
32. SHROPSHIRE, J., KEAT, P.P. y VAUGHAN, P.A. The crystal structure of Keatite, a new form of silica. *Zeit. Kristallogr.* 112,409 (1959).
 33. CLARKE, P.T. y SPINK, J.M. The crystal structure of β -spodumene $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -II. *Zeit. Kristallogr.* 130,420 (1969).
 34. LINFORD, R.G. Applications of solid state ionics for batteries. *Solid State Ionics*, 28-30, 831 (1988).
 35. SCHOONMAN, J. y BOTTELBERGHS, P.H. $\text{A}_n\text{B}_x\text{M}$ Solid Electrolytes. En: *Solid Electrolytes*. Hagenmuller, P. y Van Gool, W. (Eds.) Academic Press. Nueva York, E.U.A., 335 (1978).
 36. FRANCIS, T.L., PHELPS, F.E. y MacZURA, G. Sintered sodium beta alumina ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 50, 615 (1971).
 37. DELL, R.M. y MOSELEY, P.T. Beta-Alumina electrolyte for use in sodium/sulphur batteries. Part 1. Fundamental properties. *J. of Power Sources*, 6, 143 (1981).
 38. COLLONGUES, R., GOURIER, D., KAHN, A., BOILOT, J.P., COLOMBAN, Ph. y WICKER, A. β -Alumina, a typical solid electrolyte. Latest developments in fundamental approach and in battery utilization. *J. Phys. Chem. Solids*, 45, 981 (1984).
 39. FARRINGTON, G.C., DUNN, B. y THOMAS, J.O. The multivalent beta aluminas. En: *High Conductivity Solid Ionic Conductors*. T. Takahashi (Ed.) World Scientific Pub. Co. Singapore, 327 (1989).
 40. WEST, A.R. Ionic conductivity of oxides bases on Li_4SiO_4 . *J. Appl. Electrochem.*, 3, 327 (1973).
 41. HODGE, I.M., INGRAM, M.D. y WEST, A.R. Ionic conductivity of Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 and their solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.* 59, 360 (1976).
 42. HU, Y-W., RAISTRICK, I.D. y HUGGINS, R.A. Ionic conductivity of lithium phosphate-doped lithium orthosilicate. *Mat. Res. Bull.*, 11, 1227 (1976).
 43. HU, Y-W., RAISTRICK, I.D. y HUGGINS, R.A. Ionic conductivity of lithium orthosilicate-lithium phosphate solid solutions. *J. Electrochem. Soc.* 124, 1240 (1977).
 44. HUGGINS, R.A. Recent results on lithium ion conductors. *Electrochim. Acta.*, 22, 773 (1977).
 45. SHANNON, R.D., TAYLOR, B.E., ENGLISH, A.D. y BERZINS, T. New Li solid electrolytes. *Electrochim. Acta*, 22, 783 (1977).

46. KHORASSANI, A., IZQUIERDO, G. y WEST, A.R. The solid electrolyte system, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$. Mat. Res. Bull., 16, 1561 (1981).
47. BAUR, W.H. y OHTA, T. The crystal structure of $\text{Li}_{3.75}\text{Si}_{10.75}\text{Po}_{.25}\text{O}_4$ and ionic conductivity in tetrahedral structures. J. Solid State Chem. 44, 50 (1982).
48. KANEHORI, K., MATSUMOTO, K., MIYAUCHI, K. y KUDO T. Thin film solid electrolyte and its applications to secondary lithium cell. Solid State Ionics, 9/10, 1445 (1983).
49. KHORASSANI, A. y WEST, A.R. New Li^+ ion conductors in the system $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{AsO}_4$. Solid State Ionics, 7, 1 (1982).
50. KHORASSANI, A. y WEST, A.R. Li^+ ion conductivity in the system $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$. J. Solid State Chem. 53, 369 (1984).
51. WEST, A.R. y GLASSER, F.P. Crystallization of lithium zinc silicates. I Phase equilibria in the system $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$. J. Mater. Sci. 5, 557 (1970).
52. WEST, A.R. y GLASSER, F.P. Crystallization of lithium magnesium zinc silicates. 1. Phase equilibria in the system $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$. J. Mater. Sci. 6, 1100 (1971).
53. RAISTRICK, I.D., HO, C. y HUGGINS, R.A. Lithium ion conduction in Li_5AlO_4 , Li_5GaO_4 y Li_6ZnO_4 . Mat. Res. Bull., 11, 953 (1976).
54. JOHNSON, R. T. Jr., BIEFELD, R.M. y KECK, J.D. Ionic conductivity in Li_5AlO_4 and LiOH . Mat. Res. Bull. 12, 577 (1977).
55. BIEFELD, R.M. y JOHNSON, R.T.Jr. Ionic conductivity of Li_2O -based mixed oxides and the effects of moisture and LiOH on their electrical and structural properties. J. Electrochem. Soc. 126, 1 (1979).
56. JOHNSON, R.T.Jr. y BIEFELD, R.M. Ionic conductivity of Li_5AlO_4 y Li_5GaO_4 in moist air environments: Potential humidity sensors. Mat. Res. Bull. 14, 537 (1979).
57. JOHNSON, R.T.Jr. y BIEFELD, R.M. Effect of additives and moisture on the ionic conductivity of Li_5MO_4 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ca}, \text{Fe}$). En: Fast Ion Transport in Solids. Vashishta, P., Mundy, J.N., Shenoy, G.K. Eds. Elsevier, North Holland Inc. 457 (1979).
58. HUGGINS, R.A. Some non-battery applications of solid electrolytes and mixed conductors. Solid State Ionics 5, 15 (1981).
59. ESAKA, T. y GREENBLATT, M. Lithium ion conduction in substituted Li_5GaO_4 phases. Solid State Ionics, 21, 255 (1986).
60. GLASS, A.M. y NASSAU, K. Lithium ion conduction in rapidly quenched

Li₂O-Al₂O₃, Li₂O-Ga₂O₃ and Li₂O-Bi₂O₃ glasses. J. Appl. Phys. 51, 3756 (1980).

61. BRUCE, P.G. y WEST, A.R. Phase diagram of the LISICON, solid electrolyte system, Li₄GeO₄-Zn₂GeO₄. Mat. Res. Bull., 15, 379 (1980).
62. BRUCE, P.G. y WEST, A.R. Ionic conductivity of LISICON solid solutions, Li_{2+2x}Zn_{1-x}GeO₄. J. Solid State Chem., 44, 354 (1982).
63. BRUCE, P.G. y WEST, A.R. Ion trapping and its effect on the conductivity of LISICON and other solid electrolytes. J. Solid State Chem., 53, 430 (1984).
64. HONG, H. Y-P. Crystal structure and ionic conductivity of Li₁₊₄Zn(GeO₄)₄ and other new Li⁺ superionic conductors. Mat. Res. Bull., 13, 117 (1978).
65. KUWANO, J. y WEST, A.R. New Li⁺ ion conductors in the system, Li₄GeO₄-Li₃VO₄. Mat. Res. Bull., 15, 1661 (1980).
66. RODGER, A.R., KUWANO, J. y WEST, A.R. New Li⁺ ion conducting solid solutions in the systems Li₄XO₄ - Li₃YO₄: X=Si,Ge,Ti; Y=P,As,V; Li₄XO₄-Li₂O₂:Z=Al,Ga,Cr and Li₄GeO₄-Li₄CaGeO₄. Solid State Ionics 15, 185 (1985).
67. IVANOV-SHITS, A.K. y SIGARYOV, S.E. Ionic conductivity in LISICON-type materials. Solid State Ionics 27, 89 (1988).
68. OHTSUKA, H., OKADA, S. y YAMAKI, Jun-ichi. Solid state battery with Li₂O-V₂O₅-SiO₂. Solid electrolyte thin film. Solid State Ionics 40/41, 964 (1990).
69. ZEMANN, J. Die Kristallstruktur von Lithiumphosphat, Li₃PO₄. Acta Crystallogr. B13, 863 (1960).
70. WEST, A.R. y BRUCE, P.G. Tetragonal-packed crystal structures. Acta Crystallogr. B38, 1891 (1982).
71. ABRAHAMS, I., BRUCE, P.G., WEST, A.R. y DAVID, W.I.F. Structure determination of LISICON solid solutions by powder neutron diffraction. J. Solid State Chem. 75, 390 (1988).
72. BRUCE, P.G., ABRAHAMS, I. y WEST, A.R. Defect clustering in LISICON solid electrolytes. Solid State Ionics 40/41, 293 (1990).
73. BÖHM, H. Dielectric properties of β-eucryptite. Phys. Sta. Sol. a30, 531 (1975).
74. JOHNSON, R.T. Jr., BIEFELD, R.M., KNOTEK, M.L. y MOROSIN, B. Ionic conductivity in solid electrolytes based on lithium aluminosilicate glass and glass ceramic. J. Electrochem. Soc. 123,680 (1976).

75. ALPEN, U.V., SCHÖNHERR, E., SCHULZ, H. y TALAT, G.H. β -Eucryptite-A one dimensional Li-ionic conductor. *Electrochim. Acta*, 22, 805 (1977).
76. ALPEN, U.V., SCHULZ, H., TALAT, G.H. y BÖHM, H. One-dimensional cooperative Li-diffusion in β -Eucryptite. *Solid State Comm.* 23, 911 (1977).
77. NAGEL, W. y BÖHM, H. Ionic conductivity studies on $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2$ solid solutions of the high quartz type. *Solid State Comm.*, 42, 625 (1982).
78. PIZZINI, S. Ionic conductivity in lithium compounds. *J. Appl. Electrochem.* 1, 153 (1971).
79. ZIADI, A., MERCURIO, J.P. y FRIT, B. Synthese, etude cristallographique et conductivite ionique de quelques aluminosilicates de lithium de type spodumene β ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). *Mat. Res. Bull.* 19, 1015 (1984).
80. ROTH, G. Y BÖHM, H. Ionic conductivity of β -spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) single crystals. *Solid State Ionics*, 22, 253 (1987).
81. PIZZINI, S., MONARI, G. y MORLOTTI, R. Study on the lithium oxide-nickel oxide system. II. Thermodynamics of the concentrated solid solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 118, 796 (1971).
82. BITTNER, H. y HIEBL, K. Dielektrische Messungen an Lithiumsilikaten und Lithiumgermanaten. *Monat. Chemie*, 104, 1383 (1973).
83. RAISTRICK, I.D., HO-CHUN y HUGGINS, R.A. Ionic conductivity of some lithium silicates and aluminosilicates. *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1469 (1976).
84. BLUMENTHAL, R.N. y SEITZ, M.A. Experimental Techniques. En: *Electrical conductivity in ceramics and glass*, Parte A. Norman, N.M. Marcel Dekker, Inc. Nueva York, EUA 35 (1974).
85. BAUERLE, J.E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 2657 (1969).
86. ARMSTRONG, R.D., DICKINSON, T. y WILLIS, P.M. The AC impedance of powdered and sintered solid ionic conductors. *J. Electroanal. Chem.* 53, 389 (1974).
87. MACDONALD, J.R. Interpretation of AC impedance measurements in solids. En: *Superionic conductors*, G.D. Mahan y W., L. Roth (Eds.) Plenum Press, Nueva York, EUA, 81 (1976).
88. GABRIELLI, C. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. *The Solartron Electronic Group Ltd.* (1980).
89. MACDONALD, R.J. (Ed). *Impedance Spectroscopy, emphasizing solid materials and systems.* John Wiley and Sons. Nueva York, EUA (1987)

90. HUANOSTA, A. Mediciones AC en electrolitos sólidos policristalinos, Rev. Mex. Física, 34, 279 (1988).
91. IRVINE, J.T.S., SINCLAIR, D.C. y WEST, A.R. Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy, Adv. Mater., 2, 132 (1990).
92. HODGE, I.M., INGRAM, M.D. y WEST, A.R. Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes. J. Electroanal. Chem., 74, 125 (1976).
93. BRUCE, P.G. y WEST, A.R. The A-C conductivity of polycrystalline LISICON, $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$, and a model for intergranular constriction resistances, J. Electrochem. Soc., 130, 662 (1983).
94. SINCLAIR, D.C. y WEST, A.R. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO_3 showing positive temperature coefficient of resistance. J. Appl. Phys., 66, 3850 (1989).
95. DSPC y LSQC: Programas de computación para calcular distancias interplanares y tamaño de la celda unitaria proporcionados por la Universidad de Aberdeen, Escocia.
96. WEST, A.R. Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley and Sons, London, U.K., 378 (1985).
97. LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R. y McMURDIE, H.F. Phase Diagrams for Ceramists. Suppl. 1964, The American Ceramic Society, EUA.
98. PORTILLA-DABBAH, M. y WEST, A.R. Análisis térmico. Principios y aplicaciones. Rev. Soc. Quím. Mex., 21, 335 (1977).
99. WEST, A.R. y GLASSER, F.P. Part 2. Comparison of the metastable and stable phase relations and the properties of the lithium zinc orthosilicates. J. Mater. Sci., 5, 676 (1970).
100. VÖLLENKLE, H., WITTMAN, A. y NOWOTNY, H. Die Kristallstruktur von Li_4SiO_4 . Monatsch. Chem., 99, 1360 (1968).
101. TRANQUI, D., SHANNON, R.D., CHEN, H.-Y., IJIMA, S. y BAUR, W.H. Crystal structure of ordered Li_4SiO_4 . Acta Crystallogr., B35, 2479 (1979).
102. DUBEY, B.L. y WEST, A.R. Crystal chemistry of Li_4XO_4 phases: $\text{X}=\text{Si, Ge, Ti}$. J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3713 (1973).
103. BARRER, R.M. y MARSHALL, J.D. Chemistry of soil minerals. Part I. Hydrothermal crystallization of some alkaline $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ compositions. J. Chem. Soc. 6616 (1975).
104. TOFIELD, B.C, CRANE, G.R., BRIDENBAUGH, P.M. y SHERWOOD, R.C. Novel

- phosphosilicate. *Nature*, 253, 722 (1975).
105. JCPDS-JCPDS (1976). Joint Committee Powder Diffraction Standards-Joint Committee Powder Diffraction Standards. Tarjeta 26-846. Behruzi y Hahn. *Zeit. Kristallogr.*, 133, 405, 1971.
 106. WINKLER, H.G.F., Tief-LiAlSiO₄ (Eukryptit). *Acta Crystallogr.* 6, 99 (1953).
 107. HESSE, K.-F. The crystal structure of α -eucryptite, LiAlSiO₄. *Acta Crystallogr.* A40. Supl, C-224 (1984).
 108. JCPDS-ASTM (1968). Joint Committee Powder Diffraction Standards-American Standard for Testing Materials. Tarjeta 18-714. Marezio. *Acta Crystallogr.*, 19, 396, 1965.
JCPDS-ICDD (1988). Joint Committee Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data. Tarjeta 38-1464. W. Wong-Ng, H. McMurdie, B. Paretzkin, C. Hubbard y A. Dragoo. NBS (USA), 1986.
 109. TORRES-TREVIÑO, G. y WEST, A.R. Compound formation, crystal chemistry and phase equilibria in the system Li₃PO₄-Zn₃(PO₄)₂. *J. Solid State Chem.*, 61, 56 (1986).
 110. TORRES-TREVIÑO, G., Synthesis and Characterization of new Lithium Zinc Phosphates. Ph. D. Thesis, University of Aberdeen, Scotland, 47 (1986).
 111. KRACEK, F.C. The binary system Li₂O-SiO₂. *J. Phys. Chem.*, 34, 2641 (1930).
 112. MAREZIO, M. The crystal structure and anomalous dispersion of γ -LiAlO₂. *Acta Crystallogr.*, 19, 396 (1965).
 113. BERTAUT, E.F., DELAPALME, A., BASSI, G., DURIF-VARAMBON, A. y JOUBERT, J.C. Structure of γ -LiAlO₂. *Bull. Soc. franc. Minér. Crist.*, 88, 103 (1965).
 114. FISHER, J.D. Note on lithiophosphate. *Amer. Mineral.* 43, 761 (1958).
 115. KEFFER, C., MIGHELL, A., MAUER, F., SWANSON, H. y BLOCKS, S. The crystal structure of twinned low-temperature lithium phosphate. *Inorg. Chem.* 6, 119 (1969).
 116. JCPDS-JCPDS (1976). Tarjeta 26-845. Behruzi. Ph. D. Thesis, Technische Hochschule, Aachen, Germany, 1972.
 117. JCPDS-ASTM (1962). Tarjeta 13-26. Keat. *Science*, 120, 328, 1954.
 118. JCPDS-ASTM (1967). Tarjeta 17-533. Isaacs y Roy. *Goechim. et Cosmochim. Acta*, 15, 213, 1958.

119. LI, CHI-TANG. The crystal structure of $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ (high-quartz solid solution). *Zeit. Kristallogr.*, 132, 118 (1970).
120. JCPDS-ICDD (1981). Tarjeta 31-706. C. Li, *Acta Crystallogr.* B27, 1132, 1971.
121. LI, CHI-TANG. The crystal structure of $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ III (high-quartz solid solution). *Zeit. Kristallogr.*, 127, 327 (1968).
122. LI, CHI-TANG y SCHLICHTA, P.J. Relation between the angle T-O-T and the stability of $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ III and other high-quartz solid solutions. *Zeit. Kristallogr.*, 140, 100 (1974).
123. JCPDS-JCPDS (1975). Tarjeta 25-1183. Smith et. al. Annual Report to the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1974.
124. LI, CHI-TANG y PEACOR, D.R. The crystal structure of $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ II (β -spodumene). *Zeit. Kristallogr.*, 126, 46 (1968).
125. JCPDS-ICDD (1985). Tarjeta 35-463. H. Effenberger. *TMPM, Tscherma's Mineral. Petrog. Mitt.*, 27, 129, 1980.
126. KRACEK, F.C. Phase Equilibrium relations in the system, Na_2SiO_3 - Li_2SiO_3 - SiO_2 . *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2863 (1939).
127. HOLMQUIST, S.B. Conversion of quartz to tridymite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, 82 (1961).
128. JCPDS-JCPDS (1970). Tarjeta 20-637. Technisch Physische Dienst, Delft, Holland.
JCPDS-ICDD (1984). Tarjeta 34-1416. D. Tranqui et al. *Acta Crystallogr.*, B35, 2479, 1979.
129. JCPDS-ICDD (1979). Tarjeta 29-828. *Natl. Bur. Stand. (US) Monogr.* 25, Secc., 14, 19, 1977.
JCPDS-ICDD (1980). Tarjeta 30-766. *A. West. J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 118, 1976.
130. JCPDS-ASTM (1967). Tarjeta 17-447. U.S. Bureau of Mines, Albany, Oregon.
JCPDS-ICDD (1980). Tarjeta 30-767. *A. West. J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 124, 1976.
131. SEEMANN, VON H. Die Kristallstruktur des Lithium metasilikates, (Li_2SiO_3) $_x$. *Acta Crystallogr.* 9, 251 (1956).
132. LIEBAU, VON F. Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $\text{A}_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. I Die Kristallstruktur der Zimmertemperaturform des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. *Acta Crystallogr.*, 14, 389 (1961).
133. KRACEK, F.C. The cristobalite liquidus in the alkali oxide-silica

- systems and the heat of fusion of cristobalite. *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1436 (1930).
134. WEST, A.R. y GLASSER, F.P. Crystallization of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glasses. En: *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*. L.L. Hench y S.W. Freiman (Eds.), Am. Ceram. Soc. Publicación especial, No. 5, 151 (1972).
 135. WEST, A.R. y GLASSER, F.P. Crystallization of lithium trisilicate, $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, from $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ melts. *Mat. Res. Bull.*, **5**, 837 (1970).
 136. JCPDS-ASTM (1962). Tarjeta 12-535. J.P. Sarver. Dept. Ceram. Tech., Penn. State Univ., Univ. Park, PA, 1959.
JCPDS-ASTM (1965). Tarjeta 15-638. Joubert, Brunel, Waintal y Durif. *Compt. rend. France*, **256**, 5324, 1963.
 137. JCPDS-ASTM (1968). Tarjeta 18-729. Marezio and Remeika. *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1277, 1965.
JCPDS-JCPDS (1973). Tarjeta 23-359. Natl. Bur. Stand., Monogr. **25**, Secc. 10, 1972.
 138. JCPDS-JCPDS (1974). Tarjeta 24-613. Stewner y Hoppe. *Z. anorg. allgem. chem.*, **381**, 140, 1971.
 139. HOFFMAN, C.W.W. y BROWN, J.J. Compound formation and Mn^{2+} activated luminescence in the binary systems $\text{R}_2\text{O-}$ and $\text{RO-Ga}_2\text{O}_3$. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 63 (1968).
 140. WANMAKER, W.L. y ter VRUGT, J.W. Luminescence of gallates. *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 871 (1969).
 141. BRAUN, P.B. A superstructure in spinels. *Nature*, **170**, 1123 (1952).
 142. NAGESWARA RAO, E. y GHOSE, J. Order-disorder transition in $\text{Li}_0.5\text{Al}_2.5\text{O}_4$. *Mat. Res. Bull.* **21**, 55 (1986).
 143. KERAMIDAS, V.G., DEANGELIS, B.A. y WHITE, W.B. Vibrational spectra of spinels with cation ordering on the octahedral sites. *J. Solid State Chem.*, **15**, 233 (1975).
 144. DATTA, R.K. Polymorphism of LiGa_5O_8 and of $\text{LiGa}_5\text{O}_8\text{-MgGa}_2\text{O}_4$ solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 262 (1971).
 145. JOUBERT, J.-C., BRUNEL, M., WAIN TAL, A., y DURIF, A. Etude cristallographique du gallate de lithium et de sa solution solide avec l'aluminate. *C.R. Acad. Sci.*, **256**, 5324 (1963).
 146. MAREZIO, M. The crystal structure of LiGaO_2 . *Acta Crystallogr.* **18**, 481 (1965).
 147. MAREZIO, M. y REMEIKA, J.P. High pressure phase of LiGaO_2 . *J. Phys.*

- Chem. Solids, 26, 1277 (1965).
148. CHANG, C.H. y MARGRAVE, J.L. High pressure- high- temperature synthesis. III. Direct syntheses of new high-pressure forms of LiAlO_2 and LiGaO_2 and polymorphism in LiMO_2 compounds ($M=\text{B, Al, Ga}$). J. Am. Chem. Soc., 90, 2020 (1968).
 149. CHANG, C.H. y MARGRAVE, J.L. High - pressure - high- temperature studies. II. Direct preparation of β - and γ - LiBO_2 . Mat. Res. Bull. 2, 929 (1967).
 150. STEWNER, VON F. y HOPPE, R. Zur Kristallstruktur von β - Li_3GaO_4 . Zeit. anorg. allgem. chem., 381 140 (1971).
 151. NSRDS (National Standard Reference Data System). Crystal Data. Determinative Tables, 3a. Ed. Vol. 4 Inorganic Compounds. Publicado por: Department of Commerce, NBS y JCPDS.EUA, 1967-1969.
 152. STEWNER, VON F. y HOPPE, R. Zur Struktursystematik der Li_2O -Variatoren vom Typ $\text{Li}_3\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4$. Zeit. anorg. allgem. chem. 381, 161 (1971).
 153. GLASSER, F.P. The system gallium trioxide-silica ($\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). J. Phys. Chem., 63, 2085 (1959).
 154. LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R. y McMURDIE, H.F. Phase Diagram for Ceramists. Suppl. 1969, The American Ceramic Society, EUA.
 155. PETZOLDT, J. y PANNHOST, W. Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical applications. J. Non-Cryst. Solids, 129, 191 (1991).
 156. TUMMALA, R.R. Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s. J. Am. Ceram. Soc. 74, 895 (1991).
 157. HATCH, R.A. Phase equilibrium in the system: $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Amer. Mineral., 28, 471 (1943).
 158. ROY R. y OSBORN, E.F. The system lithium metasilicate-spodumene-silica. J. Am. Chem. Soc., 71, 2086 (1949).
 159. KRISHNA MURTHY, M. y HUMMEL, F.A. Phase equilibria in the system lithium metasilicate- β -eucryptite. J. Am. Ceram. Soc., 37, 14 (1954).
 160. SKINNER, B.J. y EVANS, H.T.Jr. Crystal chemistry of β -spodumene solid solutions on the join $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Am. J. Sci., 258A, 312 (1960).
 161. BARRY, T.I., CLINTON, D., LAY, L.A., MERCER, R.A. y MILLER R.P. The crystallisation of glasses based on eutectic compositions in the system $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Part 1. Lithium metasilicate β -spodumene. J. Mater. Sci., 4, 596 (1969).
 162. BARRY T.I., CLINTON, D., LAY, L.A., MERCER, R.A. y MILLER, R.P. The

- Crystallisation of glasses based on the eutectic compositions in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Part 2. Lithium metasilicate- β -eucryptite. *J. Mater. Sci.*, 5, 117 (1970).
163. GARCIA, A., TORRES-TREVIÑO, G. y WEST, A. R. New lithium ion conductors based on the γ - LiAlO_2 structure. *Solid State Ionics*, 40/41, 13 (1990).
 164. SMITH, R. I., QUINTANA, P., y WEST, A. R. New lithium ion conductors, $\text{Li}_{4-3x}(\text{Al,Ga})_x\text{SiO}_4$ and the Li_4SiO_4 to γ - LiAlO_2 structural transition. *ISSI Letters*, 1, 7 (1990).
 165. SMITH, R. I. y WEST, A. R. Crystal structure of α - $\text{Li}_{2.5}\text{Al}_{0.5}\text{SiO}_4$. *J. Solid State Chem.*, 93, 436 (1991).
 166. HOLZÄPFEL, G. y RICKERT, H. Solid state electrochemistry- New possibilities for research and industry. *Naturwissenschaften*, 64, 53 (1977).
 167. INGRAM, M. D. y VINCENT, C. A. *Solid State Ionics*. Chem. Br. 235 (1984).
 168. SUBBARAO, E. C. (Ed.). *Solid Electrolytes and their Applications*. Plenum Press, Nueva York, EUA, 201 (1980).
 169. VINCENT, C. A., BONINO, F., LAZZARI, M. y SCROSATI, B. (Eds.) *Modern Batteries. An Introduction to Electrochemical Power Sources*. Edward Arnold, Londres, 136 (1984).
 170. GOTO, K. S. (Ed.). *Solid State Electrochemistry and its Applications to sensors and Electronic Devices*. Elsevier, Amsterdam, Holanda, 372 (1988).
 171. GRANT, R. J., HODGE, I. M., INGRAM, M. D. y WEST, A. R. Migration losses in single-crystal ionic conductors: sodium beta alumina and LiGaO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 226 (1977).
 172. SAITO, Y., ASAI, T., ADO, K., KAGEYAMA, H. y NAKAMURA, O. Ionic conductivity of Li^+ ion conductors, $\text{Li}_{4-2M}\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ ($M: \text{B}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$). *Solid State Ionics*, 40/41, 34 (1990).
 173. ALMOND, D. P., HUNTER, C. C. y WEST, A. R. The extraction of ionic conductivities and hopping rates from a.c. conductivity data. *J. Mater. Sci.*, 19, 3236 (1984).
 174. SINCLAIR, D. C. MORRISON, P. B., VELASCO, F. y WEST, A. R. Use of blocking In/Ga electrodes for conductivity measurements. *Solid State Ionics*, 37, 295 (1990).
 175. VELASCO, T. F. Estudio de Conductividad Iónica en Electrolitos Sólidos. Tesis de Licenciatura en Química Industrial. Universidad Autónoma de

- Nuevo León, Monterrey, N.L., México (1989).
176. HUGGINS, R.A. En Diffusion in Solids, Recent Developments. Nowick, A.S. y Burton, J.J. (Eds.). Academic Press, Londres, 445 (1975).
 177. TORRES -TREVINO, G. y WEST, A.R. Thermodynamic, kinetic and conductivity studies of an order-disorder transition in $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$. J. Solid State Chem., 71, 380, (1987).