

TABLE I

VALUES RANGES OF ELECTRICAL PROPERTIES OF Li₂O-CdO-Al₂O₃-SiO₂ GLASSES AND GLASS-CERAMICS AND CONVENTIONAL SIMILAR GLASSY MATERIALS

| Glasses | Na ₂ O-CdO-SiO ₂ | Li ₂ O-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ |
|--|--|--|
| Conductivity $\sigma(\Omega \times \mu\text{m}^2)$ | 9,7 | ≈ 12 |
| Permittivity (K) | 7 | 7.8-9.0 |
| Dielectric losses $\text{tand } \delta \times 10^4$ | 6 | 5.0-70.0 |

| Glass-ceramics | Commercial Pyroflam | Li ₂ O-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Opal and opaques) |
|--|------------------------|--|
| Conductivity $\Omega \times \mu\text{m}^2$ | 13.7 | 10.5-13 |
| Permittivity (K) | 6 | 6-8 |
| Dielectric losses $\text{tand } \delta \times 10^4$ | 16-22 | 2-20 |

3. CONCLUSIONS

A new kind of glasses and glass-ceramics has been developed in the Li₂O-Al₂O₃-CdO-SiO₂ system. These new glassy materials, as can be seen in the Table I show similar electrical behaviour than conventional sodalime-silica glasses and pyroflam type glass-ceramics. However, the conductivity for these lithium and cadmium silicate glasses is higher than conventional glasses. On the other

hand, glass-ceramics conductivity is lightly lower than commercial pyroflam glass-ceramics.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks are due to J. R. Jurado and C. Moure from the Instituto de Cerámica y Vidrio, Arganda del Rey, Madrid for help in electrical measurements.

REFERENCES

1. ALEIXANDRE, V., GONZÁLEZ PEÑA, J. M. and RINCÓN, J. Ma.: Crystallization study in glasses of the Li₂O-CdO-SiO₂ system. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 14 (3), 233-43 (1975).
2. RINCÓN, J. Ma., ALCOBER, V. and GONZÁLEZ PEÑA, J. M.: Properties characterization of glasses and glass-ceramics in the Li₂O-CdO-SiO₂ system. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 (1987), 7, 1124-28.
3. JANAKIRAMA RAO, BH.: Dielectric properties of glasses in the systems Bi₂O₃-CdO-SiO₂, Bi₂O₃-CdO-B₂O₃, and Bi₂O₃-CdO-GeO₂ and their relation to the structure of the glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 (11), 555-63 (1962).
4. RINCÓN, J. Ma., ALCOBER, V. and GONZÁLEZ, J. M.: Thermal neutron behavior of some glasses and glass-ceramics of the Li₂O-CdO-SiO₂ system, pp. 1141-48 in I Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios, vol. 2. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Arganda del Rey, Madrid, Spain, 1983.
5. RINCÓN, J. Ma.: The effect of slow neutrons on glass-ceramics. *Energy Nucl.*, 23 (6), 428-40 (1979).
6. RINCÓN, J. Ma., GONZÁLEZ, J. M. and ALCOBER, V.: Electrical and neutron-absorbing properties of glasses and glass-ceramics in the Li₂O-CdO-SiO₂ system. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 (1987), 7, 1120-1123.

BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR. 30 (1991) 6, 507-510

Estudio de la conductividad iónica de Li⁺ en compuestos con estructura tipo NZP

M P. CARRASCO, M. C. GUILLEM, J. L. RODRIGO, J. ALAMO

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Valencia. Dr. Moliner, 50. 46100 Burjassot (Valencia), España

RESUMEN.—Estudio de la conductividad iónica de Li⁺ en compuestos con estructura tipo NZP.

La preparación de muestras de LiZr₂(PO₄)₃ por vía cerámica y vía gel conduce a dos fases diferentes ambas con estructura tipo NZP para parámetros reticulares distintos. La conductividad iónica que los discos prensados y sinterizados de estas dos fases presentan, en el intervalo entre 25 y 400°C, revelan mecanismos de conducción diferentes. En la muestra preparada vía gel se produce un cambio en el valor de la energía de activación de 0,17 eV a 0,42 eV a unos 175°C, mientras que en la preparada vía cerámica es de 0,19 eV en todo el intervalo de temperaturas estudiado. La conductividad iónica a 400°C es de 3,85·10⁻⁴ (S/cm) para la muestra preparada vía gel y de 2,28·10⁻⁵ (S/cm) para la preparada vía cerámica.

Dos muestras no estequiométricas preparadas vía gel presentan también comportamientos diferentes pero semejantes entre sí. LiZr₂(PO₄)₂(OH)₃ presenta una energía de activación de 0,45 eV y una conductividad de 1,01·10⁻⁴ (S/cm) a 400°C,

ABSTRACT.—Study of the ionic conductivity of Li⁺ compounds with NZP structure.

The preparation of LiZr₂(PO₄)₃ by a ceramic method and by a gel route leads to two different phases both with NZP structure but different lattice parameters. The ionic conductivity of the pressed and sintered disks for the two phases, in the range of 25-400°C, reveals different conductivity mechanisms. For the sample prepared by gel-route, a change in the activation energy is observed (from 0,17 eV to 0,42 eV) between 150 and 200°C but for the sample prepared by ceramic method the activation energy of 0,19 eV in the whole interval studied. The ac conductivity at 400°C of sintered pellets is 3.85·10⁻⁴ (S/cm) for the sample prepared by gel-route and 2.28·10⁻⁵ (S/cm) for the sample prepared on the ceramic route.

Two non-stoichiometric samples prepared by gel-route show both a new different behaviour. LiZr₂(PO₄)₂(OH)₃ presents an activation energy of 0,45 eV and an ionic conductivity at 400°C of 1.01·10⁻⁴ (S/cm); while for Li₂Zr_{1.75}(PO₄)₃ the activation

mientras que para $\text{Li}_2\text{Zr}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$, la energía de activación es de 0,57 eV y la conductividad iónica a 400°C es de $1,46 \cdot 10^{-4}$ (S/cm).

1. INTRODUCCION

El $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ da origen a una familia de compuestos, cuya estructura se denomina genéricamente NZP y que presenta frecuentemente el grupo espacial $R\bar{3}c$ o bien distintas distorsiones monoclinicas (1). Aunque el prototipo presenta una conducción iónica muy baja, varios tipos de sustitución química conducen a un aumento importante de su conducción iónica dando lugar a fases tipo Nasicon y similares (2-3). En el caso de la sustitución del catión Na^+ por Li^+ se obtienen aumentos de la conductividad iónica que varían según los diferentes procedimientos de síntesis empleados como se recoge en la tabla I.

Esta discrepancia que se observa en el valor de la conductividad iónica se encuentra también en el valor de los parámetros reticulares. Esta composición presenta valores diferentes de los parámetros reticulares según se haya preparado vía gel o por vía cerámica y que a su vez difieren de los valores obtenidos por otros autores (8).

En el presente trabajo se han realizado medidas de conductividad iónica de los dos compuestos $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizados por vía gel y cerámica (8), así como dos nuevos compuestos, uno deficitario en fosfato $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$ y otro con un exceso de Li^+ : $\text{Li}_2\text{Zr}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$, ambos vía gel.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$ y $\text{Li}_2\text{Zr}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$

En la obtención del compuesto $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, vía cerámica, se ha partido de ZrO_2 , Li_2CO_3 y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, químicamente puros. En la obtención de las demás muestras se ha empleado la vía gel, precipitación química que da lugar a un gel que se lleva a sequedad, utilizando Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, y $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, excepto para la muestra con defecto del anión fosfato $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$ en la que se ha utilizado $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y se ha evitado en todo momento la presencia de aniones cloruro y neutralizando con una disolución de NH_4OH , siguiendo en todos los casos el procedimiento descrito anteriormente (8).

Las muestras preparadas vía gel se han calcinado sucesivamente desde 700°C hasta 1.200°C de 100 en 100°C. La muestra preparada vía cerámica se ha calcinado sucesivamente a 1.200°C/16h y a 1.300°C/16h.

2.2. Estudio por difracción de rayos X

Se han obtenido difractogramas de rayos X después de cada cal-

energy is 0.57 eV and its ionic conductivity at 400°C is $1.46 \cdot 10^{-4}$ (S/cm).

cinación para observar el avance de la reacción y caracterizar las fases presentes. Para ello se ha empleado un difractómetro Siemens D500 con monocromador de Cu.

2.3. Medidas de conductividad

Se han realizado medidas de impedancia compleja por la técnica de cuatro puntas en el intervalo de frecuencias de 5Hz a 10 MHz, con una señal de voltaje de 50 mV a distintas temperaturas descendentes entre 25 y 400°C. Las medidas se han llevado a cabo sobre pastillas cilíndricas de dimensiones entre 1,0-6,9 mm de espesor y 10-15 mm de diámetro prensadas isostáticamente hasta 400 MPa y sinterizadas a diferentes temperaturas, según los casos, hasta conseguir una cohesión que las hiciera manejables. Una vez pulidas se han recubierto por ambas caras con oro depositado mediante sputtering, con el fin de mejorar el contacto con los electrodos.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Estudio por difracción de rayos X

3.1.1. COMPOSICION $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$

La muestra preparada vía gel y calcinada hasta 1.200°C presenta una única fase monoclinica, derivada de la romboédrica NZP, en la que el aumento de la temperatura de calcinación hace disminuir su distorsión monoclinica y que a partir de 1.200°C la fase se presenta siempre en la forma romboédrica (8). Esta fase presenta una transición a unos 175°C como se observa en la evolución de los parámetros reticulares (8).

En la muestra preparada vía cerámica a 1.200°C se observa también una estructura distorsionada, pero que calcinada a 1.300°C y enfriada bruscamente conduce a una fase romboédrica.

3.1.2. COMPOSICIONES $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$ y $\text{Li}_2\text{Zr}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$

En la muestra deficitaria en fosfato, $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$, calcinada a 1.200°C se observa la fase con estructura tipo NZP y algo de ZrO_2 monoclinica (figura 1). En la muestra con exceso de Li^+ , $\text{Li}_2\text{Zr}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$, calcinada a 1.200°C se observa la presencia de algo de ZrO_2 y una fase distorsionada pero próxima al tipo NZP, y que en la muestra calcinada a 1.400°C se puede indexar perfec-

TABLA I

VALORES DE CONDUCTIVIDAD IONICA SEGUN AUTORES Y METODOS DE SINTESIS EMPLEADOS PARA LA COMPOSICION $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, JUNTO CON SUS PARAMETROS RETICULARES REFERIDOS A EJES HEXAGONALES

| Autor | Síntesis | σ (S/cm) | a(Å) | c(Å) |
|--|------------------|-------------------------------|------------|------------|
| Taylor y cols. (2) | cerámico | $1,3 \times 10^{-6}$ (200°C) | ~8,857 | ~22,146 |
| Subramanian y cols. (3) | cerámico | $2,1 \times 10^{-5}$ (300°C) | 8,860 | 22,13 |
| Barj y cols. (4) | gel | $2,0 \times 10^{-3}$ (350°C) | — | — |
| Petit y cols. (5) | gel | $5,0 \times 10^{-4}$ (350°C) | 8,847 | 22,24 |
| Casciola y cols. (6) | vía húmeda | $7,0 \times 10^{-4}$ (300°C) | — | — |
| Presente trabajo ↓ | | | | |
| $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (7) | gel (1.200°C) | $3,85 \times 10^{-4}$ (400°C) | 8,8048 (3) | 22,806 (2) |
| $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (7) | cerám. (1.200°C) | $2,28 \times 10^{-5}$ (400°C) | 8,8028 (4) | 22,528 (3) |
| $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$ | gel (1.200°C) | $1,01 \times 10^{-4}$ (400°C) | 8,824 (4) | 22,601 (9) |
| $\text{Li}_2\text{Zr}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$ | gel (1.400°C) | $1,46 \times 10^{-4}$ (400°C) | 8,840 (7) | 22,19 (3) |

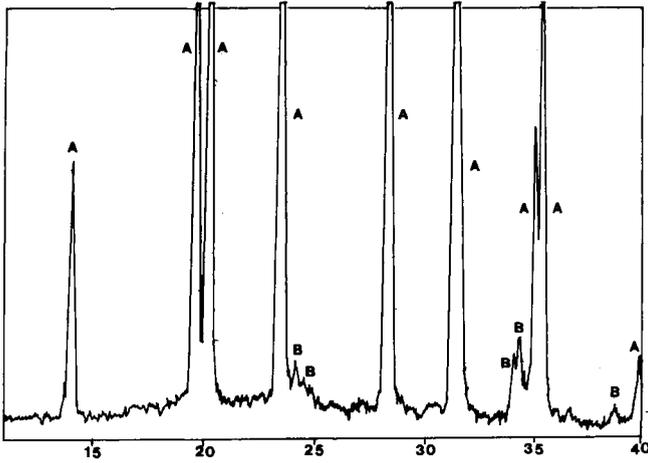


Fig. 1.—Diagrama de difracción de rayos X de la muestra $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$ calcinada a 1.200°C (A=fase de estructura tipo NZP, B= ZrO_2).

tamente como romboédrica (figura 2). La segregación de ZrO_2 puede indicar, en el primer caso, que la estructura no soporta una desviación tan fuerte de la estequiometría o también que se han producido inhomogeneidades en el proceso de síntesis. En el segundo caso sin embargo, sólo la segunda explicación sería aceptable.

Los valores de los parámetros reticulares de todas las composiciones se recogen en la tabla I. Como se puede observar, ambos compuestos no estequiométricos presentan un valor ligeramente superior en el parámetro reticular «a» a la muestra estequiométrica preparada vía gel, mientras que el parámetro «c» disminuye.

3.2. Medidas de conductividad

3.2.1. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD IÓNICA DE $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$

Las pastillas cilíndricas y prensadas se llegaron a someter a $1.500^\circ\text{C}/10\text{h}$ para su sinterización, consiguiendo una densidad de tan solo del 70% del valor teórico, no variando al aumentar en la temperatura de calcinación entre 1.300 y 1.500°C .

El valor de la conductividad calculado a 400°C es de $\sigma = 2,28 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ para la preparación vía cerámica.

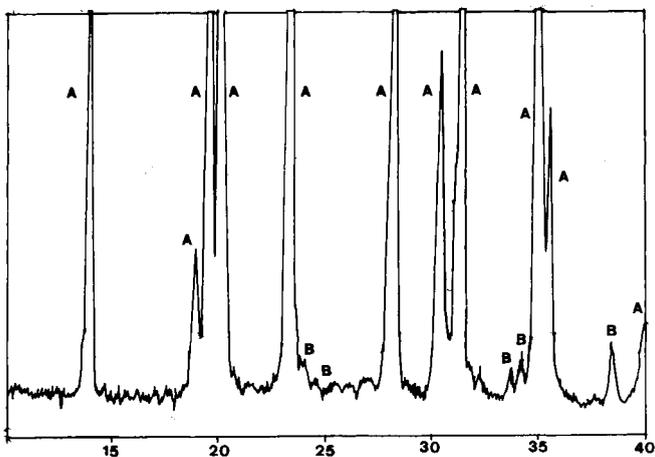


Fig. 2.—Diagrama de difracción de rayos X de la muestra $\text{Li}_2\text{Zr}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$ calcinada a 1.400°C (A=fase de estructura tipo NZP, B= ZrO_2).

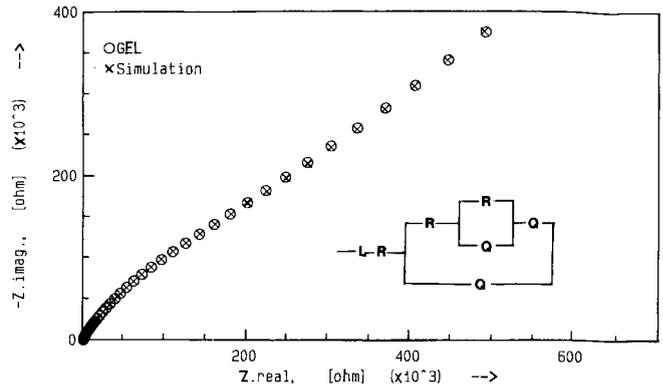


Fig. 3.—Diagrama de impedancia observado a 300°C para la composición $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ preparada vía gel así como el circuito equivalente al que se ha ajustado.

El diagrama de impedancias observado a 300°C para el compuesto preparado vía gel así como el circuito equivalente al que se ha ajustado mediante el programa EQUIVCTR se muestra en la figura 3. Este circuito equivalente obtenido consta de tres partes, una parte correspondiente al interior de grano (*bulk conductivity*), otra correspondiente a la respuesta de la frontera de grano (*grain boundary conductivity*) y, por último, de una interacción electroelectrolito interpretada como una capacitancia de doble capa.

En la figura 4 se muestra el diagrama de Arrhenius para ambas preparaciones. En ella se puede observar un cambio de pendiente para la preparación vía gel a una temperatura comprendida entre 150 - 200°C con un cambio en el valor de la energía de activación de $0,17 \text{ eV}$ a $0,42 \text{ eV}$. Este cambio indica la presencia de dos mecanismos de conducción diferenciados y encaja perfectamente con el fuerte cambio que presenta la evolución de los parámetros reticulares con la temperatura a 175°C (8).

Para la preparación vía cerámica, sin embargo, no se observa cambio en el valor de la energía de activación siendo de $0,19 \text{ eV}$ para todo el intervalo estudiado. Este valor de la energía de activación está en concordancia con el obtenido por Taylor y cols. (2) para este mismo compuesto siguiendo el mismo proceso de síntesis.

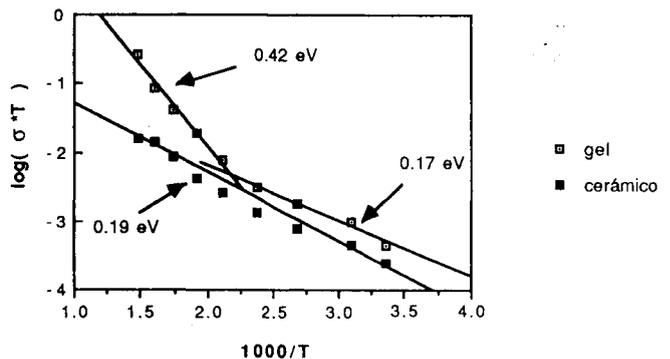


Fig. 4.—Diagrama de Arrhenius para la composición $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ preparada vía gel y cerámica.

3.2.2. MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD IÓNICA DE $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$ y $\text{Li}_2\text{Zr}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$

Los valores de conductividad se han obtenido sobre pastillas sinterizadas a $1.200^\circ\text{C}/12\text{h}$, así el valor de la conductividad iónica a 400°C es de $\sigma = 1,013 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ para la composición $\text{Li}_2\text{Zr}_{1,75}(\text{PO}_4)_3$.

En la figura 5 (a y b) se muestran los diagramas de Arrhenius para ambas composiciones. Para la muestra $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$ no se aprecia un cambio de pendiente siendo la energía de activación

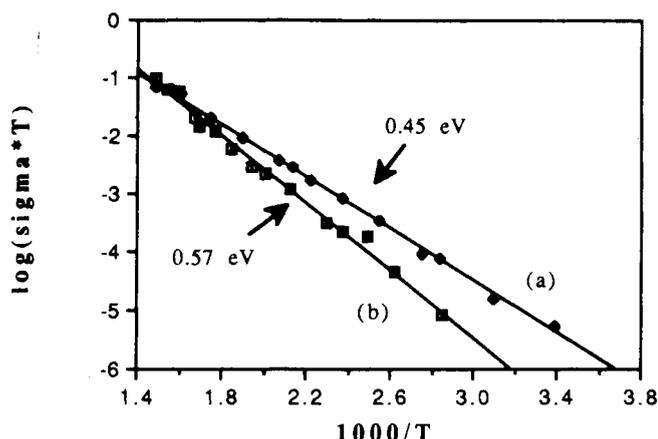


Fig. 5.—a) Diagrama de Arrhenius para la composición $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$.
b) Diagrama de Arrhenius para la composición $\text{Li}_2\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$.

de 0,45 eV. Esta misma situación se observa en la muestra $\text{Li}_2\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ siendo el valor de la energía de activación de 0,57 eV en todo el intervalo de temperaturas.

El aumento de la energía de activación de las muestras no estequiométricas indica que los iones Li^+ están más fuertemente atrapados en la estructura. En un caso se atribuye a que los iones Li^+ quedan atrapados por los iones OH^- y en el otro caso a que están bloqueando los lugares de paso. En el caso de la muestra $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$, los iones O^{2-} de los grupos OH^- tienen mayor carga sobre ellos que los pertenecientes a los grupos $(\text{PO}_4)^{3-}$ por lo que los grupos oxidrilos fijan más al ion Li^+ . La muestra $\text{Li}_2\text{Zr}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ presenta un exceso de ion Li^+ , lo que origina un mayor empaquetamiento de la estructura al irse rellenando los huecos dificultando así la movilidad de los iones Li^+ .

La presencia de dos fases en estas muestras no estequiométricas afectaría poco a la conductividad ya que la fase secundaria, ZrO_2 monoclinica, aparece en pequeña proporción y además presenta un comportamiento dieléctrico.

4. CONCLUSIONES

Los valores de conductividad iónica de las muestras preparadas

vía gel presentan valores de conductividad mayores que la preparada vía cerámica. esto concuerda con los datos publicados para otras muestras cerámicas (2) y vía gel (4-7).

El cambio de pendiente observado en el diagrama de Arrhenius de $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ preparado vía gel a una temperatura comprendida entre 150 y 200°C pone de manifiesto la presencia de dos mecanismos de conducción diferenciados, que parecen estar correlacionados con la transición de segundo orden observada a 175°C, puesta de manifiesto por el fuerte cambio en la evolución térmica de los parámetros reticulares.

En las composiciones no estequiométricas preparadas también vía gel, para las que cabría esperar un fenómeno análogo, no se observa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su agradecimiento a CAICYT por la financiación recibida a través del proyecto 83/3315.

BIBLIOGRAFIA

- ALAMO, J. y ROY, R.: Crystal chemistry of the $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, NZP or CTP structure family. *J. Mater. Sci.*, 21 (1986), 444-454.
- TAYLOR, B. E., ENGLISH, A. D. y BERZINS, T.: New solid ionic conductors. *Mat. Res. Bull.*, 12 (1977), 171-182.
- GOODENOUGH, J. B.: Solid electrolytes, eds. Hagenmuller P. and Van Gool, W. Acad. Press., New York, 1978, pp. 393-415.
- SUBRAMANIAN, M. A., SUBRAMANIAN, R. y CLEARFIELD, A.: Lithium ion conductors in the system $\text{AB}(\text{IV})_2(\text{PO}_4)_3$ (B=Ti, Zr and Hf). *Solid State Ionics*, 32-33 (1989), 70-76.
- BARJ, M., PERTHUIS, H. y COLOMBAN, PH: Relations between sublattice disorder, phase transition and conductivity in Nasicon. *Solid State Ionics*, 9/10, (1983), 845-850.
- PETIT, D., COLOMBAN, PH, COLLIN, G. y BOILOT, J. P.: Fast ion transport in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$: structure and conductivity. *Mat. Res. Bull.*, 21 (1986), 365-371.
- CASCIOLA, M., CONSTANTINO, U., MERLINI, L., KROGH ANDERSEN, I. G. y KROGH ANDERSEN, E.: Preparation, structural characterization and conductivity of $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. *Solid State Ionics.*, 26 (1989), 229-235.
- ALAMO, J. y RODRIGO, J. L.: Thermal expansion of $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$: water inclusion influence. *Solid State Ionics*, 32*33 (1989), 70-76.

BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR. 30 (1991) 6, 510-515

Preparación, procesamiento y caracterización eléctrica de materiales Y-FSZ dopados con Al_2O_3 hasta el límite de la solución sólida

M. T. HERNANDEZ, J. R. JURADO, P. DURAN

Departamento de Electrocerámica. Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). Arganda del Rey (Madrid)

RESUMEN.—Preparación, procesamiento y caracterización eléctrica de materiales Y-FSZ dopados con Al_2O_3 hasta el límite de la solución sólida.

Se han preparado materiales cerámicos dentro del sistema $8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ variando la cantidad de alúmina entre 0 y 0,6 moles% a partir de soluciones de cloruros, mediante precipitación en medio alcalino de los tres cationes simultáneamente.

ABSTRACT.—Preparation, processing electric characterization of Y-FSZ doped with Al_2O_3 materials until the solid solution limit.

Materials fluorite-type zirconia ceramic composites (8 mol% Y_2O_3) have been prepared for varying alumina concentration from 0 up to 0.6 mol%. Composites were prepared by the coprecipitation of the cations in a alkaline medium, by using