

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITAS:

(1 - X)KH₂PO₄ - (X)Al₂O₃ Y (1 - X)KHSO₄ - (X)Al₂O₃ (X = 0.1 - 0.6)

MITCHEL ALEXANDER GIRÓN PALACIO

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, NATURALES Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA

POPAYÁN

2003

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITAS:

$(1 - X)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (X)\text{Al}_2\text{O}_3$ Y $(1 - X)\text{KHSO}_4 - (X)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($X = 0.1 - 0.6$)

MITCHEL ALEXANDER GIRÓN PALACIO

**Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Físico**

Director

M.Sc. Germán Cuervo O.

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, NATURALES Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA

POPAYÁN

2003

Nota de aceptación:

Director
M.Sc. Germán Cuervo o.

Jurado
Ph.D. Gilberto Bolaños P.

Jurado
Ph.D. Jesús Evelio Diosa

Popayán, 9 de diciembre de 2003

A mi padre
(Imposible escribir las innumerables razones)

Víctor
(Espero que el sendero que recorres sea transitorio)

y Fernando
(Esperando algún día volvernos a encontrar
y simplemente hablar y hablar)

AGRADECIMIENTOS

A mi familia (Chely, Vicky, Paola, Dani, mis abuelitas: Martha por sus sabios consejos y Mary), en especial a mi padre por su apoyo.

A mi tía Vilma, Fabián Maya, Julie y Ana María por su hospitalidad durante todo el tiempo de estudios en Popayán.

A Germán Cuervo por su confianza.

Al Grupo de Transiciones de Fase en Sistemas No Metálicos de la Universidad del Valle, sobretodo a Ph.D. Rubén Vargas y D.Sc. Esperanza Torijano, ya que sin ellos este trabajo no hubiese sido posible.

A Johan, mi parce, por su compañía.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. TRANSICIONES DE FASE, SÓLIDOS IÓNICOS Y CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DEL KDP	24
1.1 TRANSICIÓN DE FASE	24
1.2 TRANSICIONES DE FASE DE PRIMER ORDEN	25
1.3 TRANSICIONES DE FASE CONTINUAS	27
1.4 TRANSICIONES DE FASE EN SÓLIDOS	29
1.5 TRANSICIONES DE FASE ESTRUCTURALES	29
1.6 CONDUCTORES IÓNICOS: ASPECTOS GENERALES	30
1.7 CONDUCTORES PROTÓNICOS	36
1.8 MECANISMOS DE TRANSPORTE EN SÓLIDOS IÓNICOS Y SUPERIONICOS: NOCIONES BASICAS	38

1.9 CLASIFICACION DE LOS SÓLIDOS SUPERIONICOS:	43
1.9.1 Materiales con estructura cristalina	44
1.9.2 Electrolitos amorfo - vidrio	45
1.9.3 Electrolitos poliméricos	45
1.9.4 Compositas electrolíticas	46
1.10 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DEL KDP	57
2. METODOS EXPERIMENTALES	62
2.1 PREPARACION DE LAS COMPOSITAS $(1 - X)KH_2PO_4 - (X)Al_2O_3$ Y $(1 - X)KHSO_4 - (X)Al_2O_3$ ($X = 0.1 - 0.6$)	62
2.2 TECNICAS EXPERIMENTALES	62
2.2.1 Calorimetria de barrido diferencial (DSC)	62
2.2.2 Análisis Termogravimétrico	65
2.2.3 Espectroscopia de impedancias	67
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71

3.1 RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA $(1 - X)KH_2PO_4 -$ $(X)Al_2O_3$ ($X = 0.1 - 0.6$)	71
3.2 RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA $(1 - X)KHSO_4 -$ $(X)Al_2O_3$ ($X = 0.1 - 0.5$)	80
4. CONCLUSIONES Y ACTIVIDADES FUTURAS	89
4.1 CONCLUSIONES	89
4.2 ACTIVIDADES FUTURAS	91
BIBLIOGRAFIA	92

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Valores a temperatura ambiente de conductividad, movilidad y concentración de portadores de sólidos iónicos y electrónicos.	31
Tabla 2. Conductividad a temperatura ambiente (σ_{RT}) y energía de activación (E_A) de algunos conductores protónicos.	37
Tabla 3. Algunos parámetros de transporte iónico importantes de un anfitrión convencional AgI y uno nuevo: templado y enfriado rápido [0.75AgI-0.25AgCl] y de algunas compositas.	50
Tabla 4. Algunos sistemas de compuestos cristal-vidrio y compuestos vidrio-polímero.	51
Tabla 5. Variación de la temperatura de inicio de deshidratación para el sistema (0.9)KH ₂ PO ₄ - (0.3)Al ₂ O ₃ con el tamaño de grano de Al ₂ O ₃ .	80
Tabla 6. Variación de la energía de Activación para el sistema (0.9)KH ₂ PO ₄ - (0.1)Al ₂ O ₃ con el tamaño de grano de Al ₂ O ₃ .	80

Tabla 7. Variación de la temperatura de inicio de deshidratación para el sistema (0.7)KHSO₄ - (0.3)Al₂O₃ con el tamaño de grano de Al₂O₃. 86

Tabla 8. Variación de la energía de Activación para el sistema (0.7)KHSO₄ - (0.3)Al₂O₃ con el tamaño de grano de Al₂O₃. 88

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Características de un cambio de fase de primer orden, (a) Función de Gibbs, (b) Entropía, (c) Volumen, (d) Capacidad calorífica.	27
Figura 2. Características de un cambio de fase de orden superior (segundo orden según Ehrenfest).(a) Función de Gibbs, (b) Entropía, (c) Calor específico, (d) calor específico en transición lambda.	28
Figura 3. Dependencia de la Conductividad iónica contra temperatura de algunos sólidos iónicos normales y superiónicos.	33
Figura 4. Representación esquemática (a) defectos de Frenkel y (b) defectos de Schottky .	40
Figura 5. Barrera de potencial para un ion con y sin gradiente de campo eléctrico.	40
Figura 6. Representación composicional de la conductividad a temperatura ambiente, para las compositas preparadas con el anfitrión convencional AgI y el nuevo [0.75AgI - 0.25AgCl]	49

Figura 7. Conductividad del sistema $(1 - x)\text{RbHSO}_4\text{-}x\text{SiO}_2$ como función del contenido de sílica SiO_2 ($T = 75^\circ\text{C}$).	53
Figura 8. Estructura tetragonal del KH_2PO_4 (KDP) a temperatura ambiente	57
Figura 9. Estructura ortorrómbica del KHS	60
Figura 10. (a) Analizador de calorimetría diferencial de barrido (DSC) modelo DSC 7, (b) esquema donde se presenta la muestra y la referencia.	63
Figura 11: Curva ideal de DSC.	64
Figura 12. Analizador termogravimétrico (TGA) y estación de datos.	66
Figura 13. (a) curva de TGA y (b) DTG.	67
Figura 14. Equipo para medir capacitancia (a), esquema ilustrativo de la celda (muestra + bloque) para medir las impedancias (b).	68
Figura 15. Diagrama ilustrativo de la impedancia eléctrica (Z_{im} Vs. Z_{real}).	69
Figura 16. Diagrama ilustrativo de la impedancia y el circuito equivalente cuando existen electrodos bloqueadores.	70
Figura 17. Termograma DSC para el sistema $(1 - x)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0.1 - 0.6$), tamaño de partícula de Al_2O_3 : 50 nm., usando barrido de	72

calentamiento de 5 °C/min. bajo un flujo de nitrógeno seco.

Figura 18. Termograma DSC para el sistema $(1 - x)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0.1 - 0.5$), tamaño de partícula de Al_2O_3 : $0.1 \mu\text{m}$., usando barrido de calentamiento de 5 °C/min. bajo un flujo de nitrógeno seco. 73

Figura 19. Termograma DSC para el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$, variando el tamaño de grano de Al_2O_3 usando barrido de calentamiento de 5 °C/min bajo un flujo de nitrógeno seco. 75

Figura 20. Termograma TG (% pérdida de peso vs temperatura) para el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferentes tamaños de grano de Al_2O_3 usando barrido de calentamiento de 5 °C/min bajo un flujo de nitrógeno seco. 76

Figura 21. Termograma DTG (derivada % pérdida de peso Vs temperatura) para el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferentes tamaños de grano de Al_2O_3 usando barrido de calentamiento de 5 °C/min bajo un flujo de nitrógeno seco. 77

Figura 22. Diagrama de Nyquist para el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ (Al_2O_3 con tamaño de partícula $10 \mu\text{m}$), algunas temperaturas 78

Figura 23. Conductividad - dc Vs. Inverso de la temperatura para 79

(0.9)KH₂PO₄ - (0.1)Al₂O₃ para varios tamaños de grano de Al₂O₃, comparado con KDP puro

Figura 24. Termograma DSC para el sistema (1 - x)KHSO₄ - (x)Al₂O₃, a 81
diferentes concentraciones, tamaño de partícula de Al₂O₃ 0.1 μm., usando
barrido de calentamiento de 5 °C /min bajo un flujo de nitrógeno seco.

Figura 25. Termograma DSC para el sistema (0.7)KHSO₄ - (0.3)Al₂O₃, 83
variando el tamaño de partícula de Al₂O₃, usando barrido de calentamiento
de 5 °C/min bajo un flujo de nitrógeno seco.

Figura 26. Termograma TG (% pérdida de peso Vs temperatura) para el 84
sistema (0.7)KHSO₄ - (0.3)Al₂O₃ con diferentes tamaños de grano de Al₂O₃,
usando barrido de calentamiento de 5 °C/min bajo un flujo de nitrógeno
seco.

Figura 27. Termograma DTG (derivada % pérdida de peso Vs temperatura) 85
para el sistema (0.7)KHSO₄ - (0.3)Al₂O₃ con diferentes tamaños de grano
de Al₂O₃, usando barrido de calentamiento de 5 °C/min bajo un flujo de
nitrógeno seco.

Figura 28 Conductividad - dc Vs. Inverso de la temperatura para 87
(0.7)KHSO₄ - (0.3)Al₂O₃ para varios tamaños de partícula de Al₂O₃,
comparado con el KHS puro

RESUMEN

Se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para estudiar el comportamiento de las compositas electrolíticas: $(1 - x)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ y $(1 - x)\text{KHSO}_4 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0.1 - 0.6$), con el fin de hacer un estudio mas detallado se realizo termogravimetría (TG) y espectroscopia de impedancias (IS) a las compositas $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ y $(0.7)\text{KHSO}_4 - (0.3)\text{Al}_2\text{O}_3$ cuando se varía el tamaño de grano de la alúmina. Las compositas se prepararon por mezcla mecánica de los componentes seguido por calentamiento a temperaturas muy cercanas y por debajo del punto de fusión de las sales (KHSO_4 210 °C, KH_2PO_4 259 °C) Las curvas de DSC para muestras monocristalinas de KDP puro presentan dos picos, el primer pico aparece en 183 °C y el segundo pico a 195 °C. Para $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ se observan tres picos en el barrido de calentamiento alrededor de 181 °C, 215 °C y 236 °C respectivamente. Las curvas DSC para muestras policristalinas de KHS puro presentan dos picos, el primer pico aparece en 181 °C y el segundo pico a 210 °C. Para $(0.7)\text{KHSO}_4 - (0.3)\text{Al}_2\text{O}_3$ se observan tres picos endotérmicos alrededor de 173 °C, 194 °C y 204 °C respectivamente.

Se encontró entonces que para $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ y $(0.7)\text{KHSO}_4 - (0.3)\text{Al}_2\text{O}_3$ se inducen transiciones de fase a 181 °C y 173 °C respectivamente. El aumento en la concentración provoca corrimientos en las temperaturas de los picos encontrados así como la desaparición de las nuevas transiciones encontradas. El aumento del tamaño de grano de alúmina para los sistemas mencionados, provoca también la desaparición de esas nuevas transiciones encontradas.

Las medidas de conductividad - dc para las compositas muestran un comportamiento tipo Arrhenius similar al observado en cristales del tipo KDP. Los resultados son discutidos en términos del efecto de aproximación de partículas de Al_2O_3 dispersas sobre el comportamiento protónico del KDP y KHS.

INTRODUCCION

Para muchas aplicaciones que involucren energía, como baterías y celdas de combustible, se hace necesario la utilización de un electrolito. Los electrolitos son materiales que tienen una gran conductividad iónica pero conductividad electrónica despreciable.

El interés actual de la industria moderna es poder sintetizar electrolitos sólidos que reemplacen los electrolitos líquidos y que presenten ventajas tales como funcionamiento en un intervalo amplio de temperatura, facilidad de manipulación, larga vida de almacenamiento, puedan ser reutilizables y de tamaño pequeño.

Desde el descubrimiento en 1967 de dos sistemas sólidos: MAg_4I_5 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$)^[1-3] y Na- β -alúmina^[4], con excepcionales altas conductividades iónicas de Ag^+ y Na^+ , respectivamente ($\sigma \approx 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$), a temperatura ambiente y moderadamente alta temperatura, han sido reportados un gran número de sólidos conductores iónicos con varias especies móviles: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Cu^+ , F^- , O^{2-} , etc.

En los conductores iónicos que presentan conductividades $\sigma > 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$, estas son favorecidas por defectos puntuales que facilitan la migración de las especies

móviles. Dichos defectos son creados térmicamente. Mientras que en los conductores iónicos con conductividades $\sigma > 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, llamados conductores superiónicos, las especies potencialmente móviles son numerosas, creando una estructura ligeramente compacta que facilita el desorden dinámico y la difusión de especies.

Estos sistemas parecen ser una promesa tecnológica inmensa. Especialmente en el desarrollo de dispositivos electroquímicos de estado sólido, tales como, baterías, sensores, celdas combustible, dispositivos electrocrómicos.

Los conductores protónicos son un caso particular de conductores iónicos y son buenos candidatos a electrolitos sólidos por las propiedades de conducción que presentan algunos de ellos. Existe un vasto número de conductores protónicos que han sido identificados en este momento como poseedores de propiedades de conducción significantes. Las propiedades de transporte son debidas a la presencia de protones particularmente móviles y características estructurales particulares que incorporan una serie de enlaces de hidrógeno dinámicamente desordenados. Compuestos tales como MXAO_4 , MX_2BO_4 , $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{H}, \text{D}$, $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{B} = \text{P}, \text{As}$) se caracterizan por presentar un número de transiciones de fase dependientes de la temperatura, siendo la más importante la transición a la fase superiónica, la cual ocurre a temperaturas tan bajas como 32°C ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$) o tan altas como 172°C (RbHSeO_4). Bajo calentamiento, en los cristales ocurren rotaciones del tetraedro AO_4 ya que la estructura $\text{M}_m(\text{AO}_4)_n$ pierde su rigidez y los cristales sufren la transición de fase al estado

superprotónico. La conductividad superprotónica (10^{-3} - 10^{-1} Scm^{-1}) se observa hasta la temperatura de fusión (< 327 °C)^[5].

Los hidrosulfatos de cesio y de rubidio son los más promisorios conductores protónicos con enlaces de hidrógeno desordenados y con una conductividad independiente de la humedad^[6, 7]. El CsHSO_4 , por ejemplo, a 141 °C transforma de una fase de baja temperatura, cuya conductividad es del orden de 10^{-6} Scm^{-1} , a una fase superiónica cuya conductividad es 10^{-2} Scm^{-1} . La sustitución parcial de los iones de Cs^+ por Li^+ , Rb^+ , K^+ mostró como resultado un estado más desordenado con debilitamiento de los enlaces de hidrógeno a temperatura ambiente^[8, 9]. Los valores más altos de conductividad fueron observados en el caso de la sustitución de K^+ .

La revelación de las transiciones de fase y el posterior descubrimiento de la conductividad superprotónica en el CsHSO_4 y CsHSeO_4 ^[10-12] impulsó el estudio activo de los anhídros como posibles conductores protónicos de estado sólido.

Los fosfatos y arsenatos dihidrogenados de K, Rb, Cs y NH_4 con fórmula general MH_2PO_4 y MH_2AsO_4 son conocidos como la familia del KDP (KH_2PO_4). A altas temperaturas ellos exhiben alto desorden protónico que da lugar a estados electrolíticos en la fase sólida. La conductividad de alta temperatura de estos compuestos es del orden de 10^{-8} Scm^{-1} ^[13] y la energía de activación varía entre 0.5 y 0.7 eV. A más altas temperaturas, no lejos del punto de fusión, la conductividad se incrementa a 10^{-6} Scm^{-1} y la energía de activación a $0.9 - 1.0$

eV^[14]. Casi todos tienen la particularidad de que la gran movilidad iónica se alcanza estando aún el sistema en estado sólido^[15, 16]. La conducción protónica es debida probablemente a defectos Frenkel o Schottky. O'keeffe y Perrino interpretaron la conductividad del KDP como una propiedad intrínseca de los enlaces de hidrógeno^[17]. En las referencias [18] - [23] se han desarrollado otras teorías.

Actualmente se trabaja a nivel mundial en el incremento en la conductividad de la fase de baja temperatura de materiales iónicos. Esto ha llevado al descubrimiento reciente de los sistemas compositos.

Los compositos son sistemas multifases (principalmente de dos fases), en los cuales se mezclan dos o más materiales para obtener algunas propiedades deseadas, por ejemplo, el incremento de la conductividad iónica a temperatura ambiente. Los primeros sistemas fueron descubiertos en 1973 cuando se reportó un incremento de 50 veces en la conducción del ión de Li^+ a temperatura ambiente dopando LiI con partículas ultrafinas de Al_2O_3 ^[24]. Desde entonces, se han investigado un gran numero de sistemas compositos de dos fases, basados en Ag^+ , Cu^+ , Na^+ , K^+ , obteniendo un aumento en la conductividad de 2 o 3 ordenes de magnitud comparada con las de las fases constituyentes^[25-32].

Estos sistemas de dos fases se preparan en general, dopando un sólido, moderadamente conductor iónico (matriz), con un material aislador inerte altamente disperso, tal como Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO ^[33-37].

El incremento en la conductividad en los compositos se atribuye al gran incremento en la concentración de defectos puntuales dentro del electrolito sólido después de su dopaje heterogéneo con el aditivo inerte^[24, 38, 39].

El sulfato de litio es conocido como un buen conductor superiónico a temperaturas por encima de 570 °C, con una conductividad cercana a 1 S/cm. Pero a temperaturas más bajas Li_2SO_4 es un pobre conductor. La adición de alúmina permite la formación de compositos $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ que tienen una conductividad mayor, la cual es máxima para compositos que contienen 50% mol de alúmina. Uvarov et al^[40] determinaron la conducción iónica y la energía de activación de nanocompositos en el sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ obteniéndose un incremento de la conductividad y disminución de la energía de activación a bajas temperaturas en el rango de 10^{-8} a $5.5 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, con E_a de 1 eV para la sal pura a $2 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ y E_a de 0.66 eV para el nanocomposito. Esto probablemente es causado por el incremento de la concentración de defectos dentro del electrolito sólido después de su dopaje heterogéneo con el aditivo inerte.

En el campo de las sales ácidas, se ha encontrado que el dopaje heterogéneo de sales tipo MHSO_4 con SiO_2 o TiO_2 ha permitido la síntesis de compositos protónicos altamente conductivos. El aumento en la conductividad se atribuye a la formación de MHSO_4 amorfo^[38, 39]. En particular, el dopaje de CsHSO_4 con SiO_2 o TiO_2 resultó en un composito del tipo $(1 - x)\text{CsHSO}_4 - x\text{AO}_2$ donde $x = 0.0 - 0.7$ (A = Si o Ti) cuya conductividad se incrementó entre 1.5 a 2.5 veces más que la del CsHSO_4 puro^[41, 42].

En este trabajo se sintetizaron las compositas: $(1 - x)\text{KHSO}_4 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ y $(1 - x)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0.1 - 0.6$) mediante reacción en estado sólido (macerado mecánico seguido de tratamiento térmico de la muestra a una temperatura cercana a la de fusión de la sal correspondiente), con el objetivo de estudiar la influencia del tamaño de grano, la concentración del óxido, en las propiedades estructurales, térmicas y de transporte.

Se utilizaron técnicas como termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido, espectroscopia de impedancias para abordar el problema planteado, y sus resultados son comparados con los reportados en la literatura^[15].

Los temas se presentaran en la siguiente manera:

En el capítulo uno, se presentan algunos aspectos generales, teóricos de los sólidos iónicos y características generales del KH_2PO_4 (KDP) y KHSO_4 KHS.

En el capítulo dos, se describen las técnicas empleadas en este trabajo a saber: Calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia de impedancias, y análisis termogravimétrico (TGA) que permiten realizar medidas de flujo de calor, conductividad, cambio de masa en función de la temperatura respectivamente.

En el capítulo tres, Resultados y discusión, se muestran y discuten los resultados obtenidos experimentalmente con las técnicas explicadas en el capítulo anterior.

Por último, en el capítulo cuatro, se presentan las conclusiones del trabajo y sugerencias para trabajos posteriores.

1. TRANSICIONES DE FASE, SÓLIDOS IÓNICOS Y CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DEL KDP

1.1 TRANSICIÓN DE FASE

En termodinámica se da el nombre de fase al conjunto de todas las partes de un sistema que tienen la misma composición química, estructural y que se encuentran en un mismo estado (entendiendo estado en su acepción más general), por ejemplo: el vapor húmedo es un sistema de dos fases: líquido en ebullición y vapor saturado seco.

Un sistema termodinámico puede existir en un número de fases diferentes cuyo comportamiento macroscópico puede diferir notablemente. Generalmente los sistemas se vuelven más ordenados cuando la temperatura baja; las fuerzas de cohesión aumentan y disminuye la movilidad térmica, y los átomos pueden reordenarse dentro de estados más ordenados (bajo la acción de sus propias interacciones). Los cambios de fase ocurren abruptamente a una temperatura dada, conocida como temperatura de transición. La forma y el tipo de ordenamiento logrado no solo depende de la temperatura del sistema, sino también de las acciones que el exterior ejerce sobre él (por ejemplo: el volumen impuesto a un gas, el campo magnético al que está sujeto un material magnético, el campo eléctrico externo a un dieléctrico, etc.). Una transición de fase está caracterizada por una singularidad en un potencial termodinámico, como la

energía libre. Si hay una discontinuidad en una o más de las primeras derivadas del potencial termodinámico apropiado la transición es llamada de primer orden.

Si las primeras derivadas son continuas pero las segundas son discontinuas o infinitas la transición se llama de orden superior, continua o crítica. Este tipo de transición corresponde por ejemplo a una divergencia en la susceptibilidad^[43].

1.2 TRANSICIONES DE FASE DE PRIMER ORDEN^[44]

Las transiciones de fase más familiares son: transición sólido – líquido (fusión), líquido - gas (vaporización) y sólido – gas (sublimación), en ellas hay una transferencia de calor, conocida como calor latente, y un cambio de volumen, mientras la temperatura y la presión permanecen constantes.

Si la transición es reversible el calor latente por mol de la sustancia esta dado por:

$$l = T(S - S_0) \quad (1)$$

donde S_0 y S son la entropía de la fase inicial y final, respectivamente. En consecuencia la existencia de calor latente indica un cambio en la entropía del sistema.

Dado que:

$$G = U - TS + PV \quad (2)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_V dP \quad (3)$$

luego:

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = S \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_V = V \quad (5)$$

(donde G es la energía libre de Gibbs, U la energía interna).

De acuerdo con esto las transiciones de fase de primer orden se caracterizan por:

1. Un cambio en la entropía y el volumen del sistema
2. Las primeras derivadas de la función de Gibbs presentan una discontinuidad finita y dado que

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \quad (6)$$

Implica entonces que:

3. La capacidad calorífica es infinita en el punto de transición.

Estas características se pueden observar en la figura 1.

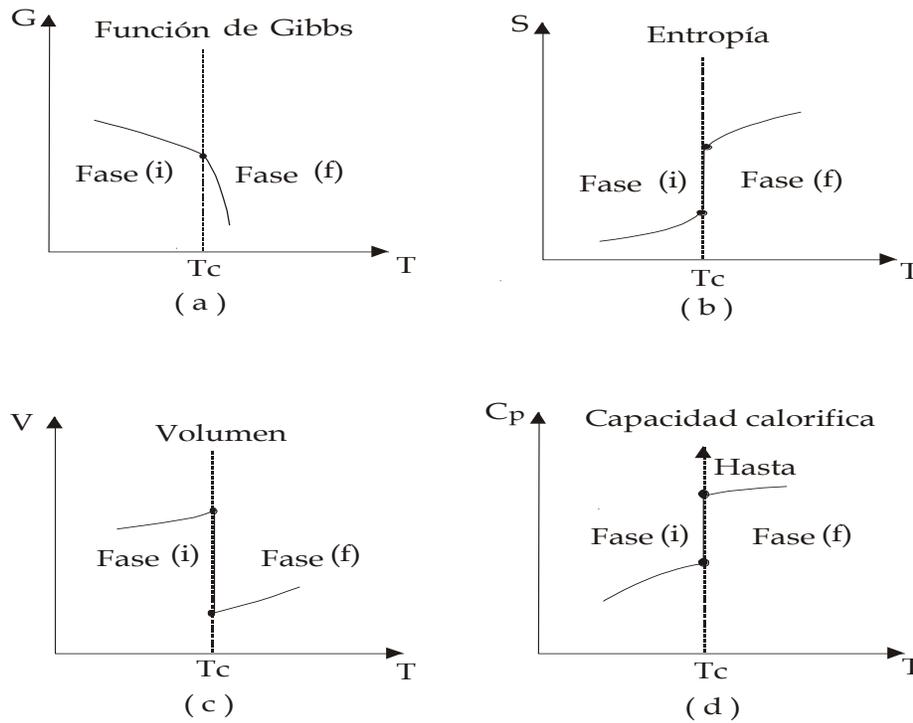


Figura 1. Características de un cambio de fase de primer orden, (a) Función de Gibbs, (b) Entropía, (c) Volumen, (d) Capacidad calorífica.

1.3 TRANSICIONES DE FASE CONTINUAS^[44]

Este tipo de transiciones no están asociadas con el desprendimiento o absorción de calor como ocurre con las de primer orden (esto es: en transiciones continuas no hay cambios en el volumen ni en la entropía del sistema). En las transiciones de segundo orden (clasificación de Ehrenfest) varían a saltos la capacidad calorífica, los coeficientes de dilatación y algunas otras características de la sustancia dado que son derivadas segundas del potencial termodinámico de interés:

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left[- \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \right] = - \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \quad (7)$$

$$kV = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right] = - \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \quad (8)$$

$$\beta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_P = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \quad (9)$$

donde C_p es el calor específico isobárico, k la compresibilidad isotérmica y β coeficiente térmico de expansión.

Esto muestra que una transición continua esta caracterizada por cambios discontinuos en las segundas derivadas de la función de Gibbs o en derivadas de orden superior. En la figura 2 se representan las variaciones de el potencial de Gibbs, la entropía y el calor específico en función de la temperatura.

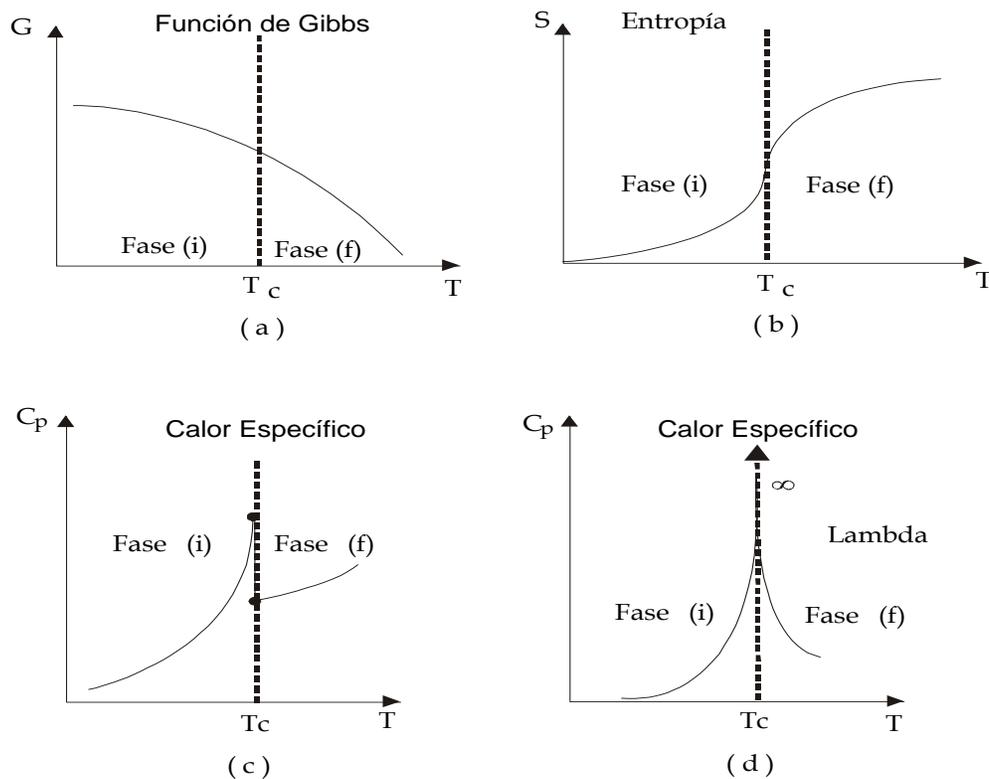


Figura 2. Características de un cambio de fase de orden superior (segundo orden según Ehrenfest). (a) Función de Gibbs, (b) Entropía, (c) Calor específico, (d) calor específico en transición lambda.

1.4 TRANSICIONES DE FASE EN SÓLIDOS

La simetría de la transición de fase sólido - sólido están totalmente descritas por las estructuras de las dos fases. La fase de alta simetría (usualmente alta temperatura) es llamada la fase prototípica. (A alguna temperatura T_c la simetría del cristal cambia). La fase de baja simetría es cuantitativamente descrita por el parámetro de orden $\eta(T)$ de la transición. Si la transición ocurre continuamente (es decir si $\eta(T) \rightarrow 0$ suavemente) entonces se dice que la transición es de segundo orden. Experimentalmente, uno puede determinar solamente una transición de fase “casi de segundo orden” siempre y cuando esto sea siempre posible para un pequeño salto en $\eta(T)$ u otras propiedades que sean detectadas. Esto se sobreentenderá cada vez que usemos el termino “segundo orden”.

Cerca de una transición de fase de segundo orden, el cristal llega a ser “suave” con respecto al parámetro de orden. Más precisamente, la susceptibilidad, el calor específico (C_p), etc. correspondiente diverge y las fluctuaciones de $\eta(T)$ llegan a ser muy grandes y correlacionadas sobre grandes volúmenes de espacio – tiempo^[45].

1.5 TRANSICIONES DE FASE ESTRUCTURALES

El cambio de estructura en una transición de fase en un sólido ocurre de dos formas diferentes: La primera, son aquellas transiciones donde los átomos de un sólido reconstruyen una nueva red, por ejemplo, cuando el grafito se transforma en diamante o si un sólido amorfo cambia al estado cristalino. La segunda, son

aquellos donde una red regular es distorsionada levemente “sin que de alguna manera se rompa el enlace de la red” de acuerdo a Buerger^[46]. Esto puede ocurrir como un resultado de pequeños desplazamientos en la posición de la red de átomos simples o moléculas unitarias por un lado, o al ordenamiento de átomos o moléculas entre varias posiciones equivalentes por otro lado. Debido al transporte de materia, el cual está inherentemente involucrado en la transición reconstructiva, ellos son a menudo procesos lentos “recristalización”^[45].

1.6 CONDUCTORES IÓNICOS: ASPECTOS GENERALES

La conductividad eléctrica en los sólidos puede ser electrónica o iónica. La conducción electrónica típicamente ocurre en metales y semiconductores. La conducción iónica ocurre por virtud de la migración de los defectos de red bajo la influencia de un voltaje aplicado^[47]. En los conductores iónicos no son los iones las únicas especies móviles sino también electrones, pero la conductividad ocurre principalmente debido a los iones. Los compuestos iónicos pueden ser divididos en tres grandes grupos:

- (i) aisladores con una conductividad iónica residual menor que $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$, generalmente del mismo orden de magnitud de la contribución electrónica.
- (ii) conductores iónicos en los cuales la presencia de defectos de punto permite una conductividad por encima de $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$.
- (iii) conductores superiónicos, estos conductores también son llamados “electrolitos sólidos” o “conductores de ion rápido”^[48] con una conductividad de por lo menos $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.

La principal diferencia entre los dos últimos grupos de materiales tiene que ver con la energía de activación (E_a): en el caso de los superconductores iónicos, E_a es menor que 0.4 o aún 0.2 eV, mientras que en los conductores iónicos usualmente se observan valores que varían entre 0.6 y 1.2 eV. Los superconductores iónicos tienen una alta conductividad a temperaturas muy por debajo del punto de fusión.

En los conductores iónicos, los defectos que permiten la difusión de portadores de carga deben ser creados térmicamente, mientras que en los conductores superiónicos, las especies potencialmente móviles son numerosas y la estructura parece ligeramente compacta para facilitar el desorden dinámico y la difusión de tales especies. La tabla 1 presenta los valores de algunos parámetros básicos de transporte de sólidos que conducen iones y electrones.

Tabla 1. Valores a temperatura ambiente de conductividad, movilidad y concentración de portadores de sólidos iónicos y electrónicos^[49].

Materiales		Conductividad (σ), 27 °C (S cm ⁻¹)	Movilidad (μ), 27 °C (cm V ⁻¹ S ⁻¹)	Concentración de portadores (n), 27 °C (cm ⁻³)
Conductores electrónicos	Metales	$\sim 10^5$	$\sim 10^2$	$\sim 10^{22}$
	Semiconductores	$\sim 10^{-5}$ - 10^0	$\sim 10^3$	$\sim 10^{10}$ - 10^{13}
Conductores iónicos	Sólidos Superiónicos	$\sim 10^{-1}$ - 10^{-4}	$\leq 10^0$	$\leq 10^{22}$
	Sólidos iónicos normales	$\sim 10^{-5}$ - 10^{-10}		
	Sólidos iónico pobres	$< 10^{-10}$		

El flujo de partículas, en particular iones, es favorecida por las imperfecciones en la red cristalina (defectos puntuales o de red tales como vacancias, iones intersticiales, etc.).

La mayoría de los materiales superiónicos alcanzan una conductividad eléctrica alta por encima de una cierta temperatura la cual podría o no estar definida. En otras palabras, con el incremento de la temperatura la conductividad eléctrica algunas veces cambia gradualmente o muestra un salto abrupto. Además para los materiales que presentan un salto abrupto en la conductividad, este salto algunas veces está asociado con un cambio de fase estructural evidente, aunque algunas veces no es muy claro. Las estructuras que permiten el transporte del ión rápido son generalmente desordenadas.

Un gran número de sistemas iónicos con iones estructurales tales como: las sales ácidas, sales de litio y de plata, presentan transiciones de fase tipo sólido – sólido, manifestando fuertes variaciones en las propiedades físicas a medida que la temperatura cambia. Muchas de estas sales muestran comportamiento ferroeléctrico, antiferroeléctrico y vidrio de protón a bajas temperaturas^[15].

La figura 3 muestra la variación de la conductividad eléctrica con la temperatura de algunos sólidos iónicos normales y sólidos superiónicos, además dos sistemas electrolitos acuosos para comparación directa. Se observa claramente que los valores de conductividad para sistemas superiónicos no solo son cercanos a los

valores para sistemas electrolitos líquidos sino que permanecen estables en un amplio rango de temperatura.

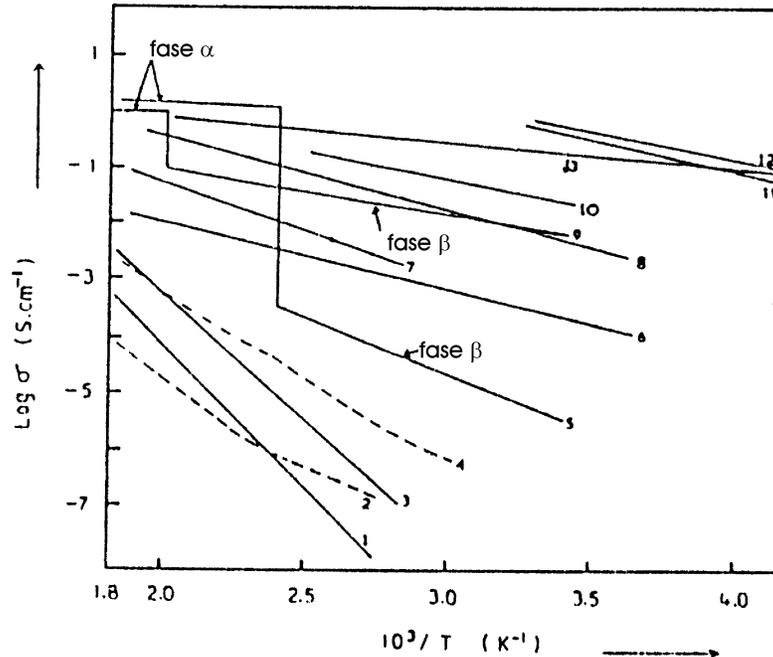


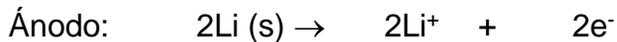
Figura 3. Conductividad iónica vs. inverso de la temperatura de algunos sólidos iónicos normales y superiónicos. (1) AgCl (2) CuI (3) AgBr (4) β -PbF₂ (5) AgI (6) LiBOCl (7) RbBiF (8) β -alúmina (9) Ag₃SI (10) Ag₁₃(Mg₄N)₂I₁₅ (11) 34% KOH (solución acuosa) (12) 35% H₂SO₄ (solución acuosa) (13) RbAgI₅

Los sólidos superiónicos muestran una gran expectativa tecnológica, especialmente en el desarrollo de dispositivos electroquímicos de estado sólido tales como: fuentes de poder (baterías), sensores, celdas de combustible, dispositivos de exhibición electrocrómica, dispositivos de memoria, supercapacitores, etc, otra de las expectativas que se tiene es la de superar las limitaciones que presentan los dispositivos basados en electrolitos líquidos.

Estos dispositivos presentan grandes ventajas:

- Su utilidad en un amplio rango de temperatura es decir, por debajo de 0 °C y encima de 100 °C donde dispositivos con electrolitos líquidos normalmente dejan de trabajar.
- Posibilidad de miniaturización.

En efecto, una amplia variedad de dispositivos electroquímicos de estado sólido ya están disponibles comercialmente. Un ejemplo sencillo de tales dispositivos que dan un alto rendimiento es el Lil, que aunque tiene una conductividad iónica ligeramente baja, se utiliza en la fabricación de las baterías usadas en marcapasos para el corazón (The implantable Heart - pace - Marker): el Lil es el electrolito sólido que separa el ánodo (Li) del cátodo (yoduro embebido en un polímero conductor). La reacción de la celda es:



Como el Lil contiene defectos tipo Schottky, los pequeños cationes Li^+ pueden pasar a través del electrolito sólido, mientras los electrones liberados recorren el circuito externo^[50].

Para aplicaciones de dispositivos electroquímicos, los sistemas electrolitos sólidos necesitan tener las siguientes propiedades:

- La conductividad iónica debería ser alta (aproximadamente $10^{-1} - 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) y la conductividad electrónica debería ser despreciable ($< 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$).
- La energía de activación debe ser muy baja ($< 0.3 \text{ eV}$)
- Los portadores de carga deben ser solo iones, es decir, se tiene un número de transporte iónico, $t_{\text{ion}} \approx 1$.

Varios factores estructurales y no estructurales son responsables de las propiedades anteriores de los sólidos superiónicos. Algunos factores importantes incluyen^[49]:

- Estructura de volumen libre
- Estructura cristalina
- Alto grado de desorden en la red
- Alta movilidad de la concentración iónica
- Tamaño de los iones móviles
- Polarizabilidad iónica
- Interacción ion - ion
- Características del enlace
- Amplitudes vibracionales o movimiento rotacional de los iones vecinos
- Número y accesibilidad de los sitios de ocupación
- Intersticios del cristal
- Presencia de canales de alta conducción ,etc.

En sistemas sólidos cristalinos y policristalinos, la estructura es probablemente el principal factor controlador para la alta conductividad iónica. Progresos significativos se han hecho recientemente para sintetizar los sólidos de alta conductividad en diferentes fases adoptando varias rutas de preparación^[15].

1.7 CONDUCTORES PROTÓNICOS

La conducción protónica se puede considerar como un caso particular de la conducción iónica. Un material se define como un conductor protónico sólido si los protones (especies que contienen H^+) pueden ser transferidos a través del sólido y convertidos a gas de hidrógeno en el cátodo. Este proceso debe ser mantenido por un largo periodo de tiempo por una fuente que supla de protones al ánodo.

Los conductores protónicos se pueden clasificar de acuerdo con sus valores de conductividad y energía de activación. La tabla 2 muestra valores de conductividad y energía de activación a temperatura ambiente para algunos compuestos^[51], en la que se aprecia la correlación entre esos dos parámetros para diferentes tipos de conductores protónicos clasificados de acuerdo a los mecanismos de conductividad: Mecanismos de defecto en compuestos anhidros, saltos de iones en estructuras ligeramente compactas y conducción en estado casi líquido:

Tabla 2. Conductividad a temperatura ambiente (σ_{RT}) y energía de activación (E_A) de algunos conductores protónicos^[51].

Material	σ_{RT} (S cm ⁻¹)	E_A (eV)	Mecanismo
KHSO ₄	10 ⁻⁸	0.64	Defectos
CsHSO ₄ (147°C)	10 ⁻²	0.33	salto+rotación de H ⁺
KD ₂ PO ₄	10 ⁻⁸	0.56	Defectos
NH ₄ H ₂ P0 ₄	10 ⁻⁸	0.48	Defectos
KH ₂ AsO ₄	10 ⁻⁸	0.66	Defectos
KH ₂ P0 ₄	10 ⁻⁸	0.55	Defectos

Los principales mecanismos de transferencia de protón y tipos de materiales son:

- Conductores protónicos anhidros: La energía de activación es alta y la conducción de protón esta relacionada con la presencia de defectos (intrínsecos o extrínsecos). La especies que conducen son protones o vacancias de protón; un ejemplo típico es el KH₂PO₄ (KDP).
- Conductores iónicos que contienen una red ligeramente compacta con una alta concentración de especies móviles. Estos tienen alta conductividad inicial (σ_0) y alta energía de activación a baja temperatura. Las especies que conducen son iones, por ejemplo, NH₄⁺ en β -alumina de amonio. Cuando aumenta la temperatura, la red rígida no se ve muy afectada pero comienza el desorden dinámico de las especies móviles y por lo tanto E_a disminuye considerablemente.
- Compuestos que contienen especies iónicas en estado casi-líquido. Tales estados pueden existir dentro de la estructura o en la superficie. Varias especies se pueden mover a diferentes velocidades usando diferentes caminos y algunas, tales como el protón, pueden saltar de uno a otro (salto de protón o mecanismo de

Grotthuss).

En algunos casos pueden actuar varios mecanismos simultáneamente. Así mismo teniendo en cuenta que la conductividad total consiste de una conductividad intrínseca debida a la red y otra debida a la superficie, esta última depende mucho de la presión de agua parcial, la cual determina la cantidad de agua absorbida. Algunos compuestos pueden cambiar el mecanismo de conductividad como función de la temperatura y la presión parcial de vapor de agua^[51].

Para entender el mecanismo de la conducción de protón es necesario determinar la estructura de la red rígida así como también la de las especies potencialmente móviles. La difracción de rayos X puede determinar la estructura de la red rígida, pero no da información de la naturaleza exacta de las especies protónicas y su localización, en conductores superiónicos, por ejemplo. En particular, la espectroscopia de impedancia compleja puede contribuir considerablemente al conocimiento de las dinámicas de protón.

1.8 MECANISMOS DE TRANSPORTE EN SÓLIDOS IÓNICOS Y SUPERIONICOS: NOCIONES BASICAS

La ocurrencia de conductividad iónica implica difusión de materia a través del sólido, la cual es favorecida por la presencia de defectos que facilitan la migración de iones o vacancias.

En una estructura densamente compactada, la difusión iónica está asociada con

una perturbación local de la estructura, tal como presencia de defectos. Los defectos más comunes en un compuesto AB son:

- a) Un átomo A en un sitio A, pasa a ocupar un sitio intersticial, A_i dejando en su lugar una vacancia V_A :



- b) Un átomo A deja su sitio A para ocupar el sitio B de un átomo B y a su vez el átomo B pasa a ocupar el sitio A del átomo A:



- c) Los átomos A y B van a la superficie, dejan sus sitios creando en su lugar vacancias



En materiales que contienen enlaces iónicos, los defectos (iones o vacancias) están cargados naturalmente, y es por eso que el transporte iónico es sinónimo de conducción iónica.

Un cristal iónico perfecto no tiene defectos, por lo tanto, se comporta como un material aislante. La figura 4 muestra esquemáticamente los defectos de Frenkel y Schottky, respectivamente.

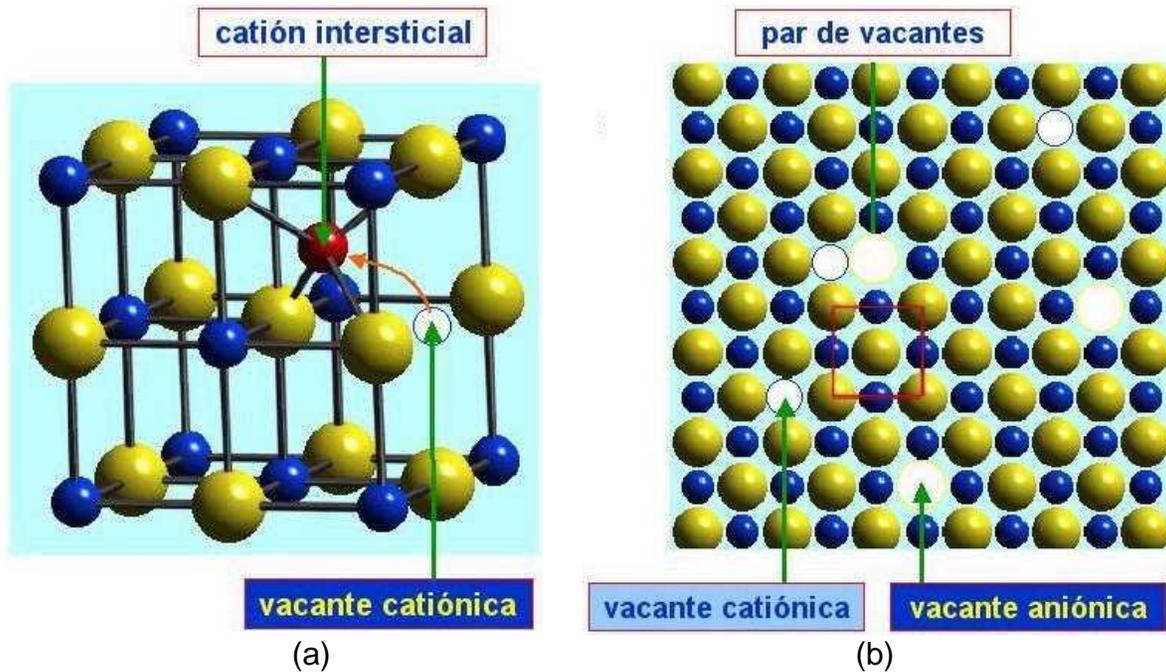


Figura 4. Representación esquemática (a) defectos de Frenkel y (b) defectos de Schottky.

Debido a las vibraciones térmicas, algunos iones reciben suficiente energía para ser expulsados a un sitio intersticial o a un sitio cercano de la red vacante, esto produce conducción iónica. Cuando un campo eléctrico es aplicado a la muestra (ver fig. 5),

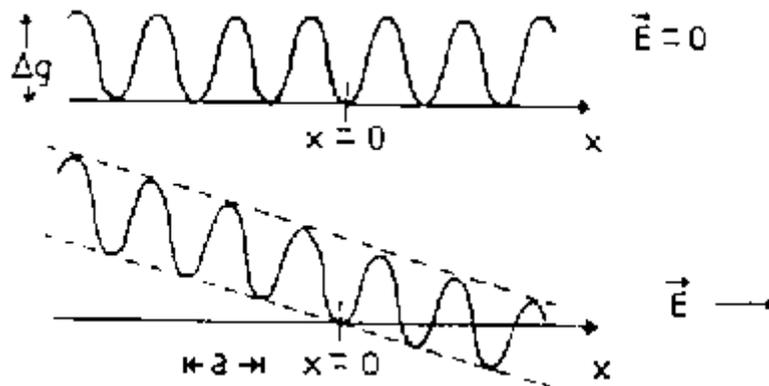


Figura 5. Barrera de potencial para un ion con y sin gradiente de campo eléctrico, a es el espacio interatómico.

la conductividad eléctrica resultante se puede expresar de la forma:

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (10)$$

donde n_i , q_i y μ_i son la concentración, la carga y la movilidad respectivamente de la i -ésima especie de los portadores iónicos.

En estado de equilibrio, el número de defectos es dado por^[15, 49]:

$$n_f = (NN')^{1/2} \exp(-g_f / 2kT) \quad (11)$$

$$n_s = N \exp(-g_s / 2kT) \quad (12)$$

donde los subíndices f y s se refieren a los defectos de Frenkel y Schottky; g es la energía de formación; N y N' son el número de sitios en la red y sitios intersticiales respectivamente; k es la constante de Boltzman y T la temperatura.

Para el caso de los defectos de Frenkel en sólidos se tiene que la conductividad es de la forma^[49]:

$$\sigma = (NN')^{1/2} (a^2 q^2 / kT) v_0 \exp\{-[(g_f / 2) + \Delta g] / kT\} \quad (13)$$

Para el caso de los defectos de Schottky se tiene:

$$\sigma = N (a^2 q^2 / kT) v_0 \exp\{-[(g_s / 2) + \Delta g] / kT\} \quad (14)$$

Aparte del mecanismo de conducción anterior gobernado por pares de defectos de Frenkel y Schottky generados térmicamente, la concentración de defectos y por lo tanto la conductividad de los sólidos iónicos puede ser alterada por dopaje. Sin embargo, en los sólidos superiónicos, el número de portadores de carga es muy grande por lo tanto la energía de formación de los defectos, es decir, g_f o g_s , es

despreciablemente pequeña. De aquí se tiene que para los sólidos iónicos las ecuaciones (13) y (14) son modificadas y generalizadas a la siguiente ecuación del tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (15)$$

donde σ_0 es el factor preexponencial ($\equiv (NN')^{1/2}(a^2q^2/kT)v_0$), para defectos de Frenkel; $\sigma_0 \equiv N(a^2q^2/kT)v_0$, para defectos de Schottky, y E_a ($\equiv \Delta g$) es llamada la energía de activación.

Los parámetros de transporte iónico σ , μ y n de la ecuación (10) son en general dependientes de la temperatura. De aquí que para sistemas superiónicos, solo iones móviles, la ecuación puede ser escrita como:

$$\sigma(T) = n(T) q \mu(T) \quad (16)$$

y las variaciones de n y μ con la temperatura pueden ser expresadas mediante las ecuaciones tipo Arrhenius:

$$n(T) = n_0 \exp(\mp E_f / kT) \quad (17)$$

$$\mu(T) = \mu_0 \exp(\mp E_m / kT) \quad (18)$$

donde μ_0 y n_0 son los factores preexponenciales y E_f y E_m son designados como la energía de formación y la energía de migración respectivamente de los portadores de carga. Los signos negativo y positivo en el argumento de las funciones exponenciales indican el incremento y decrecimiento, respectivamente, de los factores del lado izquierdo de las ecuaciones (17) y (18) con el incremento en la temperatura. Los valores de energía (E_a , E_f y E_m) involucrados en los procesos

térmicos anteriores, ecuaciones (15), (17) y (18), pueden ser relacionados unos con otros por la siguiente ecuación de energía:

$$E_a = \pm E_f \pm E_m \quad (19)$$

Hay modelos específicos propuestos para explicar el aumento en la conductividad iónica para sólidos superiónicos en fases vidrio, polímero y compositas. Sin embargo no existe una teoría unificada que permita explicar las diferentes características de los sistemas superiónicos.

1.9 CLASIFICACION DE LOS SÓLIDOS SUPERIONICOS:

Los sólidos superiónicos tienen diferentes microestructuras y propiedades físicas, por lo tanto forman cuatro tipos diferentes^[49]:

1. Materiales con estructura cristalina,
2. Electrolitos amorfo - vidrio
3. Electrolitos poliméricos
4. Compositas electrolíticas.

Estas fases corresponden a materiales ordenados o desordenados. Los materiales con estructura cristalina son ordenados, mientras que en el resto de las tres fases son desordenados. Las fases amorfo - vidrio y electrolitos poliméricos son microscópicamente desordenados, mientras que las compositas electrolíticas son macroscópicamente desordenadas. Se hará una breve revisión de las primeras

tres fases, luego se abordará la fase de compuestos electrolíticos mas extensamente.

1.9.1 Materiales con estructura cristalina. Como su nombre lo indica, consisten en una matriz cristalina más o menos rígida con iones móviles. Estos materiales son divididos en dos categorías:

Cristales con estructura blanda. Tales como AgI, CuI, RbAg₄I₅, Ag₂HgI₄, etc.

Tienen las siguientes propiedades características:

- (i) Los enlaces son en su mayoría iónicos
- (ii) Los iones móviles son generalmente polarizables y pesados (por ejemplo Ag⁺, Cu⁺, etc.)
- (iii) La temperatura de Debye es baja
- (iv) Una marcada transición de fase orden-desorden iónico aparece entre las fases conductoras baja y alta (por ejemplo la transición $\beta \rightarrow \alpha$ de AgI en 147 °C).

Los cristales y policristales blandos son en su mayoría soluciones sólidas de sales dobles (MX: xNY), donde NY = AgI, CuCl, CuI, LiI, etc.; M = K, Rb, NH₄ o iones grandes; X = I⁻, Br⁻, Cl⁻ o radicales como S⁻, SO₄²⁻, P₂O₇³⁻, etc. La máxima conductividad resulta generalmente solo para valores altos de x^[15, 49].

Cristales con estructura dura. Son caracterizados por:

- (i) Enlaces covalentes y, consecuentemente, frecuencias altas para vibraciones locales;

(ii) Temperatura de Debye alta

(iii) Baja polarizabilidad de iones móviles

(iv) Transición de fase orden - desorden menos marcada o ausencia de la misma.

Son usualmente óxidos, por ejemplo β - alúminas, zirconias estabilizadas, Nasicons, sulfato de aluminio y litio (LiAlSO_4), etc. Algunos ejemplos de esta clase de materiales son: LiAlSiO_4 (conductor de litio), conductividad iónica $1.4 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a 25°C y $\text{Na}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ (conductor de sodio), conductividad iónica $3.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a 300°C

1.9.2 Electrolitos amorfo - vidrio. Los vidrios de conducción iónica tienen varias ventajas sobre sus complementarios sólidos cristalinos y policristalinos, por ejemplo: composiciones continuamente variables, valor de la conductividad iónica alto con conducción isotrópica; ausencia de fronteras de grano; posibilidad de fabricación en forma de película delgada, etc. El primer Ag^+ vidrio conductor de iones de plata: $\text{AgI} - \text{Ag}_2 - \text{SeO}_4$ fue reportado por Kunze en 1973^[52]. Desde entonces un gran número de vidrios con varias especies móviles han sido descubiertos y estudiados. Algunos ejemplos de sistemas de sólidos amorfo - vidrio son: $\text{LiL} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ (conductor iónico alcalino), conductividad iónica $3.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 300°C y $\text{AgI} - \text{Ag}_2\text{SeO}_4$ (Conductor de iones de plata), conductividad iónica $6.0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ a 25°C .

1.9.3 Electrolitos poliméricos. Son una nueva clase de sólidos iónicos, que son usualmente formados por polímeros polares complejos como polióxido de etileno (PEO), PPO, PEG, etc., con sales iónicas de metales alcalinos monovalentes,

sales de amonio y metales de transición divalentes. Se han reportado además algunos electrolitos poliméricos libres de sal, en los cuales polímeros tales como PVA y PVP tienen redes grandes y un soluto iónico, por ejemplo, H_3PO_4^- se acomoda para el movimiento iónico^[53]. Los electrolitos poliméricos son en su mayoría preparados por el método de solución fundida, método de electrodeposición o método de sol - gel. Algunos ejemplos de electrolitos poliméricos son: PEO - LiClO_4 , conductividad iónica $\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ a 25°C y PEO - LiCF_3SO_3 , conductividad iónica entre $10^{-4} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 100°C

1.9.4 Compositas electrolíticas. Los compuestos electrolíticos son sistemas (la mayoría de dos fases) sólidos multifase, en los cuales dos o más materiales son mezclados para obtener algunas propiedades deseadas en el material, principalmente un aumento en la conductividad iónica a temperatura ambiente. Los compuestos electrolíticos son también llamados materiales dopados heterogéneamente o electrolitos sólidos dispersados. Un aumento en la conductividad de una composita de dos fases fue conocido hace 75 años, sin embargo las investigaciones en esta área ganaron impulso solo hasta 1973, cuando C.C. Liang^[54] reportó aproximadamente 50 veces aumento en la conductividad de litio Li^+ a temperatura ambiente simplemente por dispersión de partículas ultra finas de Al_2O_3 inerte en LiI . Desde entonces un gran número de compositas han sido investigados con un aumento en la conductividad cerca de uno a tres ordenes de magnitud comparados con sistemas de una fase. Las compositas electrolíticas de dos fases son preparadas en general por dispersión de partículas de tamaño submicrométrico de materiales químicamente inertes y

aislantes (llamados dispersores de segunda fase) en un conductor iónico moderado (llamado primera fase o matriz anfitriona). Según la naturaleza de la matriz anfitriona y el material dispersado, estos sistemas se clasifican en:

Compositas cristal - cristal. Son los sistemas de electrolitos más estudiados entre varios grupos. En estos sistemas la primera fase es un sólido iónico moderado, por ejemplo haluros de plata, haluros de cobre, etc., mientras que la segunda fase (dispersado) es otro sólido iónico (AgCl o AgBr en AgI) o un material inerte y aislante (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , etc.). En el caso de un material de segunda fase (dispersado) se ha encontrado que para un tamaño de partícula pequeño hay aumento en la conductividad. La razón sugerida para este efecto es el aumento del área de las partículas dispersadas. Nagai y Nishino^[55] recientemente reportaron una nueva técnica de electrodeposición para fabricar sistemas de compuestos electrolíticos, siguiendo un procedimiento contrario, es decir, dispersando el sólido iónico en la matriz anfitriona del material aislante. Utilizaron microporos de Al_2O_3 como matriz anfitriona y sales iónicas tales como AgI - AgCl, Li_3PO_4 y PbF_2 como la fase dispersada y reportaron aumento de la conductividad a temperatura ambiente de los sólidos iónicos. Algunos ejemplos de sistemas electrolitos Cristal - Cristal: 0.6LiI - 0.4 γ - Al_2O_3 , tamaño de partícula de γ - Al_2O_3 , 1 μm , conductividad iónica $1.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ aumento aproximado de 50 veces y 0.4LiI - 0.6 γ - Al_2O_3 , tamaño de partícula de γ - Al_2O_3 10 μm , conductividad iónica $3.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ aumento aproximado de 1300 veces, ambas compositas a 25 °C

El gran aumento (aprox. 2500 veces) a temperatura ambiente de la conductividad ha sido logrado para iones Ag^+ en el sistema de compositas electrolíticas $\text{AgI} - \text{Al}_2\text{O}_3$. La mayoría de los compuestos electrolíticos de dos fases conductoras de iones de plata fueron preparadas, en general, utilizando AgI como fase inicial (matriz anfitrión) pertinente para estabilizar la fase $\alpha - \text{AgI}$ del superiónico a temperatura ambiente. Sin embargo, en una investigación reciente se sugirió un compuesto alternativo, un enfriado rápido - recocido ($0.75\text{AgI} - 0.25\text{AgCl}$) mezclado en una solución sólida en lugar de AgI ^[56]. El nuevo anfitrión mostró varias propiedades de transporte superiores a las del anfitrión convencional AgI , incluyendo la transición de fase característica $\beta \rightarrow \alpha$ a una temperatura más baja. Utilizando la sal alterna como fase inicial, se investigaron pocos compuestos electrolíticos de segunda fase (conductores de Ag^+) por dispersión de partículas de tamaño submicrométrico de Al_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 ^[57-59]. La figura 6 muestra la variación composicional a temperatura ambiente de la conductividad para compositas electrolíticas preparadas utilizando la nueva sal anfitrión y la convencional.

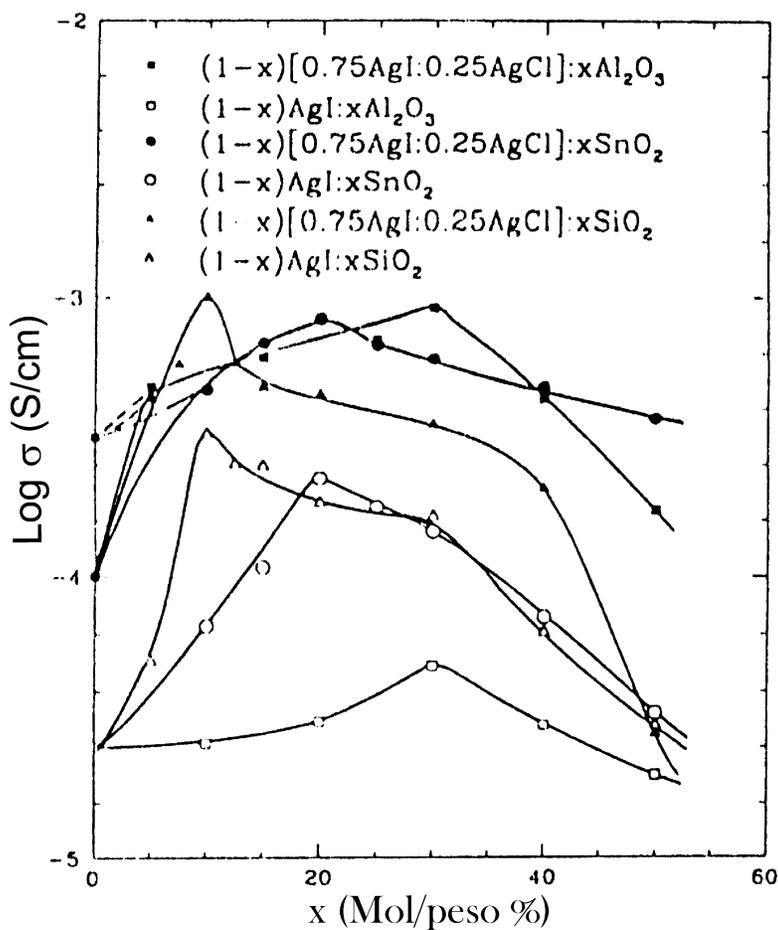


Figura 6. Representación composicional de la conductividad a temperatura ambiente, para las compositas preparadas con el anfitrión convencional AgI y el nuevo [0.75AgI - 0.25AgCl]

La tabla 3 lista algunos parámetros de transporte iónico importante tanto de las sales anfitrionas nuevas como de las convencionales junto con los valores para los sistemas de compuestos electrolitos preparadas usando ambas sales anfitrionas .

Se puede notar de la figura y de la tabla que el nuevo anfitrión conduce a mejores compositas electrolíticas.

Tabla 3. Algunos parámetros de transporte iónico importantes de un anfitrión convencional AgI y uno nuevo: templado y enfriado rápido [0.75AgI - 0.25AgCl] y de algunas compositas. Los dos valores para la energía corresponden a la región inferior y superior de la región de transición.

Materiales	σ 27 ^o C	μ 27 ^o C	n 27 ^o C	E _a	
	(S cm^{-1})	($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	(cm^{-3})	t _{ion}	(eV)
Compuestos anfitrión.					
AgI	2.5x10 ⁻⁵	(2.5±1)x10 ⁻²	6x10 ¹⁵	~1	0.290 0.050
[0.75AgI-0.25AgCl] (Templado)	1.0x10 ⁻⁴	(1.5±1)x10 ⁻²	4.0x10 ¹⁶	~1	0.243 0.025
[0.75AgI-0.25AgCl] (Enfriado rápido)	3.1x10 ⁻⁴	(2.4±1)x10 ⁻²	8x10 ¹⁶	~1	0.234 0.050
Compositas					
0.7[0.75AgI 0.25AgCl]-.03Al ₂ O ₃	9.2x10 ⁻⁴	(2.4±1)x10 ⁻²	2.4x10 ¹	~1	0.074 0.024
0.8AgI-0.2SnO ₂	2.2x10 ⁻⁴	(1.5±1)x10 ⁻¹	5.7X10 ¹⁵	~1	0.223 0.064

Compositas cristal - vidrio. Estos sistemas surgieron recientemente como una nueva clase de electrolitos. El aumento en la conductividad ha sido reportado por enfriamiento de una fase superiónica termodinámicamente inestable de un sólido cristalino de conducción iónica rápida (por ejemplo α - AgI) o dispersando un material de segunda fase o inerte (Al₂O₃, SiO₂, SnO₂, etc) o sistemas eutecticos (es decir 60Li₂SO₄ - 40Li₂CO₃) en un vidrio de conducción iónica. Tatsumisago et al^[60] reportaron un aumento aproximado de tres ordenes de magnitud en

conducción de Ag^+ en una composita en la cual α - AgI fue enfriada en un cristal de $\text{Ag}_2\text{O} - \text{A}_x\text{O}_y$ ($\text{A}_x\text{O}_x = \text{B}_2\text{O}_3, \text{CeO}, \text{WO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$) a un rango de composición particular con una rata de enfriamiento muy alta (aproximadamente $10^5 \text{ }^\circ\text{Cs}^{-1}$). Estudios de difracción de rayos X (DRX) mostraron patrones característicos de reflexiones de α - AgI. Hay varios sistemas reportados en la literatura los cuales muestran aumento significativo en la conductividad. En la tabla 4 se muestran algunos sistemas de este tipo.

Tabla 4 Algunos sistemas de compuestos cristal - vidrio y compuestos vidrio - polímero. Los valores entre paréntesis hacen referencia a la temperatura en grados Celsius.

Material	Conductividad iónica (Scm^{-1})	Aumento
Compositas Cristal-Vidrio		
$82\alpha\text{-AgI-(13.5Ag}_2\text{O-4.5B}_2\text{O}_3)$	4.0×10^{-2} (27)	~1000
$82\alpha\text{-AgI-(13.3Ag}_2\text{O-6.7GeO}_2)$	-(27)	_____
Compositas Vidrio-Polímero		
PEO-($\text{Li}_2\text{O-3B}_2\text{O}_3$)	_____	_____
PEO-($\text{Na}_2\text{O-3B}_2\text{O}_3$)	$\sim 10^{-10}$ (33)	~5

Compositas vidrio - polímero. Los electrolitos poliméricos tienen varias ventajas sobre otros electrolitos sólidos, sin embargo estos sistemas exhiben menos estabilidad mecánica y conductividad iónica baja a temperatura ambiente. Por lo tanto para mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas de estos materiales, un vidrio de alta conducción iónica puede ser dispersado en un electrolito polimérico durante la preparación de la muestra. Hay pocos sistemas de esta clase, algunos

se presentan en la tabla 4 en los cuales la dispersión ha mejorado solo la estabilidad mecánica^[61].

Compositas cristal - polímero. Otra forma de mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas de los electrolitos poliméricos es por dispersión de un relleno como PEO - PMMA, Al₂O₃ SiO₂ Nasicon, β - alumina, LiAlO₂, LiClO₄, etc., en un electrolito polimérico^[61]. Hay varios sistemas de compuestos en fase cristal - polímero reportados en la literatura en los que la dispersión de rellenos no solo ha mejorado la estabilidad mecánica del electrolito polimérico sino que se ha logrado también un aumento significativo en la conductividad. Esta clase de electrolitos sólidos han despertado atención para ser comparados con los compuestos en fase vidrio - polímero. Algunos ejemplos de electrolitos sólidos poliméricos cristalinos: (PEO₁₀ - LiI) - Al₂O₃, tamaño de partícula de Al₂O₃ 0.05 μm, conductividad iónica ~10⁻⁴ S cm⁻¹ a 103 °C, aumento aproximado de 20 veces y (PEO₈ - LiClO₄) - 10w γ - LiAlO₂, tamaño de partícula de γ - LiAlO₂ 1 μm, conductividad iónica ~10⁻⁴ S cm⁻¹ a 60 °C, aumento aproximado de 10 veces

Algunas características importantes de las compositas electrolíticas son:

La concentración del material dispersado juega un papel crucial en el aumento de la conductividad de las compositas. La conductividad se incrementa con el aumento en la concentración del dispersor, se logra un pico y luego decrece (ver figura 6). El pico generalmente es agudo, excepto para

sistemas, tales como $\text{Hgl}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Agl} - \text{pre} - \text{secado} \text{Al}_2\text{O}_3$. Además la máxima conductividad puede variar en diferentes sistemas de compositas y depende de la naturaleza del material dispersado (segunda fase). En algunas compositas, la dispersión no altera y/o aumenta la conductividad de la matriz anfitriona. También existen algunos casos donde la conductividad versus la concentración muestra dos picos^[37] (Ver figura 7).

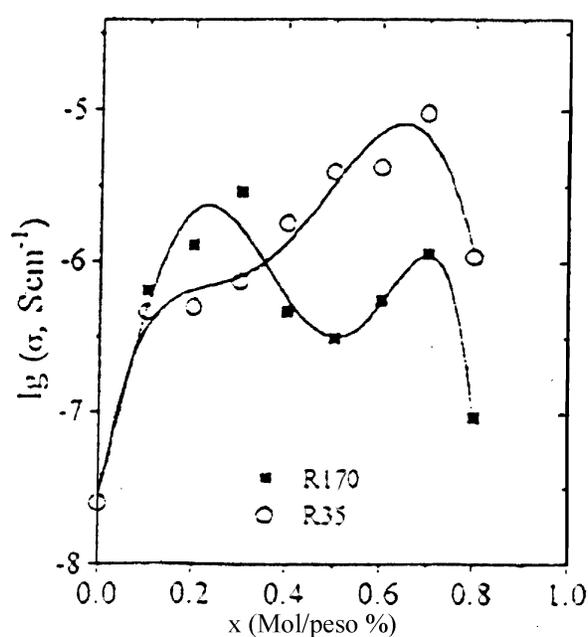


Figura 7. Conductividad del sistema $(1-x)\text{RbHSO}_4 - x\text{SiO}_2$ como función del contenido de sílica SiO_2 (T = 75 °C).

La naturaleza del dispersor decide el orden de aumento de la conductividad en sistemas de compositas electrolíticas. Por ejemplo, el principal aumento en la conductividad fue reportado en sistemas $\text{Agl} - \text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{LiCl} - \text{Al}_2\text{O}_3$ con $\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$ dispersado. En general el mayor aumento es reportado con Al_2O_3 en muchos compuestos electrolitos comparados con otros dispersores. También es notable que se obtiene un mejor aumento con un dispersor húmedo que con un dispersor

seco, en el mismo sistema compuesto^[62]. Materiales ferroeléctricos de alta constante dieléctrica y sólidos superácidos de mayor área superficial pueden también ser usados como dispersores para aumentar la conductividad en algunas compositas electrolíticas. El aumento en la conductividad también fue observado en sistemas tratados con ácidos de Lewis, como SbF_5 .

El aumento de la conductividad en las compositas electrolíticas está fuertemente ligado con el tamaño de partícula del dispersor. Se ha encontrado que la conductividad del sistema compuesto crece con el decrecimiento del tamaño de partícula^[62]. La determinación del área superficial muestra que el área superficial aumenta linealmente con el decrecimiento del tamaño de partícula. Por lo tanto, los materiales porosos que tienen área grande, han sido reportados por exhibir mejores aumentos en la conductividad iónica.

La temperatura influye en el aumento de la conductividad en sistemas de compuestos electrolitos. El crecimiento de la conductividad es muy alto solo a temperaturas muy bajas. A medida que la temperatura se incrementa el aumento de la conductividad decrece. Esto es, energías de activación muy bajas comparadas con las de la matriz anfitriona. El efecto no es muy apreciable a altas temperaturas.

La ruta de preparación es otro factor importante que controla el aumento de la conductividad en las compositas electrolíticas. Un análisis en varios métodos usados para la preparación de los compuestos, muestra que los mejores

resultados pueden ser obtenidos por mezcla del material anfitrión y el dispersor en el estado de fusión del material anfitrión^[63]. Este incrementa la superficie de contacto y provee una distribución mas uniforme. Otro factor importante que controla el aumento en la conductividad es el tiempo durante el cual la mezcla es calentada (llamado tiempo de remojo). Otros métodos de preparación, a saber descomposición térmica de los precursores, técnica de sol - gel, método de solución fundida, y la técnica de deposición electroquímica han sido utilizados recientemente para la fabricación de compositas electrólíticas^[55]. Se ha reportado que para sistemas de compuestos electrólitos preparados por el método de solución fundida, (solution - cast) el aumento en la conductividad es alrededor de un orden de magnitud más alto que para aquellos preparados por métodos convencionales^[64].

En las compositas electrólíticas las fases constituyentes coexisten simultanea y separadamente. Varias técnicas tales como difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), y espectroscopía infrarroja (IR), son empleados para verificar la existencia de fases separadas. La presencia de regiones espaciales de carga de alta conducción en las interfases del anfitrión - dispersor (las cuales son responsables del aumento en la conductividad) han sido descritas por estudios de resonancia magnética nuclear (NMR). La microscopía de barrido electrónico (SEM) es aplicada para determinar el tamaño de partícula del dispersor y sus aglomeraciones durante la preparación de la muestra.

Varias teorías fenomenológicas se han propuesto para entender el mecanismo de transporte iónico en las compositas electrolíticas^[49]. Hasta ahora no existe un modelo único que pueda explicar los diversos resultados experimentales de los compuestos electrolíticos. Sin embargo, la característica central de la mayoría de los modelos, sugeridos para explicar el aumento en la conductividad en compositas de dos fases es la existencia de una región espacial de carga (doble capa) en la interfase entre el anfitrión y el dispersor. Estudios experimentales han sido dirigidos hacia este tema, a saber: dependencia de la conductividad con el área de superficie de la alúmina, efecto aparente de hidratación de la superficie, etc.^[65] También las interacciones de bulto se han sugerido como una causa de aumento en la conductividad en algunas compositas. La mayoría de estos modelos se enfocan en el cálculo de la dependencia composicional de la conductividad. Estos difieren solo en los métodos de cálculo y en las suposiciones concernientes a la distribución de las partículas dispersoras en el sistema compuesto.

Estos modelos teóricos, aunque no unificados, coinciden en que: la conductividad iónica (σ) aumenta debido a concentraciones adicionales de defectos causadas por una reacción cuasi - química entre los átomos en la superficie de la sal iónica y la matriz inerte, generando una región espacial de carga entre la matriz y el dispersor.

1.10 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DEL KDP

El análisis del KDP se realiza debido a que el comportamiento del KHS y el KDP son similares: Estructura ortorrómbica, proceso de polimerización y ubicación tetragonal de los iones que lo conforman^[66, 67]. La figura 8 muestra la estructura cristalina del KH_2PO_4 (KDP), sal que ha sido bastante estudiada a causa de sus transiciones estructurales y eléctricas^[48]. Las transiciones eléctricas están asociadas con ordenamientos en los enlaces de hidrógeno^[68]. Por debajo de la temperatura de Curie, $T_c = -150\text{ }^\circ\text{C}$, la distribución de carga se vuelve asimétrica, o sea se concentra más en un extremo del enlace de hidrógeno, dando origen a un momento dipolar diferente de cero (fase ferroeléctrica). Este momento dipolar se le atribuye al grupo radical (H_2PO_4) ya que el K^+ por su lejanía de H^+ no participa en la formación del momento dipolar^[69].

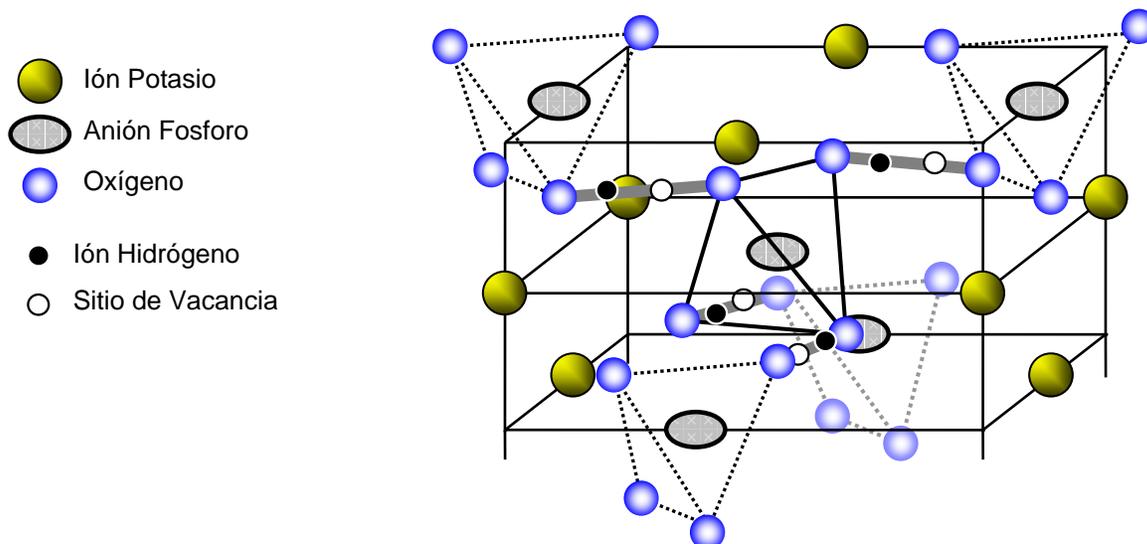


Figura 8. Estructura tetragonal del KH_2PO_4 (KDP) a temperatura ambiente

Por encima de la temperatura de Curie T_c , la distribución de carga a lo largo del enlace de hidrógeno se torna simétrica, debido a que la energía térmica es suficiente para que el protón H^+ salte entre los estados permitidos que tienen igual

probabilidad de ocupación, mostrando desorden polar (fase paraeléctrica). En esta fase la estructura cristalina es tetragonal. Se han llevado a cabo diferentes experimentos, los cuales indican que hay un alto grado de desorden con el incremento de la temperatura y una transición de fase sólido - sólido cerca de $T_p = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, detectada por varias técnicas: conductividad eléctrica^[18, 19], constante dieléctrica^[70] y calor específico^[71]. Usando difracción de rayos X^[72] se concluye que el KDP cambia de fase tetragonal a monoclinica, en las referencias [70], [71], [73] reportan que la fase monoclinica del KDP es metastable a temperaturas por debajo de T_p . Por encima de esta temperatura los hidrógenos se liberan de sus enlaces pasando a ser libres, generando así una alta conductividad iónica de protones. Así mismo, muchas teorías han sido desarrolladas para explicar los mecanismos de las transiciones de fase en este material: transporte de protón^[18 - 20], rotación del tetrahedro $\text{H}_2\text{P0}_4$ ^[21, 22] y migración del protón a través de rotación sincrónica de los radicales PO_4^{3-} ^[74]. Pero, ciertos estudios atribuyen la región de transición a una descomposición. En un viejo reporte, Kiehl y Wallace^[75] asumen que a altas temperaturas toma lugar una reacción del tipo:



Mas aún, un reciente trabajo de Choi y Chung, reporta que no encontraron evidencia experimental de la transición de fase de alta temperatura, e interpretan sus datos obtenidos de conductividad como una descomposición química que ocurre a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[76].

Uno de los más recientes reportes de Lee^[77], hace una recopilación muy completa de lo que se ha escrito acerca de la familia del KDP, y rescata especialmente un viejo estudio hecho por Thilo^[78] en donde, utilizando cromatografía de papel, llega a la conclusión que cuando se calienta una muestra de KDP a altas temperaturas, éste pierde agua constitucional y se produce el polifosfato de alto peso molecular llamado “sal de Kurrol”, $K_nH_2P_nO_{3n+1}$ ($n \gg 1$) $\cong (KPO_3)_n$, sin cantidades observables de productos intermedios. La existencia de estos productos intermedios es evidenciada por un punto de interrupción en la curva de deshidratación. Esto surge del hecho de que una costra sólida de polifosfato de alto peso molecular rodea los cristales de KDP. Esta se quiebra si la presión interna debida al agua situada en la superficie se vuelve suficientemente grande. La alta presión de agua dentro la costra produce oligofosfatos: inicialmente en dos fases cristalinas, KH_2PO_4 y sal de Kurrol. Los oligofosfatos intermedios se pueden detectar si la deshidratación se hace bajo el incremento de presión de vapor de agua o si el KDP se calienta directamente a mas altas temperaturas, en cuyo caso se produce el compuesto $2KH_2PO_4 \cdot K_2H_2P_2O_7$, como producto intermedio.

E. Ortiz et al^[79] hicieron un estudio muy detallado basado en ese reporte, usando difracción de rayos X y termogravimetría. Sus observaciones confirman la reacción propuesta por Lee: una muestra de KDP, tetragonal a temperatura ambiente, cambia en un rango de temperatura $T_p < T < 258$ °C a una muestra con dos fases: KDP tetragonal y sal de Kurrol C, monoclinica en ese rango de temperatura. O sea, se concluye que la transición de fase de tetragonal a monoclinica para el KDP

no existe.

La familia de sulfatos hidrogenados $MHSO_4$, ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4$), forman un interesante grupo de materiales caracterizados por la presencia de enlaces de hidrógeno entre los iones tetraédricos de HSO_4^- ^[80]. Estos enlaces son responsables de la transición de fase ferroelectrica encontrada en los sulfatos acidos de amonio y rubidio^[66, 67]. Sin embargo el correspondiente sulfato ácido de potasio no es ferroelectrico^[81, 82]. La estructura, a temperatura ambiente, del $KHSO_4$ (KHS), es ortorrómbica, del grupo espacial $Pbca$. $a = 8.412 (2) \text{ \AA}$, $b = 9.800 (3) \text{ \AA}$, $c = 18,957 (5) \text{ \AA}$ ^[80, 83], donde hay dos distintos iones de HSO_4^- en la unidad asimétrica. Uno de los iones se ubica a lo largo de una cadena polimérica de hidrógenos, el otro forma un dímero a través del centro de simetría^[76, 80].

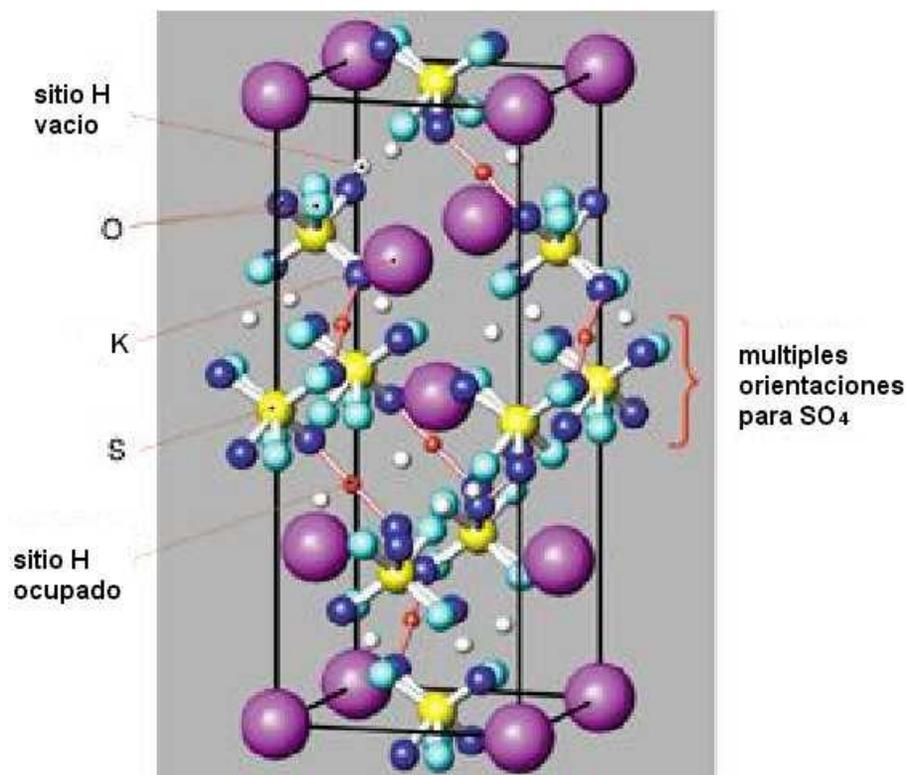


Figura 9. Estructura ortorrómbica del KHS .

De otro lado, los parámetros de crecimiento usados para este material podrían favorecer la concentración de algunas especies de SO_4^{2-} , así como algún grado de reemplazo de iones de HSO_4^- . Por grupos de $(\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+)$ dentro de las cadenas poliméricas^[81], las cuales se consideran que juegan un papel esencial en el proceso de conducción y el comportamiento polimorfo del KHS. Los datos de conductividad reportados previamente parecen estar de acuerdo con lo anterior^[80]

P. W. Bridgman encontró tres formas diferentes de KHS en el rango de temperatura de 15 °C - 200 °C con transiciones de fase a 164 °C, 180 °C. y 205 °C^[84], respectivamente. Sin embargo, Payan et al, reportó sólo una transición en el punto 175 °C por difracción de rayos X^[81] y Abdel-Kader reportó dos (no ferroeléctricas) transiciones de fase estructural (alrededor de 100 °C y 175 °C. respectivamente) por medidas eléctricas y térmicas^[66, 67].

Semejante que para el CsHSO_4 , se ha propuesto el mismo proceso de deshidratación para el KHS^[85]:



Además, para la familia de compuestos del KDP (MH_2PO_4 M = K, Rb, Cs). se ha sugerido que los fenómenos de altas temperaturas. calentando alrededor de una temperatura característica, T_p , (donde se vuelve buen conductor iónico), están relacionados con el inicio de una deshidratación térmica^[77] Las transiciones de fase encontradas en KHS muestran un comportamiento similar a aquéllas observados en los compuestos del tipo KDP

2. METODOS EXPERIMENTALES

2.1 PREPARACION DE LAS COMPOSITAS $(1 - X)KH_2PO_4 - (X)Al_2O_3$ Y $(1 - X)KHSO_4 - (X)Al_2O_3$ ($X = 0.1 - 0.6$)

El fosfato diácido de potasio, KH_2PO_4 , (pureza: 99.99%) (en polvo), sulfato ácido de potasio, $KHSO_4$, (pureza: 99.99%), se adquirieron a la firma alemana MERCK y alumina (Al_2O_3) con tamaño de partícula de $10 \mu m$ con poros de tamaño de grano aproximado de 6 nm con alto grado de pureza (99.99%) se adquirió de la empresa ALDRICH, la alúmina con tamaño de grano de $0.1 \mu m$ y 50 nm fue sintetizada en el laboratorio del grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca^[86].

Las muestras fueron preparadas mediante mezclado mecánico seguido por un calentamiento a una temperatura cercana al punto de fusión de las sales correspondientes; KH_2PO_4 ($259 \text{ }^\circ C$), $KHSO_4$ ($212 \text{ }^\circ C$), durante una hora y media.

Para la técnica de espectroscopia de impedancias se prepararon pastillas de 8.0 mm de diámetro y $1.0 - 2.0 \text{ mm}$ de espesor, a una presión de 100 psi (6.8 atm.).

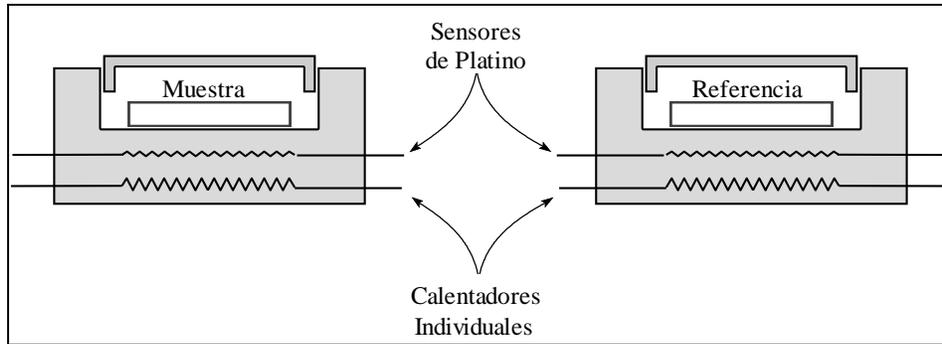
2.2 TECNICAS EXPERIMENTALES

2.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Cuando un material cambia de un estado físico a otro, o si reacciona químicamente, necesariamente se produce

absorción o liberación de calor. Por ejemplo, la fusión es un cambio endotérmico, mientras que la oxidación es, por lo general, un cambio exotérmico. Las transiciones cristalinas pueden ser de carácter endotérmico o exotérmico y lo mismo es válido para las descomposiciones químicas. En síntesis, los efectos térmicos se pueden originar tanto de cambios físicos como químicos.



(a)



(b)

Figura 10. (a) Analizador de calorimetría diferencial de barrido (DSC) modelo DSC 7, (b) esquema donde se presentan la muestra y la referencia .

En esta técnica se usan dos muestras: Una de referencia que no presenta transiciones de fase en el rango de temperatura a trabajar y otra, la sustancia en estudio, como se representa en la figura 1(b).

Se mide la cantidad de calor que se debe suministrar o sustraer para que las muestras colocadas en compartimentos individuales (micro hornos), se mantengan a igual temperatura, mientras esta se varia linealmente con el tiempo. Este registro de flujo calórico es una medida de la cantidad de energía liberada o absorbida en una determinada transición y proporciona directamente cambios de entalpía (ΔH) (área de los picos), asociados a cambios térmicos en las muestras. Para lograr esto, se suministra la misma potencia a los dos micro hornos, si no se presenta transición alguna en la sustancia en estudio la curva de flujo de calor (mW) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) será una línea recta denominada línea base. Cuando se presenta una transición en el micro horno se disminuye o aumenta su potencia para mantener la temperatura de las muestras iguales; este cambio es registrado en un termograma apareciendo como un pico que se interpreta según la dirección del flujo de calor como exotérmico ($\Delta H > 0$) o endotérmico ($\Delta H < 0$).

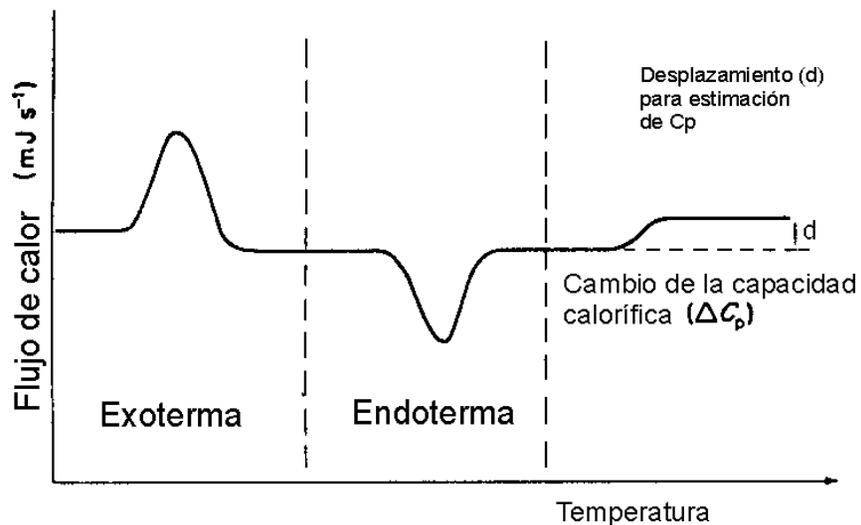


Figura 11: Curva ideal de DSC, (Diferencial de calor, expresado en términos de velocidad de calentamiento (mW) vs. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$))

En este trabajo, las muestras se colocaron en cápsulas de aluminio, utilizando como muestra de referencia una de ellas vacía; se pesaron entre 5 y 10 mg de muestra y se calentaron a una velocidad de: 5 °C/min. Se uso nitrógeno seco como gas de purga.

El equipo utilizado fue el calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC 7 que es controlado desde una estación de datos (3700), en este sistema los procesos endotérmicos se muestran como picos hacia arriba, mientras que los procesos exotérmicos muestran picos hacia abajo^[87].

2.2.2 Análisis Termogravimétrico. El equipo TGA 2050 (T.A instruments), (Ver Fig. 3.1) mide el peso de la muestra con una resolución de $\pm 0,2 \mu\text{g}$, como una función del incremento de la temperatura con resolución de $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, o isotérmicamente como una función del tiempo, en una atmósfera controlada de Nitrógeno seco (N_2) a una presión de 90 psi (6.024 atm.) en este estudio se realizaron medidas del primer tipo. Del análisis de estos datos se puede caracterizar si el material cambia de peso, se descompone, oxida o deshidrata durante un barrido de calentamiento.

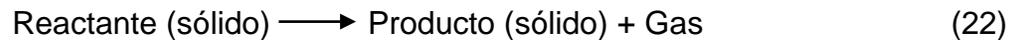
El elemento activo de medida usado en el TGA es la termobalanza, que consiste básicamente en una balanza de precisión, un horno controlado mediante un programador de temperatura y un registrador de datos. El portamuestras se encuentra dentro del horno, suspendido directamente de la balanza TGA 2050.

Para la utilización de esta técnica, la muestra no requiere una preparación especial, basta con introducir unos cuantos miligramos de la misma en el portamuestras en el cual se hará la medición, el rango de trabajo es de 10 a 100 mg.



Figura 12. Analizador termogravimétrico (TGA) y estación de datos.

La técnica TGA da información cuantitativa sobre el cambio en el peso, es decir, nos permite determinar cuanta masa puede ganar o perder la muestra a medida que se somete a un cambio de temperatura, de la siguiente manera:



En la primera reacción (ec. 22) la muestra presenta una pérdida de peso, mientras que en la segunda (ec. 23) hay una ganancia de peso.

A diferencia de lo anterior, una curva diferencial DTG muestra la "velocidad" del cambio de peso (dW/dt) vs temperatura ($^{\circ}C$).

Las principales ventajas de tener registros DTG son:

- Algunas descomposiciones térmicas son complicadas transformaciones en que más de una reacción puede ocurrir dentro de un intervalo determinado de temperatura.
- Permiten ver con gran facilidad a que temperatura ocurre un máximo en la velocidad de pérdida de peso.

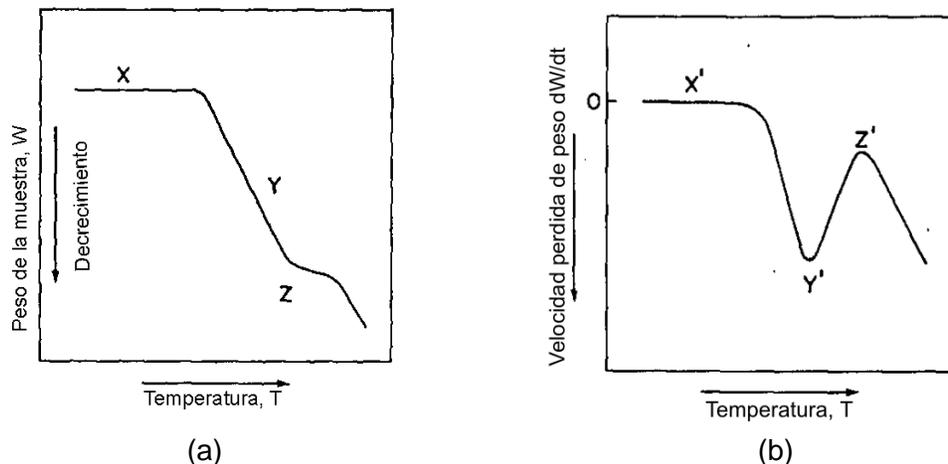


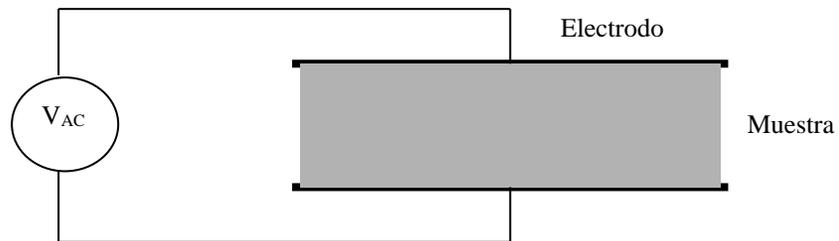
Figura 13. (a) curva de TGA. Corrientemente se grafica el porcentaje de la perdida de peso vs. temperatura ($^{\circ}C$) y (b) DTG "velocidad" del cambio de peso (dW/dt) vs. temperatura ($^{\circ}C$)^[88].

2.2.3 Espectroscopia de impedancias. Como lo ilustra la figura 14(b) las muestras son colocadas en medio de dos electrodos. Usando un impedancímetro LCR Hewlett Packard 4274A se aplica un voltaje ac, y se obtiene como respuesta una corriente ac, de donde se obtiene la impedancia de la celda (muestra +

electrodos); esta impedancia incluye la resistencia y los efectos capacitivos ocasionados tanto por la geometría de la muestra como de los electrodos. Con esta información es posible obtener el valor de la impedancia, la conductividad eléctrica y la capacitancia. Siendo importante separar la conductividad de la muestra de los efectos capacitivos^[89].



(a)



(b)

Figura 14. (a)Equipo para medir capacitancia, (b)Esquema ilustrativo de la celda (muestra + bloque) para medir las impedancias.

La impedancia eléctrica de la muestra depende de la frecuencia del potencial aplicado. Diagramas de impedancia eléctrica (Z_{im} Vs Z_{real}) muestran claramente los diferentes efectos resistivos y capacitivos, los cuales pueden calcularse a partir de un circuito equivalente.

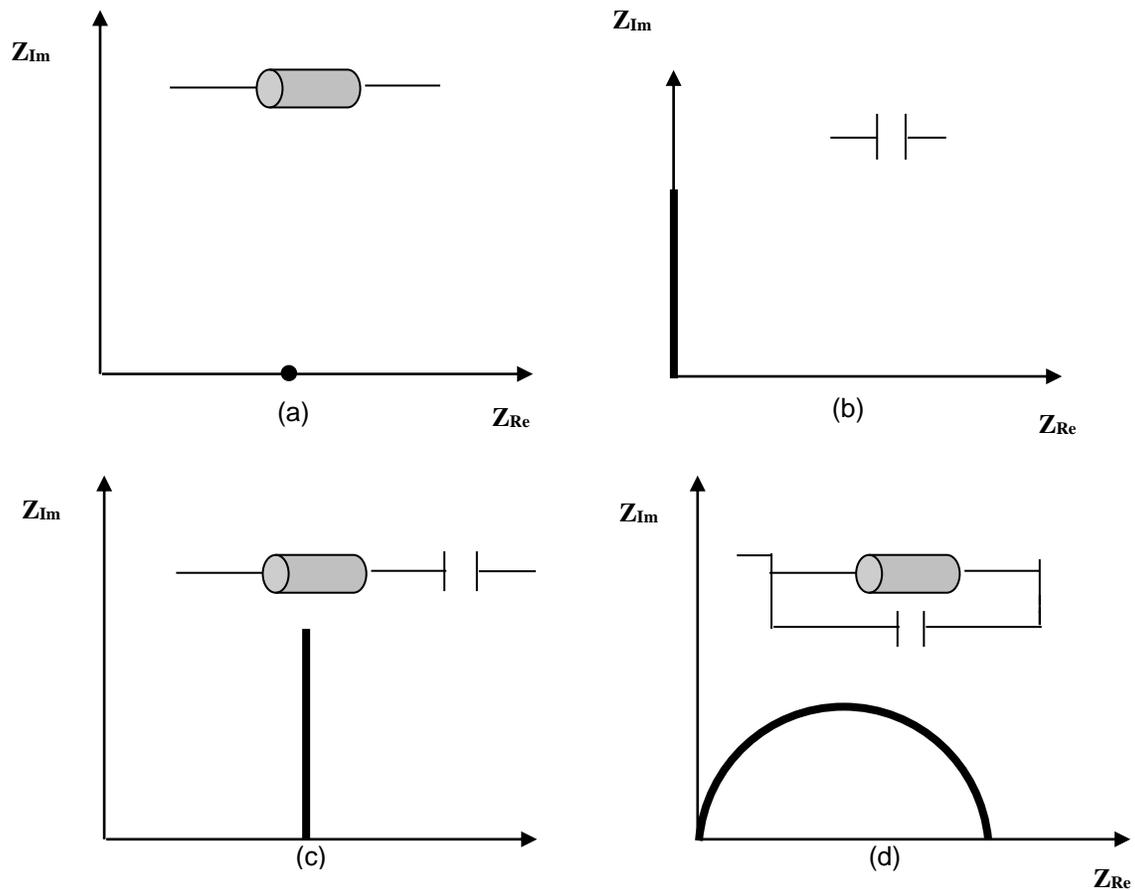


Figura 15. Diagrama ilustrativo de la impedancia electrica (Z_{im} Vs. Z_{real}) de posibles efectos resistivos y capacitivos con sus respectivos circuitos equivalente.

Si la muestra solo presenta un efecto resistivo ($Z = Z_{real}$), el diagrama de impedancia resulta ser un punto sobre el eje real. Para un efecto solo capacitivo ($Z = Z_{im} = 1/wC$), el diagrama resulta ser una línea recta que va desde el origen a lo largo del eje imaginario. Para una resistencia R y una capacitancia C conectadas en serie, el diagrama resulta ser una línea recta paralela al eje imaginario, interceptando el eje real en Z . Una resistencia R conectada en paralelo con capacitancia C se representa por un semicírculo interceptando al eje real en el origen y en Z . Estos diagramas se muestran en la figura 15^[90].

Los diagramas de impedancia pueden mostrar efectos adicionales dependiendo de la clase de electrodos, bloqueadores o no bloqueadores de los iones conductores en la muestra. Para el caso de electrodos bloqueadores se tiene una capacitancia extra en cada lado del circuito en paralelo y se representa en la impedancia por un semicírculo que parte desde el origen hasta un Z y de allí parte una línea recta paralela al eje imaginario, donde esta línea se torna oblicua cuando los electrodos no bloquean totalmente los iones conductores, como lo ilustra la figura 16^[91].

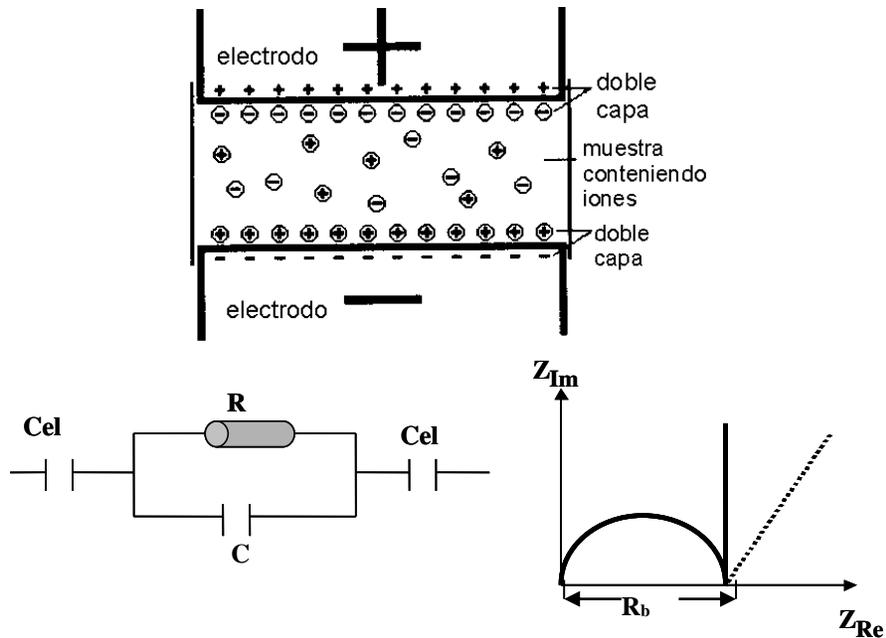


Figura 16. Diagrama ilustrativo de la impedancia y el circuito equivalente cuando existen electrodos bloqueadores. La recta a trazos corresponde al caso de electrodos no totalmente bloqueadores.

La conductividad eléctrica σ es calculada de la ecuación: $\sigma = d / (R_b * A)$ donde d es el espesor y A es el área de la muestra.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA $(1 - X)KH_2PO_4 - (X)Al_2O_3$, ($X = 0.1 - 0.6$)

La figura 17 muestra el termograma DSC para KDP policristalino dopado con alúmina de tamaño de grano 50 nm., formando el sistema: $(1 - x)KH_2PO_4 - (x)Al_2O_3$, en un primer calentamiento desde temperatura ambiente hasta 250 °C, a una rata de calentamiento de 5 °C/min, bajo atmósfera de nitrógeno seco. La concentración de alúmina se varió entre 0.1 y 0.6.

Se puede observar que para concentración de alúmina $x = 0.1$ se presenta un pico endotérmico alrededor de 181 °C con $\Delta H = 153.291$ J/gr., otro alrededor de 218°C y un tercero a 236 °C. A medida que se incrementa la concentración de alúmina la anomalía a 181 °C desaparece completamente, lo mismo que la anomalía alrededor de 236 °C, pero se sigue observando la anomalía alrededor de 218 °C, que se corre ligeramente hacia la derecha.

El termograma muestra solamente los resultados hasta $x = 0.6$ debido a que el comportamiento empieza a desaparecer para concentraciones mayores.

Es de anotar también que los correspondientes barridos de enfriamientos y segundos barridos de calentamientos no presentan ningún pico endotérmico.

Tampoco se encontraron anomalías por debajo de 125 °C.

La figura 18 muestra el comportamiento del sistema dopado cuando se utiliza alúmina de 0.1 μm . Se puede observar para $x = 0.1$ el mismo comportamiento observado en la figura 17(a): tres picos endotérmicos, uno alrededor de 181 °C, otro alrededor de 218 °C y un último alrededor de 236 °C. El pico a 181 °C decrece en tamaño su $\Delta H = 21.7581 \text{ J/gr}$.

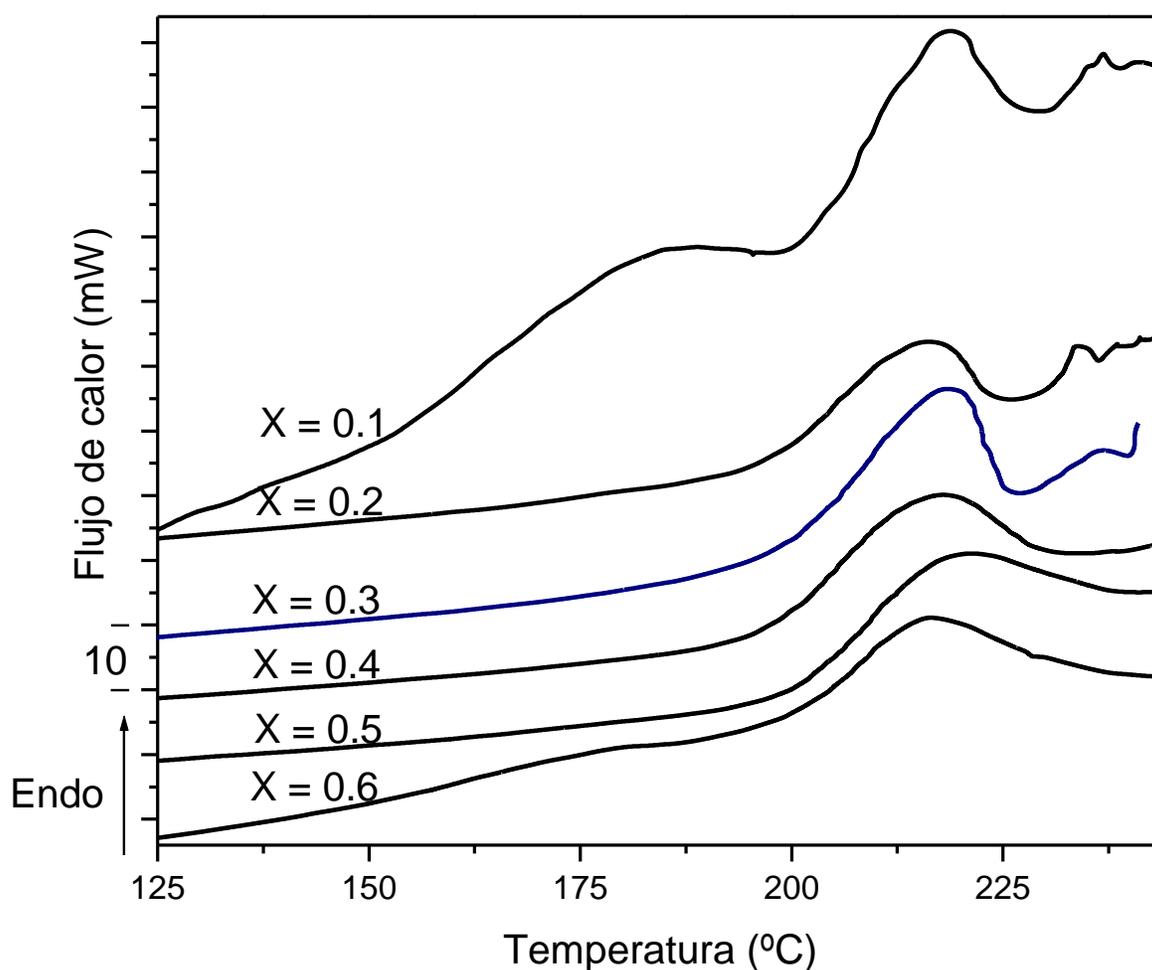


Figura 17. Termograma DSC para el sistema $(1 - x)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.1 - 0.6$), tamaño de partícula de Al_2O_3 : 50 nm., usando barrido de calentamiento de 5 °C/min. bajo un flujo de nitrógeno seco.

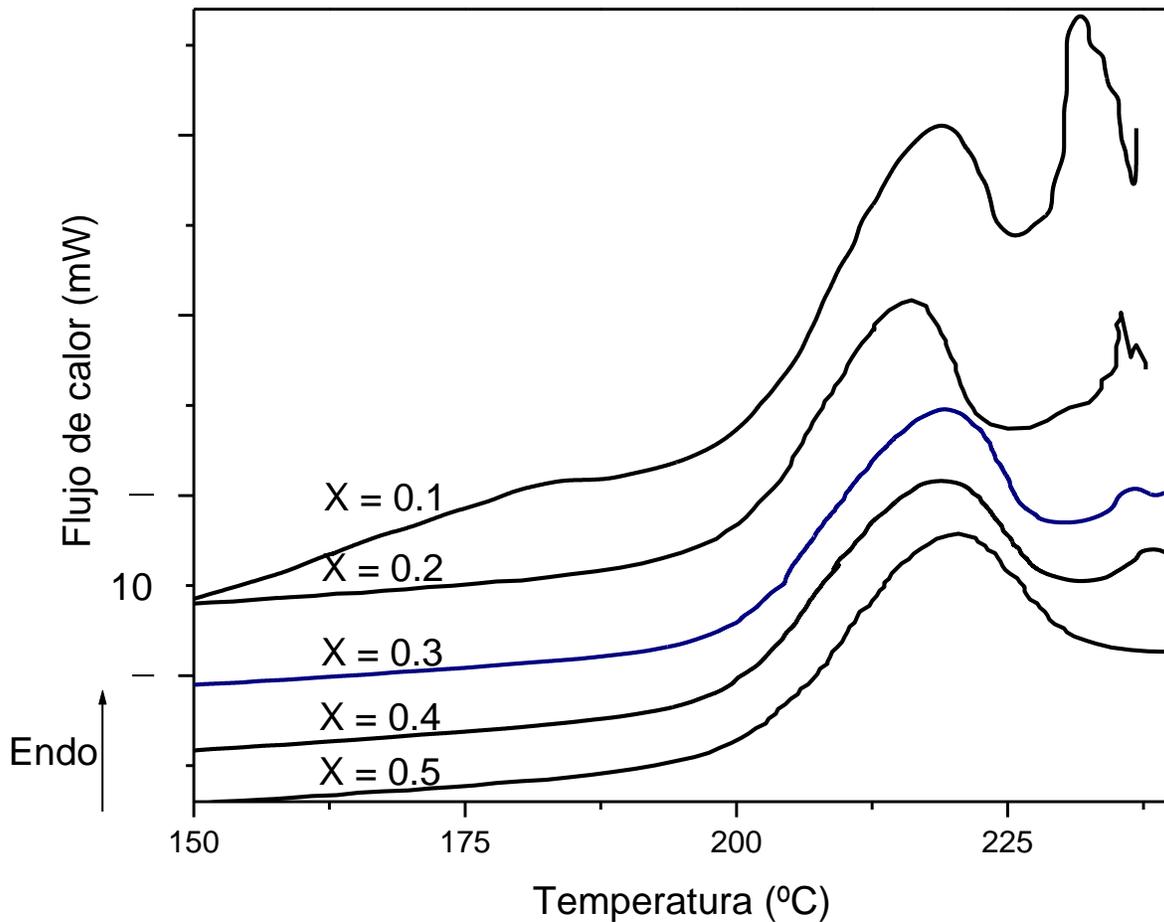


Figura 18. Termograma DSC para el sistema $(1 - x)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0.1 - 0.5$), tamaño de partícula de Al_2O_3 : $0.1 \mu\text{m.}$, usando barrido de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ bajo un flujo de nitrógeno seco.

También a medida que se incrementa la concentración de alúmina, se puede observar que las anomalías a $181 \text{ }^\circ\text{C}$ y $236 \text{ }^\circ\text{C}$ desaparecen completamente. Mostrando igual comportamiento para concentraciones mayores a $x = 0.5$, razón por la cual no se muestran los respectivos barridos.

Así mismo para subsecuentes barridos de calentamiento y enfriamiento no se observó ninguna anomalía.

El comportamiento a 181 °C coincide con el pico endotérmico reportado a esa misma temperatura en muestras monocristalinas de KDP^[92]. Por lo tanto se puede asegurar que el dopaje con alúmina a una concentración de $x = 0.1$ induce el pico endotérmico a 181 °C, atribuido solamente a muestras monocristalinas de KDP, pero el aumento en la concentración de alúmina inhibe ese pico. Por encima de 200 °C se puede observar el comienzo de un proceso de deshidratación reportado en la literatura^[92] y el pico de 236°C a un proceso de descomposición del tipo $(\text{KP}_n\text{O}_3)_n + n\text{H}_2\text{O}$, con $n > 1$.

De las gráficas 17 y 18 se puede intuir también que la variación del tamaño de grano de alúmina afecta el comportamiento del sistema a 181 °C, pues al aumentar el tamaño de grano disminuye el cambio de entalpía para esa anomalía. Con el fin de hacer un estudio mas detallado se escogió el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ y se varió el tamaño de grano de la alúmina.

La figura 19 muestra el termograma DSC para el primer calentamiento del sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ con alúmina en tamaños de partícula: 50 nm, 0.1 μm y 10 μm .

Se puede observar que a medida que se aumenta el tamaño de grano de la alúmina se inhibe la anomalía a 181 °C. La cual desaparece para el tamaño de grano de 10 μm .

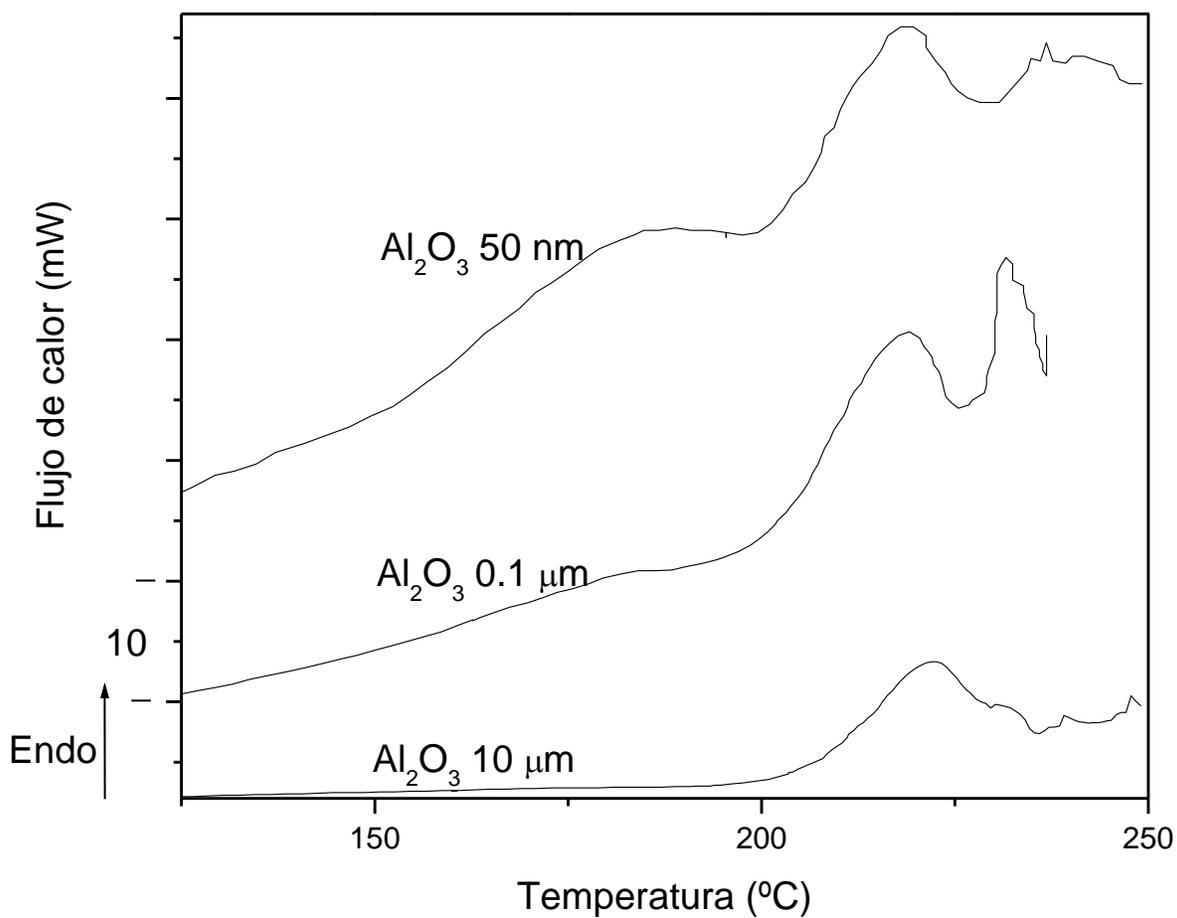


Figura 19. Termograma DSC para el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$, variando el tamaño de grano de Al_2O_3 usando barrido de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. bajo un flujo de nitrógeno seco.

La figura 20 presenta un termograma TG que muestra el porcentaje de pérdida de peso a medida que aumenta la temperatura para el sistema escogido $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$, cuando se utilizan diferentes tamaños de grano de alúmina.

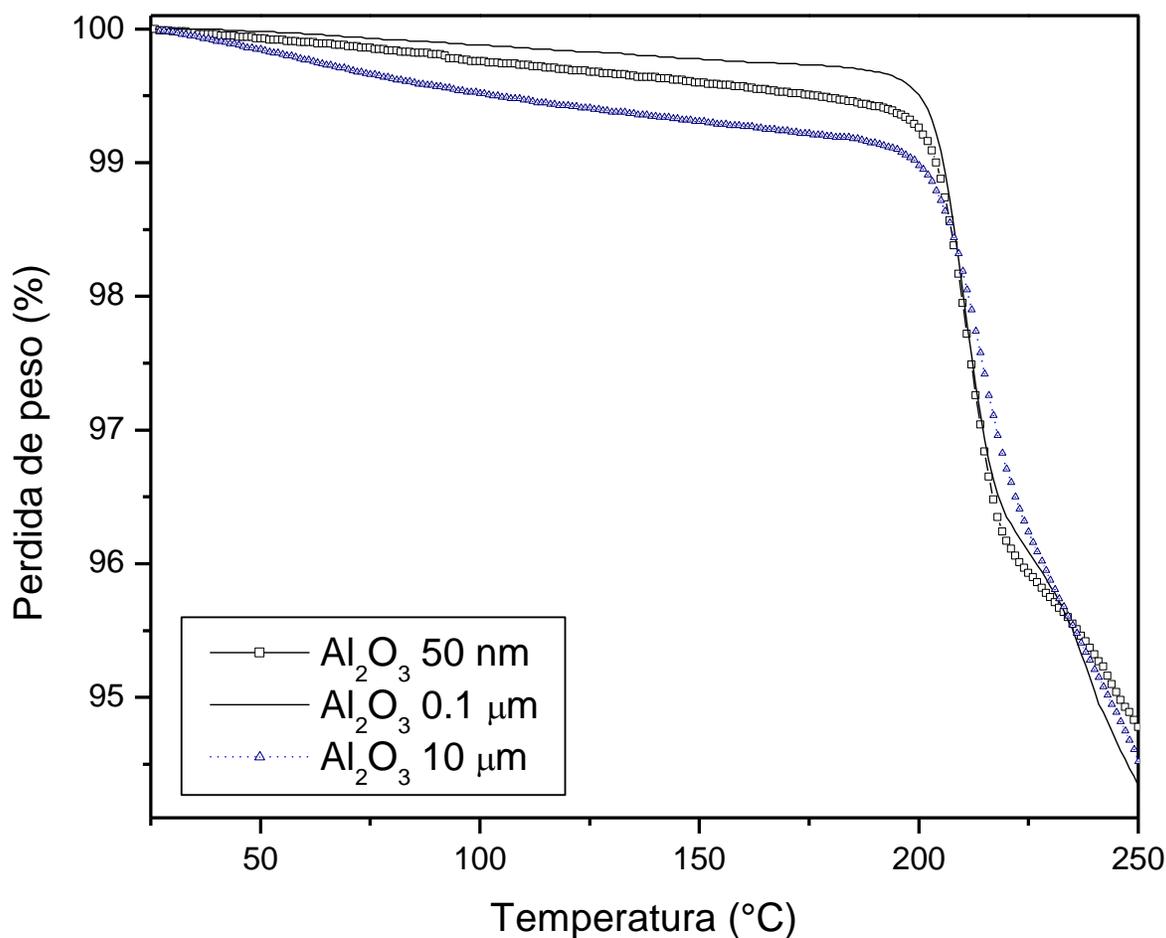


Figura 20. Termograma TG (% pérdida de peso vs temperatura) para el sistema (0.9)KH₂PO₄ - (0.1)Al₂O₃ con diferentes tamaños de grano de Al₂O₃ usando barrido de calentamiento de 5 °C/min bajo un flujo de nitrógeno seco.

Se observa que el sistema comienza a perder peso a temperaturas mayores a 200°C, lo cual corrobora que por encima de esa temperatura ocurre un proceso de deshidratación que se hace más evidente para los tamaños de grano de alúmina de 50 nm. y 0.1 μm. Esto se puede observar en el gráfico DTG (figura 21).

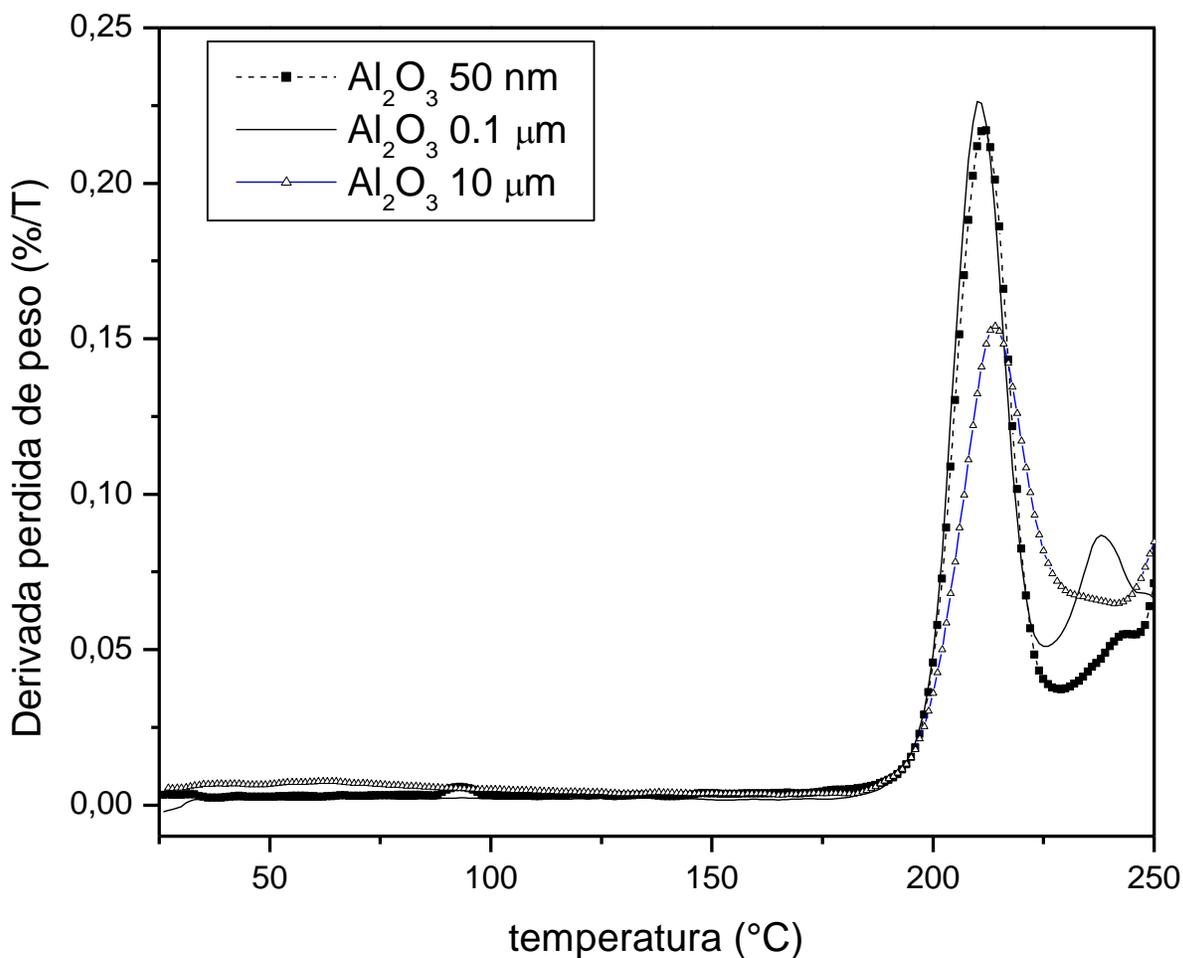


Figura 21. Termograma DTG (derivada % pérdida de peso Vs temperatura) para el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferentes tamaños de grano de Al_2O_3 usando barrido de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo un flujo de nitrógeno seco.

Para estudiar el comportamiento de la conductividad a medida que se varía la temperatura y el tamaño de grano de la alúmina, se hicieron medidas de conductividad-dc para el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ y se comparó los resultados con el KDP puro.

La figura 22 muestra el diagrama de Nyquist de la impedancia compleja en función de la impedancia real para el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ (tamaño de

partícula de Al_2O_3 , $10\ \mu\text{m}$) de algunas isoterma. Basados en un análisis de ajuste lineal de los correspondientes datos, estos resultan bien descritos por gráficos de Arrhenius, $\log\sigma$ Vs. T^{-1} .

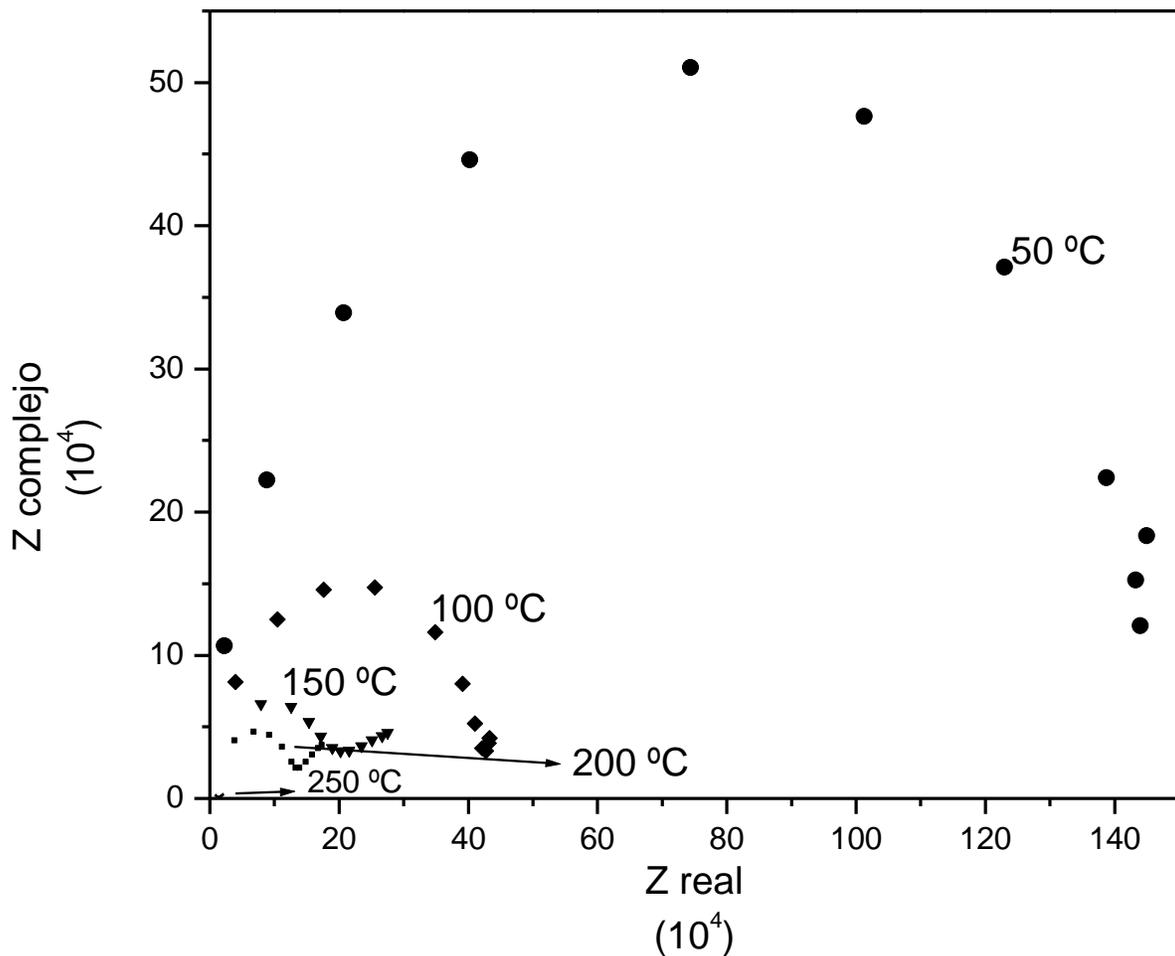


Figura 22. Diagrama de Nyquist para el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ (tamaño de partícula de Al_2O_3 , $10\ \mu\text{m}$), con algunas isoterma

La figura 23 muestra el gráfico conductividad - dc versus inverso de la temperatura para el sistema escogido y diferentes tamaños de grano de alúmina.

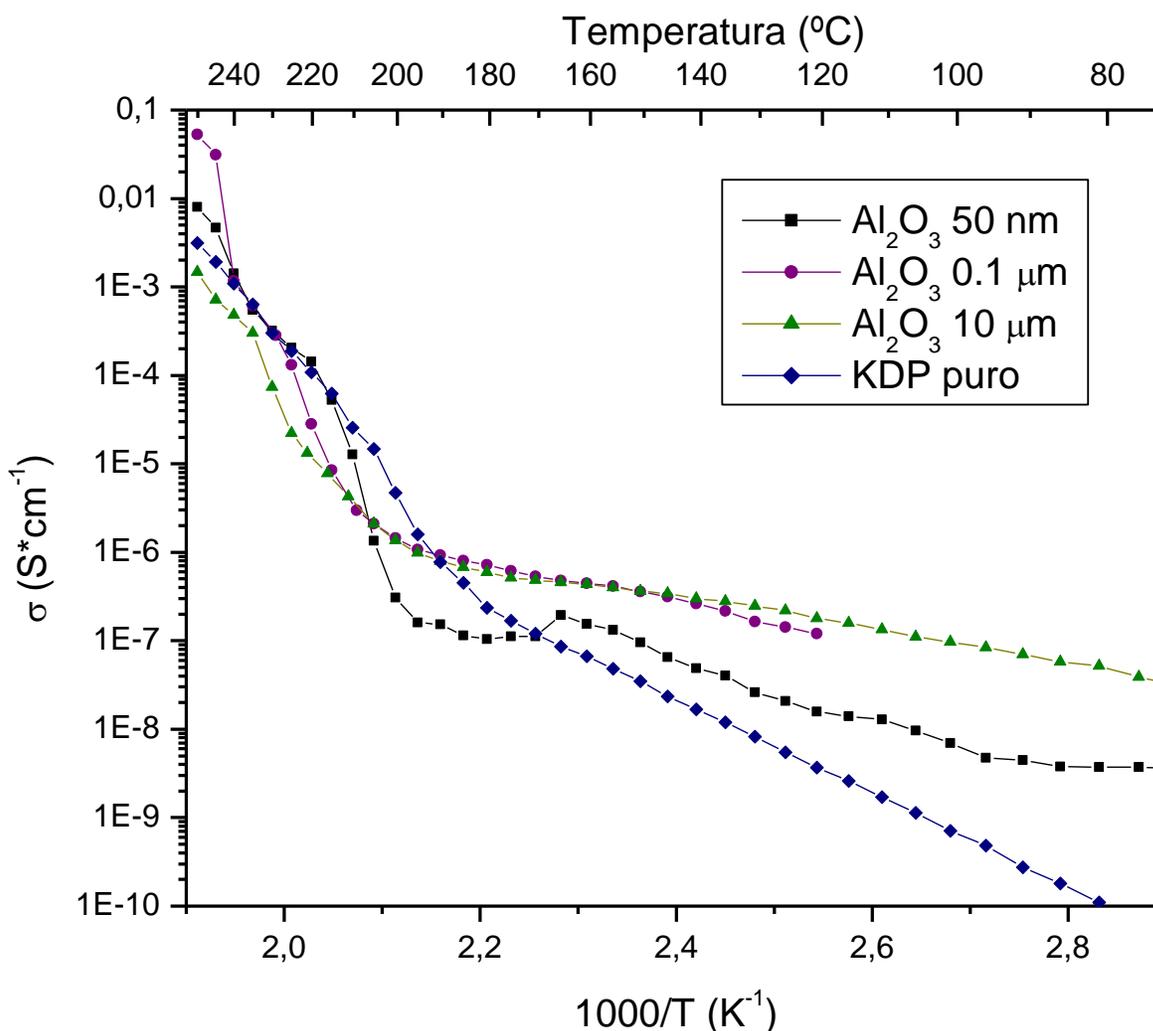


Figura 23. Conductividad - dc Vs. Inverso de la temperatura para el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ para varios tamaños de grano de Al_2O_3 , comparado con KDP puro

Se puede apreciar que a $180\text{ }^\circ\text{C}$ el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ pasa de una fase 1, estable por debajo de esa temperatura, a una fase 2 por encima de $180\text{ }^\circ\text{C}$ y hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$.

El comportamiento por encima de $200\text{ }^\circ\text{C}$ se puede atribuir al proceso de deshidratación del sistema, ya que el agua liberada ayuda a promover los iones y por lo tanto la conductividad aumenta.

En la tabla 5 se muestran las temperaturas de arranque del pico observado en los termogramas DSC y el inicio de la máxima pérdida de peso observado en los termogramas TG con la variación del tamaño de grano del dopante.

Tabla 5. Variación de la temperatura de inicio de deshidratación para el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.3)\text{Al}_2\text{O}_3$ con el tamaño de grano de Al_2O_3 .

Tamaño de grano de Al_2O_3	50 nm	0.1 μm	10 μm
Inicio segundo pico DSC	203.8°C	203.5°C	203.3°C
Inicio máxima pérdida de peso	203.2°C	204.1°C	205.7°C

En la tabla 6 se muestra la variación de la energía de activación (E_a) con el tamaño de grano de la alúmina

Tabla 6. Variación de la energía de Activación para el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ con el tamaño de grano de Al_2O_3 .

Tamaño de grano de Al_2O_3	Energía de Activación (E_a) en eV, incluyendo el rango de temperatura (°C)
10 μm	0.13 eV, 120<T<165
0.1 μm	0.20 eV, 120<T<165
50 nm	0.37 eV, 120<T<165
KDP puro	0.45 eV, 120<T<165

3.2 RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA $(1 - X)\text{KHSO}_4 - (X)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($X = 0.1 - 0.5$)

La figura 24 muestra los termogramas DSC para el primer barrido de calentamiento de muestras del sistema $(1-x)\text{KHSO}_4 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ a diferentes

concentraciones del dopante alúmina, de tamaño de grano $0.1 \mu\text{m}$. El barrido de calentamiento se hizo desde temperatura ambiente hasta $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a una rata de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo atmósfera de nitrógeno seco.

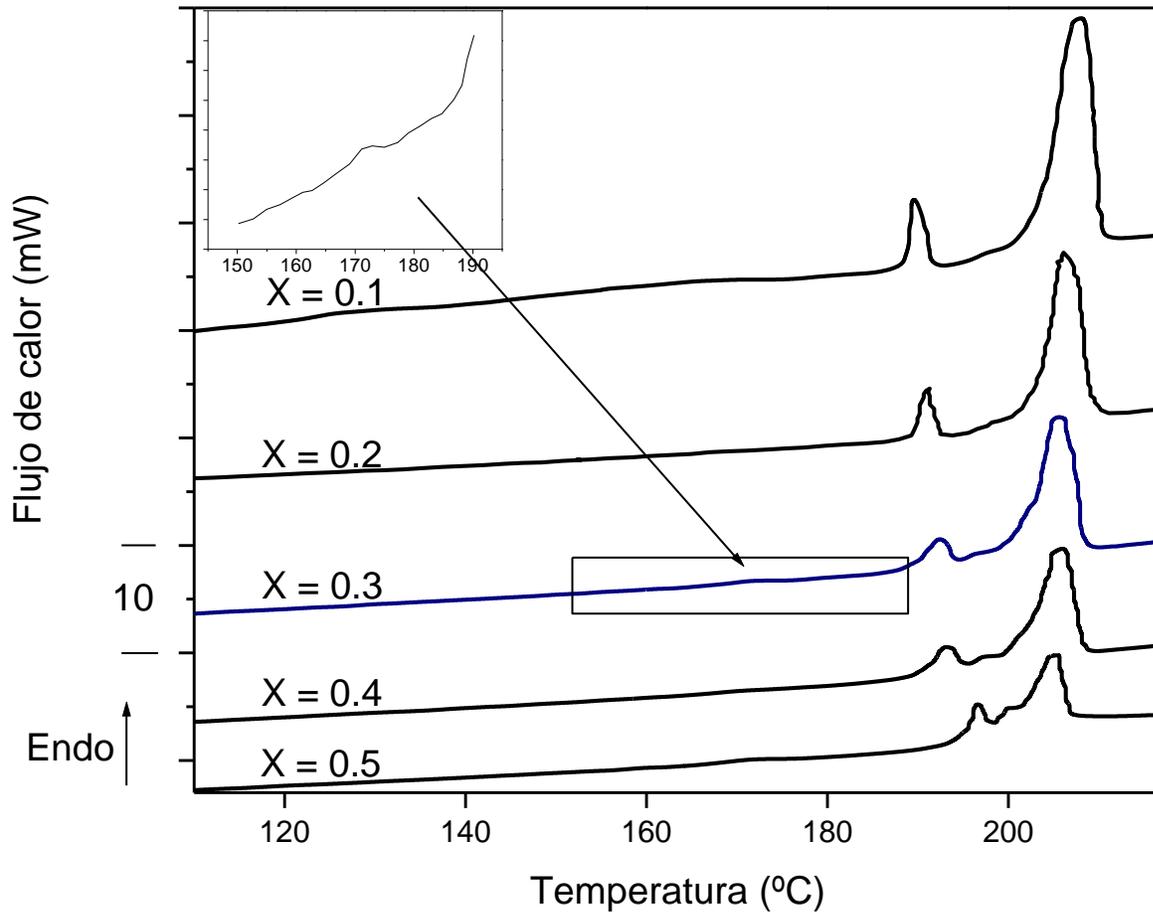


Figura 24. Termograma DSC para el sistema $(1 - x)\text{KHSO}_4 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$, a diferentes concentraciones, con tamaño de partícula de Al_2O_3 , $0.1 \mu\text{m}$., usando barrido de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo un flujo de nitrógeno seco.

Se observa que para pequeñas concentraciones de alúmina $x < 0.3$, el comportamiento del sistema es semejante al del KHS policristalino puro: muestra dos picos endotérmicos, uno a $181 \text{ }^\circ\text{C}$ atribuido por algunos autores a un proceso de deshidratación^[91, 92] y otro pico a $211 \text{ }^\circ\text{C}$ correspondiente al punto de fusión del KHS.

Cuando se dopa KHS con alúmina a concentraciones mayores $x \geq 0.3$ los termogramas DSC evidencian la aparición de una nueva anomalía alrededor de 173 °C y un corrimiento de los picos de transición vistos. El primer pico se corre hacia la derecha y el segundo a la izquierda, tendiendo a solaparse.

La anomalía a 173 °C se hace más evidente para una concentración del dopante de $x = 0.3$.

Con el fin de hacer un estudio mas detallado se escogió el sistema cuya concentración es $x = 0.3$ y se estudia el efecto de la variación del tamaño de grano del dopante en el comportamiento de las fases y en el transporte iónico.

Para mirar el efecto se utilizaron tamaños de grano de alúmina de 50 nm., 0.1 μm . y 10 μm , se hicieron pruebas en el rango de temperatura ambiente hasta 250 °C.

De los resultados de calorimetría DSC que se muestran en la figura 25, se puede observar que cuando se varía el tamaño de grano del dopante y se mantiene fija la concentración ($x = 0.3$), la anomalía en 173 °C se hace más evidente cuando se tiene el tamaño de grano más pequeño, y tiende a desaparecer a medida que aumenta el tamaño de grano del dopante. O sea el aumento del tamaño de grano inhibe la transición a 173 °C., debido a un efecto de aproximación superficial entre la alúmina y el KHS.

Las anomalías a 181 °C y 211 °C aparecen también con pequeños corrimientos en la temperatura, con una tendencia al solapamiento.

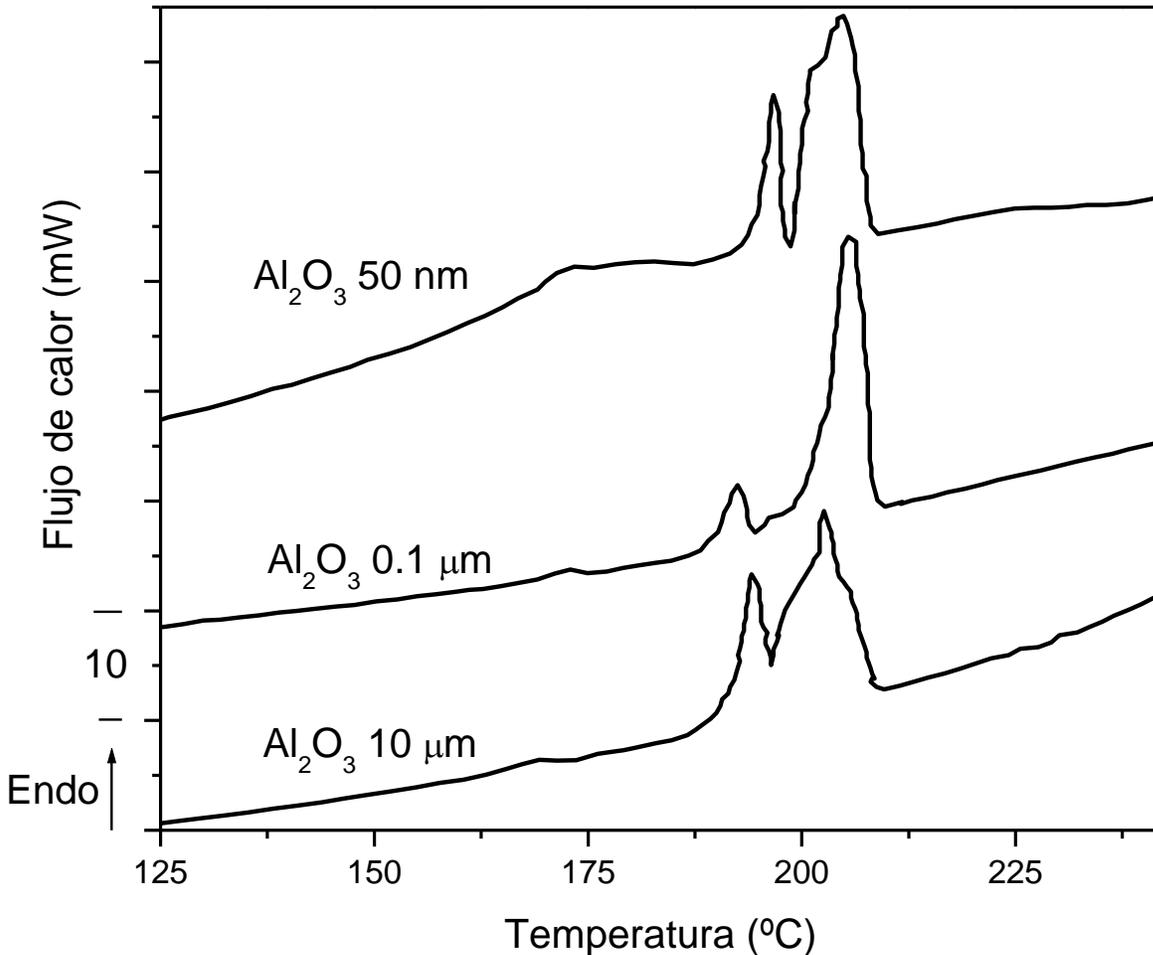


Figura 25. Termograma DSC para el sistema $(0.7)\text{KHSO}_4 - (0.3)\text{Al}_2\text{O}_3$, variando el tamaño de partícula de Al_2O_3 , usando barrido de calentamiento de 5 °C/min bajo un flujo de nitrógeno seco.

Utilizando la misma concentración de dopante $x = 0.3$, se hizo análisis termogravimétrico para estudiar la naturaleza de las anomalías detectadas.

Los resultados del análisis termogravimétrico se pueden observar en la figura 26.

Estos resultados corroboran el comportamiento observado en los termogramas

DSC: a 173 °C ocurre una pequeña pérdida de peso que varía con el cambio del tamaño de grano del Al_2O_3 (ver figura 27).

Por encima de 190 °C, se presenta una pérdida de peso más dramática asociada con el inicio del proceso de deshidratación del material^[85, 93]. Además se encuentra que el aumento del tamaño de grano del dopante hace que el proceso de deshidratación se produzca a temperaturas ligeramente mas altas (ver tabla 7).

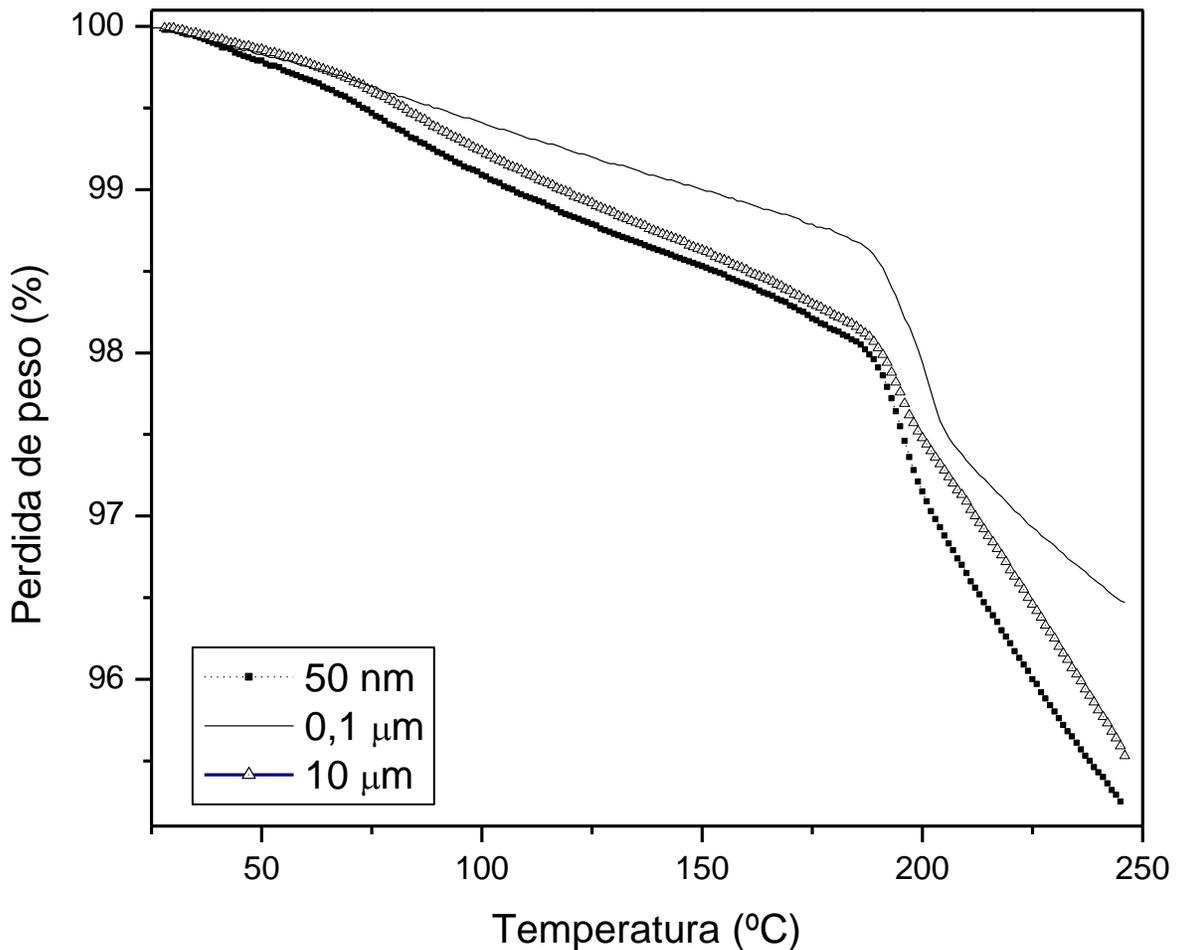


Figura 26. Termograma TG (% pérdida de peso Vs temperatura) para el sistema $(0.7)\text{KHSO}_4 - (0.3)\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferentes tamaños de grano de Al_2O_3 , usando barrido de calentamiento de 5 °C/min bajo un flujo de nitrógeno seco.

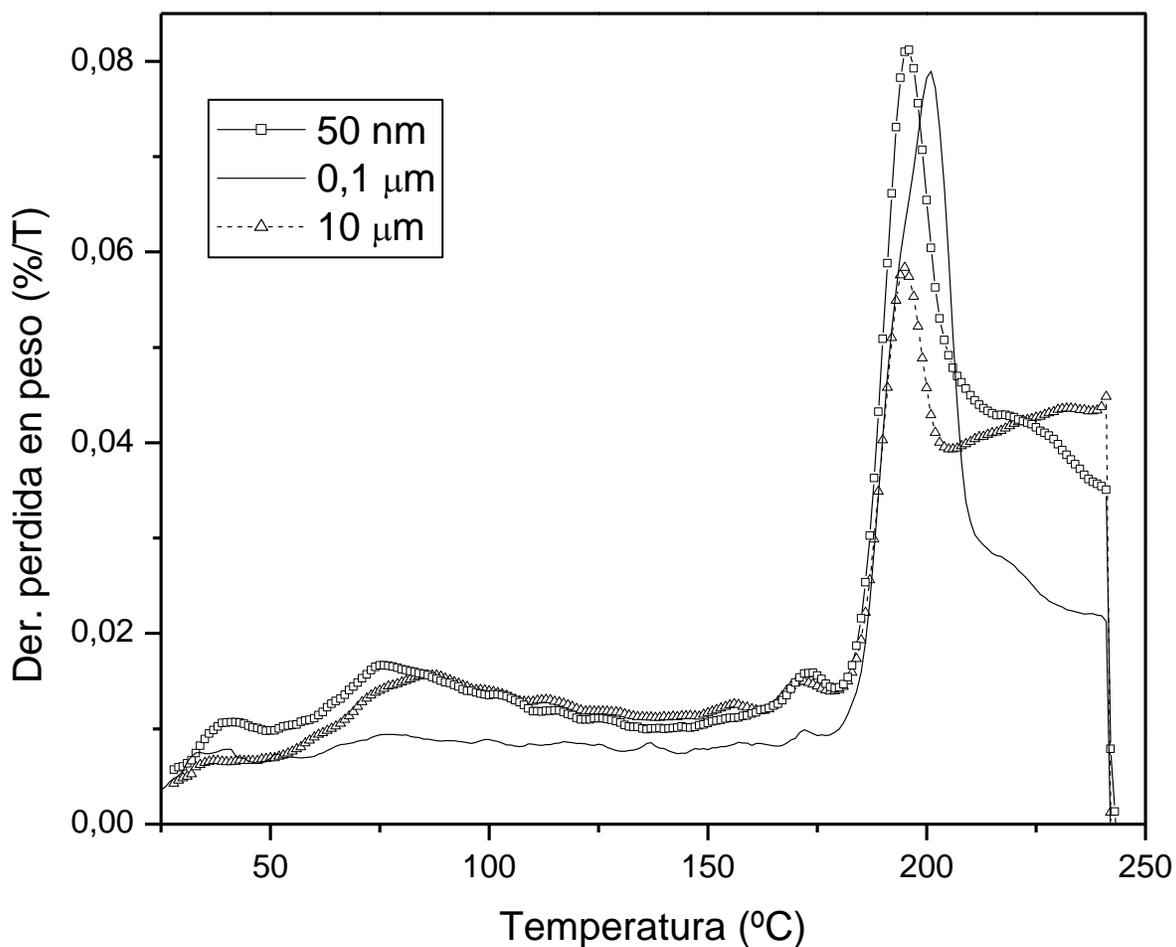


Figura 27. Termograma DTG (derivada % pérdida de peso Vs temperatura) para el sistema $(0.7)\text{KHSO}_4 - (0.3)\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferentes tamaños de grano de Al_2O_3 , usando barrido de calentamiento de 5 °C/min bajo un flujo de nitrógeno seco.

En la tabla 7 se muestran las temperaturas de arranque de los picos observados en los termogramas DSC y el inicio de la máxima pérdida de peso observado en los termogramas TG con la variación del tamaño de grano del dopante.

Tabla 7. Variación de la temperatura de inicio de deshidratación para el sistema $(0.7)\text{KHSO}_4 - (0.3)\text{Al}_2\text{O}_3$ con el tamaño de grano de Al_2O_3 .

Tamaño de grano de Al_2O_3	50 nm	0.1 μm	10 μm
Inicio segundo pico DSC	194.4°C	189.6°C	192.3°C
Inicio tercer pico DSC	198.6°C	201.6°C	200.0°C
Inicio máxima pérdida de peso	187.8°C	188.2°C	189.8°C

Para estudiar el comportamiento de la conductividad con la variación de la temperatura y el tamaño de grano de alúmina se hicieron estudios de conductividad-dc (figura 28). Los resultados muestran que a 175 °C el sistema $(0.7)\text{KHSO}_4 - (0.3)\text{Al}_2\text{O}_3$ se transforma de una fase 1 estable por debajo de esa temperatura, donde la conductividad varía linealmente con el inverso de la temperatura a una fase 2, donde la variación de la conductividad es más fuerte.

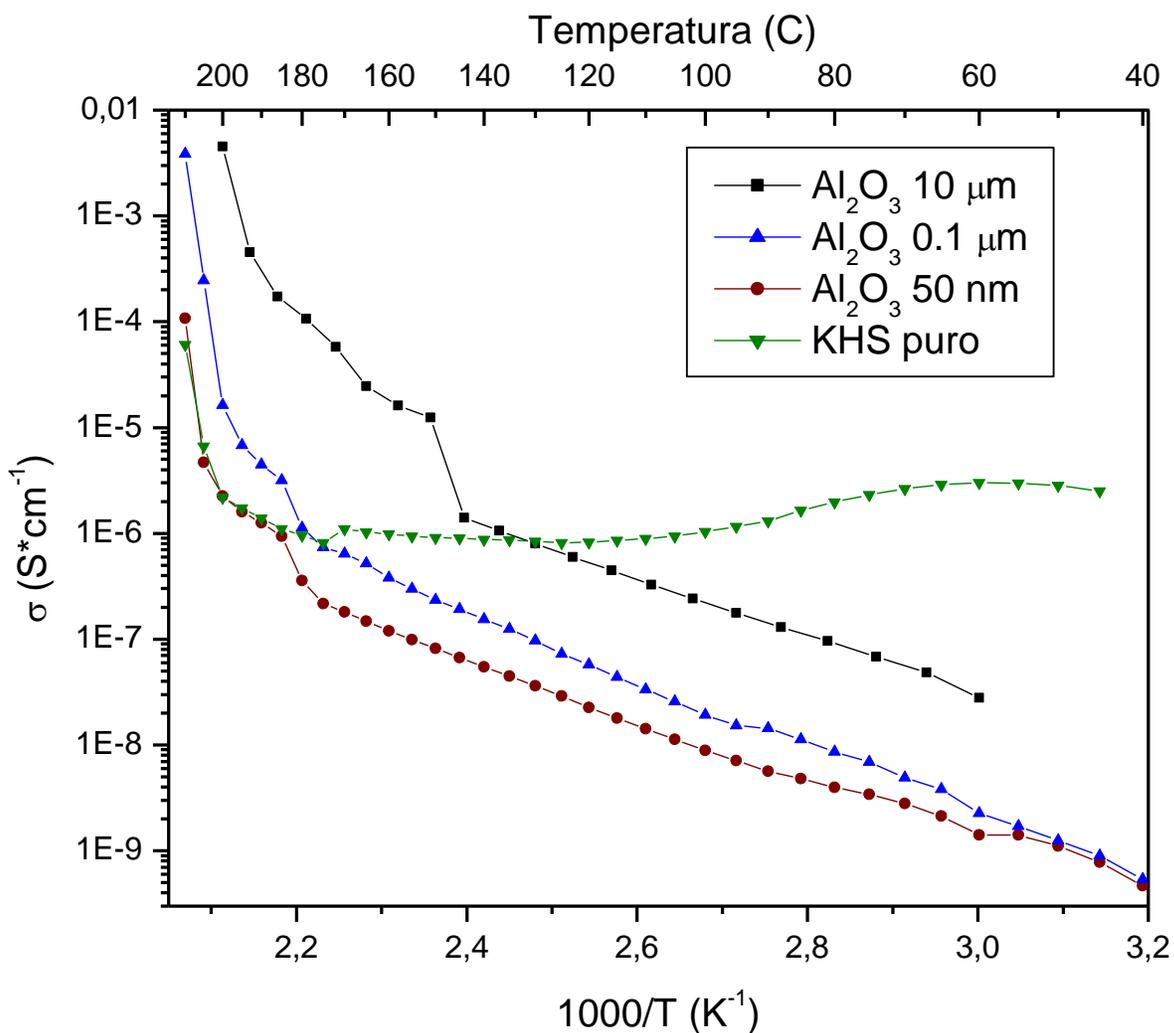


Figura 28. Conductividad - dc Vs. Inverso de la temperatura para el sistema $(0.7)\text{KHSO}_4 - (0.3)\text{Al}_2\text{O}_3$ para varios tamaños de partícula de Al_2O_3 , comparado con el KHS puro.

En la tabla 8 se muestra la variación de la energía de activación (E_a) con el tamaño de grano de la alúmina

Tabla 8. Variación de la energía de Activación para el sistema $(0.7)\text{KHSO}_4 - (0.3)\text{Al}_2\text{O}_3$ con el tamaño de grano de Al_2O_3 .

Tamaño de grano de Al_2O_3	Energía de Activación (E_a) en eV, incluyendo el rango de temperatura ($^\circ\text{C}$)
10 μm	0.23 eV, $60 < T < 144$
0.1 μm	0.25 eV, $60 < T < 144$
50 nm	0.22 eV, $60 < T < 144$

4. CONCLUSIONES Y ACTIVIDADES FUTURAS

4.1 CONCLUSIONES

La adición de alúmina al KDP policristalino en la concentración de $x = 0.1$ induce una transición de fase a 181°C , que es observada y reportada solo para muestras monocristalinas de KDP.

El aumento de concentración del dopante, $x > 0.1$, inhibe la transición observada a 181°C .

Los resultados de termogravimetría evidencian que el pico alrededor de 181°C se puede atribuir a una transición de fase ya que no hay pérdida de peso a esa temperatura.

Por encima de 200°C el sistema $(1 - x)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ sufre un proceso de deshidratación evidenciados por los termogramas DSC y TG.

A medida que se aumenta el tamaño de grano del dopante en el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ se inhibe la transición a 181°C .

Las medidas de conductividad evidencian que el sistema $(0.9)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (0.1)\text{Al}_2\text{O}_3$ a $180\text{ }^\circ\text{C}$ pasa de una fase 1 estable por debajo de esa temperatura a una fase 2 por encima de $180\text{ }^\circ\text{C}$ y hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$.

El aumento de la conductividad por encima de $200\text{ }^\circ\text{C}$ se atribuye al movimiento de iones promovidos por el proceso de deshidratación que comienza a esa temperatura.

La adición de alúmina induce en el KHS una nueva transición de fase a $173\text{ }^\circ\text{C}$ para concentraciones de alúmina $x \geq 0.3$.

El aumento de la concentración de alúmina inhibe la transición a 173°C .

La adición de alúmina en el KHS produce un ligero corrimiento de los picos observados a $181\text{ }^\circ\text{C}$ y $211\text{ }^\circ\text{C}$ en KHS puro: el primero se corre hacia la derecha y el segundo hacia la izquierda. Esto quiere decir que el proceso de deshidratación se produce a temperaturas un poco más altas, como se observa en los análisis termogravimétricos.

El aumento de tamaño de grano de la alúmina a una concentración de $x = 0.3$ inhibe la transición observada a $173\text{ }^\circ\text{C}$.

La conductividad del KHS se ve afectada por el dopaje con alúmina, pero también se evidencia la transformación del KHS de una fase 1 estable por debajo de 170 °C a una fase 2 entre 180 °C y 190 °C.

En resumen, los resultados para dos sales diferentes muestran que la adición de un dispersor inerte como alúmina en diferentes tamaños de grano, afecta tanto el comportamiento de las fases como la conductividad del dispersado. Esto evidencia el efecto de dispersadores en la interacción entre los elementos constituyentes, en especial, en los iones móviles, en este caso de los protones.

4.2 ACTIVIDADES FUTURAS

Se propone como actividades futuras estudiar la estructura de los sistemas compuestos mediante la difracción de rayos x, así como para identificar las posibles transiciones de fase a alta temperatura.

Observar el comportamiento de los mismos sistemas variando la naturaleza del dopante (FeO_3 , SiO_2).

Realizar el dopaje con Al_2O_3 ácida, básica y con tamaños de partícula menores a 50 nm.

Los resultados obtenidos serán sometidos a evaluación en las revistas Solid State Ionics, Solid State Communications y Electrochimica Acta

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.N Bradley y P.D. Greene, Trans. Faraday Soc., **62** (1966) 2069.
- [2] J.N Bradley y P.D. Greene, Trans. Faraday Soc., **63** (1967) 424.
- [3] B.B. Owens y G.R. Argue, Science, **157** (1967) 308.
- [4] Y.F.Y. Yao y J.T. Kummer, J. Inorg. Nucl. Chem., **29** (1967) 2453.
- [5] B.V. Merinov, Solid State Ionics **84** (1996) 89.
- [6] R. Itoh, T.Osaki, K. Nakamura, Acta Crystallogr. **B37** (1981) 1908.
- [7] A.I. Baranov, L.A. Shuvalov, N.M. Schagina, Soviet JEPT **36** (1982) 381.
- [8] T. Mhiri and Ph. Colomban, Solid State Ionics **35** (1989) 99.
- [9] T. Mhiri, A. Daoud, Ph. Colomban, Solid State Ionics **44** (1991) 215.
- [10] M. Komukae, T. Osaka, Y. Makita, T. Osaki, K. Itoh and E. Nakamura, J. Phys. Japan **50** (1981) 3187.
- [11] J. Wolak and Z. Czapla, Phys. Status Solidi (b) **123** (1981) K171.
- [12] A.I. Baranov, L.A. Shuvalov and N.M. Shagina, JETP Lett. **36** (1982) 459.
- [13] Ph. Colomban y A. Novak, J Molec. Struc., **177** (1988) 277.
- [14] A. L. De Oliveira, O. De O. Damasceno, J. De Oliveira and E. J. L. Schouler, Met. Res. Bull., **21** (1986) 877.
- [15] CHANDRA S. *Superionic Solid. Principles and Applications*. Amsterdam: North – Holland Publishing Company. 1981.
- [16] W. Baranowski and A. Prietrazko, Solid State Comm., **76** (1990) 293.
- [17] COLOMBAN Philippe. *Proton Conductors*. Cambridge: Cambridge University

Press. 1992. p.170.

[18] A.I. Baranov, V. P. Khiznichenko and L.A. Shuvalov, *Ferroelectrics*, **100** (1989) 135.

[19] M. O'Keeffe y C. T. Perrino. *J. Phys. Chem. Solids*, **28** (1967) 211.

[20] L. B. Harris y G. J. Vella, *J. Chem. Phys.*, **58** (1973) 4550.

[21] R. Blinc, V. Dimic, D. Kolar, G. Lahajnar, J Stepisnik, S Zumer, N Vene y D. J. Hadzi, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 4996.

[22] R. Blinc, D. E. O' Reilly, E. M. Peterson y J. R. Williams, *J Chem. Phys.*, **50** (1969) 5408.

[23] M. Sharon y A. K. Kalia, *J. Solid State Chem.*, **49** (1977) 171.

[24] C.C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973) 1289.

[25] J. Przulski, W. Wiczorek and Z. Florjanczyk, *Solid State Ionics: Materials and Applications*, editado por B.V.R. Chowdari, S. Chandra, S. Singh y P.C. Srivastava (World Scientific, Singapore,1992) p. 209.

[26] W. Wiczorek, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 1064.

[27] J.B. Wagner Jr., *Mater. Res. Bull.***15** (1980)1691.

[28] J.B. Wagner Jr. *High Conductivity Solid Ionic Conductors-Recent Trends and applications*, editado por T. Takahashi (World Scientific, Singapore,1989) p. 146.

[29] F.W. Poulsen, *Transport-Structure relations in Fast Ion and Mixed Conductors*, editado por F.W. Poulsen, N.H. Andersen, K. Klausen, S. Skaarup y O. T Sorensen (Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, (1985) p. 67.

[30] L. Chen, *Materials for Solid State Batteries*, editado por B.V.R. Chowdari y S. Radhakrishna (World Scientific, Singapore,1986) p. 69.

- [31] A.K. Shukla, N. Vaidehi y K.T. Jacob, Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci.) **96** (1986) 533.
- [32] J. Maier, *Superionics Solids and Solid Electrolytes-Recent Trends*, editado por A.L. Laskar y S. Chandra (Academic Press, New York, 1989) p. 137.
- [33] T. Mhiri y Ph. Colomban, Solid State Ionics **44**, (1991) 235.
- [34] J. Maier, J. Phys. Chem. Solids **46** (1985) 309.
- [35] N.F. Uvarov, V.P. Isupov, V. Sharma and A.K. Shukla, Solid State Ionics **51** (1992) 41.
- [36] V.G. Ponomavera, G.V. Lavrova and L.G. Simonova, Solid State Ionics **118** (1999) 317.
- [37] V.G. Ponomavera, G.V. Lavrova and L.G. Simonova, Solid State Ionics **119** (1999) 295.
- [38] C.C. Liang, J. Electrochem. Soc. **120** (1973) 1289.
- [39] J. Maier, Progr. Solid State Chem. **23** (1995) 171.
- [40] N. F. Uvarov, B. B. Bokhonov, V. P. Isupov, E. F. Hairetdinov, Solid State Ionics., **74** (1994) 15.
- [41] V. G. Ponomareva, N. F. Uvarov, G. V. Lavrova, E. F. Hairetdinov, Solid State Ionics, **90** (1996) 161.
- [42] V. G. Ponomareva, G. V. Lavrova, Solid State Ionics, **106** (1998) 137.
- [43] YEOMANS J. M., Statical Mechanics of Phase Transitions, Clarendon Press, Oxford, 1997.
- [44] SLATER J.C., Introduction to Chemical Physics, 1939, McGraw –Hill Book Company, Inc., New York and London.

- [45] MULLER K. A., THOMAS H., Topics on Current Physics, Structural Phase Transitions I
- [46] BUERGER M. J., Phase Transitions in solids, Wiley, New York, 1951, 133 p.
- [47] GREENWOOD N. N., Ionic crystals, lattice defects and nonstoichiometry, London Butterworths, 1968, 73 p.
- [48] KITTEL Ch., Introducción a la física del estado sólido : Reverte, S.A., 1984 2da.Edición.
- [49] Agrawal R.C. and Gupta R.K. Superionic Solids: Composite electrolyte phase-an overview. Journal of Materials Science **34**, (1999) 1131-1162.
- [50] L. Smart y E. Moore, *Química del estado sólido, una introducción*. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, 1995, 116 p.
- [51] Ph. Colomban and A. Novak, J. Mol. Struct. **177** (1988) 277.
- [52] KUNZE D., Fast ion transport in solids, editado por W. Van Gool, North Holland, Amsterdam, 1973, 405 p.
- [53] A. J. Polak, S. P. Weeks y A. J. Beuhler, Sensors & Actuators **9** (1986) 1.
- [54] C. C. Liang, J. Electrochem. Soc. **120** (1973) 1289.
- [55] M. Nagai y T. Nishino, Solid State Ionics **86-88** (1996) 559.
- [56] R. C. Agrawal, R. Kumar, R. K. Gupta y M. Saleem, J. Non-Cryst. Solids **181** (1995) 110.
- [57] R. C. Agrawal, M. L. Verma y R. K. Gupta, J. Phys. **D 31** (1998) 2854.
- [58] R. K. Gupta, R. C. Agrawal y R. K. Pandey, Solid State Ionics - New Developments, editado por B. V. R. Chowdari, M. A. K. L. Dissanayake y M. A. Careem, World Scientific, Singapore, 1996, 499 p.
- [59] R. C. Agrawal y R. K. Gupta, J. Mater Sci. **32** (1997) 3327.

- [60] T. Minami, T. Saito y M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **86-88** (1996) 415.
- [61] M. Siekierski y J. Przyluski, *Solid State Ionic Materials*, editado por B. V. R. Chowdari, M. Yahaya, I. A. Talib y M. M. Salleh, World Scientific, Singapore, 1994 121 p.
- [62] J. Mejerovich, *J. Power Sources*. **38** (1992) 345
- [63] M. C. R. Shastri and K. J. Rao. *Solid State Ionics* **51** (1992) 311.
- [64] A. Kumar y K Shahi, *J. Solid State Chem.* **109** (1994) 15.
- [65] J. S. Bae y S. I. Pyun, *J. Mater. Sci. Lett.* **13** (1994) 573.
- [66] M. M. Abder-Kader, A. El-Shawarby, W. M. Housny, Z. H. El-Tnahy, F. El-Kabbany, *Materials Research Bulletin*, 29 N 3 (1994) 317
- [67] K. K. Tphoon, A. M. Abosehly, M. M. Abel-Kader, A. A. El-Sharkawy, F. M. El Mansi, *Acta Physica polonica A.*, 86 N 3 (1994) 349
- [68] Baranowski, Friesel M., Lunden A. *Naturfors Z.* 41 A (1987) 565.
- [69] Fatuzzo E. And Merz W J., 1967. *Ferroelectricidad* North-Hollan Publishing Company, Amsterdam
- [70] J. Grünberg, S. Levin, I Perlah y D. Gerlich, *Physics Status Solidi B.*, **49** (1972) 857.
- [71] R. A. Vargas, M. Chacón y J. C. Trochez, *Solid State Ionics*, **34** (1989) 93.
- [72] K. Itoh, T. Matsubayashi, E. Nakamura y H. Motegi, *J Phys. Soc. Jpn*, **39** (1975) 843
- [73] K. C. Serra, F. E. Melo, J. Mendes, F. A. Germano y J. E. Moreira, *Solid State Comm.*, **66** (1988) 575.
- [74] M. Sharon y A. K. Kalia, *J. Solid State Chem.*, **21** (1977) 171.
- [75] S. J. Kiehl y G. H. Wallace, *J. Amer. Chem. Soc.* **49** (1927) 375.

- [76] B. K. Choi y S. C. Chung, *Ferroelectrics*, **155** (1994) 153.
- [77] K. W. Lee, *J. Phys. Chem. Solids*, **57** (1996) 333.
- [78] E. Thilo, "Condensed Phosphates and Arsenates", *Advances in Organic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 4, editado por H. J. Emelus y A. G. Sharpe, (Academic Press, New York, 1962) p. 1.
- [79] J. E. Ortiz, R. A. Vargas y B. E. Mellander, *J. Phys. Chem. Solids*, **59** (1998) 305.
- [80] F. A. Cotton, b. A. Frenz, d. L. Hunter. *Acta cyst.* **B31** (1975) 302
- [81] F. Payan R. Haser, *Acta Cryst* **B32** (1976) 1875
- [82] Imry Y., Pelah I., Wiener E., *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 2332
- [83] L. H. loopstra, C. H. Macgillavry, *Acta Cryst.* **11** (1958) 349
- [84] P. W. Bridgman, *proc. Amer. Acad. Arts sci.* **52** (1916/1917) 91
- [85] Ph Colomban, M Pham-Thi, A. Novak, *Solid State Ionics*, **24** (1987) 193-203.
- [86] J. E. Rodríguez-Páez, C. Villaquirán, J. Cobo, *Materials Research*, Vol 4, No. 4, (2001) 255-264.
- [87] DSC 2920, *Differential Scanning Calorimeter Operator's Manual*, T.A. Instruments, November (1996)
- [88] TGA 2050, *Thermogravimetric Analyzer Operators Manual*, T.A. Instruments, February (1997).
- [89] *Basic of electrochemical impedance AC-1 Manual*
- [90] Brice J: C., *Crystal Growth processes*, 1986, Halsted Press, New York. Manual.
- [91] Princeton Applied Research, *Basic of electrochemical impedance AC-1 Manual*.

[92] Rapoport E., Clark J. B. Richter P. W., J. Solid State Chem. **24** (1978) 423

[93] D. R. MacFarlaney, J. Am. Chem. Soc. **39** (1986) 185.

I. Albinsson, tesis doctoral: Dielectric and conductivity studies of polymer electrolytes, Suecia, 1994.