

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y ELÉCTRICA DE COMPOSITAS
SÓLIDAS TIPO $(1-x) \text{CsHSeO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$**

JACKELINE MUÑOZ ZÚÑIGA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2007**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y ELÉCTRICA DE COMPOSITAS
SÓLIDAS TIPO $(1-x) \text{CsHSeO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$**

JACKELINE MUÑOZ ZÚÑIGA

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Química**

DIRECTOR

**Johnny Vilard Gutierrez, Mg
Universidad del Cauca**

Co- DIRECTOR

**Rubén Vargas Zapata, Ph.D
Universidad del Valle**

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

POPAYÁN

2007

Nota de aceptación:

Director

Mg. JOHNNY V. GUTIERREZ

Jurado

Dra. LILIANA RODRIGUEZ.

Jurado

Dra. SONIA GAONA

Fecha de sustentación: Popayán, junio 5 de 2007

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a Dios Todopoderoso por darme una luz en mis momentos difíciles, por darme paciencia y sobretodo fortaleza para vencer los obstáculos que se presentaron a lo largo de mi carrera.

A mi familia por su compañía, colaboración y apoyo incondicional, a Luza por ser más que una tía, una gran amiga.

También quiero agradecer a la Universidad del Cauca, al grupo de investigación en Procesos Electroquímicos "GIPEL" en cabeza del profesor Germán Cuervo, quien con sus valiosos conocimientos me involucro en este mundo tan hermoso como lo es la electroquímica, ¡gracias profel!, por sus enseñanzas, sus asesorías y su amistad.

A cada uno de los docentes del programa de química quienes con sus importantes conocimientos aportaron a mi formación académica y personal.

Al profesor Jhonny Vilard Gutiérrez por dedicar gran parte de su tiempo y de su atención a dirigir este trabajo que con gran esfuerzo se pudo culminar.

Al grupo Transiciones de Fase de la Universidad del Valle, por su colaboración, enseñanza, amistad. Muy especialmente al Doctor Rubén Vargas por permitirme entrar en su equipo de personas tan selectas como lo son las que integran este

prestigioso grupo de investigación, infinitas gracias por colaborar en la asesoría de este trabajo.

A Tania Milena Gutiérrez y Roberto Castillo por su amistad, su aporte académico y por ser esas personas incondicionales, “todo en pro de la ciencia”.

A mis jurados, Sonia Gaona y Liliana Rodríguez por su tiempo dedicado a la corrección y aportes al presente trabajo.

A mis compañeros que hoy en día se convirtieron en mis grandes amigos: Ana María, Maricela, Mónica, Stella, Sandra, Lorena, Marisol, Cristina, William y Andrés, por tener en ustedes apoyo moral y compañía que desinteresadamente me brindaron. Los quiero mucho.

A Juli (y su familia) por toda la colaboración brindada y porque desde que entró a mi vida empezó a suavizar mi mundo.

Y por último quiero dedicar esta meta que hoy alcanzo a mis hermanos que han sido y serán mi mayor fuente de inspiración. Ahí les va...

TABLA DE CONTENIDO

	Pag
RESUMEN	
INTRODUCCIÓN	18
1 MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES	21
1.1 SELENATO ÁCIDO DE CESIO CsHSeO_4	23
1.1.1 Transiciones de Fase Encontradas para el CsHSeO_4	23
1.1.2 Estructura y movilidad iónica del CsHSeO_4	23
1.2 MECANISMOS DE CONDUCCIÓN EN CONDUCTORES IÓNICOS.	25
1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS CONDUCTORES IÓNICOS	27
1.4 CONDUCTIVIDAD IÓNICA.	28
1.5 SÓLIDOS SUPERIÓNICOS	29
1.5.1 Materiales con estructura cristalina	30
1.5.1.1 <i>Cristales con estructura blanda</i>	30
1.5.1.2 <i>Cristales con estructura dura</i>	30
1.5.2 Electrolitos amorfo-vidriosos	31
1.5.3 Electrolitos poliméricos	32

1.5.4	Electrolitos composita	33
1.5.4.1	<i>Características generales de las copositas electrolíticas</i>	34
1.5.4.2	<i>Clasificación de Compositas</i>	36
1.5.4.2.1	<i>Compositas cristal-cristal</i>	37
1.5.4.2.2	<i>Composita cristal-vidrio</i>	39
1.5.4.2.3	<i>Composita Vidrio- Polímero</i>	40
1.5.4.2.4	<i>Composita Cristal Polímero</i>	40
1.6	CONCEPTOS BÁSICOS DE LAS TRANSICIONES DE FASE	40
1.6.1	Transición de fase	40
1.6.1.1	<i>Transiciones De Fase De Primer Orden</i>	41
1.6.1.2	<i>Transiciones De Fase Continuas</i>	44
1.6.2	Transiciones De Fase Estructurales	45
1.6.3	Transiciones De Fases Electricas	46
1.6.3.1	<i>Ferroeléctricas</i>	46
1.6.3.2	<i>Antiferroeléctricas</i>	46
1.6.3.3	<i>Paraeléctricas</i>	47
2.	METODOS EXPERIMENTALES	48
2.1	SÍNTESIS DEL SELENATO ACIDO DE CESIO, CsHSeO ₄	48
2.2	PREPARACION DE LAS COMPOSITAS (1-x)CsHSeO ₄ – xAl ₂ O ₃ (x= 0.0-0.5)	50
2.3	TÉCNICAS EXPERIMENTALES	51
2.3.1	Análisis térmico mediante la calorimetría diferencial de barrido.	51
2.3.2	Termogravimetría	56
2.3.3	Espectroscopía de Impedancia Compleja	59
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65

3.1	CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	65
3.1.1	Resultados obtenidos con la técnica DSC	65
3.1.2	Resultados obtenidos de TGA	69
3.2	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	73
3.2.1	Resultados Obtenidos con la técnica Espectroscopía de Impedancia	73
3.2.2	Resultados del análisis de la conductividad iónica	77
4.	CONCLUSIONES	82
	ACTIVIDADES FUTURAS	85
	BIBLIOGRAFÍA	86

LISTA DE TABLAS

		Pag
Tabla 1.	Algunos materiales cristalinos importantes	31
Tabla 2.	Algunos electrolitos amorfo- vidrio, con sus respectivas conductividades	32
Tabla 3.	Algunos electrolitos poliméricos importantes	33
Tabla 4.	Algunos sistemas de electrolitos composita, cristal- cristal	38
Tabla 5.	Ficha técnica de reactivos (Aldrich) utilizados tanto en la síntesis de CsHSeO ₄ como para la preparación de las compositas	51
Tabla 6.	Parámetros DSC para el sistema (1-x) CsHSeO ₄ - x Al ₂ O ₃ . ΔH es el cambio de entalpía asociado a los eventos térmicos	69
Tabla 7.	Relación de pérdida de peso para (1-x) CsHSeO ₄ - x Al ₂ O ₃ x=0.1-0.5	72
Tabla 8.	Valores necesarios para hallar la conductividad en la composita 1-x CsHSeO ₄ -x Al ₂ O ₃ , x=0.1, donde l: 0.06cm α=0.229 cm.	78
Tabla 9.	Energías de Activación para compositas 1-x CsHSeO ₄ -x Al ₂ O ₃ , x=0.0 – 0.2.	80

LISTA DE FIGURAS

		Pag
Figura 1.	Proyección de la estructura cristalina de CsHSeO ₄ (fase II) en el plano a- c	24
Figura 2.	Líneas de absorción ¹ H-RMN para CsHSeO ₄	24
Figura 3.	Defectos puntuales: (a) Vacancia reticular y (b) Reticulo intersticial	26
Figura 4	Defectos tipo Schottky y Frenkel en sólidos iónicos. (a) Defectos de Schottky, (b) Defecto de Frenkel	27
Figura 5.	Representación composicional de la conductividad a T ambiente para un sistema de compositas preparadas con el hospedero convencional AgI y el nuevo hospedero [0.75 AgI – 0.25 AgCl]	39
Figura 6.	Características de un cambio de fase de primer orden, (a) Función de Gibbs, (b) Entropía, (c) Volumen, (d) Capacidad Calorífica	43
Figura 7.	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.	45

Figura 8.	Contraste de deformaciones. (a) Ferroeléctrica, (b) Antiferroeléctrica	47
Figura 9.	Esquema utilizado para la preparación de la sal ácida CsHSeO ₄	49
Figura 10.	Esquema utilizado para la síntesis de las compositas tipo 1-x CsHSeO ₄ – x Al ₂ O ₃	50
Figura 11.	(a) Sistemas de medida en calorimetría diferencial de barrido. (b) Calorimetría de flujo	53
Figura 12.	Esquema del horno de un equipo DSC	54
Figura 13.	Ejemplo típico de curva de DSC	55
Figura 14.	Fotografía DSC TA INSTRUMENT 2920	56
Figura 15.	Fotografía de TGA Instruments 2050	57
Figura 16.	Ejemplo de una curva típica de TGA	58
Figura 17.	Circuito eléctrico equivalente y gráfico de su impedancia. Z' y Z'' son la parte real e imaginaria de la impedancia.	60
Figura 18.	Circuito equivalente y gráfico de la impedancia	61
Figura 19.	Esquema de la doble capa eléctrica en los electrodos bloqueantes y el circuito equivalente que representa el comportamiento de la muestra incluyendo el efecto de los electrodos bloqueantes	62

Figura 20.	Potenciostato Galvanostato Modelo 283 EG ^ G Instruments y Locking Amplifier Modelo 5210	64
Figura 21.	Termograma para CsHSeO ₄ , bajo un barrido de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de N ₂ de 90 ml/min.	65
Figura 22.	Curvas DSC generadas para el sistema CsHSeO ₄ – xAl ₂ O ₃ , donde (a) x=0.1, (b) x=0.2, (c) x=0.3, (d) x=0.4, (e) x=0.5, bajo un barrido de calentamiento de 10° C/min y un flujo de N ₂ de 90 ml/min	67
Figura 23.	Curvas DSC para diferentes concentraciones del sistema (1-x)CsHSeO ₄ – x Al ₂ O ₃	68
Figura 24.	Curva termogravimétrica para CsHSeO ₄ con un barrido de calentamiento de 10° C/min y flujo permanente de N ₂ de 90 ml/min.	69
Figura 25.	Curvas termogravimétricas para el sistema (1-x) CsHSeO ₄ x Al ₂ O ₃ . (a) x=0.1 (b) x=0.2 (c) x=0.3 (d) x=0.4 (e) x=0.5. (Con un barrido de calentamiento de 10° C/min y flujo permanente de N ₂ de 90 ml/min.)	71
Figura 26.	Montaje ilustrativo de la celda (muestra + electrodo) para medir impedancia.	73
Figura 27.	Ejemplo típico de respuesta arrojada por el equipo para una medida de IS para la composita (1-x) CsHSeO ₄ x Al ₂ O ₃ , x= 02 (a) a 25° C (b) a 55° C	75

Figura 28.	Ejemplo de un resultado de IS, de la composita $(1-x) \text{CsHSeO}_4 \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3$, $x=0.3$. $T=45^\circ \text{C}$	76
Figura 29.	Gráfico de Arrhenius. $\text{Log } \sigma$ vs. $1000/T$ para los resultados de conductividad DC del CsHSeO_4	77
Figura 30.	Gráfico de Arrhenius. $\text{Log } \sigma$ vs. $1000/T$ para los resultados de conductividad DC del $1-x \text{CsHSeO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$, $x=0.1$	79
Figura 31	Gráfico de Arrhenius. $\text{Log } \sigma$ vs. $1000/T$ para los resultados de conductividad DC del $1-x \text{CsHSeO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$, $x=0.2$	80

LISTA DE ACRÓNIMOS

T	Temperatura
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
TGA	Análisis Termogravimétrico
IS	Espectroscopía de Impedancia
E_c	Ecuación
σ	Conductividad
E_a	Energía de activación
K_B	Constante de Boltzman
DRX	Difracción de Rayos X
Aq	Acuoso
l	Líquido
S	Sólido
G	Gaseoso
a.c	Corriente alterna
T_s	Temperatura Superiónica
Ev	Electrón voltios
°C	Grados centígrados
ω	Frecuencia Angular
l	Espesor de la muestra
α	Área de la muestra
R	Resistencia
C	Capacitancia
Z'	Parte real de la impedancia

Z''	Parte Imaginaria de la impedancia
Ce	Efecto capacitivo
ϵ	Constante dieléctrica
DC	Corriente directa
S	Siemens
^1H RMN	Resonancia magnética nuclear protónica
S	Entropía

RESUMEN

En éste trabajo se reporta la síntesis y caracterización térmica y eléctrica de compositas sólidas tipo $(1-x) \text{CsHSeO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$, ($x = 0.0 - 0.5$).

La síntesis del selenato ácido de cesio CsHSeO_4 se realizó por el método de evaporación lenta¹ utilizando Cs_2CO_3 y $2\text{H}_2\text{SeO}_4$ como precursores. En la preparación de las compositas $(1-x) \text{CsHSeO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$, ($x = 0.0 - 0.5$), se utilizó óxido de aluminio Al_2O_3 activado con un tamaño de poro 58 Å de ALDRICH, éstas se prepararon por mezcla mecánica de los componentes, seguido por calentamiento a temperaturas muy cercanas a 100°C para deshidratarlas.

Para la caracterización se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TG) y espectroscopía de impedancias (IS) y así estudiar el efecto de las nanopartículas cerámicas (Al_2O_3) en las transiciones de fase y conducción iónica del CsHSeO_4 en el sistema $(1-x) \text{CsHSeO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$, ($x = 0.0 - 0.5$).

Se encontró por DSC, picos endotérmicos en $T_1 = 74.8^\circ\text{C}$ y $T_2 = 126.5^\circ\text{C}$, cuando $x = 0.0$, los cuales son asociados con las transiciones de fase de tipo estructural reportadas en esta sal, pero a medida que aumenta el contenido de alúmina, la primera transición solamente se manifiesta hasta $x = 0.2$, mientras que la segunda transición se exhibe para todas las concentraciones. Sin embargo, para concentraciones $x \geq 0.2$ aparece una nueva transición alrededor de $T_3 = 102^\circ\text{C}$ y para concentraciones $x = 0.5$ aparece otra transición alrededor de $T_4 = 130^\circ\text{C}$,

indicando el efecto del dispersor en la estabilización de otras fases sólidas en el sistema sal-dispersor.

Las medidas de conductividad en función de la temperatura, $\sigma(T)$, obtenidas por técnicas de impedancia exhiben un salto alrededor de la primera transición en la sal pura alrededor de T_1 , pero para las concentraciones de $0 < x \leq 0.2$, aparecen saltos tanto alrededor de T_1 como de T_2 . Se observa además entre estos cambios un comportamiento de Arrhenius para los gráficos de $\text{Log}\sigma$ vs. $1/T$, con energías de activación que dependen del contenido del dispersor, entre 0.2-1.3 eV. Los valores mayores de conductividad por encima de T_1 se obtuvieron para la concentración $x = 0.1$ indicando el efecto de aproximación de Al_2O_3 en la generación de defectos en la red de CsHSeO_4 , y, por lo tanto, en la conducción iónica, además de inducir nuevas fases en la composita.

INTRODUCCIÓN

Un electrolito es un medio presente en un arreglo electroquímico a través del cual los iones son transportados entre electrodos, estos electrolitos se pueden encontrar en estado sólido o líquido.²

Un electrolito es muy útil en cuanto a aplicaciones que involucran energía, como baterías y celdas de combustible. En general, los electrolitos son materiales que tienen una gran conductividad iónica pero conductividad electrónica despreciable.

Actualmente la industria moderna se ha interesado en lograr sintetizar electrolitos sólidos los cuales puedan reemplazar a los electrolitos líquidos, presentando ventajas tales como funcionamiento en un intervalo amplio de temperatura, facilidad de manipulación, larga vida de almacenamiento, que sean reutilizables y de tamaño pequeño. Así resultaría posible su aplicación en algunos dispositivos electroquímicos capaces de convertir energía química en energía eléctrica y otros dispositivos en los que ésta propiedad sea necesaria, como pilas de combustible, entre otros.

Se han identificado un inmenso número de materiales sólidos que presentan unas propiedades conductoras significativas debidas a la presencia de protones móviles y a sus características estructurales.

Los compuestos de forma $MXAO_4$, $M_3H(AO_4)_2$, $M_5X_3(AO_4)_4 \cdot x X_2 O$ ($x \leq 1$) y MX_2BO_4 ($M= NH_4, K, Rb, Cs$; $X= H, D$; $A= S, Se$; $B= P, As$) se caracterizan por tener varias transiciones de fase dependientes de la temperatura, la más importante es la transición de fase superprotónica que ocurre a temperatura tan baja como $32^\circ C$ para $[(NH_4)_3H(SeO_4)_2]$ o tan alta como $\sim 172^\circ C$ para $[RbHSeO_4, Cs_3H(SeO_4)_2]$. Las rotaciones tetraédricas de AO_4 se incrementan al aumentar el calor de los cristales, así la estructura de $M_m (AO_4)_n$ pierde su rigidez y los cristales sufren la transición de fase superprotónica. La conductividad superprotónica ($10^{-3} - 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$) se ha observado hasta la temperatura de fusión ($< 327^\circ C$).³

La síntesis de nuevos electrolitos sólidos protónicos basados en cristales superprotónicos conocidos es una importante tarea práctica, siendo conveniente crear compositas (definidas como sistemas sólidos multifases) basadas en sales superprotónicas,⁴⁻⁶ esto permitiría que se mejoraran no solo las características tecnológicas de los electrolitos protónicos sino también que se modificaran las características de transporte de los protones.⁶

En trabajos recientes, para la formación de compositas se ha utilizado dispersores (aislantes y materiales inertes químicamente) como: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , para dopar a la sal conductora, la adición de estos óxidos incrementa la conductividad iónica a temperatura ambiente.⁷⁻¹¹

En este trabajo se sintetizaron compositas $(1-x) CsHSeO_4 - x Al_2O_3$, ($x= 0.0 - 0.5$), mediante dopaje heterogéneo. Se estudió el efecto del dispersante Al_2O_3 en las transiciones de fase a altas temperaturas y en la conductividad iónica del $CsHSeO_4$ utilizando técnicas calorimétricas y de transporte iónico.

Estas técnicas comprenden: La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Espectroscopia de Impedancia (IS) y Análisis Termogravimétrico (TGA). El proyecto se desarrollo en las instalaciones del “Grupo de investigación en procesos electroquímicos”, GIPEL del Departamento de Química de la Universidad del Cauca y se contó con la colaboración del grupo de investigación “Transiciones de Fase” del Departamento de Física de la Universidad del Valle.

1. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

Los cristales superprotónicos son importantes tanto para la ciencia fundamental, también como para la tecnología debido a su alta conductividad protónica en el rango de temperatura de 100 a 200 °C, También son electrolitos sólidos promisorios para membranas de intercambio de protones.¹²⁻¹⁴ En particular, este rango de temperatura es el más ventajoso, económica y energéticamente para celdas de combustible. La primera experiencia en el uso de cristales de CsHSO₄ en membranas de celdas de combustible mostró que, junto con parámetros electroquímicos muy altos (Voltaje 1.1 V en circuito abierto y una corriente de densidad de 44mA/cm² en cortocircuito), son estables a la acción de la humedad atmosférica.¹²

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten directamente energía electroquímica en eléctrica, lo que permite una producción de energía limpia, localizada y libre de ruidos.

La mayoría de celdas de combustible utilizan hidrógeno como energético. El hidrogeno es dividido en protones y electrones por el catalizador (componente cinético que acelera la conversión de Hidrógeno). Los protones pasan a través de una membrana y se combinan con los electrones del oxigeno para general electricidad y agua.

Los materiales usados actualmente como membrana en dichos dispositivos presentan diversas limitaciones. Por un lado las membranas poliméricas poseen baja durabilidad debido a fugas asociadas a su secado en servicio, y las

membranas de conductores de oxígeno necesitan de una temperatura excesivamente alta (alrededor de los 1000 °C), lo que dificulta su funcionamiento, por ejemplo, en lo relativo a la realización de conexiones metálicas.

Recientemente se ha mostrado que algunos óxidos con estructura perovskita, son conductores protónicos cuando se introducen dopantes catiónicos de menor valencia en los sitios B^{4+} de la estructura ABO_3 . Estos materiales no presentan los problemas anteriormente mencionados al no poseer H_2O en su estructura y operar a unas temperaturas alrededor de los 500 °C. Se une además el hecho de poseer una alta cinética (mayor eficiencia) debido al pequeño tamaño del protón comparado con el ión oxígeno.

Existen diferentes investigaciones entorno al estudio de nuevos conductores protónicos para uso en celdas de combustible, en los laboratorios de NASA Glenn Research Center (EE.UU.) y en el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. La empresa Hynergreen Technologies está también involucrada en estas actividades, asegurando su éxito y adecuada orientación industrial.¹⁵

Los materiales tipo $MHXO_4$ (M: Cs, RB, NH_4 y X: S, Se) muestran un alto transporte de protones y una alta conductividad eléctrica alrededor de $10^{-3} - 10^{-2}$ S/cm. La conductividad eléctrica en los materiales tipo $MHXO_4$ cambia drásticamente, de la conductividad eléctrica de un aislante a la de un semiconductor acompañado con una transición estructural de fase con el aumento de la temperatura, también llamada “transición de fase superiónica” .¹⁶⁻¹⁸

1.1 SELENATO ÁCIDO DE CESIO CsHSeO_4

1.1.1 Transiciones de Fase Encontradas para el CsHSeO_4 El CsHSeO_4 pertenece a las sales tipo MHXO_4 , en el son conocidas dos transiciones de fase por encima de la temperatura ambiente. La transición de fase superiónica se ha reportado a una temperatura superiónica $T_s = 129$ °C. No se ha establecido claramente el que éste material presente una segunda transición a temperatura mas baja.¹⁹ También fue reportada una transición a 82 ± 3 °C que pueden ser el resultado por la combinación de la sal y la exposición al vapor de agua.²⁰⁻²¹ Baranot²¹ observó para algunas muestras una transición cerca de 97 °C en las medidas de conductividad.

1.1.2 Estructura y movilidad iónica del CsHSeO_4 El CsHSeO_4 tiene en su estructura monoclinica (a T ambiente con un parámetro de la celda unidad: $a = 7.972$ Å, $b = 8.427$ Å, $c = 7.811$ Å y $\beta = 11.2^\circ$)²² una cadena de enlace de Hidrogeno pseudo unidimensional a lo largo del eje c por debajo de T_s como se muestra en la Figura1.²³

Para aclarar el mecanismo de alto transporte de protones, se necesita la investigación de la dinámica del protón desde un punto de vista microscópico. En el CsHSeO_4 , es muy importante aclarar la relación entre las dinámicas del tetraedro SeO_4 y el protón en cada fase, para lo cual se han realizado medidas de ^1H -RMN obteniéndose resultados donde indican que la movilidad del protón existe aun por debajo de T_s .¹ En éstas medidas se observan movilidades protónicas dependientes de la T, a la primera se le llama fase I, y a la otra fase II. La fase I

se encuentra cuando, $T > T_s$, y la fase II cuando, $T < T_s$. Como se observa en la figura 2.

Figura 1. Proyección de la estructura cristalina de CsHSelO_4 (fase II) en el plano a - c^{21}

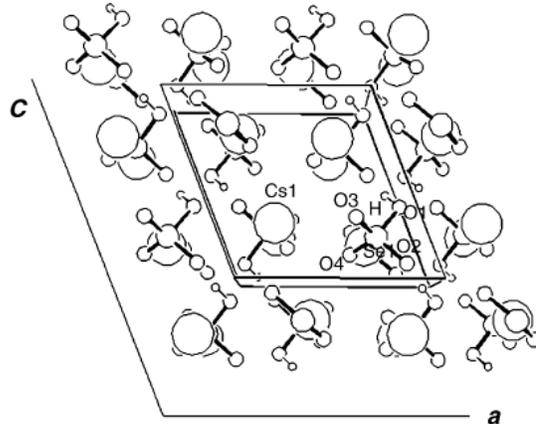
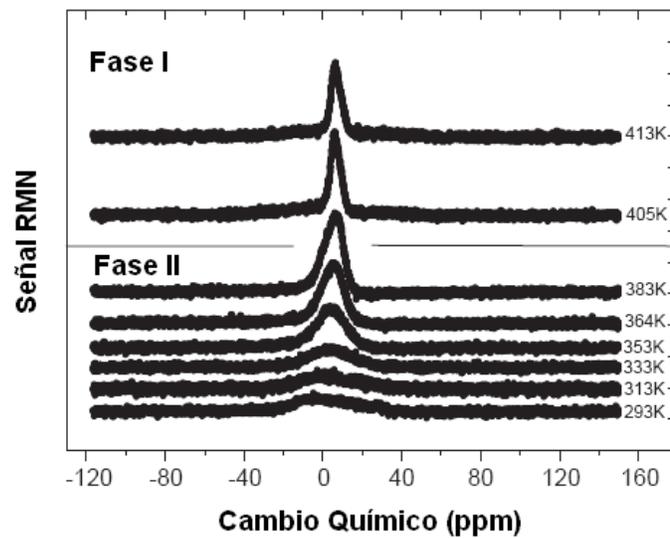


Figura 2. Líneas de absorción ^1H -RMN para CsHSelO_4 ²³



Parece que la conductividad superiónica del CsHSelO_4 en fase I ($T > T_s$) se relaciona con el desordenamiento en la reorganización geométrica del tetraedro

SeO₄²⁴. Por otro lado, por debajo de T_s, la conductividad eléctrica del CsHSeO₄ aumenta con el aumento de la temperatura¹⁸. La investigación de la dinámica del protón en la fase II (T < T_s) en el CsHSeO₄ será de ayuda para aclarar no solo el mecanismo de la conductividad eléctrica en fase II sino también la conductividad superiónica en fase I por la comparación de las dinámicas de los protones en fase I y II.

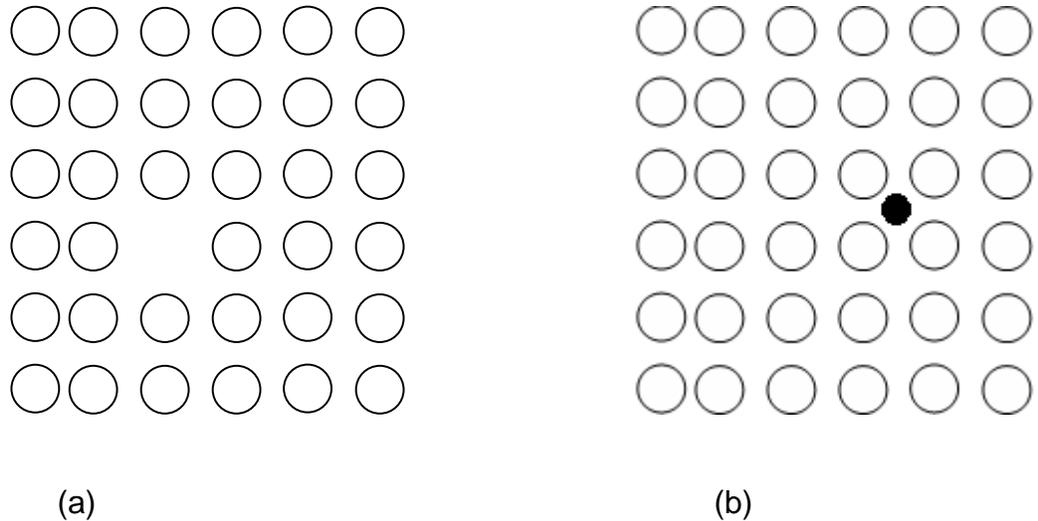
1.2 MECANISMOS DE CONDUCCIÓN EN CONDUCTORES IÓNICOS.

Para que se dé la conductividad iónica, es necesario el transporte de uno o más tipos de iones a través del material. En un cristal iónico ideal todos los iones constituyentes están acomodados en forma regular y periódica con poca posibilidad de moverse. Para que un ión se difunda se debe disponer de espacios los cuales se originan por la presencia de defectos. Esto podría generarse, por ejemplo, por el desorden posicional debido a la desviación de la posición ideal. El grado de tal desorden puede variar de un material a otro o aun de una temperatura o presión a otra en el mismo material. A temperatura cero, la energía libre es dominada por la energía potencial, así, el acomodamiento de iones en un cristal ideal a temperatura cero es tal que la energía potencial total del sistema es la más baja. Cuando la temperatura del sistema se incrementa, las contribuciones de la energía libre a la entropía se vuelven más y más prominentes; la entropía, como está a menudo descrita, es una medida del grado de desorden. Así, el origen de defectos en el cristal proviene del hecho de que el sistema intenta minimizar la energía libre a través de un incremento en la entropía.²⁵

En el contexto de movilidad del ión en cristales, están presentes los defectos puntuales que incluye la *vacancia reticular* y el *retículo intersticial*, mostrados en la

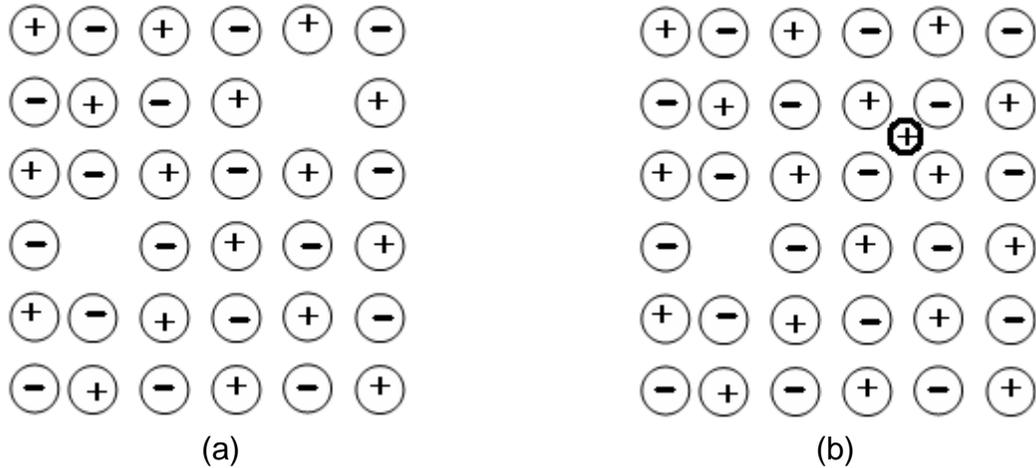
figuras 3(a) y (b) respectivamente. Una vacancia se produce cuando falta en el retículo un átomo, un ión o molécula; un retículo intersticial se produce cuando una partícula queda atrapada en un lugar que no es sitio reticular.

Figura 3. Defectos puntuales: (a) Vacancia reticular y (b) Retículo intersticial



En los sólidos iónicos, los defectos puntuales se producen en dos combinaciones comunes: *el defecto schottky*, figura 4(a), el cual consiste en un par de vacancias reticulares de carga opuesta, y *el defecto Frenkel*, figura 4(b), que es un ion colocado en una posición intersticial más la vacancia donde “debía” estar. Aquí se observa que en cada tipo de defecto se preserva la neutralidad eléctrica del cristal, es decir, hay igual número de cargas positivas y negativas.²⁶

Figura 4. Defectos tipo Schottky y Frenkel en sólidos iónicos. (a) Defectos de Schottky, (b) Defecto de Frenkel.²⁵



1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS CONDUCTORES IÓNICOS

La presencia de desorden o defectos son necesarios para transporte iónico en un sólido. La densidad de defectos, la cual es el número de defectos por unidad de volumen, en un cristal depende considerablemente de varios factores como, la estructura, la temperatura, la presencia de iones que generan impurezas, la naturaleza de la unión química entre iones constituyentes, etc. Así la clasificación de sólidos iónicos (no necesariamente conductores superiónicos) son propuestos basados en el tipo de defecto o desorden responsable de la conducción iónica. Una clasificación útil de conductores iónicos cristalinos por Rice y Roth es como sigue:

TIPO I: Estos son sólidos iónicos con baja concentración de defectos $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a temperatura ambiente. Son generalmente conductores iónicos pobres como, NaCl, KCl, etc.

TIPO II: Son sólidos iónicos con alta concentración de defectos, típicamente, $\sim 10^{20}$ cm^{-3} . Son generalmente buenos conductores iónicos a temperatura ambiente y, usualmente son buenos conductores de iónicos a altas temperaturas, como ejemplos se tienen: ZrO_2 estabilizado, CaF_2 .

El mecanismo de conducción en conductores de tipo I y II es “migración de vacancia”

TIPO III: Los mejores conductores superiónicos como Na- β -alúmina, RbAg_4I_5 , etc. pertenecen a esta clase de compuestos. Estos sólidos tienen una subred considerada fundida o estructura “similar a un líquido” de los iones móviles cuya concentración es típicamente de 10^{22} cm^{-3} . En otras palabras, un tipo mínimo de iones que constituyen el cristal están altamente deslocalizados sobre los sitios disponibles para ellos. Las energías libres asociadas con los sitios regulares y sitios intersticiales en estos sólidos, son muy similares y por lo tanto son casi igualmente favorecidos por la ocupación de iones. El mecanismo de conducción en tales sólidos son mayormente ‘intersticial’ o ‘migración intersticial’ o combinación de ambas.²⁵

1.4 CONDUCTIVIDAD IÓNICA.

Los factores que influyen sobre la conductividad en sólidos cristalinos son: la concentración de portadores de carga, temperatura del cristal, la disponibilidad de sitios accesibles vacantes, los cuales son controlados por la densidad de defectos en el cristal y la facilidad con la cual un ion puede saltar de un sitio a otro. La facilidad con la cual un ión puede saltar a un sitio vecino es controlada por la *energía de activación* (E_a), esto hace referencia a la barrera de energía libre que un ión tiene que vencer para lograr un salto exitoso entre los sitios involucrados.

La energía de activación se deduce comúnmente usando la expresión de Arrhenius, dado por:

$$\sigma = (A/T)\exp(-E_a/k_B T) \quad \text{Ec (1)}$$

donde σ es la conductividad a una temperatura (T) absoluta, k_B es la constante de Boltzmann, E_a es la energía de activación y A es llamado el factor preexponencial. El factor preexponencial, A , contiene todos los factores restantes, es decir, aparte de la energía de activación, influye la conductividad iónica. E_a , puede ser calculada fácilmente de la pendiente de la curva $\ln_e(\sigma T)$ vs. T^{-1} .²⁷

1.5 SÓLIDOS SUPERIÓNICOS:

Los sólidos superiónicos tienen diferentes microestructuras y características físicas, por lo tanto se dividen en cuatro tipos de fases:

- 1.5.1 Materiales con estructura cristalina
- 1.5.2 Electrolitos amorfo-vidrio
- 1.5.3 Electrolitos poliméricos
- 1.5.4 Electrolitos composita.

Los materiales correspondientes a estructura cristalina son ordenados, mientras que las tres fases restantes son desordenadas. Los electrolitos amorfo-vidrio y poliméricos son microscópicamente desordenados, mientras que los electrolitos composita son materiales macroscópicamente desordenados.

1.5.1 Materiales con estructura cristalina Consisten en una matriz cristalina más o menos rígida con iones móviles. Estos se dividen en dos categorías: ²⁸⁻²⁹

1.5.1.1 Cristales con estructura blanda 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⁻. La máxima conductividad resulta generalmente solo para valores altos de x. ³⁰

Estos cristales poseen las siguientes características:

- Los enlaces, principalmente iónicos
- Los iones móviles son generalmente polarizables y pesados (ejemplo: Ag⁺, Cu⁺)
- Aparece una marcada transición de fase orden-desorden iónica entre las fases conductoras bajas y altas (ejemplo: $\beta \rightarrow \alpha$ de AgI en 147 °C)

1.5.1.2 Cristales con estructura dura Son usualmente óxidos, por ejemplo β -alúminas, zirconios estabilizadas, mortmorillonitas, sulfato de aluminio y litio (LiAlSO₄).

Se caracterizan por:

- Enlaces covalentes
- Baja polarizabilidad de iones móviles
- Transición de fase orden-desorden menos marcada o ausencia de la misma.

En la tabla 1 se presentan algunos materiales iónicos cristalinos con sus respectivas conductividades.

Tabla 1. Algunos materiales cristalinos importantes³¹

Material	Conductividad Iónica (S cm ⁻¹)
Li ⁺ ion conductor	
LiAl SiO ₄	1.4 x 10 ⁻⁵
Li ₄ (Si _{0.7} Ge _{0.3})O ₄	6.0 x 10 ⁻⁴
(Li _{2.8} Zn _{0.6}) SiO ₄	5.0 x 10 ⁻⁴
B-LiTa ₃ O ₈	1.5 x 10 ⁻²
Li-β-alumina	1.3 x 10 ⁻⁴
Li-Na-β-alumina	5.0 x 10 ⁻³

1.5.2 Electrolitos Amorfo- Vidrio Los vidrios de conducción iónica tienen varias ventajas sobre sus complementarios sólidos cristalinos y policristalinos, por ejemplo:

- alto valor en su conductividad iónica
- ausencia de fronteras de grano,
- posibilidad de fabricación en forma de película delgada.

El primer vidrio de conducción de Ag⁺: AgI, Ag₂SeO₄ fue reportado por Kunze en 1973.³² Desde entonces se han ido descubriendo y estudiando una gran cantidad

de vidrios de varias especies iónicas móviles. En la tabla 2 se presentan algunos materiales iónicos amorfo-vidrio con sus respectivas conductividades.

Tabla 2. Algunos electrolitos amorfo- vidrio, con sus respectivas conductividades³¹

Material	Conductividad Iónica (S cm ⁻¹)
Iones conductores alcalinos	
LiI–Li ₂ O–B ₂ O ₃	3.2 x 10 ⁻³
Li ₂ S–GeS ₂	4.3 x 10 ⁻⁵
LiCl–SiS ₂ –Li ₂ S	1.9 x 10 ⁻³
Na ₂ S–SiS ₂	3.1 x 10 ⁻⁴
Iones conductores de Plata	
AgI–Ag ₂ SeO ₄	6.0 x 10 ⁻²
AgI–Ag ₂ MoO ₄	6.0 x 10 ⁻²

1.5.3 Electrolitos Poliméricos Son una nueva clase de sólidos iónicos, los cuales usualmente son formados por polímeros polares complejos como polióxido de etileno (PEO), polióxido de fenileno (PPO), polietilenglicol (PEG) 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 el polivinilacetato (PVA) y la polivinilpirrolidona (PVP) tienen redes grandes y un soluto iónico, por ejemplo, H₃PO₄ se acomoda para el movimiento iónico. En la tabla 3 se presentan algunos materiales poliméricos con sus respectivas conductividades.

Tabla 3. Algunos electrolitos poliméricos importantes³¹

Material	Conductividad Iónica (S cm ⁻¹)
PEO–LiClO ₄	~10 ⁻⁶
PEO–LiCF ₃ SO ₃	10 ⁻⁴ -10 ⁻³
(PEO) ₅ –LiBF ₄	~10 ⁻⁶
(PEO) ₈ –NaI	~10 ⁻⁵
PV Ac–LiSCN	~10 ⁻³

1.5.4 Electrolitos Composita. Los electrolitos denominados composita se definen como sistemas sólidos multifases (en su mayor parte de dos fases) en los cuales dos o más materiales son mezclados para lograr algunas propiedades deseables del material, particularmente, aumento en la conductividad iónica a temperatura ambiente y mejoramiento de sus propiedades mecánicas. El aumento en la conductividad en sistemas compositas en dos fases fueron conocidas hace 75 años³³, sin embargo, la investigación activa en esta área ganó ímpetu sólo después de 1973, cuando C.C. Liang³⁴ reportó el aumento de aproximadamente 50 veces la conducción del ión Li⁺ a temperatura ambiente simplemente por la adición de partículas ultrafinas de Al₂O₃ inerte en LiI. Desde entonces, un número grande de sistemas compositas de dos fases han sido investigados con el aumento de la conductividad alrededor de uno a tres órdenes de magnitud.^{35,36} Sistemas electrolitos compositas de dos fases son preparados, en general, por dopaje de un conductor iónico con un aislante que posibilite alta dispersión, tales como Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, MgO. El dopaje se hace con partículas de tamaño de grano muy pequeño de éstos aislantes (llamados dispersores de segunda fase) en un conductor sólido iónico moderado (llamado el hospedero de primera fase).

1.5.4.1 Características generales de las copositas electrolíticas Las copositas electrolíticas poseen algunas características, tales como:

- **La concentración del material dispersado juega un papel crucial en el aumento de la conductividad de las copositas.** La conductividad se incrementa con el aumento en la concentración del dispersor, se logra un pico y luego decrece (ver fig 5). el pico generalmente es agudo, excepto para sistemas tales como $HgI_2 - Al_2O_3$, $AgI - \text{pre-secado } Al_2O_3$. Además la máxima conductividad puede variar en diferentes sistemas de copositas y depende de la naturaleza del material dispersado (segunda fase). En algunas copositas, la dispersión no altera o incrementa la conductividad de la matriz hospedera.
- **La naturaleza del dispersor decide el orden de aumento de la conductividad en sistemas de copositas electrolíticas.** Por ejemplo, el principal aumento en la conductividad fue reportado en sistemas $AgI - Al_2O_3$ y $LiCl - Al_2O_3$ con $n Al_2O_3$ dispersado.³⁷ En general el mayor aumento es reportado con Al_2O_3 en muchos sistemas de copositas electrolíticas comparado con otros dispersores.³⁸ También es notable que se obtiene un mejor aumento con un dispersor húmedo que con un dispersor seco, en el mismo sistema de coposita.³⁹ 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 copositas electrolíticas.⁴⁰ El aumento en la conductividad también fue observado en sistemas tratados con ácidos de Lewis, como SbF_5 .⁴¹

- **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 composita incrementa con el decrecimiento del tamaño de partícula.³⁹ La determinación del área superficial muestra que éste aumenta linealmente con el decrecimiento del tamaño de partícula, siendo que se han reportado materiales porosos con área superficial grande exhibiendo aumentos en la conductividad iónica.⁴²
- **La temperatura influye en el aumento de la conductividad en sistemas de compositas electrolíticas.** 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, presenta energías de activación muy bajas comparadas con las de la matriz hospedera.
- **La ruta de preparación es otro factor importante que controla el aumento de la conductividad en las compositas electrolíticas.** Un análisis sobre varios métodos usados para la preparación de las compositas, muestra que los mejores resultados pueden ser obtenidos por mezcla del material hospedero y dispersor en el estado de fusión del material anfitrión.^{4.3} Este método 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. Otros métodos de preparación, a saber: descomposición térmica de los precursores, técnica sol-gel, método de solución fundida, y la técnica de deposición electroquímica han sido utilizados recientemente para la fabricación de compositas electrolíticas. Se ha reportado que para sistemas de compositas electrolíticas preparadas por el método de solución fundida,

el aumento en la conductividad es alrededor de un orden de magnitud más alto que para aquellos preparados por métodos convencionales.⁴⁴

- **En las compositas electrolíticas las fases constituyentes coexisten simultánea y separadamente.** Varias técnicas tales como difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), y espectroscopia infrarroja (IR), son empleados para verificar la existencia de fases separadas. La presencia de regiones de carga de alta conducción en las interfases hospedero – dispersor (responsables por el aumento de 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.³¹

Actualmente se investiga intensamente compositas compuestas, principalmente por conductores de Li^+ y Ag^+ . También hay algunos reportes de compositas protónicas usando CsHSO_4 como conductor protónico y SiO_2 como dispersor⁴⁵ cuya preparación se realiza por mezclado mecánico de los componentes, seguido por calentamiento cerca de $200\text{ }^\circ\text{C}$. En este sistema se observa aumento en la conductividad en la fase de baja conductividad así como variación en el equilibrio de fases. Además, la conductividad fue atribuida a iones de H_3O^+ y depende muy sensiblemente del contenido de H_2O en la estructura.

1.5.4.2 Clasificación de Compositas Según la naturaleza de las sustancias involucradas en el dopaje para la formación de compositas, se pueden clasificar como:

1.5.4.2.1 *Compositas cristal-cristal*

1.5.4.2.2 *Compositas cristal-vidrio*

1.5.4.2.3 *Compositas Vidrio- Polímero*

1.5.4.2.4 *Compositas Cristal Polímero*

1.5.4.2.1 *Compositas cristal-cristal* Son los sistemas de electrolitos mas estudiados. En estos sistemas la primera fase es un sólido iónico moderado, por ejemplo: haluros de plata, haluros de cobre, mientras que la fase dispersada es otro sólido iónico (AgCl o AgBr en AgI) o en un material inerte y aislante (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2). En el caso de un material 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 Nishino⁴⁶ 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 hospedera del material aislante. Utilizaron microporos de Al_2O_3 como matriz hospedera y sales iónicas tales como AgI – AgCl, Li_3PO_4 y PbF_2 como la fase dispersora y reportaron aumento de la conductividad de los sólidos iónicos a temperatura ambiente. En la tabla 4 se observan algunos sistemas de electrolitos composita: cristal-cristal reportadas hasta ahora.

Tabla 4. Algunos sistemas de electrolitos composita, cristal- cristal³¹

Material	Conductividad Iónica (S cm ⁻¹)	Temperatura °C	Incremento de conductividad
Lil -40m* γ -Al ₂ O ₃	1.2 X 10 ⁻⁵	25	50
Lil -40m γ -Al ₂ O ₃ [10]**	3.7 X 10 ⁻⁵	25	1300
Lil -50v* SiO ₂	2.0 x 10 ⁻⁴	220	10
Lil -25m LiBr	5.0 x 10 ⁻⁷	25	75
AgI -30m γ -Al ₂ O ₃ [0.06]	6.0 x 10 ⁻⁴	27	2500
AgI -30m α -Al ₂ O ₃ [0.06]	1.2 x 10 ⁻⁵	27	20
AgI -50m η -Al ₂ O ₃ [1]	7.0 x 10 ⁻⁴	27	230

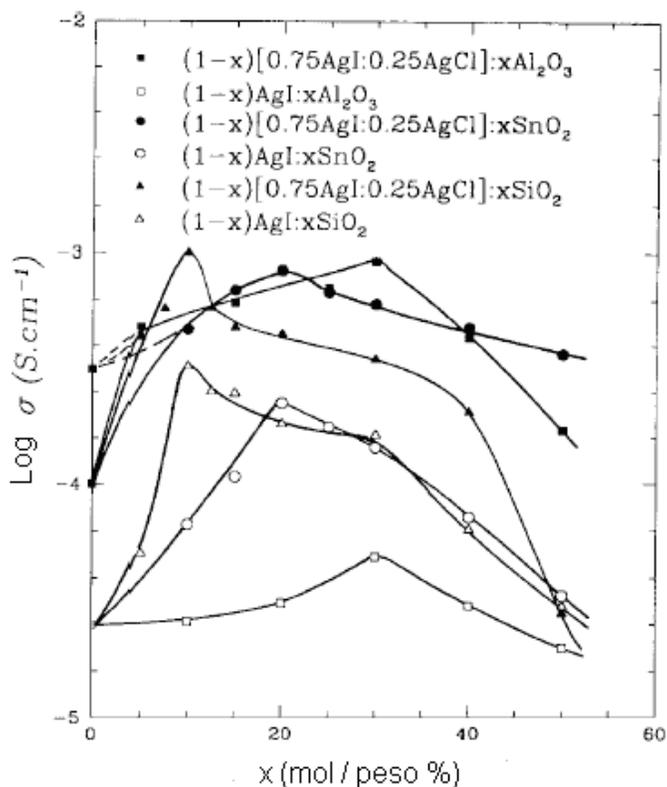
**[] Indica el tamaño del dispersor en μm

*m: %mol, v: %volumen

Para iones Ag⁺ ha sido logrado un gran aumento (aproximadamente 2500 veces) de la conductividad a T ambiente, en el sistema de compositas electrolíticas AgI – Al₂O₃. La mayoría de los compuestos electrolíticos de dos fases conductoras de iones de Ag fueron preparadas, en general, utilizando AgI como fase inicial (matriz hospedera) pertinente para estabilizar la fase del superiónico α – AgI a T ambiente. Sin embargo, en una investigación reciente se sugirió un compuesto alternativo, (0.75 AgI – 0.25 AgCl) mezclado en una solución sólida en lugar de AgI.⁴⁷ El nuevo hospedero mostró propiedades de transporte varias veces superiores a las del hospedero convencional AgI, incluyendo la transición de fase característica $\beta \rightarrow \alpha$ a una T mas baja. Utilizando esta sal como fase inicial, se investigaron algunos compuestos electrolíticos de tamaños micrométricos de Al₂O₃, SnO₂, SiO₂.^{48,49} La figura 5 muestra la variación composicional a T ambiente de la

conductividad para compositas electrolíticas preparadas utilizando la nueva sal hospedera y la convencional.

Figura 5. Representación composicional de la conductividad a T ambiente para un sistema de compositas preparadas con el hospedero convencional AgI y el nuevo hospedero $[0.75 \text{ AgI} - 0.25 \text{ AgCl}]^{\beta 1}$.



1.5.4.2.2 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 (por ejemplo $\alpha - \text{AgI}$) o dispersando un material de segunda fase o inerte (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2) en un sistema de vidrio de conducción iónica. Tatsumisago y colaboradores^{50,51} reportaron un aumento aproximado de tres órdenes de magnitud en conducción de Ag^+ en una composita

en la cual α – AgI fue enfriada en un cristal de $\text{Ag}_2\text{O} - \text{A}_x\text{O}_y$ ($\text{A}_x\text{O}_y = \text{B}_2\text{O}_3, \text{CeO}, \text{WO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$) a un rango de composición particular con una tasa de enfriamiento muy alta (aproximadamente 10^5 K/s). Estudios de difracción de rayos X (DRX) mostraron patrones característicos de reflexiones de α – AgI.

1.5.4.2.3 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 T 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.⁵²

1.5.4.2.4 Compositas Cristal – Polímero Otra forma de mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas de los electrolitos poliméricos es por dispersión de un relleno como polioxido de etileno (PEO) – metacrilato de polimetilo (PMMA), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de silicio (SiO_2), clorato de litio (LiClO_4), en un electrolito polimérico.⁵² Hay varios sistemas de compositas 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 las compositas vidrio – polímero.

1.6 CONCEPTOS BÁSICOS DE LAS TRANSICIONES DE FASE

1.6.1 Transición de fase En Termodinámica se dá 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 mas 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 cuyos comportamientos macroscópicos pueden diferir notablemente. Generalmente los sistemas se vuelven mas ordenados cuando la temperatura baja; las fuerzas de cohesión aumentan, 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 esta 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 la primera derivada 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 critica.⁵³

1.6.1.1 Transiciones de Fase de Primer Orden⁵⁴ Las transiciones de fase se caracterizan por presentar 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:

$$l = T(S - S_0) \quad \text{Ec (2)}$$

Donde l es el calor latente y 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:

$$G = U - TS + PV \quad \text{Ec(3)}$$

Entonces,

$$dG = dU - d(TS) + d(PV) \quad \text{Ec(4)}$$

De donde,

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{Ec (5)}$$

Pero,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{Ec (6)}$$

Luego:

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = S \quad \text{Ec (7)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{Ec (8)}$$

(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

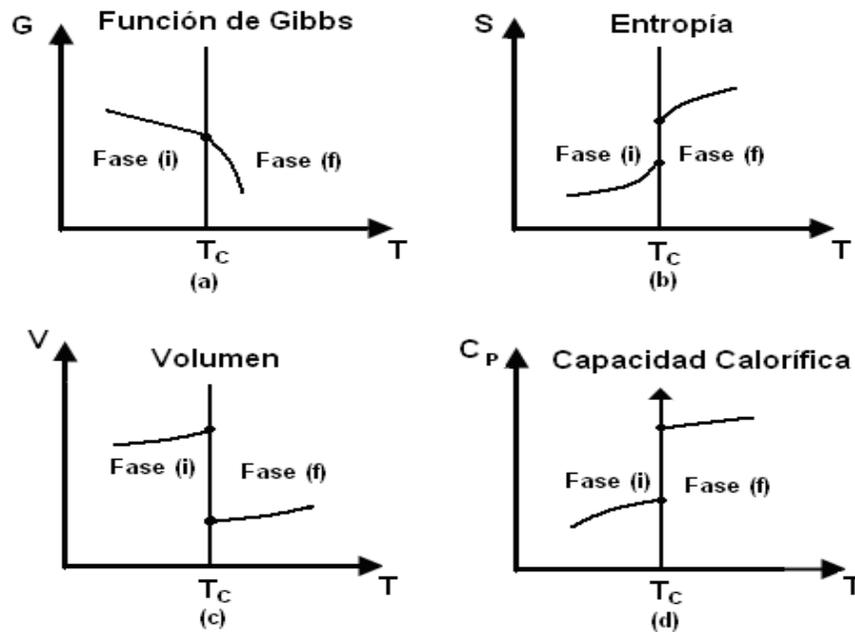
$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad \text{Ec (9)}$$

Implica entonces que:

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

Estas características se pueden observar en la figura 6.

Figura 6. Características de un cambio de fase de primer orden, (a) Función de Gibbs, (b) Entropía, (c) Volumen, (d) Capacidad Calorífica.



1.6.1.2. Transiciones De Fase Continuas⁵⁴ 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:

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left[- \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right]_P = - \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \quad \text{Ec (10)}$$

$$kV = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_T = - \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \quad \text{Ec (11)}$$

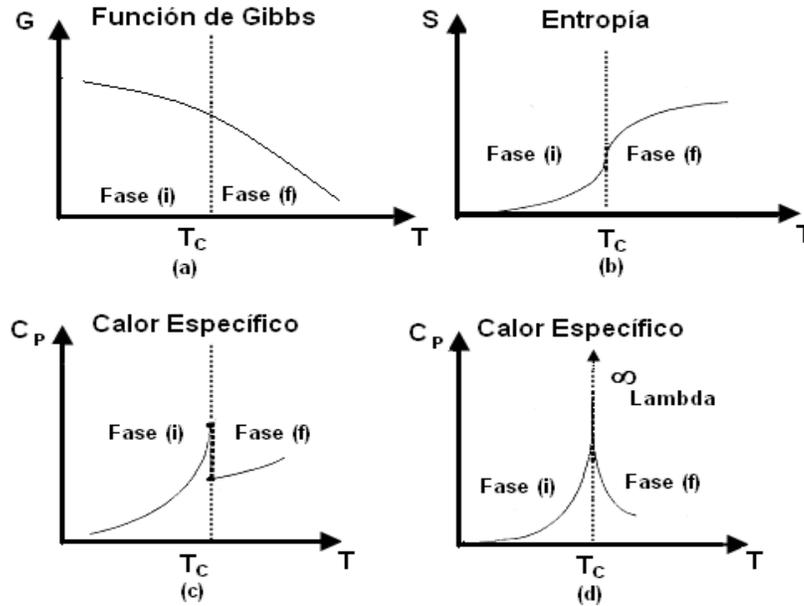
$$\beta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_P = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \quad \text{Ec (12)}$$

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

Una transición continua está caracterizada por cambios discontinuos en las segundas derivadas de la función de Gibbs o en derivadas de orden superior.

En la figura 7 se representan las variaciones del potencial de Gibbs, la entropía y el calor específico en función de la temperatura.

Figura 7. 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.



1.6.2 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.⁵⁵ 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 reordenamiento de átomos o moléculas entre varias posiciones equivalentes por otro lado. Debido al transporte de materia, el cual está involucrado en la transición reconstructiva, estos procesos son a menudo procesos lentos conocidos como recristalización.⁵⁶

1.6.3 Transiciones De Fase Eléctricas

1.6.3.1 Ferroeléctricidad Entre las transiciones de fase eléctricas se encuentran las transiciones ferroeléctricas, los cuales se caracterizan por que presentan un momento dipolar eléctrico incluso en ausencia de un campo eléctrico exterior.

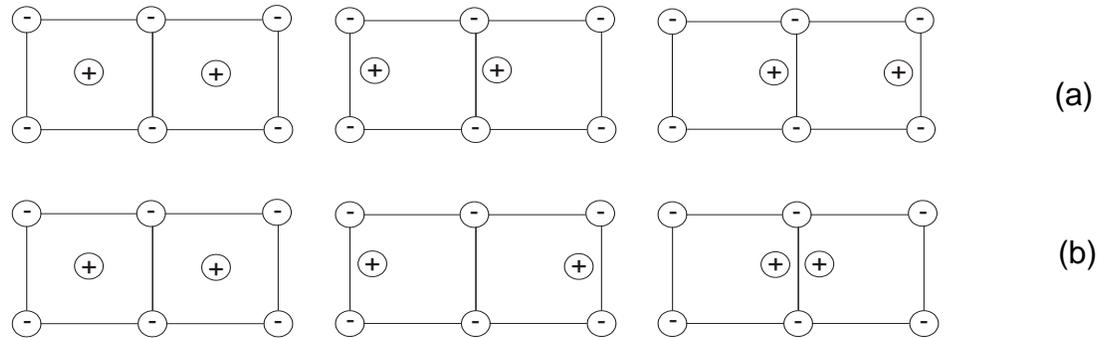
Los cristales ferroeléctricos pueden clasificarse en dos grupos principales: por orden – desorden y por desplazamiento.

La clase de cristales orden – desorden incluye cristales con enlaces de hidrógenos (como: KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 , NH_4HSO_4 , KH_2AsO_4 , RbHSO_4) en los que el movimiento de los protones está relacionado con las propiedades ferroeléctricas.

En la clase denominada “desplazamiento” los iones están desplazados, un ejemplo de ello es el titanato de bario, para el cual los iones Ba^{2+} y Ti^{4+} están desplazados con respecto a los iones O^{2-} , originando un momento dipolar.

1.6.3.2. Antiferroeléctricidad Consiste en que planos o líneas vecinas de iones se desplazan en sentidos opuestos tal y como se muestra en la figura 8 (b). Este hecho dá lugar a momentos dipolares antiparalelos entre redes vecinas. Disposiciones ordenadas antiferroeléctricas con momentos eléctricos dipolares permanentes se presentan en sales de amonio y haluros de hidrogeno como por ejemplo. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$.⁵⁷

Figura 8. *Contraste de deformaciones. (a) Ferroeléctrica, (b) Antiferroeléctrica.*



1.6.3.3. Paraeléctricidad Son aquellas donde los momentos dipolares se distribuyen de manera muy aleatoria y la suma de todos da cero, por lo tanto se presenta una polarización espontánea igual a cero sin presencia de un campo eléctrico externo. Este fenómeno sucede cuando se sobrepasa una cierta temperatura de transición.

2. METODOS EXPERIMENTALES

2.1 SÍNTESIS DE CsHSeO₄

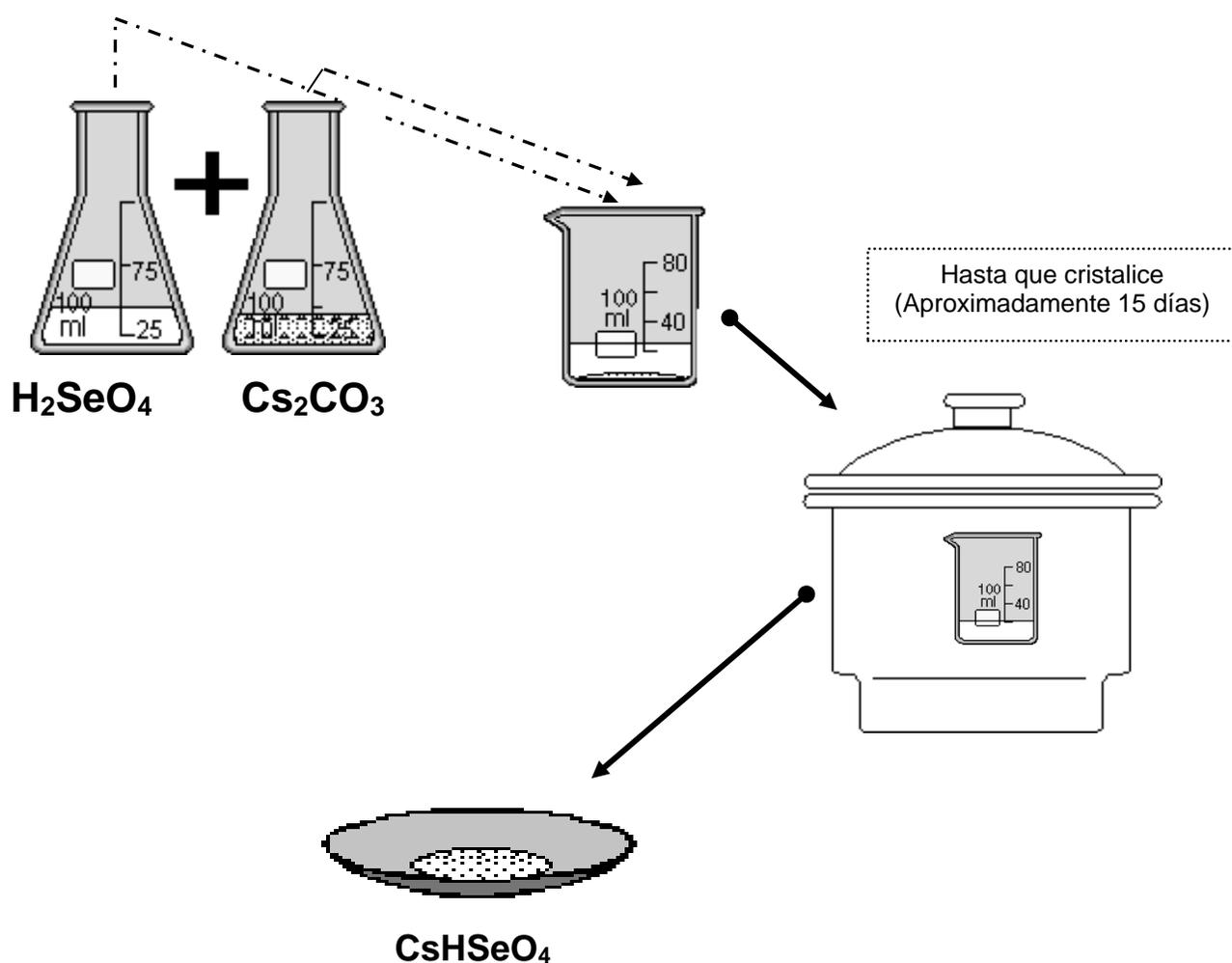
El selenato ácido de cesio, CsHSeO₄ se sintetizó utilizando el método de evaporación lenta en solución acuosa¹, partiendo de reactivos de alta pureza carbonato de cesio (Cs₂CO₃) y ácido selénico (H₂SeO₄) marca Aldrich (tabla 5) mezclados en relación estequiométrica (1:2). Se homogeniza la solución y se introduce en un desecador el cual mantiene una atmósfera seca con un agente como (CaCl₂) o (SiO₂) por varias semanas hasta lograr la evaporación del CO₂ y del H₂O, para finalmente obtener los cristales de CsHSeO₄, como muestra la siguiente reacción:



Una particularidad encontrada en CsHSeO₄ es su propiedad higroscópica por lo que se mantuvo en un desecador durante todo el tiempo en que se realizó la parte experimental de este trabajo, Este proceso se esquematiza en la figura 9. En este trabajo se debió tener en cuenta respecto a la manipulación de reactivos el uso de implementos de seguridad, como máscara, guantes, gafas y además la reacción se llevó a cabo dentro de una campana de extracción.

Al producto obtenido de la Ec. 13, (CsHSeO_4) se le tomó de su punto de fusión en el fusiómetro marca Electrotermal IA 9100 donde simplemente observó su T de descomposición (aproximadamente 100°C), lo anterior debido a su propiedad higroscópica mencionada anteriormente. Esta medida se realizó para un futuro estudio térmico.

Figura 9. Esquema utilizado para la preparación de la sal ácida CsHSeO_4



2.2 PREPARACIÓN DE LAS COMPOSITAS $(1-x)\text{CsHSeO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x= 0.0-0.5$)

Partiendo de óxido de aluminio activado, con un tamaño de grano de 500 nm marca ALDRICH (tabla 5), se realizó el dopaje o formación de composita tipo $(1-x)\text{CsHSeO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$, donde x es la fracción en peso de la alúmina entre 0.0-0.5 .

Esta combinación fue preparada de forma mecánica con posterior tratamiento térmico (por debajo del punto de descomposición de la sal ácida) durante una hora y media. Este proceso se esquematiza en la figura 10.

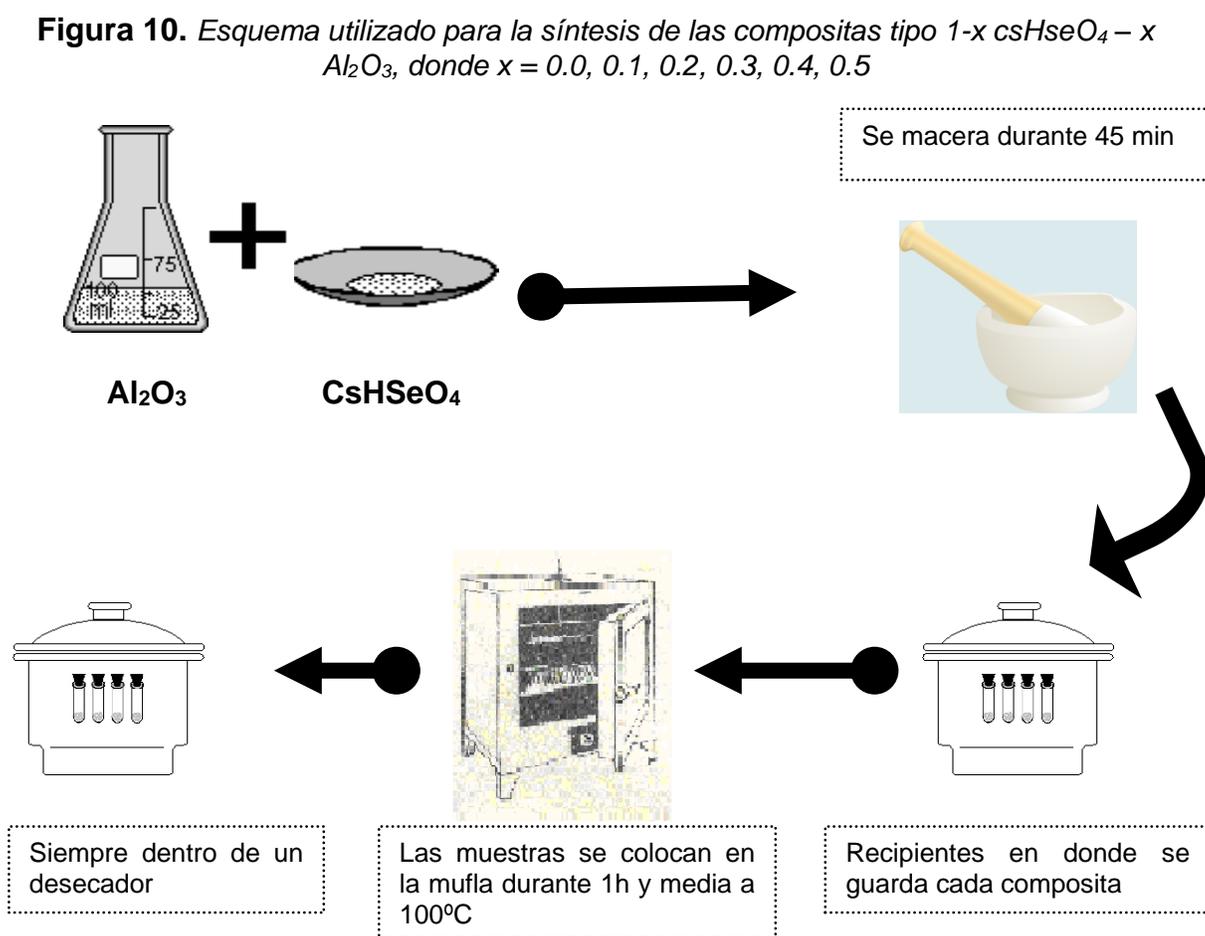


Tabla 5. *Ficha técnica de reactivos (Aldrich) utilizados tanto en la síntesis de CsHSeO₄ como para la preparación de las compositas.*

Reactivos	Peso molecular(g/mol)	Propiedades	Cuidados
Cs ₂ CO ₃	325.82	Pureza: 99.995 %	Evitar el contacto con la piel
H ₂ SeO ₄	144.97	Densidad: 1.407g/mL Concentración: 40% (p/p)	Altamente tóxico No inhalar vapores Tener protección en los ojos y en la piel
Al ₂ O ₃	101.96	Pureza: 99.95% Tamaño de poro: 58 Å	

2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.3.1 Análisis térmico mediante la calorimetría diferencial de barrido. La caracterización térmica de las muestras se hizo utilizando la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) mediante un Calorímetro marca T.A. Instruments, modelo 2920, controlado por un computador y usando el ambiente de Lab View, con un barrido de calentamiento de 10 °C/min y bajo un flujo permanente de N₂ de 90 ml/min, equipo que pertenece al grupo de investigación Transiciones de Fase del departamento de Física de la Universidad del Valle.

El análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica muy adecuada para la determinación del flujo calorífico diferencial necesario para mantener una muestra de un material y una referencia inerte a la misma

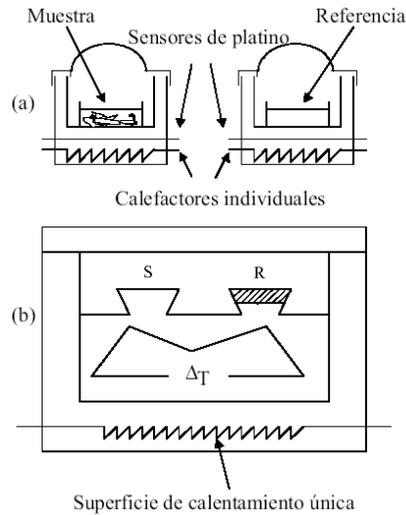
temperatura. Esta temperatura puede mantenerse constante, lo que dará lugar a procesos isotermos o puede variarse, dando lugar a procesos no isotermos. En general, en el dominio del análisis calorimétrico existen dos procesos no isotermos bien específicos que son de calentamiento y de enfriamiento.

El equipo DSC está constituido precisamente por dos hornos que son calentados simultáneamente. Uno de ellos contiene la muestra en una cápsula cerrada y el otro contiene una cápsula vacía como compensación, llamada cápsula de referencia. En general la muestra se deposita en un crisol de aluminio o de oro, (dependiendo de la temperatura a la que se verá sometida) y la referencia es un crisol vacío igual en masa, forma y tamaño.

Generalmente, los equipos DSC se construyen en base a dos procesos, que se describen esquemáticamente en la figura 11.

En el primer proceso, llamado de calorimetría de flujo, el instrumento mide la diferencia de temperatura entre la cápsula que contiene la muestra y la cápsula de referencia debida a la transformación (endotérmica o exotérmica) de la muestra, cuando ambas reciben el mismo flujo de calor. A través de la calibración del equipo, ésta diferencia de temperatura se transforma en flujo diferencial de calor, dq/dT .

Figura 11. (a) *Sistemas de medida en calorimetría diferencial de barrido.* (b) *Calorimetría de flujo*

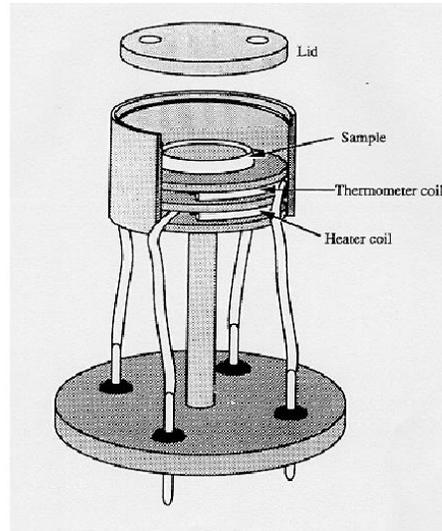


En el segundo proceso, denominado DSC por compensación de potencia, se usan dos calefactores individuales para controlar las velocidades individuales de calentamiento. Un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de manera que la temperatura se mantenga igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento proporciona la energía de compensación para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. Se mide directamente dq/dT

La diferencia de potencia suministrada entre la muestra y la referencia, dq/dT , es proporcional al cambio de la entalpía por unidad de tiempo en el proceso, dH/dT . Ésta puede ser positiva si el proceso es endotérmico o negativa si el proceso es exotérmico. Esta señal es la que se registra, simultáneamente con la temperatura

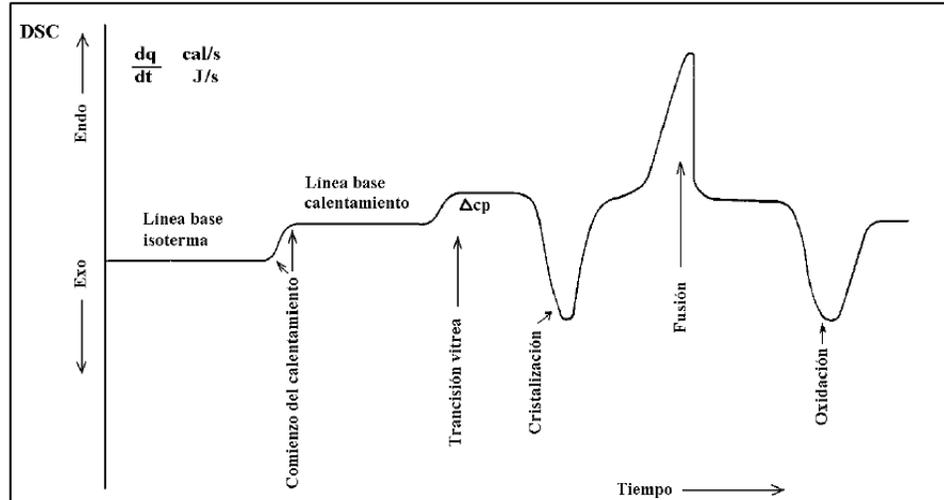
media del sistema. La figura 12 representa un horno del equipo DSC. En la figura 13 se presenta un ejemplo típico de una curva de DSC.

Figura 12. Esquema del horno de un equipo DSC.



La figura 13 muestra una primera parte donde se observa la línea base obtenida a temperatura constante. Sigue un desplazamiento vertical producido por el inicio del calentamiento. El siguiente desplazamiento vertical puede ser debido a una transición con entalpía de transformación nula, pero cambio de capacidad calorífica, tal como la transición vítrea. Las tres transformaciones posteriores de la muestra son sucesivamente exotérmicas, endotérmicas y exotérmicas, las cuales pueden corresponder a cristalización, fusión y oxidación respectivamente.

Figura 13. Ejemplo típico de curva de DSC



Es importante en esta técnica que la masa térmica de los porta-muestras sea lo más pequeña posible, de forma que la resistencia térmica entre el crisol y el porta muestras se reduzca al mínimo posible. Esto es necesario para un buen control de la temperatura de la muestra. Además, debido a la adopción de una técnica diferencial en el sistema electrónico para el control de la potencia, se asegura una respuesta rápida del sistema y podemos suponer que los porta-muestras se encuentran a la misma temperatura. La respuesta del sistema depende de la resistencia térmica de los porta muestras respecto al entorno, y esta, no se ve afectada por un cambio de la muestra.

En éste trabajo cada una de las muestras (de cada composita) se colocará en una cápsula de aluminio y como muestra de referencia se tomará una cápsula vacía. Cada una de éstas se colocará en un microhorno en presencia de una atmósfera

inerte (nitrógeno). Se programará un barrido de temperatura y los datos de diferencia de flujo de calor entre los hornos se registrarán.

Figura 14. *Fotografía DSC TA INSTRUMENT 2920. Equipo perteneciente al laboratorio de Transiciones de Fase del departamento de Física de la Universidad del Valle*



2.3.2 Termogravimetría En termogravimetría (TGA) el análisis de la masa de la muestra en una atmósfera controlada es medida como una función de temperatura o de tiempo. La TGA puede usarse para monitorear cualquier reacción que involucre una fase de gas como la oxidación o deshidratación. Este método es útil para determinar la pureza de la muestra o el contenido de agua.

El análisis térmico mediante la técnica de Termogravimetría TGA, consiste en medir los cambios de masa de una muestra en función de la temperatura. La información que proporciona esta técnica entre otras son:

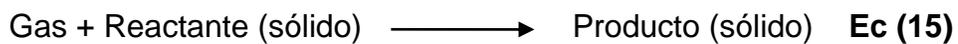
- Conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales.
- Conocer, mediante el uso de una atmósfera controlada (N_2 , O_2 , Ar) las condiciones en que se oxidan los metales, se degradan polímeros, y de deshidratación para sales ácidas, entre otros.

Figura. 15 *Fotografía de TGA Instruments 2050. Equipo perteneciente al laboratorio de Transiciones de Fase del departamento de Física de la Universidad del Valle*



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.⁵⁸

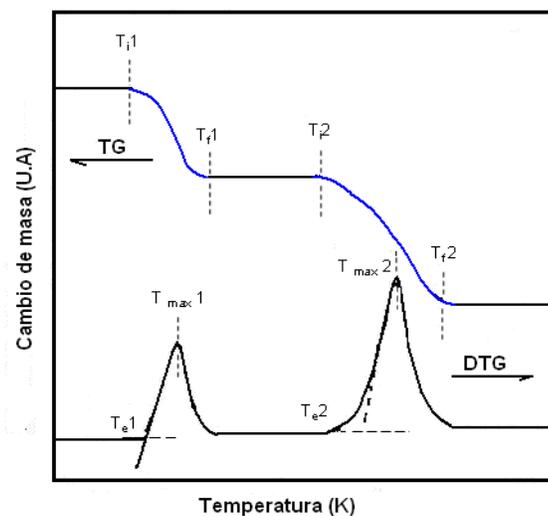
La técnica TGA da información cuantitativa sobre el cambio en el peso de la muestra, es decir, nos permite determinar cuánta masa puede ganar o perder la muestra a medida que se somete a un cambio de temperatura, lo que se puede representar de la siguiente manera:



En la primera reacción (Ec. 14) la muestra presenta una pérdida de peso, mientras que en la segunda (Ec. 15) hay una ganancia de peso.

En las curvas de TGA corrientemente se grafica el porcentaje de la pérdida de peso como función de la temperatura.

Figura 16. Ejemplo de una curva típica de TGA



Se utilizó ésta técnica con el fin de detectar posibles pérdidas de peso de la muestra en los procesos térmicos, las muestras utilizadas fueron del orden de 1-3 mg y se ubicaron en un portamuestras de aluminio para sus mediciones, las ratas de calentamiento fueron de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bajo atmósferas de nitrógeno (flujo 90mL/min).

El análisis TGA requiere (después de haber colocado la muestra en el equipo)

- Estabilización del peso de la muestra
- Estabilización de la T
- Iniciar la medida a una determinada rata de T
- Obtención de un termograma (figura 8)
- Enfriamiento del equipo utilizando el ambiente para posteriormente iniciar una nueva medida.

2.3.3. Espectroscopía de Impedancias . La manera más usual de determinar la conductividad iónica del volumen de un conductor iónico es el uso de la espectroscopía de impedancia compleja.⁵⁹

La técnica de Espectroscopía de impedancia nos permite caracterizar una celda electrolítica. Con ésta técnica se puede obtener la respuesta de un condensador en un amplio rango de frecuencias y detectar los efectos que se pueden presentar en la celda debida a los electrodos. Se puede determinar también el comportamiento dieléctrico de un material ya sea en función de la frecuencia del voltaje de alimentación de la celda o en función de la temperatura.

La base de éste método es la medida de la impedancia compleja para un rango de frecuencias, la que se grafica en el plano complejo. Después de hacer

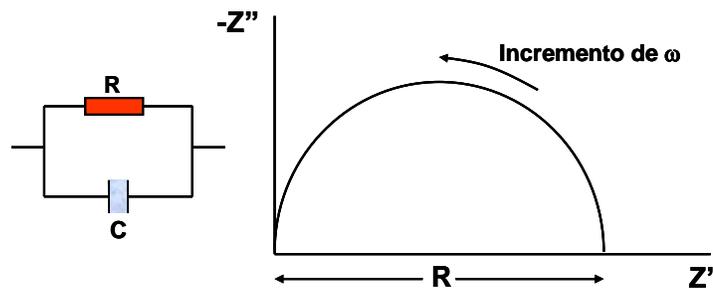
corresponder los valores de la componente de un circuito eléctrico equivalente con los datos sin refinar podemos determinar la resistencia del volumen iónico. Conociendo la resistencia del volumen iónico y las dimensiones de la muestra, se puede calcular la conductividad, σ , puesto que:

$$\sigma = \frac{l}{R\alpha} \quad \text{Ec (16)}$$

donde l , α y σ son el espesor de la muestra, el área de la sección transversal y la conductividad respectivamente y R es la resistencia del bulto. Un circuito equivalente sencillo se muestra en la figura 17, donde R representa la resistencia iónica del bulto y C la capacitancia de los electrodos separados por el electrolito.

60

Figura 17. Circuito eléctrico equivalente y gráfico de su impedancia. Z' y Z'' son la parte real e imaginaria de la impedancia.



La impedancia total para éste circuito está dada por:

$$Z = \frac{R}{1+i\omega RC} = Z' + iZ'', \quad \text{Ec (17)}$$

Donde, Z es la impedancia, ω es la frecuencia angular.

A menudo las partes real e imaginaria son llamadas resistencia y reactancia.

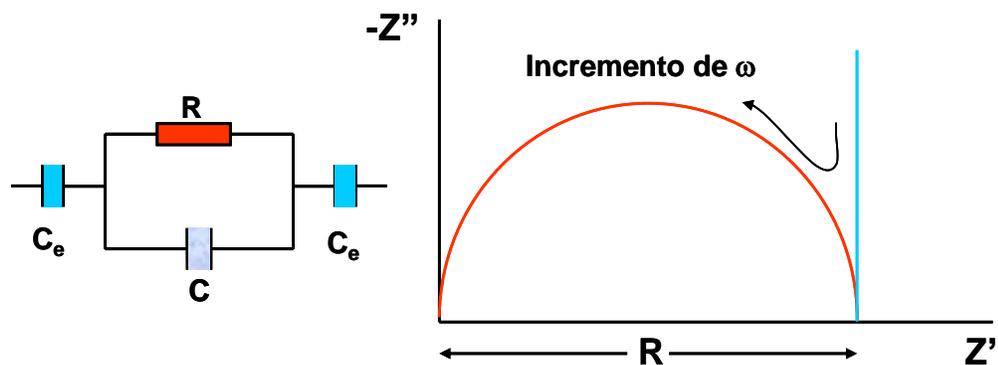
Esta ecuación es fácil de separar en sus partes real e imaginaria:

$$Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} \quad \text{Ec (18)}$$

$$Z'' = \frac{-i\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \quad \text{Ec (19)}$$

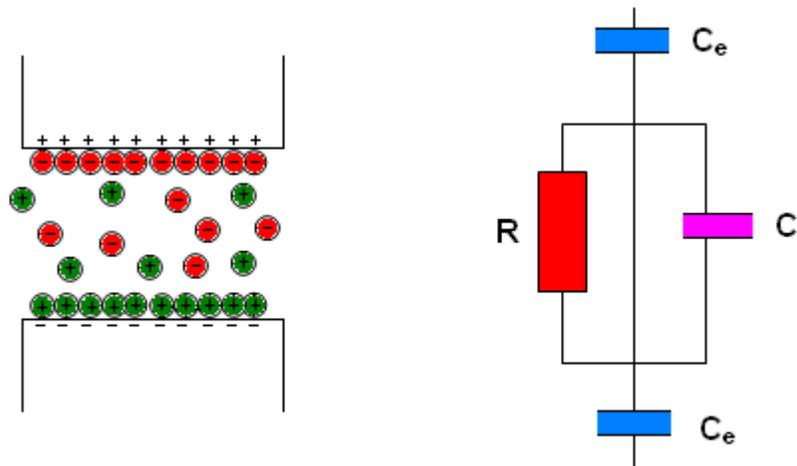
En el plano complejo, Z se representa por un vector que apunta a la circunferencia de un semicírculo (figura 18). El radio del semicírculo es R a una frecuencia mínima, $Z' = R$ y $Z'' = 0$ y en el límite de alta frecuencia el vector es igual a cero.

Figura 18. Circuito equivalente y gráfico de la impedancia



Si se asume que la frecuencia angular de la señal aplicada es baja, puede suceder que los iones no puedan penetrar el material de los electrodos. En este caso, habrá un exceso de iones de carga opuesta en la superficie de cada electrodo, creando una capa. Por lo tanto se creará una doble capa eléctrica, una en el electrodo y otra debido al exceso de carga opuesta en la superficie de éste, como se observa en la figura 19 la doble capa eléctrica causa un efecto capacitivo adicional C_e .

Figura 19. Esquema de la doble capa eléctrica en los electrodos bloqueantes y el circuito equivalente que representa el comportamiento de la muestra incluyendo el efecto de los electrodos bloqueantes.



Z'' se verá afectada entonces por un término adicional:

$$Z'' = \left(\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \right) - \frac{2}{\omega C_e} \quad \mathbf{Ec (20)}$$

Suponiendo que ambas dobles capas experimentan el mismo efecto capacitivo.

Este efecto capacitivo adicional aparece en el plano complejo como una línea vertical en el rango de bajas frecuencias (figura 18)

Existen otros efectos que influyen en la respuesta a baja frecuencia. Por ejemplo, si la superficie del electrodo no está perfectamente lisa, aparecen efectos capacitivos debido a las irregularidades de la superficie. ⁵⁹

Para ésta técnica se prepararon pastillas de 5.4 – 6.2 mm de diámetro y 0.6 – 0.8 mm de espesor, por presión uniaxial (5×10^4 N/cm²) de los polvos obtenidas de las muestras y usando platino como electrodos. Para estas medidas se usó un Potenciostato Galvanostato Modelo 283 EG \wedge G Instruments y como generador de frecuencias se utilizó un Locking Amplifier Modelo 5210 de la misma compañía (figura 20) con una señal de voltaje de 100 mV y en un rango de frecuencias entre 10Hz a 100kHz, equipo que pertenece al grupo de investigación Transiciones de Fase del departamento de Física de la Universidad del Valle

Figura 20. Potenciostato Galvanostato Modelo 283 EG \wedge G Instruments y Locking Amplifier Modelo 5210. Equipo perteneciente al laboratorio de Transiciones de Fase del departamento de Física de la Universidad del Valle



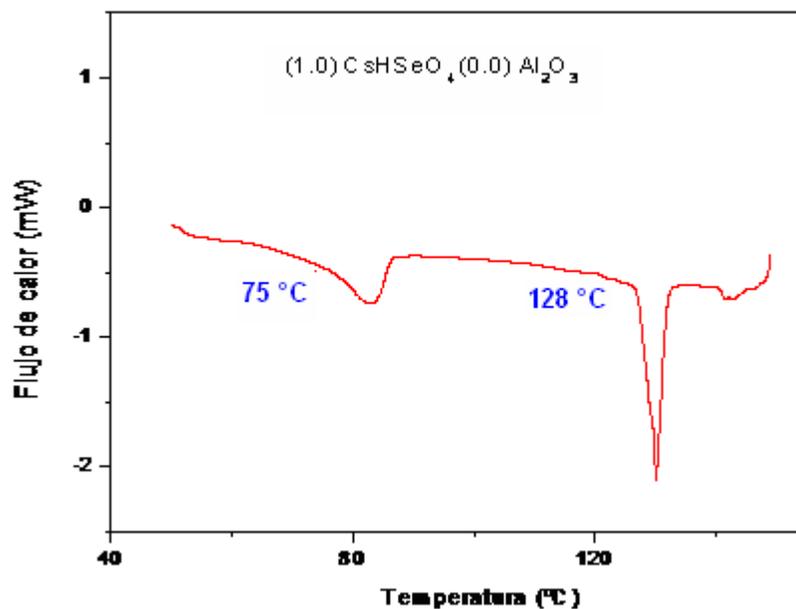
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

La caracterización térmica del sistema $(1-x) \text{CsHSeO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$, ($x= 0.0 -0.5$) se realizó mediante las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido DSC y Termogravimetría TGA.

3.1.1 Resultados obtenidos con la técnica DSC

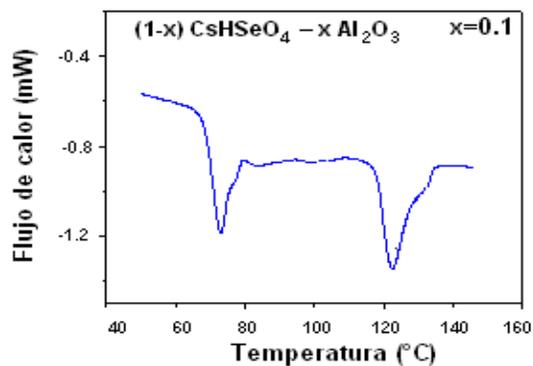
Figura 21. Termograma para CsHSeO_4 , bajo un barrido de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y un flujo de N_2 de $90\text{ ml}/\text{min}$.



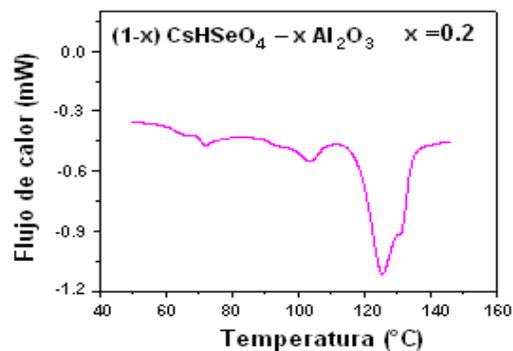
En la figura 21 se muestra la curva obtenida mediante la técnica DSC en el rango de temperatura entre 40 y 140°C para la sal pura (1-x) CsHSeO₄ – xAl₂O₃, (x= 0.0), ésta muestra dos picos endotérmicas, el primero alrededor de 75°C la cual es reportado en la literatura por Fham-Thi, Colomban^{20,21} y es debido posiblemente a un efecto de reordenamiento estructural si miramos los resultados de TGA encontrados alrededor de esta temperatura, y que son reportados mas adelante. Existe también un segundo pico a 128°C que indica la transición de fase superiónica reportada por varios autores.^{19-23,61-63}

En las figuras 21-23 se encuentran los resultados DSC para los sistemas con composición de x=0.0 – 0.5 en el rango de temperatura de 40 a 140°C. Se observa, a medida que aumenta el contenido de alúmina, la desaparición del pico correspondiente a la transición de fase a 74°C, el cual ha sido reportado para la sal pura. Su desaparición ocurre para concentraciones mayores que 0.2, indicando el efecto de la alúmina en el comportamiento de fase de la sal base. La segunda transición reportada alrededor de 128°C sigue apareciendo para todas las concentraciones (aunque es ligeramente desplazada de su valor para la sal pura). No obstante, con el aumento de la alúmina, aparece una nueva transición alrededor de 102°C cuando x ≥ 0.2 y para x= 0.5 aparece otra transición cercana a 130°C, indicando el efecto dispersor en la estabilidad de otras fases sólidas en el sistema (1-x) CsHSeO₄ – x Al₂O₃ (sal- dispersor).

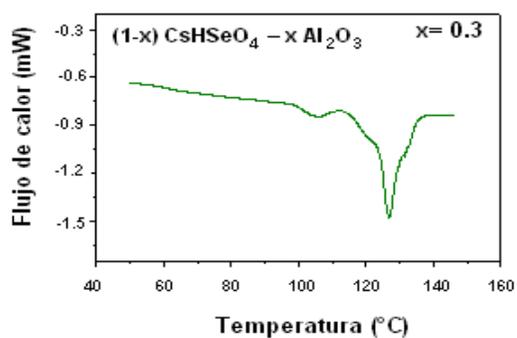
Figura 22. Curvas DSC generadas para el sistema $\text{CsHSeO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$, donde (a) $x=0.1$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.3$, (d) $x=0.4$, (e) $x=0.5$, bajo un barrido de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y un flujo de N_2 de $90\text{ ml}/\text{min}$



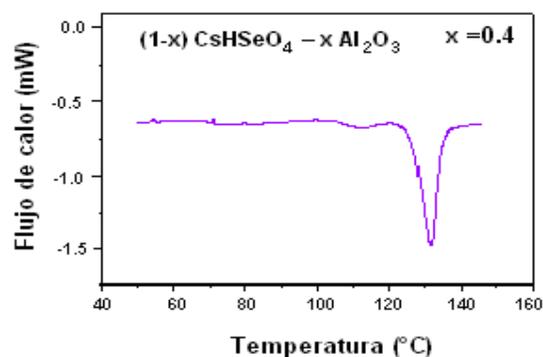
(a)



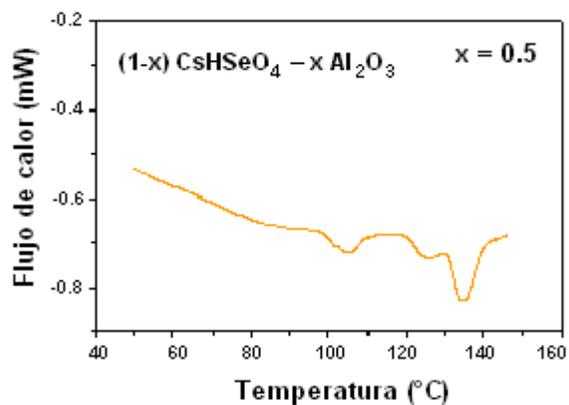
(b)



(c)

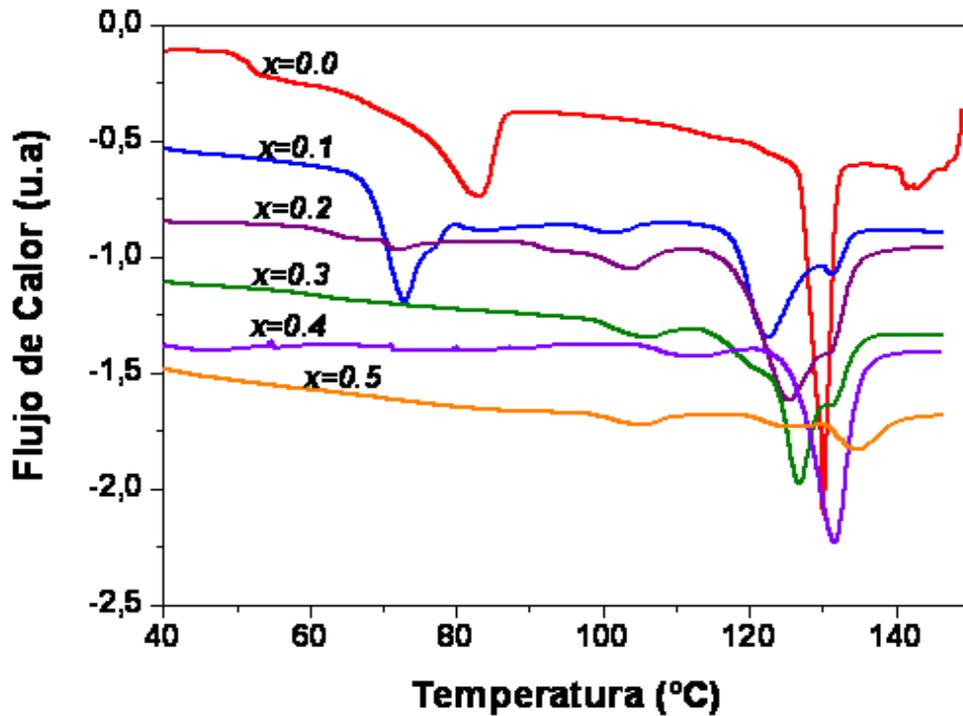


(d)



(e)

Figura 23. Curvas DSC para diferentes concentraciones del sistema $(1-x)\text{CsHSeO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$.



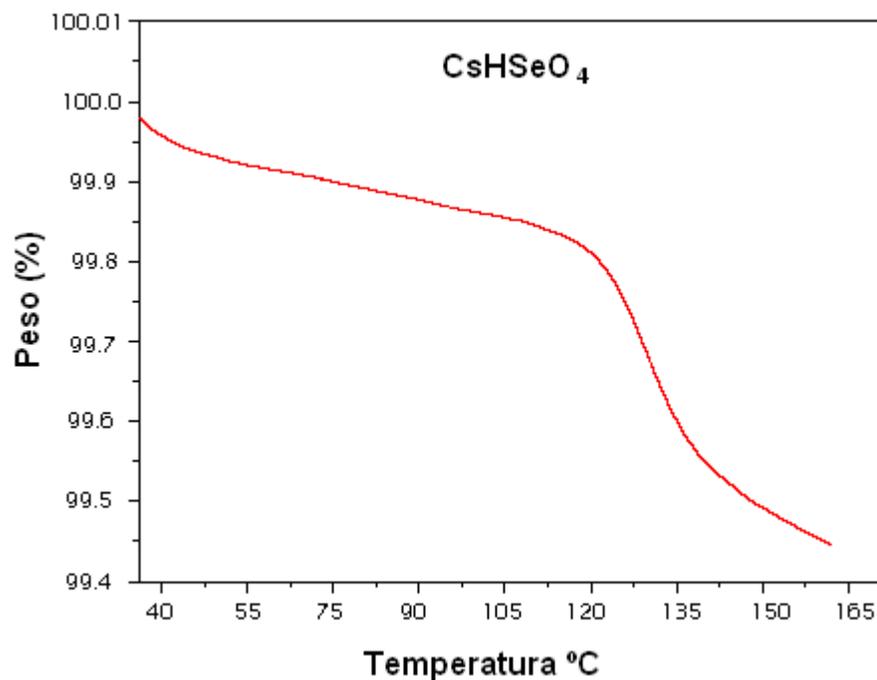
Los parámetros obtenidos de las curvas DSC se resumen en la tabla 6 para las anomalías encontradas, Los valores de entalpías (ΔH) se encuentran asociados a la cantidad de muestra en donde se induce la fase a cierta temperatura. Podemos observar que el ΔH (área bajo la curva para cada pico) aumenta alrededor de la temperatura superiónica ($\sim 120^\circ\text{C}$) para $x \leq 0.3$ y se ve muy disminuida para $x=0.5$, ya que aquí se ve una nueva fase alrededor de 130°C .

Tabla 6. Parámetros DSC para el sistema $(1-x) \text{CsHSeO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$. ΔH es el cambio de entalpía asociado a los eventos térmicos

X	ONSET POINT (°C)	ΔH (J/g)	ONSET POINT (°C)	ΔH (J/g)	ONSET POIN (°C)	ΔH (J/g)	ONSET POIN (°C)	ΔH (J/g)
0.0	74.77	1.203			126.49	10.79		
0.1	68.17	8.118			118.12	14.35		
0.2	70.23	0.2452	102.46	1.205	118.25	22.38		
0.3			103.58	0.9666	123.02	16.82		
0.4			107.35	0.6588	126.81	15.41		
0.5			102.31	0.7701	123.69	0.4060	130.90	2.416

3.1.2 Resultados obtenidos de TGA

Figura 24. Curva termogravimétrica para CsHSeO_4 con un barrido de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y flujo permanente de N_2 de $90 \text{ ml}/\text{min}$.

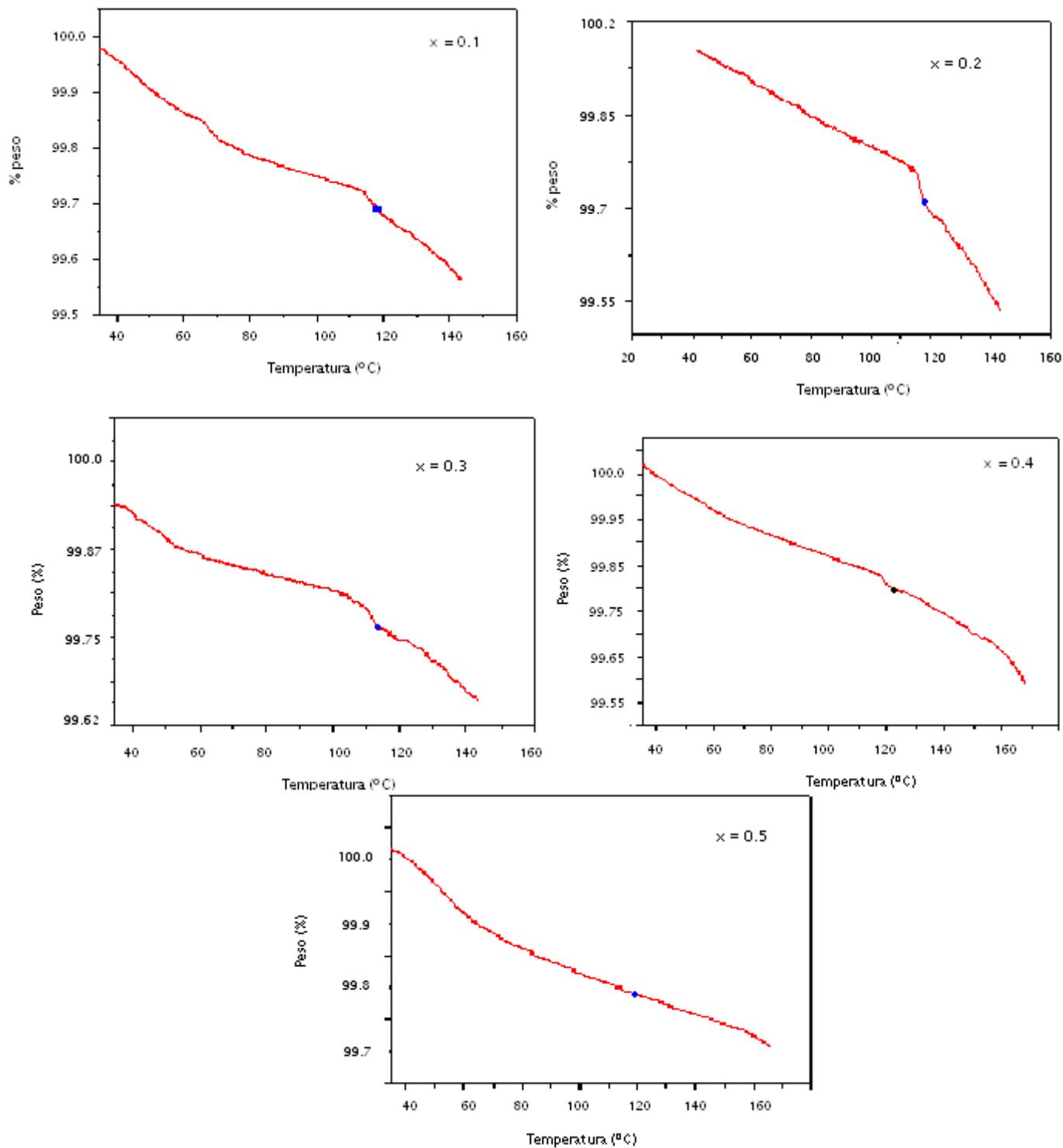


En la figura 24 se muestra el resultado obtenido mediante la técnica TGA para la muestra de CsHSeO₄. Se puede observar una leve pérdida de masa de la muestra, menor que el 0.2 % de su masa total, en su calentamiento desde 20°C hasta aproximadamente 100°C, donde presenta una rápida variación de alrededor de 0.3% entre 120 y 130°C. La ligera pérdida de masa antes de 140°C la atribuimos a liberación de agua superficial en la muestra, la cual la absorbió durante su exposición al aire húmedo de la atmósfera circundante. La liberación rápida que tiene lugar entre 120 y 130°C la atribuimos a una posible reacción de deshidratación que tiene lugar en centros ubicados en la superficie de la muestra, como lo justificaremos más adelante.

En las figuras 25 se muestran varios termogramas para las compositas con composición (1-x) CsHseO₄ - x Al₂O₃, donde X= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5. Nuevamente aquí es evidente una ligera pérdida de agua superficial durante el calentamiento de la muestra desde la temperatura ambiente, menor que el 0.1 % de la masa total de la muestra, así como una variación rápida alrededor de 120°C. La rápida variación en la pérdida de masa de todas las muestras alrededor de 120°C se correlaciona bastante bien con el inicio o arranque (“offset”) del pico endotérmico detectado con la técnica DSC alrededor de esta temperatura (ver figura 23). Siguiendo a otros autores⁶⁴ quienes proponen la ocurrencia de una reacción de deshidratación para compuestos de forma MXAO₄ (M= Cs, Rb; X= H, D; A=S, Se) cuyo inicio se da a una temperatura característica T en sitios localizados en la superficie del material, la cual tiene la siguiente forma:



Figura 25. Curvas termogravimétricas para el sistema $(1-x) \text{CsHSeO}_4 \times \text{Al}_2\text{O}_3$. (a) $x=0.1$ (b) $x=0.2$ (c) $x=0.3$ (d) $x=0.4$ (e) $x=0.5$. (Con un barrido de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y flujo permanente de N_2 de $90\text{ ml}/\text{min}$.)



Se cree que la anomalía térmica observada en el sistema $(1-x) \text{CsHSeO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$ es también explicable por esta reacción, donde se libera agua, de acuerdo a la cantidad de muestra que reacciona. Usando, entonces, la Ec. (21) se calculó el porcentaje de sal (CsHSeO_4) utilizada para cada caso en la respectiva composita para producir la correspondiente pérdida de masa debido a la liberación de agua producida. Los resultados aparecen en la Tabla 7.

Tabla 7. *Relación de pérdida de peso para $(1-x) \text{CsHSeO}_4 x \text{Al}_2\text{O}_3$ $x=0.1-0.5$*

X	Peso Inicial de la composita(mg)	Pérdida De Peso de agua (mg)	% De Pérdida De Peso
0.0	1.45	9.4×10^{-2}	0.40 %
0.1	2.63	3.9×10^{-3}	0.35 %
0.2	1.71	1.7×10^{-3}	0.31 %
0.3	0.85	1.5×10^{-3}	0.28 %
0.4	0.68	2.6×10^{-2}	0.23%
0.5	1.23	4.0×10^{-2}	0.2 %

Comparando los gráficos 24y 25 con los datos calculados en la tabla 7, respecto al % de pérdida de agua se observa una correlación entre estos, indicando que la reacción de deshidratación (Ec 21) se lleva a cabo.

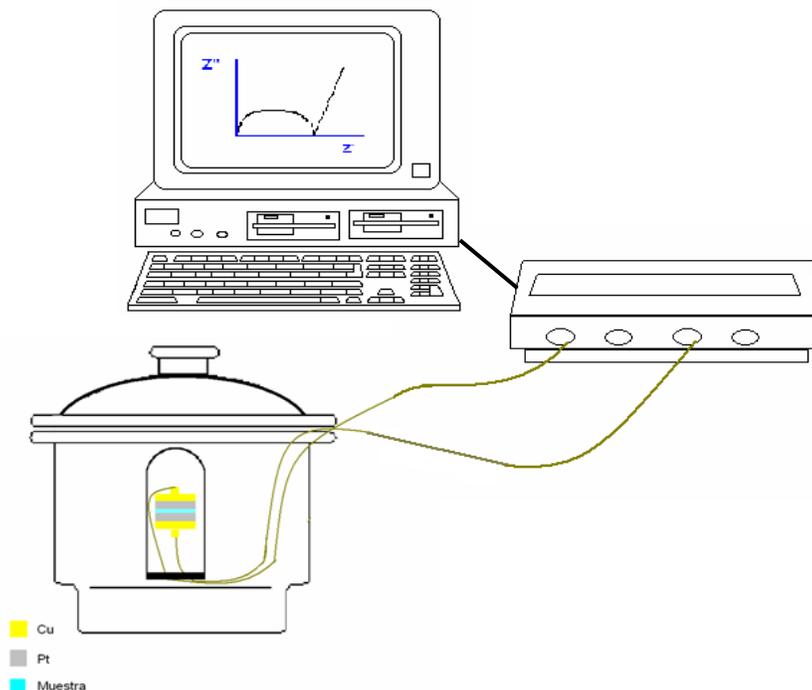
3.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

3.2.1 Resultados Obtenidos con la técnica Espectroscopía de Impedancias:

Para llevar a cabo ésta técnica, se utilizaron inicialmente electrodos de cobre, pero debido a que se observaba un cambio en la coloración de la muestra y de los electrodos, posiblemente por reacciones en la interfaz electrodo-electrolito, se decidió adicionar a cada celda electrodos de platino, lo cual presentó más estabilidad electroquímica en la celda conformada por dos electrodos planos y la muestra, (figura26).

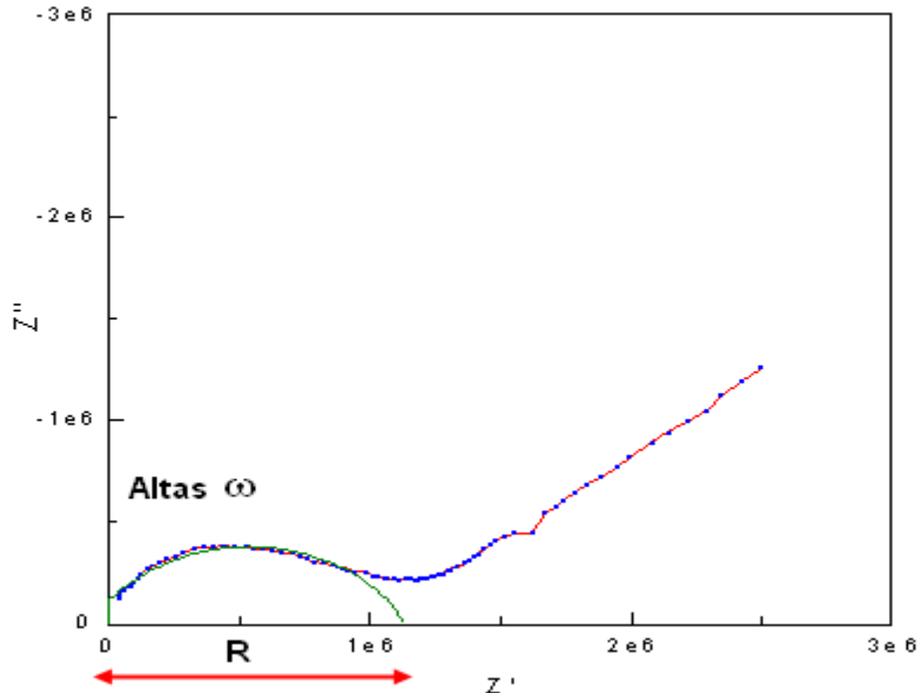
Este montaje se realizó dentro de una campana, y todo este en lo posible dentro de un desecador para evitar el contacto con la humedad del ambiente. La respuesta eléctrica de la celda se hizo con un Potenciostato Galvanostato Modelo 283 EG&G Instruments y un amplificador “Lock-in” Modelo 5210.

Figura 26. Montaje ilustrativo de la celda (muestra + electrodo) para medir impedancia.

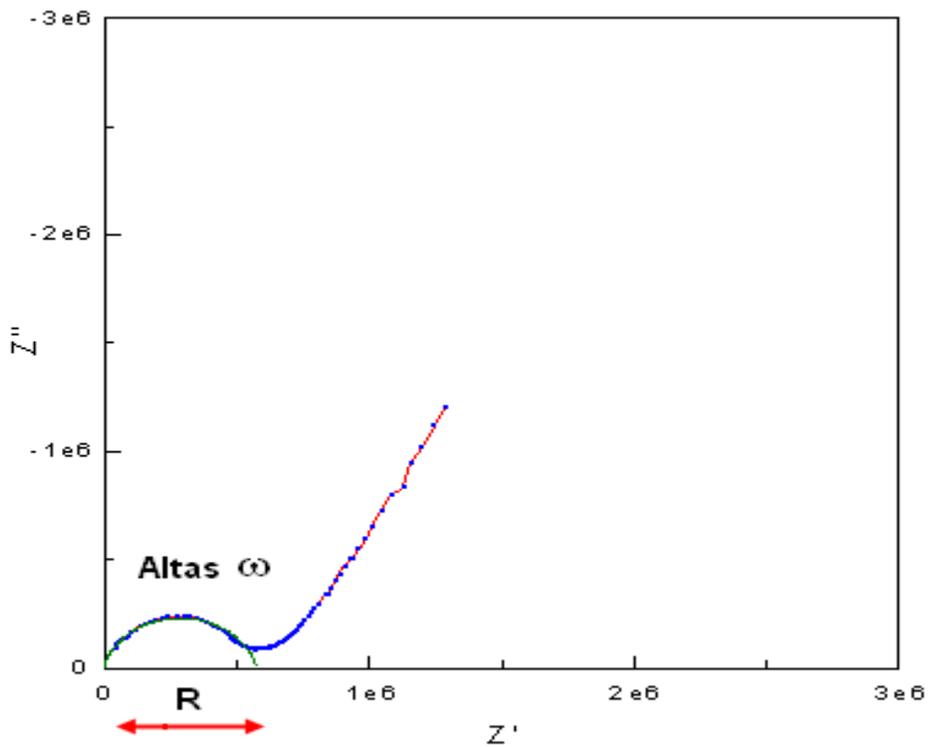


Los resultados del análisis de impedancias se registraron como gráficos de Nyquist, Z'' vs. Z' , donde cada pareja de puntos corresponde a una determinada frecuencia del potencial AC aplicado, en el rango comprendido entre 100 Hz y 100 kHz. Un espectro típico de impedancia (IS) se presenta en la figura 27, para dos temperaturas diferentes, donde se identifica una parte del espectro a altas frecuencias en forma de arco y otra a bajas frecuencias de forma lineal. La parte en forma de arco se atribuye a la respuesta eléctrica de la celda correspondiente al bulto de la muestra electrolítica, esta respuesta se puede modelar por un circuito equivalente consistente en una resistencia R en paralelo con una capacitancia C (ver figuras 17 y 18) que representan la resistencia eléctrica de la muestra y la capacitancia originada al colocarse entre dos electrodos metálicos, debido a su constante dieléctrica, ϵ . El segundo tramo de las curvas (parte lineal) se asocia con los efectos que se dan en la interfaz electrodo/electrolito debido al carácter bloqueador de los electrodos sobre los iones portadores, produciendo que dichos iones se acumulen en la superficie de los electrodos creando un efecto capacitivo denominada de doble capa entre los electrodos y la superficie de contacto con el electrolito, C_e (figura 19), efecto que se encuentra en las regiones de baja frecuencia. Además, se presentan fenómenos de difusión de carga en la región de doble capa que son responsables por la variación lineal formando un ángulo agudo con el eje Z' . La resistencia R de la muestra se calcula, o bien del intercepto del arco, o de la parte lineal, con el eje real. A partir de R se calcula la conductividad DC según Ec. 16.

Figura 27. Ejemplo típico de respuesta arrojada por el equipo para una medida de IS para la composita $(1-x) \text{CsHSO}_4 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ $x=0.2$. (a) a 25 °C (b) a 55 °C



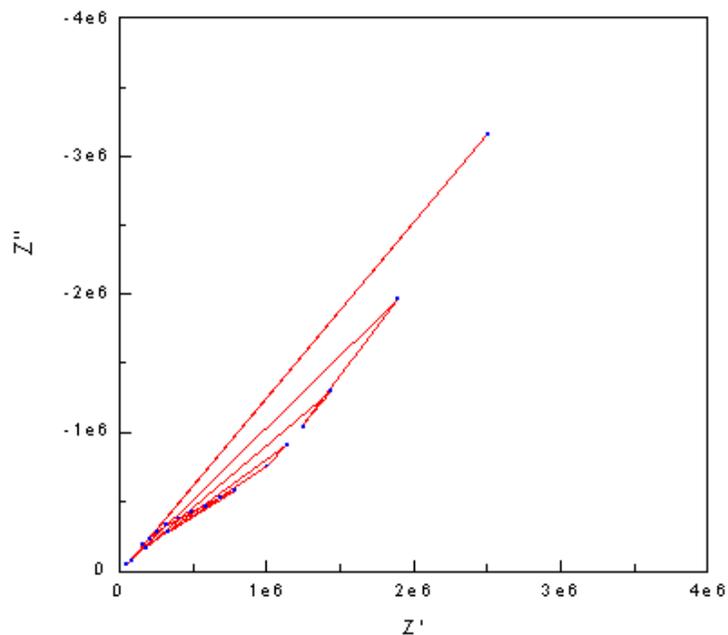
(a)



(b)

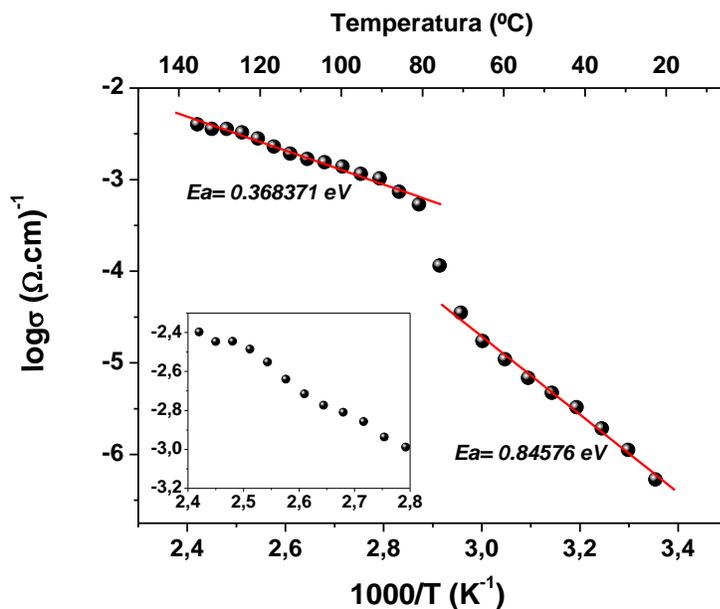
Resultados como los mostrados anteriormente, se realizaron por cada temperatura (cada 5°C) desde 25°C hasta 140°C., calculándose la resistencia de la muestra para cada caso. Desafortunadamente no para todas las muestras realizadas se logró tener un resultado semejante, debido a limitaciones en el instrumento utilizado, con un rango de frecuencias disponible solo entre 100 Hz y 100 kHz, y en los valores de $|z|$ hasta aproximadamente 20 MΩ. A continuación se mostrará un gráfico típico obtenido a partir de los resultados de compositas con concentraciones de $x \geq 0.3$, para todas estas concentraciones de alúmina los espectros llegan ser poco confiables, observándose valores muy dispersos como se observa en la figura 28, estos resultados se deben a que la muestra tiene un carácter resistivo por la mayor concentración de alúmina; por lo tanto se optó por analizar solo aquellos que son similares a los mostrados en la figura 27, que corresponden a $x \leq 0.2$.

Figura 28. Ejemplo de un resultado de IS, de la composita $(1-x) \text{CsHSeO}_4 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ $x= 0.3$.
 $T= 45^\circ\text{C}$



3.2.2 Resultados del análisis de la conductividad iónica. De los valores obtenidos de resistencia mediante el ajuste de los gráficos de Nyquist con arcos de círculo para la parte del espectro a las más altas frecuencias (ver figura 27), se calculó la conductividad DC para cada espectro, usando la Ec. 16. Los resultados de la conductividad DC σ , como función de la temperatura, T, obtenidos para la muestra conformada con sal pura (x = 0.0), se presenta en la figura 29, los cuales se presentan en la representación de Arrhenius, $\log \sigma$ vs. $1000/T$. Se observa en este gráfico un salto en la conductividad alrededor de 80°C atribuible a la transición estructural de la sal que ocurre alrededor de esta temperatura como lo demuestran los resultados de DSC (ver figura 21) y luego una ligera variación alrededor de 120°C donde tiene lugar la reacción de deshidratación que se propuso en la interpretación de los resultados de DSC (ver figura 21) y de TGA (ver figura 24).

Figura 29. Gráfico de Arrhenius. $\log \sigma$ vs. $1000/T$ para los resultados de conductividad DC del CsHSeO_4



Los valores hallados para conductividad a partir de las resistencias obtenidas en los gráficos de Nyquist se tabulan en la tabla 8, tomando como ejemplo la composita $1-x \text{ CsHSeO}_4-x \text{ Al}_2\text{O}_3$, $x=0.1$.

Tabla 8 valores necesarios para hallar la conductividad en la composita $1-x \text{ CsHSeO}_4-x \text{ Al}_2\text{O}_3$, $x=0.1$, donde $l: 0.06\text{cm}$ $\alpha =0.229 \text{ cm}$

Temperatura (°C)	Resistencia (Ω)	Conductividad($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹
25	282000	-6,03195
35	212000	-5,90803
45	2014	-3,88576
55	1006,6	-3,58456
65	796,61	-3,48294
75	127,72	-2,68796
85	53,318	-2,30857
95	14,333	-1,73804
100	15,94	-1,78419
105	146,96	-2,7489
115	126,14	-2,68255
120	144,67	-2,74208

En la figura 30 se presentan los resultados de la conductividad DC para la composita con $x = 0.1$, presentados también en la representación de Arrhenius. Para esta muestra se observan dos anomalías, una en forma de salto a valores mayores que ocurre cerca de 50°C que podría correlacionarse con el primer pico endotérmico observado con las medidas de DSC (ver figuras 22 y 23) cuyo inicio se presenta alrededor de 60°C , y otra también en forma de salto

pero hacia valores menores que ocurre cerca de 120 °C que se correlaciona bastante bien con el pico endotérmico que ocurre cerca de esta temperatura para la concentración de $x=0.1$. En las figuras 30 y 31 la caída en la conductividad de la muestra se explica por la mayor cantidad de muestra que reacciona al calentarse por encima de 120°C (ver figura 25), donde se libera agua obteniéndose como producto, $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{O}_7$, que no es un buen conductor iónico.

Figura 30. Gráfico de Arrhenius. $\log \sigma$ vs. $1000/T$ para los resultados de conductividad DC del $1-x \text{ CsHSeO}_4 - x \text{ Al}_2\text{O}_3$, $x=0.1$

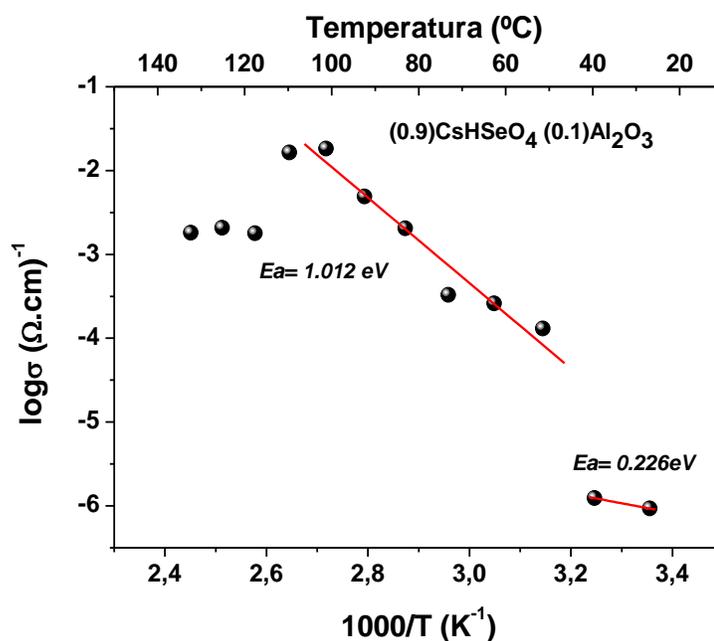
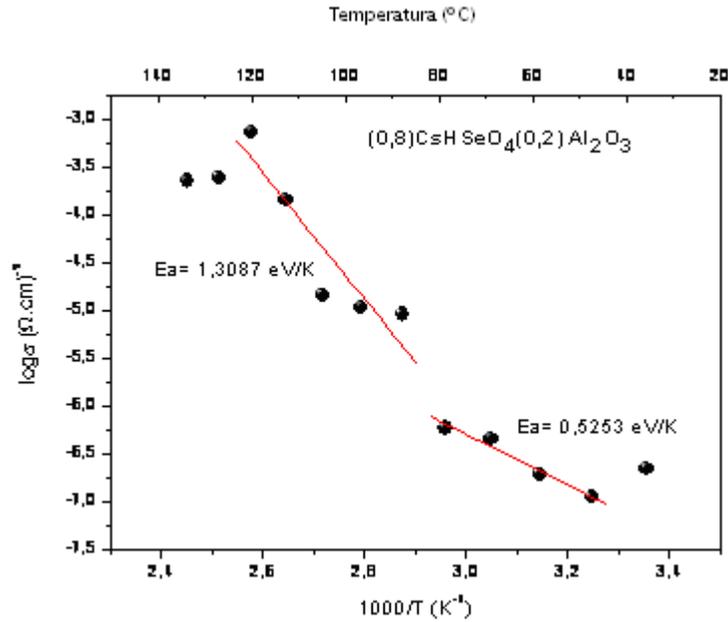


Figura 31. Gráfico de Arrhenius. $\log \sigma$ vs. $1000/T$ para los resultados de conductividad DC del $1-x \text{ CsHSeO}_4 - x \text{ Al}_2\text{O}_3$, $x=0.2$



En la figura 31, se comienza evidenciar a altas temperaturas el efecto del Al_2O_3 ya que su comportamiento resistivos baja la conductividad dando como resultado valores más dispersos respecto los gráficos 29 y 30. Las energías de activación para compositas $1-x \text{ CsHSeO}_4 - x \text{ Al}_2\text{O}_3$, $x=0.0 - 0.2$, se observan en la tabla 9.

Tabla 9 Energías de Activación para compositas $1-x \text{ CsHSeO}_4 - x \text{ Al}_2\text{O}_3$, $x=0.0 - 0.2$

X	Ea (1) eV	Ea (2) eV
0.0	0.84576	0.3686
0.1	0.2257	1.0122
0.2	0.5253	1.3087

Ea (1) bajas T Ea (2) altas T

Esta Energía de activación (E_a), nos indica la mayor o menor (según su cantidad) probabilidad de conducción protónica, indicando aquí una mayor movilidad protónica (mejores condiciones de conductividad) a bajas temperaturas (menores de 40°C) para la composita $1-x \text{ CsHSeO}_4 \cdot x\text{-Al}_2\text{O}_3$, $x=0.1$.

4. CONCLUSIONES

- Con los resultados obtenidos a partir de la técnica DSC se encuentra que a medida que aumenta el contenido de alúmina en la composita $(1-x) \text{CsHSeO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$, se obtiene la desaparición del pico correspondiente a la transición de fase a 74°C , ésta desaparición ocurre para concentraciones mayores que 0.2, indicando el efecto de la alúmina en el comportamiento de fase de la sal base. La segunda transición reportada alrededor de 128°C sigue apareciendo para todas las concentraciones, no obstante, con el aumento de la alúmina, aparece una nueva transición alrededor de 102°C cuando $x \geq 0.2$ y para $x = 0.5$ aparece otra transición cercana a 130°C , indicando el efecto dispersor en la estabilidad de otras fases sólidas en el sistema $(1-x) \text{CsHSeO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$ (sal- dispersor).
- Debido a que en el análisis por TGA se encontró mayor pérdida de peso alrededor de 120°C la que corresponde según los gráficos obtenidos y los cálculos teóricos realizados usando la ecuación 21 (ver tabla 7), se concluye que ocurre la reacción de deshidratación, viéndose desmejorada la conductividad en este rango de T, debido a la formación del dímero $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{O}_7$.
- Al realizar la técnica de espectroscopía de Impedancias, para $(1-x) \text{CsHSeO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$ se encuentra que para concentraciones $x \geq 0.3$, los resultados son poco confiables debido a que éstas presentan mayor

- resistividad por la alta concentración de alúmina, por lo tanto en ésta técnica solamente se analizan compositas $(1-x) \text{CsHSeO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$ $x \leq 0.2$.
- A partir de la técnica de Impedancia se concluye que no es favorable la adición de proporciones $x=0.2$ de alúmina, debido a que se observa disminución en la conductividad para la sal base CsHSeO_4 , cosa que no ocurre para $x=0.1$ de alúmina.
- De acuerdo a la baja E_a a bajas T y siguiendo la representación de Arrhenius para la composita con $x = 0.1$, se establece que ésta presenta las mejores características como electrolito sólido, ya que se obtiene una mejor movilidad protónica.

PARTICIPACION EN EVENTO

Este trabajo fué presentado en la modalidad de poster en la SÉPTIMA ESCUELA NACIONAL DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA, con el trabajo titulado **“ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE FASES Y CONDUCTIVIDAD IÓNICA DEL SISTEMA (1-x) CsHSeO₄ – x Al₂O₃ “**. de los autores: J. Muñoz, G. Cuervo, J. Gutierrez, R. Castillo y R.A. Vargas. Evento que tuvo lugar en la ciudad de Tunja durante la semana del 23 al 27 de octubre de 2006.

El artículo extenso se encuentra en estudio por la sociedad colombiana de Física para una posible publicación en su revista.

ACTIVIDADES FUTURAS

Se propone como actividades futuras:

- Estudiar la estructura de los sistemas compuestos mediante la difracción de rayos X y ^1H RMN.
- Realizar estudios del sistema utilizado en este trabajo variando tamaño de grano del dopante.
- Observar y estudiar el comportamiento del sistema CsHSeO_4 variando la naturaleza del dopante, algunas alternativas: Fe_2O_3 , SiO_2
- Para éste sistema $1-x \text{CsHseO}_4 - x \text{Al}_2\text{O}_3$, trabajar con concentraciones de alúmina dentro del intervalo $x=0.0$ y 0.1 ; con el fin de encontrar las condiciones óptimas de conductividad.

BIBLIOGRAFÍA

1. Yukihiro, Y. Yasumitsu, M. Seiichiro, I. *Solid State Ionics*, 176 (2005). 2457-2460.
2. Andrade J.C et.al Su sitio de Química. Disponible en Internet: http://www.chemkeys.com/esp/ag/tda_4/ciyes_6/cir_18/cir_18.htm
3. Merinov, B.V. *Solid State Ionics* 84 (1996) 89
4. Ponomareva, V.G. and Lavrova G.V. *Solid State Ionics* 106 (1998). 137 In: Baranov, A.I. *Physical Properties Of Crystals* 48 (2003). 1034.
5. Ponomareva, V.G. and Lavrova G.V. and Simonova, L.G. *Solid State Ionics* 118 (1999). 317 In: Baranov, A.I. *Physical Properties Of Crystals* 48 (2003). 1034.
6. Ponomareva, V.G. and Lavrova G.V. and Simonova, L.G. *Solid State Ionics* 118 (1999). 295 In: Baranov, A.I. *Physical Properties of Crystals* 48 (2003). 1034.
7. Mhiri, T. Colombari, Ph. *Solid State Ionics* 44 (1991). 235. In: Diosa, J. Solis,A. Vargas, R. Mellander,B. *Solid state ionic* . 175 (2004). 459.
8. Maier, J. *Phys. Chem. Solids* 46 (1985). 309. In: Diosa, J. Solis,A. Vargas, R. Mellander,B. *Solid state ionic* . 175 (2004). 459.
9. Uvarov, N. Isupov, V. Sharma, V. Shukla, A *Solid State Ionics* 51 (1992). 41. In: Diosa, J. Solis,A. Vargas, R. Mellander,B. *Solid state ionic* . 175 (2004). 459.
10. Uvarov, N. Bohonov, B. Isupov, V. Hairetdinov, E. *Solid State Ionics* 74 (1994). 15. In: Diosa, J. Solis,A. Vargas, R. Mellander,B. *Solid state ionic* 175 (2004). 459.
11. Ponomareva, V. Lavrova, G. Simonova, L *Solid State Ionics* 118 (1999). 317. In: Diosa, J. Solis,A. Vargas, R. Mellander,B. *Solid state ionic* . 175 (2004). 459.

12. Haile, S.M. Boysen, D.A. Chisholm, C.R.I. and Merle, R.B. *Nature* 410 (2001). 910.
13. Norby, T. *Nature* 410 (2001). 877. In: Baranov, A.I. *Physical Properties Of Crystals* 48 (2003). 1034.
14. Fitzgerald, R. *Phys. Today* 54 (2001). 21. In: Baranov, A.I. *Physical Properties Of Crystals* 48 (2003). 1034.
15. Martinez, J. Otrinforma "Boletín Informativo para la promoción de la investigación Internacional No. 12. Universidad de Sevilla. Enero 2007.
16. Baranov, A.I. Shuvalov, L.A. Shchagina N.M. *JETP Lett* 36 (1982) 459. In Yukihiro, Y. Yasumitsu, M. Seiichiro, I. *Solid State Ionics*, 176 (2005). 2457-2460 .
17. Baranov, A.I. Merinov, B.V. Tregubchenko, A.V. Khiznichenko, V.P. Shuvalov, L.A. Shchagina N.M. *Solid State Ionics* 36 (1989) 279. In Yukihiro, Y. Yasumitsu, M. Seiichiro, I. *Solid State Ionics*, 176 (2005). 2457-2460 .
18. Moskvich, Y.N. Sukhovskii, A.A. Rozanov, O.V. *Sov Phys Solid State* 26 (1984) 21. In Yukihiro, Y. Yasumitsu, M. Seiichiro, I. *Solid State Ionics*, 176 (2005). 2457-2460 .
19. Luspín, Y. De Sousa Meneses, D. Simon, P. *Solid state communication* 114. (2000). 361 .
20. Fham-Thi, M. Colomban, Ph. Novak, A and Blinc, R. *Solid states communications* Vol. 55. No 4 (1985). 266.
21. Colomban, Ph. Pham-Ti, M. and Novak, A. *Solid State Ionics* 20(1986)125
22. Yokota S. *Journal of the Physical society of Japan*. Vol 51, No. 6 (1982) 1884
23. Baran, J. Lis, T. *Acta Crist Acta Crystallogr., C Cryst. Struct. Común* 47 (1987) 811. In Yukihiro, Y. Yasumitsu, M. Seiichiro, I. *Solid State Ionics*, 176 (2005). 2457-2460.
24. Komukae, M. Tanaka, M. Osaka, T. Makita, Y. Kozawa, K. Uchida, T.J. *Phys. Soc. Jpn.* 59 (1990) 197. In Yukihiro, Y. Yasumitsu, M. Seiichiro, I. *Solid State Ionics*, 176 (2005). 2457-2460.

25. Padma, P. Kumar, S. Yashonath, *J. Chem. Sci.*, Vol. 118, (2006). 135-137.
26. Russell, J.B. Larena, A. *Química*. México:Mc Graw Hill. (1995). 268 – 275.
27. Bruce P (eds) *Solid state electrochemistry*, (New York: Cambridge University Press). (1995). In: Padma, P. Kumar, S. Yashonath, *J. Chem. Sci.*, Vol. 118, (2006). 135-137.
28. Brinkmann, D. in “*Recent Advances in Fast Ion Conducting Materials and Devices*,” edited by B. V. R. Chowdari, Q. Liu and L. Chen (World Scientific, Singapore, 1990) p. 11. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162
29. Chandra, S. and Chandra, A. *Proc. Natl Acad. Sci. India* 64 (1994) 141. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
30. Chandra, S. “*Superionic Solids – Principles and Applications*” (North Holland, Amsterdam, 1981).In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
31. Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162
32. Kunze, D. in “*Fast Ion Transport in Solids*,” edited by W. van Gool (North Holland, Amsterdam, 1973) p. 405. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
33. Jander, W. *Angew. Chem.* 42 (1929) 462. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
34. Liang, C. C. *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 1289. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
35. Przulski, J. Wieczorek, W. and Z. Florjanczyk, in “*Solid State Ionics – Materials and Applications*,” edited by B. V. R. Chowdari, S. Chandra, S. Singh and P. C. Srivastava (World Scientific, Singapore, 1992) 209. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
36. Wieczorek, W. *Solid State Ionics* 53–56 (1992) 1064. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.

37. Chen, L. in "Materials for Solid State Batteries," edited by B.V.R. CHOWDARI and S. RADHAKRISHNA (World Scientific, Singapore, 1986) p. 69. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
38. Hariharan, K. Maier, J. in *Extended Abstracts: Tenth International Conference on Solid State Ionics*, 3–8 December, Singapore, 1995, p. 96. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
39. Mejerovich, J. *ibid.* 38 (1992) 345. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
40. Takeuchi, T. Ado, K. Saito, Y. Tabuchi, M. Okuyama H. Nakamura, O. *Solid State Ionics* 86–88 (1996) 565. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
41. Saito, Y. Maier, J. *ibid.* 86–88 (1996) 581. in: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162
42. Shaju, K. M. Chandra, S. *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 3457. . in: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162
43. Uvarov, N. F. Isupov, V.P. Sharma, V. and Shukla, K. *Solid State Ionics* 51 (1992) 41. . in: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162
44. Kumar A. Shahi, K. *J. Solid. State Chem.* 109 (1994) 15. . in: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162
45. Ponomareva, V.G. et al., *Solid State Ionics* 90 (1996) 161-166
46. Nagai, M. and Nishino, T. *J. Electrochem. Soc. Lett* .138 (1991) L49. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
47. Agrowal, R.C. Kumar, R. Gupta, R. K. and Saleem, M. *J. Non-Cryst. Solids* 181 (1995) 110. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
48. Gupta, R. K. and Agrowal, R.C. *Solid State Ionics* 72, (1994) 314. In: Agrowal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.

49. Agrawal, R. C. and Gupta, R. K. *Bull. Mater. Sci.* 19 (1996) 573. In: Agrawal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
50. Tatsumisago, M. Saito, T. and Minami, T. *Solid State Ionics* 70/71 (1994) 394. In: Agrawal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
51. Minami, T. Saito, T. and Tatsumisago, M. *ibid.* 86– 88 (1996) 415. In: Agrawal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
52. Siekierski, M. and Pryluski, J. in “Solid State Ionic Materials,” edited by B. V. R. Chowdari, M. Yahaya, I. A. Talib and M. M. Salleh (World Scientific, Singapore, 1994) p. 121. In: Agrawal, R. Gupta, R. *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1131 – 1162.
53. Yeomans J.M. , *Statical Mechanics of Phase Transitions*, Clarendon Press, Oxford, (1997).
54. Slater J.C., *Introduction To Chemical Physics*, McGraw- Hill, Book company, inc., New York and London (1939).
55. Buerger, M.J. *Phase Transitions in solids*, Wiley, New Cork, (1951).133 .
56. Muller, K.A., Thomas, H., *Topics on Currents Physics*, Structural Phase Transitions I
57. Kittel, Ch. *Introducción a la fisica del estado sólido*: Reverté, S.A.(1984), 2da edicion
58. TGA 2050, Thermogravimetric Analyzer Operators Manual, T.A. Instruments, February (1997).
59. Materon E, Estudio de las transiciones de fase del sistema $(1-x) \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$. Tesis Pregrado. 2006. Departamento de Química. Universidad del Valle.
60. Albinsson, I. *Dielectric and Conductivity Studies of Polymer Electrolytes*, Göteborg, Sweden, 1994.
61. Belushkin, A.V. Narkaniec, I. Pakida, N.M. Shuvalov, L.A. and Wasicki, J. *J Phys. C: Solid State Phys.* 20 (1987) 671.

62. De Sousa Meneses, D. Simon, P. and Luspín, Y. *Physical Review B* 61 No.21 (2000) 14382.
63. Baran, J. *Journal of molecular Structure*.162 (1987) 229.
64. Ortiz, E. Vargas, R.A. and Mellander B.E. *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006) 9561-9563.