

ESTUDIO TÉRMICO DEL CsHSeO_4 DOPADO CON Fe_2O_3

EDWARD OLAYA ROMO

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA

SANTIAGO DE CALI

2018.

ESTUDIO TÉRMICO DEL CsHSeO_4 DOPADO CON Fe_2O_3

EDWARD OLAYA ROMO

Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar por el título de Físico.

Director:

Dr. Jesús Evelio Diosa Astaiza

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA

SANTIAGO DE CALI

2018.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA

EDWARD OLAYA ROMO

ESTUDIO TÉRMICO DEL CsHSeO_4 DOPADO CON Fe_2O_3

Temas y palabras claves:

- Análisis termo gravimétrico
- Calorimetría diferencial de barrido
- Transiciones de fase
- Sistemas superiónicos
- Compositas

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primero a Dios por estar en cada etapa de mi vida brindándome sabiduría, fortaleza para sortear las adversidades y permitirme una oportunidad de cerrar un ciclo importante y relevante en mi vida. A mi familia por darme el apoyo en el transcurso de mi carrera, mi madre quien hoy me mira desde un lugar privilegiado del cielo y que, aun cuando su presencia física no está con nosotros, para ella era un anhelo muy grande ver a su hijo graduado, en su representación está mi padre recordándome mi compromiso con la familia y con migo mismo de conseguir esta meta.

Un agradecimiento tan inmenso que no se puede dimensionar se lo quiero dar a una mujer maravillosa que me permitió tener una pequeña pero hermosa familia, con quien pude observar el mundo desde un sitio inigualable e inexplicable que aunque actualmente me acompaña en mis pensamientos y en los más hermosos recuerdos, deseo de todo corazón tenga una vida plena y de mucho gozo, para ti Andrea Patricia Gutierrez Castañeda, seremos siempre una familia desde nuestro corazón.

Agradezco al profesor Rubén Vargas por su acertada orientación y apoyo como en mi trabajo de grado y especialmente al profesor Jesús Evelio Diosa por ser mi director de trabajo de grado y brindarme todas las herramientas necesarias, su experiencia, para la ejecución y finalización de este trabajo.

Agradezco también a mis compañeros del Grupo Transiciones de Fase y todos aquellos compañeros con quienes compartimos innumerables vivencias, no podría nombrarlos a todos pero envío un saludo de fraternidad.

Índice general

Resumen	vii
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	7
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	
2.1. Transiciones de fase	12
2.1.1. Transiciones de fase de primer orden	13
2.1.2 Transiciones de fase de segundo orden	14
2.1.3 Transiciones de fase estructurales	14
2.1.3.1 Transiciones de fase reconstructivas	14
2.1.3.2 Transiciones de fase distorcivas	15
2.1.4 Transición de fase súper protónica	16
2.2 Una clasificación de los sólidos súper iónicos	16
2.2.1 Materiales de estructura cristalina	17
2.2.2 Electrolitos Amorfos- vítreos	17
2.2.3 Electrolitos poliméricos	18
2.3 Compositas	19
CAPÍTULO 3: MÉTODOS EXPERIMENTALES	

3.1. Preparación de CsHSeO ₄	21
3.2. Preparación de las compositas	22
3.3. Aparatos de medición	22
3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	22
3.3.2 Medidas de Termogravimetría	26
 CAPITULO 4: ANÁLISIS Y RESULTADOS	
4.1 Estudio térmico, técnica DSC	31
4.2 Estudio térmico, técnica TGA	34
CAPITULO 5: CONCLUSIONES	37
ACTIVIDADES FUTURAS	38
BIBLIOGRAFÍA	39

Resumen

En este trabajo se sintetizó cristales del selenato ácido de cesio ($CsHSeO_4$) usando el método de evaporación lenta en solución acuosa y se dopó con nanopartículas de Fe_2O_3 para formar la composita $(1 - x)CsHSeO_4 - x Fe_2O_3$ ($x = 0.0 - 0.5$). Se analizaron las propiedades térmicas por medio de las técnicas calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

La muestra pura presentó las dos anomalías endotérmicas características; una a 85 °C y otra a 128 °C, ambas decrecen al aumentar la concentración de óxido de hierro. Los resultados obtenidos se pueden explicar en términos de un efecto de aproximación de las nanopartículas de Fe_2O_3 en el $CsHSeO_4$. Los resultados muestran que la anomalía observada a 128 °C es consecuencia de un proceso de deshidratación térmica y no debido a una transición de fase estructural.

CAPÍTULO 1

Introducción

Los electrolitos denominados composita se definen como sistemas sólidos multifases (en su mayor parte de dos fases) en el cual dos o más materiales son mezclados para lograr el mejoramiento de algunas propiedades deseables del material, particularmente, aumento en la conductividad iónica a temperatura ambiente y la mejora de sus propiedades mecánicas.

Estamos interesados en el estudio del sistema CsHSeO_4 o selenato ácido de cesio, dopado

Los electrolitos sólidos presentan diferentes aplicaciones tecnológicas, como son en las celdas de estado sólido, sensores, celdas combustibles, supercapacitores, entre otros [3].

Estos presentan ventajas en el rango de trabajo el cual es de, 0 a 100 °C, la posibilidad de crear dispositivos con tamaño cada vez más reducido, conductividad iónica de aprox. $[10^{-1}$ a $10^{-4}] \text{ Scm}^{-1}$, conductividad electrónica $< 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ (Un conductor iónico para ser útil como electrolito sólido en una batería, no solamente debe de tener conductividad iónica alta, sino también conducción electrónica despreciable, para evitar que la batería sufra corto circuito), baja energía de activación ($< 0.3 \text{ eV}$) [2].

Un avance significativo en conductividad iónica, surge con la incorporación de ácido en estructuras cristalinas: por ejemplo $\frac{1}{2} \text{Cs}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CsHSO}_4$.

Las primeras investigaciones que se realizaron sobre estos materiales se concentraron sobre todo en las propiedades ferroeléctricas que los ácidos sólidos, como el KH_2PO_4 , mostraban por debajo de la temperatura ambiente debido al ordenamiento de los protones [4]. A

temperatura ambiente se manifiesta una conductividad protónica del orden de $\log(\sigma) \sim -6$ a -9 en la mayoría de ácidos sólidos. Esta conductividad se debe a defectos locales en la estructura y salto de protones [5].

En 1981 fue observado que el CsHSO_4 tiene una transición de fase de primer orden a 141°C [6]. Se descubre que esta transición de fase produce un aumento de alrededor de tres órdenes de magnitud en la conductividad protónica [7].

Y son estas experiencias las que aumentan el interés en las propiedades a altas temperaturas de estos materiales y su transición de primer orden.

Con el descubrimiento de la conductividad súper protónica en el CsHSO_4 , se estudiaron otros ácidos sólidos en busca de propiedades similares, y en efecto se obtuvieron nuevos conductores súper protónicos. Entre las familias de ácidos sólidos con transición de fase súper iónica (protónica), que ha sido extensamente estudiada con diferentes técnicas experimentales, se encuentra una con formula MHXO_4 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$; $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$) [8]. Por debajo de la transición, el transporte de protones es debido a defectos en la red de enlaces de hidrógeno estáticos.

Por encima de la transición, aumenta la simetría y el transporte de protones es debido a la rápida reorientación del XO_4^- en combinación con la traslación de protones a lo largo de la red de enlaces de hidrógeno con desorden dinámico [9].

En este trabajo se van a realizar el análisis térmico sobre la sal CsHSeO_4 (selenato ácido de cesio), dopada con nano partículas de óxido de hierro Fe_2O_3 , la cual sabemos por la literatura que es un conductor protónico, y siendo esta una sal con enlace de hidrógeno es relativamente común que estos materiales llamados selenatos al igual que los sulfatos, presenten una fase a altas temperaturas con alta movilidad protónica [10-12], mientras que a bajas temperaturas las fases son ferro eléctricas (FE) o anti ferroeléctricas (AFE) [12,13] y pueden mostrar un comportamiento superiónico en sus fases de alta temperatura, normalmente entre $127-177^\circ\text{C}$.

En el cristal CsHSeO_4 , se conocen 2 transiciones de fase por encima de la temperatura ambiente. La transición de fase superiónica ha sido reportada a $T = 128^\circ\text{C}$ [10] y esta se

presenta evidentemente en cada experimento. A diferencia de la otra transición a 85 °C, cuya existencia no está claramente establecida.

Por otro lado, el dopaje heterogéneo de sales iónicas con óxidos dispersivos ha sido ampliamente usado con la finalidad de mejorar la conductividad iónica ya que estos permiten la síntesis de unos materiales que además de mejorar la conductividad les da estabilidad química y física [2].

El presente trabajo está estructurado de la siguiente manera: El capítulo 2 donde se muestra el marco teórico empezando con las transiciones de fase que se pueden llegar a presentar en las muestras, la conductividad iónica y los mecanismos de conducción y las compositas.

El capítulo 3 métodos experimentales, aquí se hace una descripción de los equipos de medición que se utilizaron: para el análisis térmico de las compositas $(1-x)\text{CsHSeO}_4 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x=0.1-0.5$) se usó calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termo gravimétrico (TGA). También se hace una descripción de la preparación de las muestras y se esbozan los procedimientos experimentales que se efectuaron.

El capítulo 4 presenta los resultados del estudio del selenato, para luego dar a conocer las conclusiones, en el capítulo 5, de las distintas caracterizaciones realizadas, por último se presentaron las referencias del trabajo.

CAPÍTULO 2

Marco Experimental

2.1. *Transiciones de fases*

En vista de que en las muestras utilizadas en este trabajo (CsHSeO_4), se observa una transición de fase súperprotonica, la cual está asociada a una transición de fase estructural [15], resulta conveniente hablar sobre las transiciones de fase en general.

Las transiciones de fase se manifiestan en un material, cuando este sufre un cambio en sus propiedades físicas al ser sometido a la variación de alguna de sus variables termodinámicas (Temperatura (T), presión (P), volumen (V), etc.).

En los estudios experimentales acerca de las transiciones de fase es fundamental el conocimiento de ciertas cantidades tales como el calor específico, el parámetro de orden, la estática y respuesta dinámica (las distribuciones espaciales y temporales de las fluctuaciones) [1]. Su importancia es que provee información acerca de ciertos parámetros llamados exponentes críticos, los cuales son necesarios para ayudar a describir el comportamiento de los materiales investigados a partir de modelos teóricos. Las transiciones de fase pueden ser de primer o segundo orden [2], cada transición presenta características únicas, que revelan diferentes comportamientos, las cuales van a ser expuestas a continuación con el objetivo de ampliar el análisis que se va a realizar en el capítulo de discusión de resultados.

2.1.1. *Transiciones de fase de primer orden*

Estas transiciones se caracterizan por que están acompañadas de un calor latente. El calor latente por mol está dado por:

$$L = T(S^f - S^i) \quad (1.1)$$

donde T es temperatura, S^f entropía molar final y S^i entropía molar inicial. Por tanto la existencia de un calor latente significa que hay un cambio de entropía.

Dado que:

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.2)$$

$$S = -(\partial G / \partial T)_P \quad (1.3)$$

$$V = (\partial G / \partial P)_T \quad (1.4)$$

También se pueden identificar transiciones de fase de primer orden cuando se presentan discontinuidades finitas en las primeras derivadas del potencial de Gibbs $G(T, P)$.

La discontinuidad de G tiene una implicación más:

$$C_p = T(\partial S / \partial T)_P = (\partial E / \partial T)_P = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_P \quad (1.5)$$

La capacidad calorífica C_p es la pendiente de la entalpía (E) con respecto a la temperatura. Si E cambia discontinuamente a la temperatura de transición, su pendiente en ese punto debe ser infinito.

La razón física para esto es que la adición de calor a un sistema a su temperatura de transición se utiliza para lograr la transición más que para aumentar la temperatura del sistema.

De aquí que una transición de primer orden esté caracterizada por una capacidad calorífica infinita en el punto de transición.

2.1.2 *Transiciones de fase de segundo orden*

Existen casos en los cuales un material experimenta cambios de fase y tanto la entropía como el volumen del sistema permanecen constantes, por tanto en estos cambios no hay presencia de calor latente. Las transiciones de fase de segundo orden se determinan cuando se encuentra que la primera derivada del potencial de Gibbs es continua, pero su segunda derivada es discontinua, y dado que C_p es de la forma:

$$C_p = -T(\partial^2 G / (\partial T^2))_p \quad (1.6)$$

Entonces si la capacidad calorífica experimenta variaciones finitas se puede decir que ha sucedido una transición de segundo orden.

2.1.3 *Transiciones de fases estructurales*

Se presentan cuando hay cambio en la estructura del material. Ellas se pueden manifestar de dos diferentes maneras:

2.1.4 *Transición de fase súper protónica*

Esta caracterizada por presentar un salto en la conductividad protónica de varios órdenes de magnitud, para pasar entonces a la transición de fase súper protónica, donde encontramos valores de conductividad del orden de $\sim 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Es una transición sólido-sólido, transición orden desorden con un calor latente asociado, por lo cual es una transición de primer orden [15].

El valor de la conductividad a largo alcance, está térmicamente activado, y suele tener una dependencia con la temperatura de acuerdo a una ley de tipo Arrhenius [10, 11].

2.2 *Una clasificación de los sólidos súper iónicos*

Los conductores sólidos súper iónicos tienen diferente micro estructura y propiedades físicas, por lo tanto, se clasifican en 4 diferentes tipos de fases:

- Materiales con estructura cristalina
- Electrolitos amorfos – vítreos

- Electrolitos poliméricos
- Electrolitos compuestos (compositas)

Estas fases pertenecen a materiales con estructuras ordenadas o desordenadas, los materiales con estructura cristalina son ordenados mientras que el resto de las otras fases es desordenado. Los electrolitos amorfos-vítreos y poliméricos son microscópicamente desordenados, mientras que las comositas son materiales macroscópicamente desordenadas, se realiza una breve descripción de las tres primeras fases, sin embargo de las comositas se realiza una discusión más amplia en una diferente sesión dado que esta tesis se concentra principalmente en esta fase.

2.2.1 *Materiales de estructura cristalina*

Los materiales de estructura cristalina, como su nombre lo indica, son sistemas más o menos rígidos con iones móviles. Adicionalmente están divididos en 2 categorías:

Estructuras suaves: Tales como el AgI, CuI, RbAg₄I₅, Ag₂HgI₄, etc. Estos presentan enlaces en su mayoría de tipo iónico, los iones móviles suelen ser polarizables y fuertes; la temperatura de Debye es baja; aparece una marcada transición de fase orden-desorden entre las fases de conductividad baja y alta.

Estructuras duras: Se caracterizan principalmente por presentar enlaces covalentes y en consecuencia alta frecuencia para vibraciones locales, alta temperatura de Debye, baja polarización de iones móviles y menor o ausencia total de transición de fase orden-desorden.

Los materiales policristalinos son principalmente usados en aplicaciones tecnológicas simplemente por su facilidad y reducido costo de preparación. Los esfuerzos actuales están dirigidos a materiales en forma de películas delgadas.

2.2.2 *Electrolitos Amorfos- vítreos*

Los conductores iónicos vítreos tienen diversas ventajas con relación a su contraparte cristalina-policristalina, por ejemplo: composiciones continuamente variables; alto valor de

conductividad iónica con conducción isotrópica, ausencia de límites de granos, posibilidad de fabricación de películas delgadas.

Diferentes modelos teóricos han sido propuestos para entender los mecanismos de transporte en conductores iónicos vítreo, uno de ellos el de Anderson y Stuart proponen el modelo A-S, en este la movilidad iónica se incrementa con el aumento de la temperatura, en lugar de la concentración de iones móviles, que a su vez da como resultado un incremento en la conductividad.

2.2.3 *Electrolitos poliméricos*

Los electrolitos poliméricos son una nueva clase de materiales sólidos iónicos, los cuales están generalmente formados por complejos polímeros polares como el PEO, PPO, PEG, etc., con sales iónicas de metal alcalino monovalente, metal de transición divalente, sales de amonio.

Los electrolitos poliméricos son en su mayoría preparados ya sea por método solución-difusión, método de electrodeposición, método sol-gel. Aparte de varias ventajas, tales como la propiedad de formación de películas delgadas, buena procesabilidad, flexibilidad, peso liviano, elasticidad y transparencia; los electrolitos poliméricos tienen menor fuerza mecánica, trabajabilidad, tiempo de estabilidad, conductividad iónica. Además ambas especies, cationes y aniones pueden ser en general móviles en estos electrolitos.

2.3 *Compositas*

Las compositas son también llamadas materiales dopados heterogéneamente o electrolitos sólidos dispersos, la mejora en la conductividad para sistemas de compositas de dos fases era conocido por unos 75 años, sin embargo la actividad investigativa en esta área ganó ímpetu solo después de 1973, cuando C.C Liang reportó un aumento de aproximadamente 50 veces la conducción de iones de Li^+ a temperatura ambiente solo con la dispersión de partículas ultrafinas de Al_2O_3 inerte en LiI . Desde entonces un gran número de compositas de dos fases han sido estudiados con el resultado del aumento de 1 a 3 órdenes de magnitud en la conductividad en comparación a las fases constituyentes sin ser dispersadas.

Para la preparación de estas compositas en general se usa un material sólido con conducción iónica moderada llamado primera fase host-matrix, este material es dopado usando partículas de tamaño sub micrométrico de un material dispersor inerte, (llamado material de segunda fase o dispersor). Basados en la naturaleza del host-matrix y el dispersor, estos sistemas han sido clasificados en las siguientes categorías:

- A. Composita Cristal- Cristal:** Este sistema ha sido ampliamente estudiado en comparación a los otros, en este sistema, la primera fase lo constituyen solidos iónicos con una moderada conductividad iónica, como, haluros de plata, haluros de cobre etc., mientras la segunda fase, el dispersor, es también otro sólido iónico (tales como AgCl o AgBr in AgI), o un material inerte y aislante (tales como Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , etc.) en el segundo caso se encontró que entre menor sea el tamaño de las partículas del dispersor, mayor es la mejora en la conductividad, la razón que se sugiere para este resultado es el incremento del área superficial de las partículas dispersadas, en este sistema diferentes estudios llevaron a utilizar en la host-matrix o en la primera fase, sales, las cuales permitieron mejorar la estabilidad de las muestras.
- B. Compositas Crystal-glass:** Estos sistemas surgen recientemente como una nueva clase de electrolitos. La mejora en la conductividad ha sido reportada ya sea por congelación de una fase súper iónica termodinámicamente inestable de un sólido cristalino (es decir α -AgI) o dispersando una segunda fase de un material inerte (Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , etc.) en un sistema conductor iónico vítreo.

En trabajos recientes para la formación de compositas se ha utilizado dispersores inertes como: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , de tamaño nanométrico para dopar al material base, en este caso, el selenato ácido de cesio.

La ventaja principal de las nanocompositas es que pueden actuar en sistemas dos-dimensional, tres-dimensional y en materiales amorfos constituidos por materiales supremamente no similares, mezclándose entre ellos a escala nanométrica.

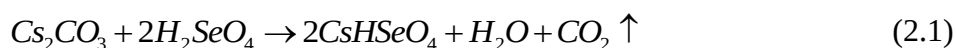
Hoy en día las nano partículas están siendo usadas en todo tipo de resinas y materiales plásticos sin contar los estudios de investigación que se hacen para mejorar la eficiencia en la

producción de combustibles de estado sólido como lo hace el Grupo de Transiciones de Fase en el Departamento de Física de la Universidad del Valle.

CAPÍTULO 3

3.1. *Preparación de CsHSeO₄*

Los cristales de CsHSeO₄ se sintetizaron usando el método de evaporación lenta en solución acuosa. El Cs₂CO₃ (325,82 g/mol) al 99.9% se solubiliza en agua milliq (agua desionizada), posteriormente se agrega H₂SeO₄ (144.97 g/mol) al 99.95% en relación estequiométrica (1:2). Se homogeniza la solución y se introduce en una campana de extracción con un agente secante (CaCl₂) por varias semanas hasta lograr la evaporación del CO₂ y H₂O, para finalmente obtener los cristales de CsHSeO₄, siguiendo la siguiente reacción:



3.2. *Preparación de las compositas*

Se dejaron los cristales de CsHSeO₄ por un tiempo aproximado de 2 meses, después del cual se maceró toda la muestra de sal ácida, y se llevó al horno a 50 °C, por 6 horas con el objetivo de calcinarla.

En la tabla 1 se observa el peso en gramos de CsHSeO₄ y Fe₂O₃ para obtener las compositas (1-X) CsHSeO₄ – (X) Fe₂O₃ con X entre 0,1-0,5, con la concentración deseada.

X	CsHSeO ₄ [g]	Fe ₂ O ₃ [g]
0,1	0,940	0,060
0,2	0,874	0,126
0,3	0,802	0,198
0,4	0,722	0,278
0,5	0,634	0,366

Tabla 1. Peso en gramos de sal ácida CsHSeO₄ y dopante Fe₂O₃, que se requiere, para la obtención de 1 gramo de las compositas (1-X) CsHSeO₄ – (X) Fe₂O₃ con X entre 0,1-0,5.

3.3. Aparatos de medición

3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El instrumento de medida utilizado para ver el efecto del óxido de hierro sobre las transiciones de fase reportadas en la literatura para las muestras del selenato ácido de cesio, fue el DSCM 2920 (de TA instrumentos), automatizado por un computador en línea y con una unidad de control de temperatura del horno que contiene dos celdas DSC con termocuplas acopladas: una celda es específica para ser usada como referencia y otra para ubicar la muestra de estudio. El equipo está programado para la adquisición y análisis de datos al igual que la presentación de estos.

A temperaturas <500 °C es común contener las muestras en porta muestras de hoja de aluminio, estos tienen forma cilíndrica, las tapas tienen un tamaño ligeramente reducido, y son muy útiles para encerrar y sellar muestras volátiles e incluso líquidas. Para temperaturas superiores, resulta más adecuado el uso de hojas de oro ó grafito. La referencia para las medidas DSC es un porta muestras vacío.

Se utilizó el programa provisto por T.A. Instrument como interfaz entre el equipo de medida DSC y el computador para controlar las condiciones requeridas.



Figura 1. Calorímetro diferencial de barrido Q200 utilizado para el estudio de las compositas $(1-X) \text{CsHSeO}_4 - (X) \text{Fe}_2\text{O}_3$ con X entre 0,1-0,5.

Básicamente el DSC consta de un par de calentadores con termocuplas acopladas, uno para la muestra de estudio y el otro la referencia, los datos adquiridos son: flujo de calor vs. Temperatura, ahora bien, el equipo mantiene las dos celdas a una misma temperatura, este con anterioridad ha sido debidamente calibrado de manera que si no se presenta ningún cambio en el rango de temperatura seleccionado, es de esperar que el flujo de calor no varíe, de lo contrario se presentarían picos en la línea base bien sea endotérmicos o exotérmicos.

La aparición de dichos picos se los asocia con la entalpía del proceso térmico que sucede.

Veamos de qué manera se presenta esta asociación. La entalpía ΔH del sistema está dada por la ecuación:

$$\Delta H = (K/m) \int_{t_0}^{t_1} \Delta T dt \quad (2.2)$$

Donde ΔH es la entalpía, m es la masa de la muestra, t es el tiempo, t_0 y t_1 representan respectivamente el tiempo de inicio y de terminación del pico, ΔT es la diferencia de temperatura entre la muestra de referencia T_r y la del material de estudio T_m (cabe aclarar que la muestra de referencia es inerte por lo cual no sufre transición de fase alguna); K es un factor instrumental el cual generalmente depende de la temperatura, sin embargo el equipo empleado posee el factor K de forma linealizada y almacenado en la memoria, de modo que no es necesario calcularlo para calibrar el equipo en cada medida [3].

Recordemos que el equipo mantiene la muestra y la referencia a una misma temperatura, entonces, el flujo de calor para mantener ΔT igual a cero está dado por:

$$\Delta Q = K \Delta T \quad (2.3)$$

Acoplando las ecuaciones (2.2) y (2.3) se obtiene:

$$\Delta H = (1/m) \int_{t_0}^{t_1} \Delta Q \, dt \quad (2.4)$$

Donde ΔQ es la diferencia de flujo calórico entre las dos muestras. Sin embargo, el equipo mide de forma lineal la variación de la temperatura con respecto al tiempo por lo cual el ΔH se registra como función de la temperatura. Teniendo en cuenta que $t = KT$, obtenemos que el DSCM 2920 registra dQ/dt vs T [3].

Cuando se presenta una transición en la muestra de estudio, la cual involucre un diferencial de calor desde o hacia la muestra problema, el micro horno disminuye o aumenta la potencia para seguir manteniendo el ΔT . El cambio de potencia generado se representa como un pico endotérmico o exotérmico según se la dirección del flujo calórico (ver figura 2) [2].

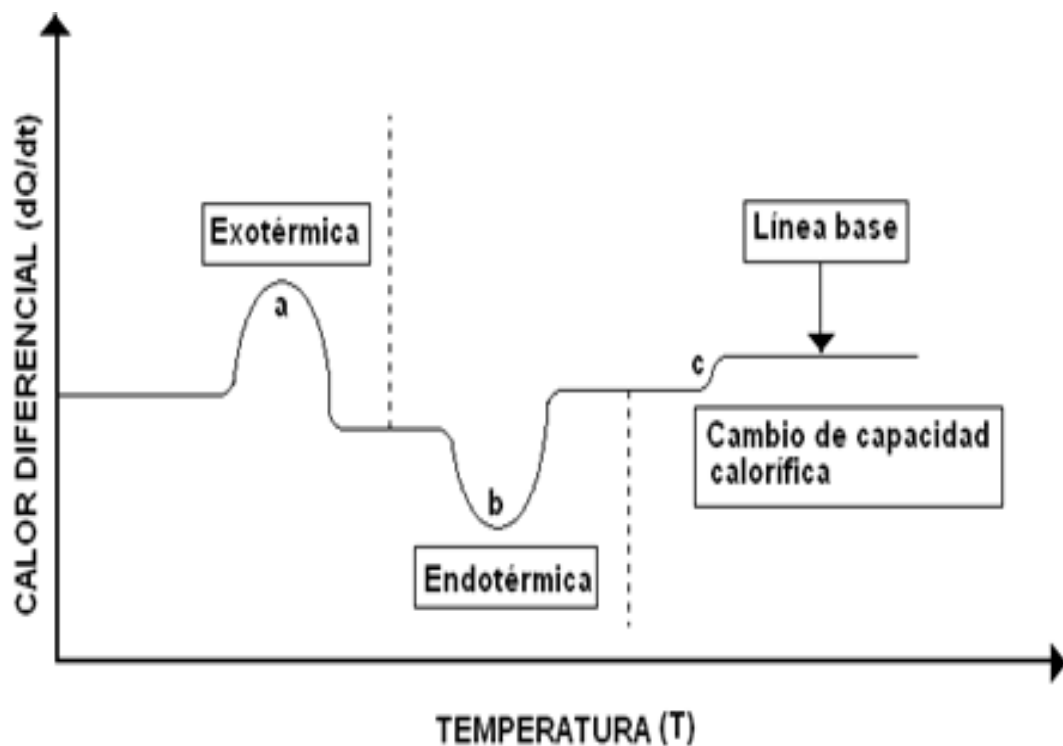


Figura 2. Curva característica que se obtiene usando el equipo DSC, El proceso endotérmico se representa por un pico hacia abajo (b), el exotérmico se representa por un pico hacia arriba (a) y el cambio en la capacidad calorífica se representa por el desplazamiento de la línea base (c).[2]

La temperatura del punto (b) representa la correspondencia a la temperatura de máxima absorción de calor durante el proceso endotérmico. La temperatura del punto (a) representa la temperatura de máxima liberación de calor detectado en el proceso exotérmico. La medida de entalpía ΔH de la muestra en un tiempo Δt se obtiene calculando el área bajo la curva en dicho intervalo de tiempo, la cual se extrapola hacia la línea base.[3]

3.3.2 Medidas de Termogravimetría

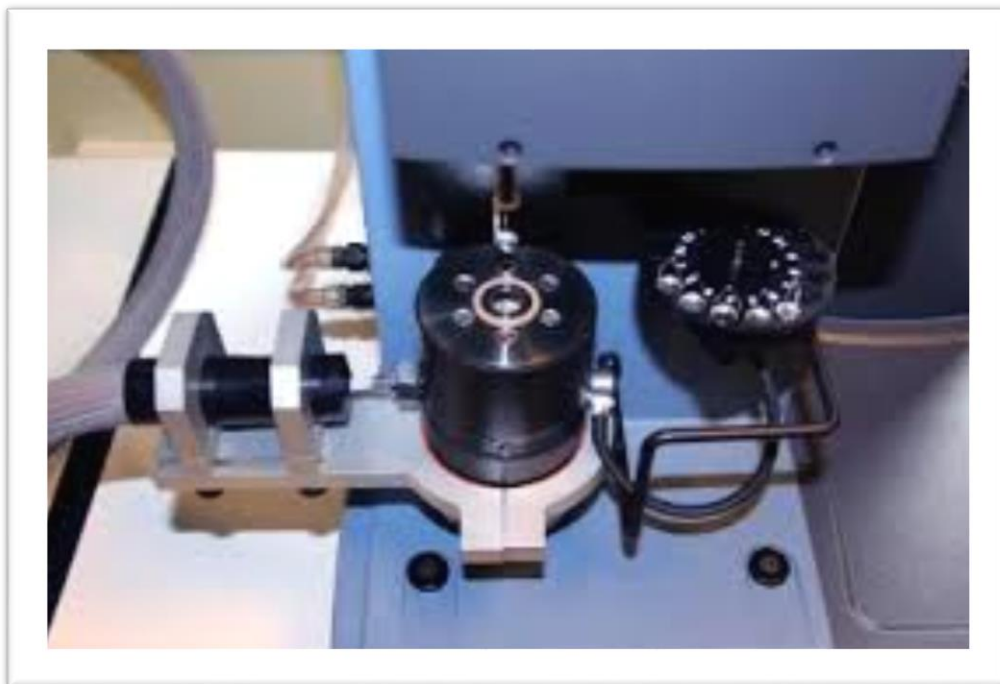


Figura 2.3.2: Analizador térmico TGA Q500 TA instrumental utilizado para el estudio de las membranas poliméricas PVA/CS+40% H_3PO_2 +2-10% Nb_2O_5

Para analizar la pérdida de masa debido al calentamiento de la muestra se usó la técnica de Termogravimetría (TGA) empleando un Analizador Termogravimétrico TGA2050. Similar al DSC el TGA está igualmente en línea con un computador, los datos que se tienen en consideración son los de porcentaje de pérdida de masa vs. Temperatura, y para todas las muestras se hizo un barrido desde temperatura ambiente hasta 160°C , con una velocidad de barrido de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

En la figura 3 se puede observar el diagrama que presenta una curva característica en un análisis térmico llevado a cabo por el TGA, a medida que la temperatura aumenta a una velocidad de barrido seleccionada previamente, la muestra presenta regularmente pérdida de porcentaje de masa por agua superficial, dependiendo del material de estudio los saltos en la continuidad de la curva obtenida, pueden indicar diferentes respuestas de la muestra que se discuten más adelante.

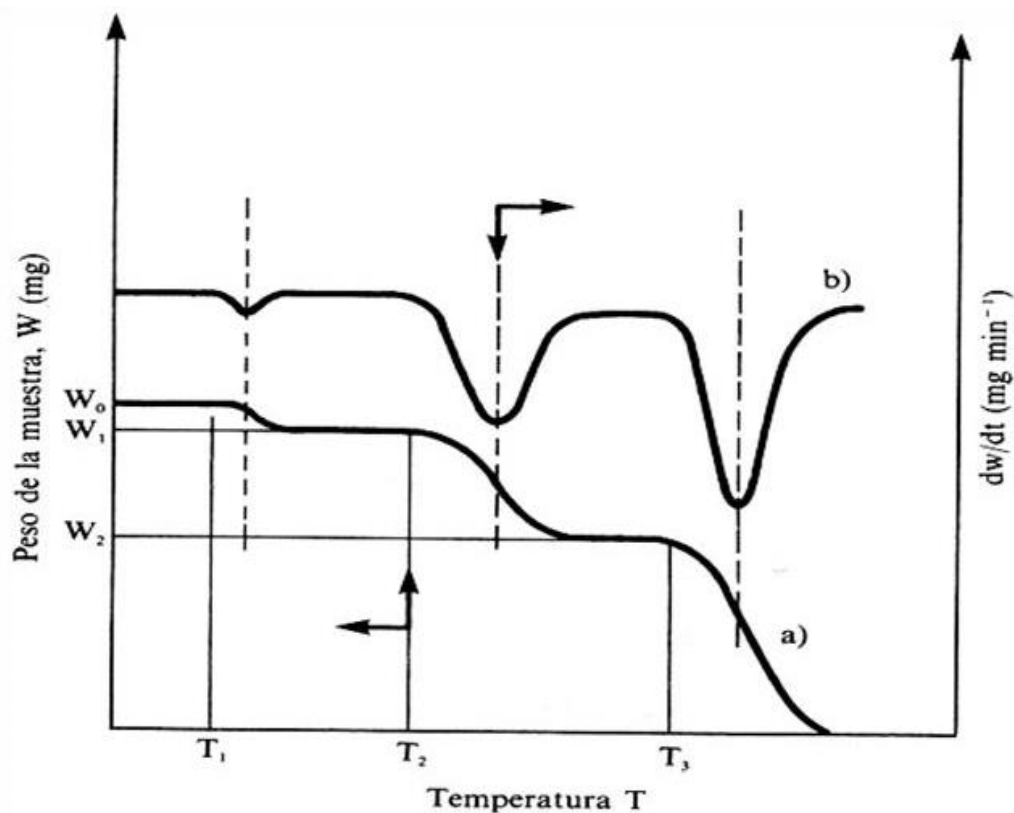


Figura 3. Termograma típico a) Curva primaria (TGA) b) curva derivada (DTGA)

El análisis Termogravimétrico se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra con la temperatura, usualmente en una atmósfera controlada (para el presente trabajo el gas que se usó fue nitrógeno), donde el cambio en la masa puede ser una pérdida o una ganancia de la misma.

Durante un barrido termogravimétrico se determina continuamente la masa de la muestra a una temperatura T mientras un horno la calienta a una tasa constante de temperatura.

Los datos obtenidos por medio de esta técnica se representan en un termograma que muestra el porcentaje de masa perdido o ganado (este último en caso de absorción de gases), en función de la temperatura y/o el tiempo, de lo cual es posible obtener cualquiera de las siguientes curvas:

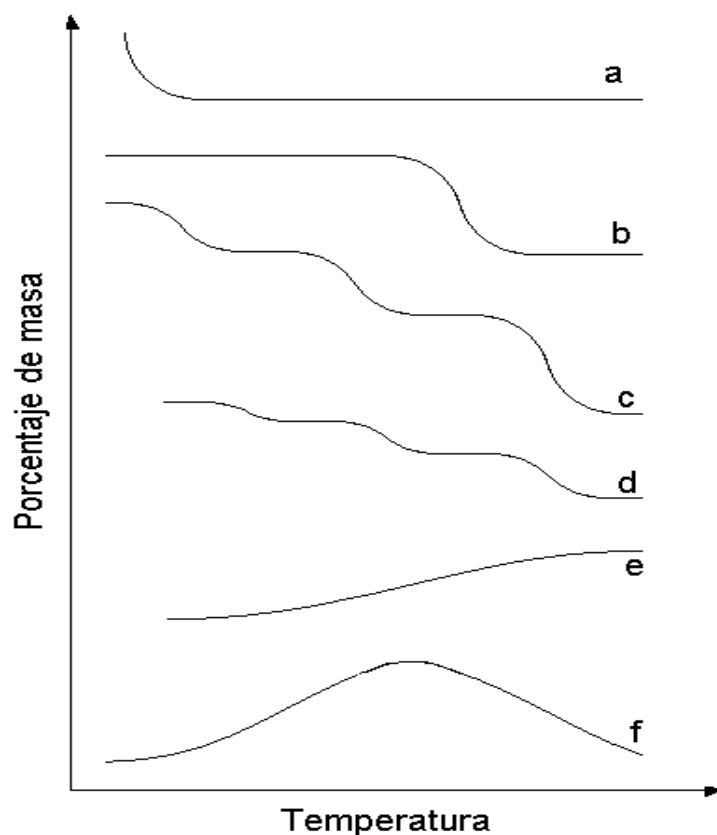


Figura 4. Principales tipos de curvas termogravimétricas

- (a) La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles, pueden ocurrir reacciones tipo transición de fase, fundido o polimerización.
- (b) Indica una pérdida de masa súbita lo cual es característico de un proceso de secado o liberación de vapor.
- (c) Descomposición de la muestra en un proceso simple y muestra los límites de estabilidad del reactante.
- (d) Esquematiza una descomposición multietapas con intermediarios estables, definiendo límites de estabilidad de la muestra para dichos fases intermedias.
- (e) Ilustra una descomposición multietapas con intermediarios inestables.
- (f) Ganancia de masa de la muestra debido a una interacción con la atmósfera que la rodea.

La Termogravimetría es usada muy ampliamente y acoplada a otras técnicas, como por ejemplo DSC. La información que proporciona la Termogravimetría ayuda a conocer la estabilidad térmica del material, así como las condiciones de secado de ésta y las condiciones

en que el material se degrada a condiciones de atmósferas de diferente composición, lo cual ayuda a la caracterización de las muestras.

CAPITULO 3

ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos en el estudio de la.... por los equipos presentados en el capítulo dos. El análisis comienza con las curvas del DSC, en el que se verifican las anomalías presentadas en estudios anteriores para la muestra pura de CsHSeO_4 [10]. A su vez, se estudia el comportamiento al dopar la muestra pura con nano partículas de Fe_2O_4 , para luego realizar el tratamiento térmico a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Con el fin de analizar posibles pérdidas de masa con respecto a la variación de la temperatura, se comparan las gráficas realizadas por el DSC con las del TGA. Las medidas en este último se toman para cada concentración desde un rango de 25°C a 160°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, cuya temperatura final corresponde a la temperatura de fusión de la sal. Este rango se utiliza en los dos estudios mencionados para determinar relaciones intrínsecas del comportamiento de las fases.

3.1 Estudio térmico, técnica DSC

Para la realización de las medidas de DSC se programó el sistema de manera que mantuviera una temperatura de 50° durante 30 min. Con el objetivo de eliminar agua superficial que pueda interferir con la medida, después de este proceso se inicia el programa para tomar medidas desde los 0°C hasta 150°C , la figura 5 presenta un barrido para la muestra pura.

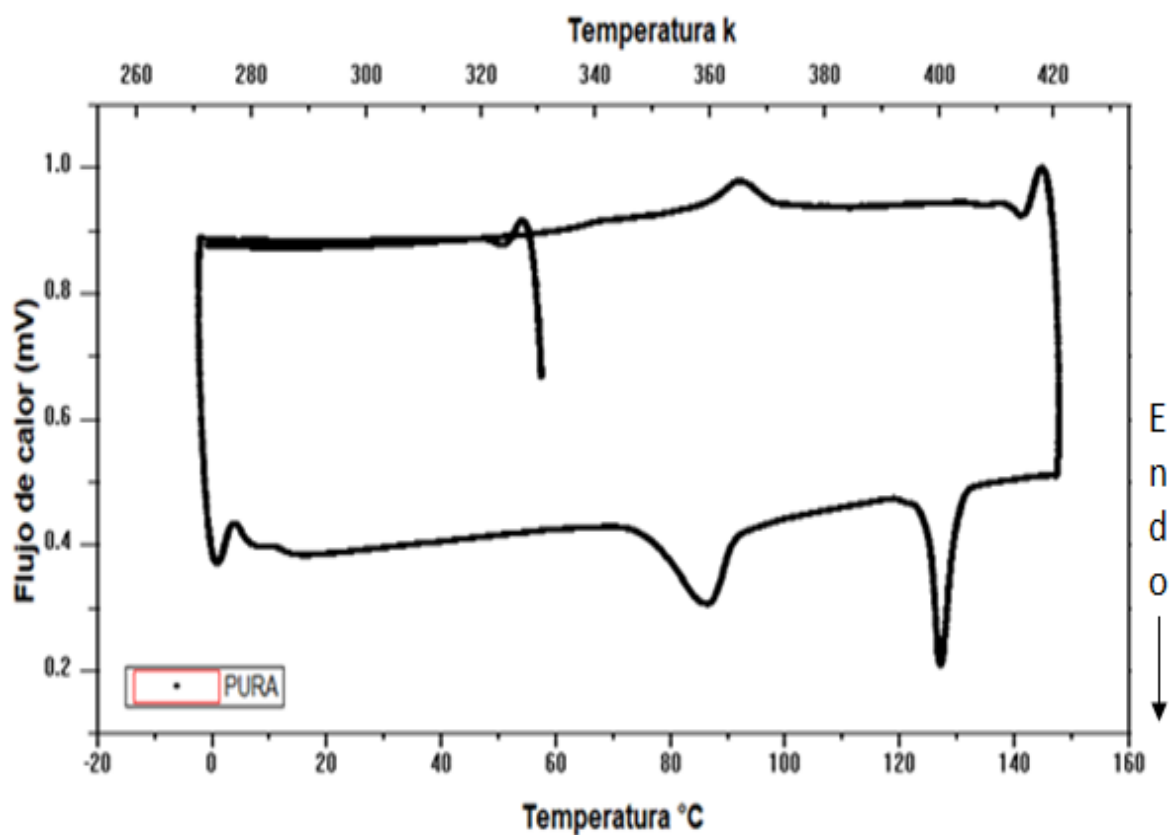


Figura 5. Gráfica del comportamiento del CsHSeO_4 sin dopaje, evidenciando las anomalías características a 85°C y 128°C de este compuesto, para un barrido subida y bajada en el DSC.

A continuación se presentan las curvas normalizadas para las concentraciones desde la muestra pura hasta $x=0,5$ todas usando la misma razón de cambio y el rango de temperatura de interés.

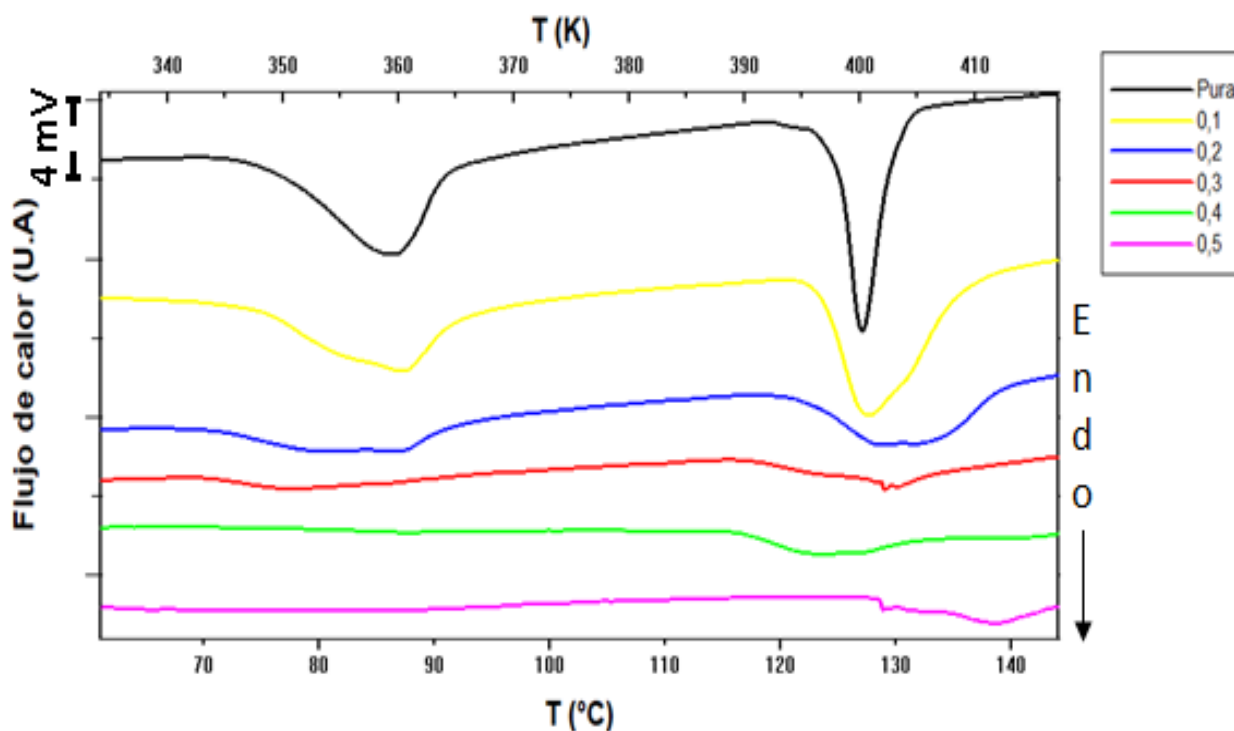


Figura 6. MDSC curvas del comportamiento de las compositas $(1-x)\text{CsHSeO}_4 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x=0,0-0,5$) en una atmósfera de nitrógeno a un flujo de 80 ml/min, subida.

La figura 6. Muestra las curvas representativas para las compositas $(1-x)\text{CsHSeO}_4 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ presentando para todas las curvas en subida un rango desde temperatura ambiente hasta 160 °C a una tasa de 5 °C/min con flujo constante de N_2 , se puede observar en la muestra pura (línea negra) dos picos endotérmicos a 85 °C y 128 °C asociados a las transiciones de fase reportadas en la literatura [1], a medida que se aumenta la concentración del Fe_2O_3 , la intensidad de estos picos decrecen indicando que la entalpía (H) cambia (ver tabla 2).

Concentración x	Área de pico a 85°C $\Delta H(\text{J/g})$	Área de pico a 128°C $\Delta H(\text{J/g})$
0,0	19,230	16,200
0,1	10,410	15,040
0,2	6,979	9,625
0,3	2,138	4,325
0,4	---	2,900
0,5	---	2,548

Tabla 2. Variación de entalpía presente en las transiciones del sistema $(1-x)\text{CsHSeO}_4 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x=0,0-0,5$)

Por lo tanto se puede evidenciar a la luz de los resultados obtenidos que las transiciones de fase del CsHSeO_4 , tienden a desaparecer al incorporar el Fe_2O_3 . Los resultados del DSC indican que las transiciones de fase para la muestra pura de CsHSeO_4 se reducen y tienden a desaparecer para la composita $0,6\text{CsHSeO}_4 - 0,4\text{Fe}_2\text{O}_3$. Las compositas con concentración de Fe_2O_3 , $x > 0,3$ parecen ser amorfas debido a que la transición de fase no es observable bajo esta composición.

3.2 Estudio térmico, técnica TGA

La figura 7. Presenta las curvas de TGA para el sistema $(1-x)\text{CsHSeO}_4 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x=0,0 - 0,5$) donde se puede observar la pérdida de porcentaje de masa de la muestra. En la primera región ($T < 100^\circ$) se aprecia una pequeña pérdida de masa debida a eliminación de agua superficial. Comparando este comportamiento con las evidencias presentadas en el DSC a los 85°C no hay una pérdida sustancial de masa, lo cual demuestra que el pico endotérmico observado a dicha temperatura no se debe entonces a pérdida de masa en el bulto.

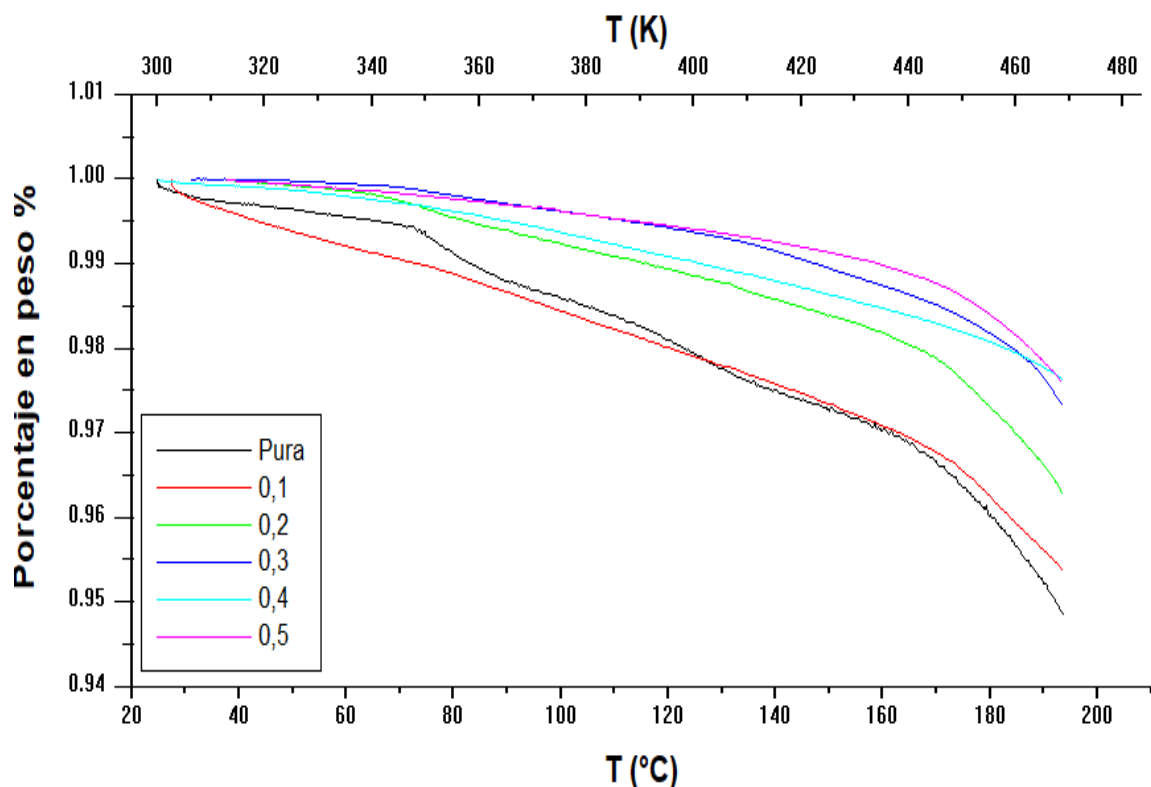


Figura 7. Análisis termo gravimétrico TGA para las compositas $(1-x)\text{CsHSeO}_4 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x=0,0 - 0,5$) bajo una atmósfera de N_2 con flujo constante de 10ml/min y una rata de calentamiento de 5°C/min , desde temperatura ambiente hasta 200°C .

Para la segunda región ($T > 100^\circ\text{C}$) además de eliminación de agua superficial se puede observar un salto en la pérdida de masa, marcado considerablemente en las concentraciones $x < 0,4$. Es de notar que la aparición de este salto de temperatura en la segunda región de interés, alrededor de los 128°C , es igual al efecto endotérmico mostrado en las curvas de DSC vistas en la figura 4. Comparando los resultados obtenidos tanto en DSC y TGA para las compositas $(1-x)\text{CsHSeO}_4 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x=0,0 - 0,5$) se puede concluir que el primer pico endotérmico a 85°C corresponde a una transición sólido-sólido, y el segundo pico a 128°C , el cual ha sido reportado anteriormente [1] como una transición de fase estructural, es en

cambio debido a una pérdida de agua (ver figura 4.2.1, salto de pérdida de masa presente alrededor de los 128°C), que se produce por un proceso de deshidratación térmica, tal como lo propone Lee [6]: $2\text{CsHSeO}_4 \rightarrow \text{Cs}_2\text{Se}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Este tipo de efecto se ha discutido previamente en otras sales ácidas [7]. La conversión parcial de CsHSeO_4 a $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ se obtiene después de calentar la muestra justo por encima de la temperatura característica (128°C).

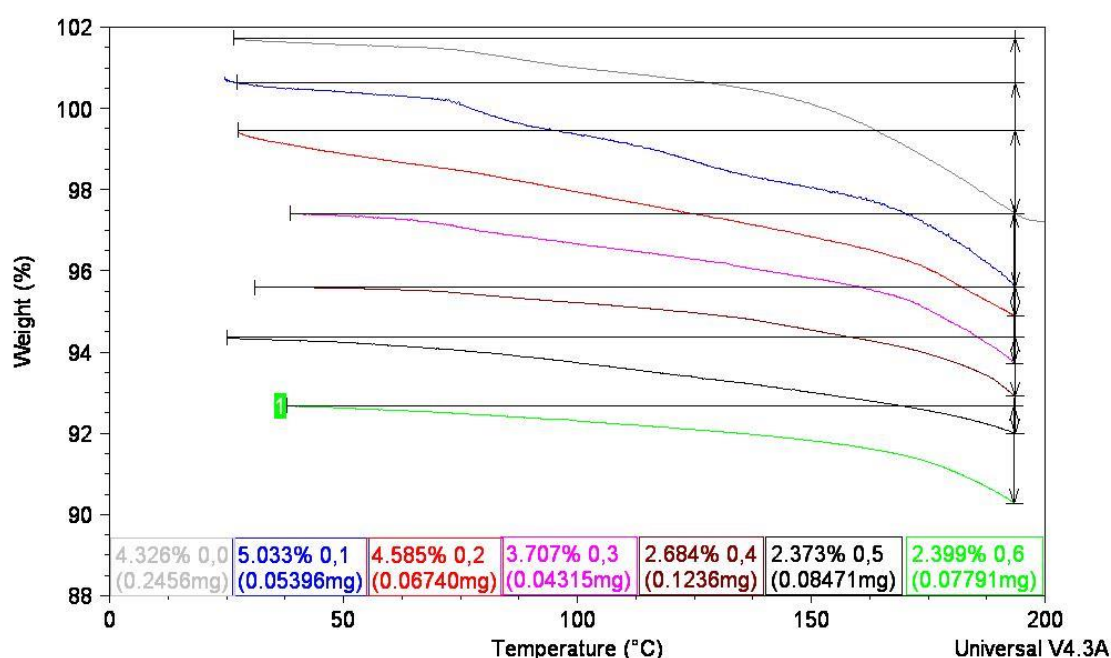


Figura 8. Porcentaje de pérdida de masa tomada de izquierda a derecha con 0,0 para la muestra pura de CsHSeO_4 y (0,1-0,6) las diferentes concentraciones del dispersor Fe_2O_3

En la figura 8 se presenta la pérdida de masa para las diferentes compositas, desde la muestra pura hasta la concentración de $x=0,6$; en la discusión de resultados se omitió esta última concentración pues en las medidas de DSC desaparecen por completo las 2 transiciones de fase características de la sal, igualmente en la curva de TGA no es observable ninguna anomalía o salto representativo.

CONCLUSIONES

A partir de la evidencia experimental, haciendo un análisis simultaneo entre las medidas realizadas a las compositas $(1-x)\text{CsHSeO}_4-x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x=0,0 - 0,5$) utilizando las técnicas TGA y DSC se puede concluir que la fase inerte del Fe_2O_3 afecta la entalpia en las 2 transiciones de fase reportadas a los 85 y 128 °C reduciéndola gradualmente hasta hacerla desaparecer como se muestra en la tabla 2, para una concentración de $x>0,3$; comportamiento que puede ser atribuido a una interacción fuerte entre la interface del CsHSeO_4 y el Fe_2O_3 .

Adicionalmente el pico endotérmico que se observa en las medidas de DSC a los 85°C obedece a una transición sólido-sólido y el segundo pico endotérmico presente a los 128°C no se debe a una transición de fase estructural, como se asumía previamente [1], sino que es consecuencia de un proceso de deshidratación térmica, descrito por la reacción $2\text{CsHSeO}_4 \rightarrow \text{Cs}_2\text{Se}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$.

ACTIVIDADES FUTURAS

Se propone continuar los estudios del sistema cristalino $(1-x)\text{CsHSeO}_4 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ utilizando espectroscopia de impedancia para contribuir al entendimiento del comportamiento de fases y la dinámica del transporte iónico en estas sales ácidas.

Utilizando la técnica de espectroscopía de impedancia se puede estudiar la conductividad y relajación eléctrica de donde se obtiene información sobre la movilidad y clases de especies móviles, teniendo en cuenta los últimos métodos de análisis desarrollados, como son el formalismo de la conductividad y la permitividad en el dominio de la frecuencia y el formalismo del módulo eléctrico en el dominio del tiempo para inferir correlaciones de la red y de los otros iones, generando nuevo conocimiento, que nos permita participar de los avances tecnológicos del futuro en esta área, un estudio adicional de rayos x permite la caracterización estructural de la muestra cristalina.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. I. Baranov, V. V. Sinitsyn, E. G. Ponyatovkii and L. A. Shuvalov, JETP Lett. 44, (4) 237 (1986).
- [2] K. D. Kreuer, Chem. Mater. 8 (1996) 610.
- [3] M. O'Keefe and C. T. Perrino, J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 211.
- [4] See, for example, Ferroelectrics 71-72 (1987) (special issue on KH_2PO_4 type ferro- and antiferroelectrics).
- [5] R. A. Vargas, Garcia A. Y M.A. Vargas, << Phase behavior of complexes of PVA and acid salts, >>ElectrochimicaActa , vol. 43, n° 10, pp. 1271-1274,1998.
- [6] R. Pepinsky, K. Vedam, Y Okaya and S. Hoshino, Phys. Rev. 111, 1508 (1958).
- [7] R. Pepinsky and K. Vedam, Phys. Rev. 117, 1502 (1960).
- [8] K. S. Lee, J. Phys. Chem. Solids 57, 333 (1996).
- [9] E. Ortiz, R. A. Vargas and B.-E. Mellander, Solid State Ionics 125, 177 (1999).
- [10] Y. Luspin, Y. Vaills, G. Hauret,<<Phase transitions in the superionicprotonic conductor CsHSeO_4 investigated by Brillouin spectroscopy,>> Solid State Ionics 80, pp. 277-281, (1995).
- [11] E. Torijano, R. A. Vargas, J. E. Diosa, R. Cataño and B.-E. Mellander, Solid State Ionics 136, 979 (2000).
- [12] K.-S. Lee, Ferroelectrics 268, 369 (2002).
- [13] J. E. Diosa, R. A. Vargas, E. Mina and B.-E. Mellander, Phys. Status Solidi (b) 220, 641 (2000).
- [14] J. E. Diosa, M. E. Fernández, R. A. Vargas, E. Torijano and B.-E.Mellander, Phys. Status Solidi (b). In press.

- [15] A.F. WELLS Química inorgánica estructural Editorial Reverte S.A (1978)
- [16] J. C. Badot, A. Fourier-Lamer, N. Baffier and Ph. Colomban, Solid State Ionics 28-30 (1988) 1617.
- [17] J. C. Badot and Ph. Colomban, Solid State Ionics, 35 (1989) 143.
- [18] Ph. Colomban and A. Novak, J. Mol. Struct. 177 (1988) 277.
- [19] J. E. Diosa, R. A. Vargas, I. Albinson and B.-E. Mellander, Phys. Stat. Sol. (b), 241, No 6 (2004) 1369.
- [20] H. J. Flammersheim G. W. H. Hohne, W. F. Hemminger. Differential scanning Calorimetry Second Edition, Springer, 2003.
- [21] J.H. Castillo, Estudio del relajación dieléctrica en materiales Cristalinos y Amorfos. Tesis de Doctorado, Universidad del valle (2008).
- [22] Manual de operación de la balanza termo gravimétrica TG.
- [23] B. A. Strukov, I. V. Shaidshstein, T. V. Pavlovskaya, S. V. Grabovskii, Y. Uesu, M. Fukunaga and L. Carman, Ferroelectrics, 267 (2002) 329.
- [24] M. A. Vargas, R. A. Vargas, B. -E Mellander, Electrochimica Acta **45** (2000) 1399.