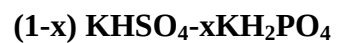


ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y ELÉCTRICO DEL SISTEMA



DAVID ANTONIO BARBOSA QUIROGA

0627286



UNIVERSIDAD DEL VALLE

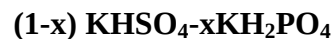
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA

SANTIAGO DE CALI

2011

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y ELÉCTRICO DEL SISTEMA



DAVID ANTONIO BARBOSA QUIROGA

**Trabajo de Grado presentado como requisito parcial
para optar por el título de Físico**

Director

JESÚS EVELIO DIOSA ASTAIZA

Ph. D.

Codirector

RUBÉN ANTONIO VARGAS ZAPATA

Ph.D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA

SANTIAGO DE CALI

2011

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

DAVID ANTONIO BARBOSA QUIROGA, 1987

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y ELÉCTRICO DEL SISTEMA
 $(1-x) \text{KHSO}_4\text{-}x\text{KH}_2\text{PO}_4$

Temas:

- **Entalpía.**
- **Transiciones de fase.**
- **Sólidos iónicos.**
- **Conductividad iónica.**

SANTIAGO DE CALI

2011



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS
ACTA DE EVALUACION DE TRABAJO DE GRADO
PROGRAMA ACADEMICO DE FISICA.

JURADO CONFORMADO POR:

DR. JESUS EVELIO DIOSA ASTAIZA
DR. RUBEN ANTONIO VARGAS ZAPATA
DR. DIEGO PEÑA

El día 5 de Mayo de 2011 a las 11: 00 A.M. se llevó a cabo la ENTREGA DE LA EVALUACION () SUSTENTACION (**X**) del INFORME FINAL DEL TRABAJO DE GRADO titulado "**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y ELÉCTRICO DEL SISTEMA (1-x)KHSO_{4-x} KH₂PO₄**". presentado por el estudiante DAVID ANTONIO BARBOSA QUIROGA Código 0627286 bajo la dirección del Dr. JESUS EVELIO DIOSA ASTAIZA.

RESULTADO DE LA EVALUACION:

(**X**) APROBADO .
() REPROBADO.

Se recomienda modificaciones: SI () NO ().

OBSERVACIONES: _____

JESUS EVELIO DIOSA ASTAIZA
DIRECTOR DEL TRABAJO

RUBEN ANTONIO VARGAS Z.
CODIRECTOR

DIEGO PEÑA
JURADO

ESPERANZA TORIJANO CRUZ
DIRECTORA PROGRAMA DE FISICA

Dedicada a Dios por darme vida y fuerza
de luchar por mis metas, a las personas que más
creyeron en mí, mi madre, mis hermanos
y mi prometida Angélica Mazuera.

AGRADECIMIENTOS

De ante mano agradezco al profesor Rubén Vargas por haberme aceptado en el grupo y dedicarme parte de su tiempo en la solución de inquietudes que se presentaron en la realización del trabajo.

A mi director de Tesis, el Profesor Jesús Evelio Diosa por haber ayudado durante el desarrollo de este trabajo y sus oportunas correcciones.

Al profesor Diego Peña por su colaboración con la lectura de la Tesis.

A los miembros del grupo de Transiciones de Fases, Roberto, María, Felipe, Julián y demás integrantes quienes me ayudaron en los momentos en que estuve con dificultades al realizar las medidas en los equipos.

A Carlos Arango por su apoyo, asesoría técnica y amistad durante toda mi carrera.

Pero sobre todo a mi madre María Edith Quiroga, quien con su amor, dedicación y entrega día a día logró convertirme en la persona que soy ahora.

A mi futura esposa, compañera de laboratorio y próximamente Física Angélica María Mazuera quien ha estado con migo en los duros y buenos momentos de la realización de este trabajo, apoyándome, brindándome una mano en la discusión y montaje experimental de las muestras.

A los profesores del Colegio Multipropósito quienes me han ayudado espiritual y económicamente en los momentos que más he necesitado

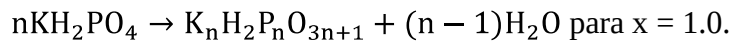
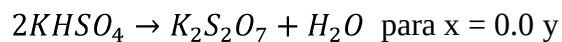
Por último a mis hermanos, amigos y conocidos de la familia, quienes en los tiempos libres me brindan oportunos concejos y suman mucha alegría en mi vida.

Gracias a todos

RESUMEN

En este trabajo se ha realizado la caracterización de las posibles transiciones de fases del sistema $(1-x) \text{KHSO}_4 \cdot x\text{KH}_2\text{PO}_4$ para las concentraciones $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 , utilizando medidas de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopia de Impedancia y difracción de rayos X. Los resultados del DSC muestran, que las anomalías observadas para $x = 0.0$ en 110°C , 197°C , 212°C y para $x = 1.0$ alrededor de 200°C y 240°C están cercanas a las reportadas en la literatura. Algunos cambios se observa en los termogramas para las otras concentraciones, especialmente, con $x = 0.4$ se presentan dos nuevas anomalías en 111°C y 162°C , las cuales no han sido reportadas en la literatura.

Los resultados de termogravimetría muestran procesos de deshidratación térmica a altas temperaturas, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura por algunos autores, según la reacción:



Los datos de Conductividad Iónica presentan una alta movilidad de los portadores de carga a temperaturas elevadas (140°C - 170°C) con valores de energía de activación $\geq 0.40\text{eV}$. Gráficos de conductividad muestran un comportamiento tipo Arrhenius. En especial para $x=0.1, 0.6$ y 0.8 se obtiene los mayores valores de conductividad, superando a la de las sales puras $x=0.0$ y $x=1.0$ (KHS y KDP) alcanzando valores del orden de 10^{-4} Sm^{-1} a temperatura ambiente y de 10^{-2} Sm^{-1} a 160°C . Este resultado hace estas muestras atractivas para su aplicación en celdas de combustible.

Las medidas de rayos X fueron realizadas a temperatura ambiente luego de haberlas mantenido a 50°C durante dos días. Los resultados para las muestras puras, están de acuerdo con los reportados en la literatura, Ortorrómbica para el KHS y tetraédrica para el KDP. Para las otras concentraciones se evidencia algunos cambios en el espectro de difracción.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	10
REFERENCIAS	14
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
2.1 Entalpía	15
2.2 Transiciones de Fase	16
2.2.1 Transiciones de fase de primer orden.....	17
2.2.2 Transiciones de fase de Segundo Orden.....	18
2.4 Sólidos Iónicos	20
2.4.1 Clasificación de sólidos superiónicos	23
2.4.1.1 Materiales de estructura cristalina.....	23
2.4.1.1.1 Cristales de estructura blanda.....	24
2.4.1.1.2 Cristales de estructura rígida	24
2.5 Defectos puntuales en sólidos iónicos y superiónicos.....	25
REFERENCIAS	28
3. MÉTODOS EXPERIMENTALES	29
3.1. Preparación de las muestras	29
3.2. Técnicas experimentales	30
3.2.1. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)	31
3.2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	33
3.2.3. Espectroscopia de impedancia	35
3.2.4. Difracción de Rayos X	37
REFERENCIAS	39
4. ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	40

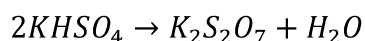
4.1. Análisis de las medidas realizadas mediante el DSC.	40
4.2. Análisis de las medidas realizadas mediante el TGA.....	43
4.3. Análisis de las medidas realizadas en el Impedancímetro.....	45
4.4. Análisis de las medidas realizadas mediante Difracción de rayos X.	51
REFERENCIAS.....	53
5. CONCLUSIONES Y ACTIVIDADES FUTURAS.....	54
5.1. CONCLUSIONES	54
5.2. ACTIVIDADES FUTURAS.....	55

1. INTRODUCCIÓN

La sal KHS conocida como sulfato hidrogenado de potasio (KHSO_4) es miembro de la familia de los hidrosulfatos de metales alcalinos, MHSO_4 ($\text{M}=\text{K}, \text{Na}, \text{Rb}$ y/o NH_4), la cual ha sido fuente de muchas investigaciones [1] debido a la presencia de un patrón de enlaces de hidrógenos entre los iones tetraédricos de HSO_4^- [1], responsables de las transiciones de fases ferroeléctricas encontradas en las sales de RbHSO_4 y NH_4HSO_4 [2,3]. Esta familia presenta una transición de fase a altas temperaturas asociados a una transferencia protónica debido a la conducción de iones ligeros [5].

El KHS no es ferroeléctrico [4], y a temperatura ambiente tiene una estructura ortorrómbica, del grupo espacial Pbca con parámetros de red, $a = 8.412(2)\text{\AA}$, $b=9.800(3)\text{\AA}$ y $c=18.957\text{\AA}$ [1], en la cual, hay dos iones de HSO_4^- en la unidad asimétrica [6]. Uno de estos iones se encuentra unido a una cadena polimérica mediante enlaces de hidrógeno a lo largo de un plano liso y el otro ión forma un dímero a través del centro de simetría [7].

En estudios realizados por encima de la temperatura ambiente [7], se han encontrado tres transiciones de fases en las temperaturas (120°C , 178°C y 212°C) las cuales, a la primera transición, se le adjudica a moléculas de agua absorbidas y débilmente enlazadas a la superficie de la muestra, la segunda transición se establece como un proceso de deshidratación térmica de la siguiente manera:



La cual, si no es llevada a temperaturas más altas puede presentar una reacción inversa. Para la última transición se considera una conversión total del KHS al dímero $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Por otra parte Bridgman [8] encontró tres diferentes formas del KHS con fases en 164°C , 180°C y 205°C . Sin embargo Payan y Haser [4] mediante medidas de rayos X reportaron sólo una transición a 175°C , Abdel-Kader y otros [10] reportaron dos transiciones de fase estructurales no ferroeléctricas a 100°C y 175°C .

Al realizar medidas sobre espectroscopia de impedancia, Diosa, Vargas y otros [6] encontraron una relajación dieléctrica alrededor de $1.5 \cdot 10^5\text{ Hz}$ a 51°C en el rango desde

5Hz a 13MHz, donde sugieren que la relajación dieléctrica es debido a un salto de protones y reorientaciones de los iones SO_4^- , que causan distorsión y cambios en la polarizabilidad de las redes locales induciendo dipolos semejantes al HSO_4^- , cuya frecuencia de relajación es activada térmicamente en el rango de temperatura 51°C a 140°C con una energía de activación $E_a = 0.37\text{eV}$ y entre 146°C a 187°C con $E_a=1.33\text{eV}$.

Badot y Colombari [5] al investigar estos fenómenos de relajación en sulfatos y selenatos ácidos, encontraron relajaciones en 50MHz, 100MHz y 20GHz a 300K en todas las muestras, asociando estas relajaciones a una transferencia de protones y reorientaciones del tipo HXO_4^- (X=S, Se).

Los intentos de mejorar las propiedades eléctricas del KHS llevaron a Diosa, Solís y otros [10] a realizar medidas de Compositas $(1-x)\text{KHSO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$, en el rango de $x=0.0-0.5$, encontrando que el decrecimiento agudo encontrado en la conductividad a los 164°C en el KHS se suprime y se incrementa rápidamente la conductividad sobre los 170°C reflejando los efectos del Al_2O_3 sobre los iones móviles.

El KDP por otra parte, perteneciente a la familia de los dihidrofosfatos de metales alcalinos MH_2PO_4 (M=K, Cs, Rb), la cual es una familia interesante debido a la posibilidad de estudiar el comportamiento protónico [11], Presenta según Kwang-Sei Lee [12] una transición ferroeléctrica y ferroelástica con estructura ortorrómbica por debajo de -151°C, una transición paraeléctrica y paraelástica con estructura tetragonal entre -151°C y 180°C caracterizada por una subred tetraedro fosfato (arsenato), cada tetraedro conectado a otros cuatro por enlaces simétricos de hidrógeno (ver figura 1.1). Una estructura posiblemente monoclinica con transición desconocida entre 180°C y 233°C y para temperaturas entre 233°C a 259°C no ha sido identificada una fase o estructura alguna. También se ha sugerido que la alta movilidad protónica cerca de los 180°C se debe a una deshidratación térmica [12] en lugar de una transición de fase estructural.

Medidas de relajación dieléctrica revelan [11] sobre un rango de temperatura desde 120°C a 206°C con una frecuencia de 5Hz a 13MHz una energía de activación $E_a=0.82\text{eV}$ con una relajación dieléctrica a baja frecuencia 10^4 Hz a 140°C. Los autores sugieren que la relajación dieléctrica podría ser debido a la reorientación de fosfatos y salto protónico

causando distorsión y cambio en la polarizabilidad induciendo dipolos semejantes al H_2PO_4^- .

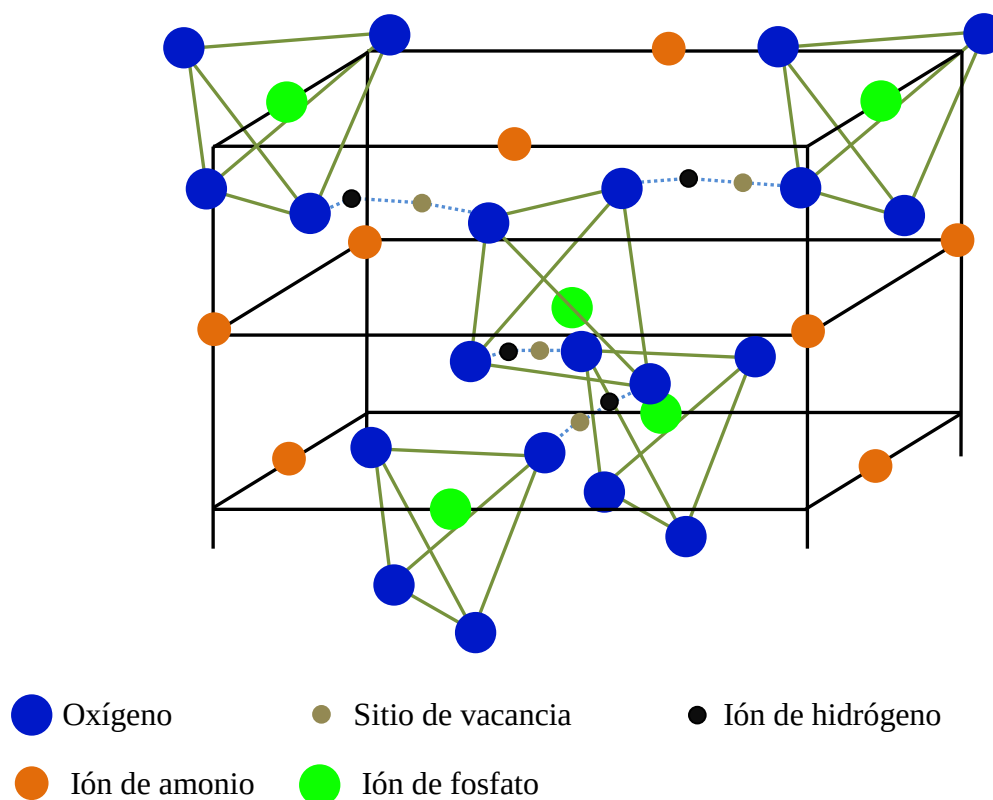


Figura 1.1. Estructura del compuesto KDP (Fosfato dihidrogenado de potasio) entre -151°C y 180°C.

Gracias a las propiedades de conducción iónica y al extenso rango de trabajo, desde 0°C a 100°C, el KDP y el KHS presentan buenas posibilidades para aplicaciones tecnológicas [13] como la posibilidad de realizar baterías de estado sólido, sensores, celdas de combustible, capacitores, dispositivos de memoria y conteo electrónico. Sin embargo con todo este conocimiento obtenido actualmente, las fases detectadas aun están controversia, pues la posible reversibilidad del KDP depende del método utilizado para su estudio y debido a esto el conocer el tipo de transición y las temperaturas en las cuales se pueden presentar son un hecho que hoy en día son objeto de estudio.

En este trabajo, se estudian las propiedades térmicas y eléctricas del compuesto $(1-x)\text{KHSO}_4 - x\text{KH}_2\text{PO}_4$ en concentraciones $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 , mediante el uso de técnicas de medidas como los rayos X, análisis Termogravimétrico (TGA por sus

siglas en inglés), la calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas en inglés) y la espectroscopia de impedancia con el fin de comprender el comportamiento de las transiciones de fase de estas sales juntas, por encima de la temperatura ambiente.

El contenido del presente trabajo se realizará de la siguiente forma:

En el capítulo dos, se presentan aspectos teóricos como energía interna, entalpía, transiciones de fases de primer y segundo orden, sólidos iónicos y su clasificación, defectos puntuales y conductividad iónica.

En el capítulo tres, se muestran las técnicas experimentales empleadas para este trabajo, las cuales son: rayos X, análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés), calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas en inglés) y la espectroscopia de impedancia. Estos métodos nos permiten de realizar medidas de tipo estructurales (rayos X) para conocer información sobre la estructura de cada muestra, además, también se puede observar la variación de la masa con la temperatura en las muestras (TGA), variación del flujo de calor con respecto a la temperatura (DSC) e información sobre las propiedades eléctricas por espectroscopia de impedancias.

En el capítulo cuatro, se presentan las graficas obtenidas mediante las técnicas experimentales del capítulo tres y su respectivo análisis. Por último en el capítulo cinco, se presentan las conclusiones obtenidas del trabajo de investigación y las sugerencias de posibles trabajos para complementar el actual.

REFERENCIAS

- [1].F.A. Cotton, B.A. Frenz, D.L. Hunter, Acta Crystalogr., **B 31**, 302 (1975)
- [2].R. Pepinsky, K. Vedam, Y. Okaya, S. Hoshino, Phys. Rev. **111** (1958) 1508
- [3].R. Pepinsky, K. Vedam, Phys. Rev. **117** (1960) 1502
- [4].F. Payan and R. Haser, Acta Crystalogr. **B 32**, 1875 (1976)
- [5].J.C. Badot, Ph. Colomban, Solid State Ionics **35** (1989) 143
- [6].J.E. Diosa, R.A. Vargas, I. Albinsson, B.-E. Mellander, Solid State Ionics **176** (2005) 2913-2916
- [7].J.E. Diosa, R.A. Vargas, E. Mina, E. Torijano, B.-E. Mellander, Phys. Stat. Sol. (b) **220**, 641 (2000)
- [8].W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **52** (1916/1917) 91
- [9].M. M. Abdel-Kader, A. El-Shawarby, W. M. Housny, Z. H. El-Tanahy, and F. El-Kabbany, Mater. Res. Bull. **29**, 317 (1994)
- [10].J.E. Diosa, A. Solís, R.A. Vargas, B.-E. Mellander, Solid State Ionics **175** (2004) 459-461
- [11].J.E. Diosa, R.A. Vargas, I. Albinsson, B.-E. Mellander, Phys. Stat. Sol. (b) **241**, No. 6, 1369-1375 (2004)
- [12].Kwang-Sei Lee, J. Phys. Chem. Solids **Vol. 57**, No. 3, pp. 333-342, 1996
- [13].A.S. Cadena, “Estudio de las transiciones de fase del sistema $(1-x)\text{KHSO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, Universidad del valle, pág 1, 2003.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Entalpía

Al considerar un sistema que va de un macroestado en equilibrio a otro, la energía interna del sistema U varía de acuerdo a la primera ley de la termodinámica

$$\Delta \bar{E} = -W + Q \quad (2.1)$$

Donde Q es el calor absorbido por el sistema y W el trabajo realizado por el sistema.

Para procesos infinitesimales, la energía interna se comporta de la forma

$$dQ = dE + dW \quad (2.2)$$

Ahora si el proceso es cuasiestático el trabajo es $dW = pdV$ y de la segunda ley termodinámica $dQ = TdS$, por tanto

$$dE = TdS - pdV \quad (2.3)$$

pero

$$pdV = d(pV) - Vdp \quad (2.4)$$

Obteniéndose

$$dE = TdS - d(pV) + Vdp$$

$$d(E + pV) = TdS + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (2.5)$$

en donde la función H es conocida como la *Entalpía* [1], en el cual, al considerar a S y p como variables independientes se obtiene $H = H(S, p)$. Por tanto

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp$$

Comparando con la ecuación (2.5) se obtiene

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

Si el proceso además de cuasiestático es isobárico (presión constante), se tiene

$$\frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \frac{dS}{dT} = T \frac{dS}{dT} = \frac{dQ}{dT} = C_p$$

Es decir, el cambio de entalpía en un proceso isobárico es igual al calor específico C_p , transferido al sistema. Este proceso se lleva a cabo con éxito en el TGA y el DSC permitiendo medir durante una transición de fases a presión constante la variación de la entalpía, $\Delta H = Q$, asociándose a las temperaturas de transición de fusión, ebullición, sublimación, entre otros.

2.2 Transiciones de Fase

Antes de empezar a hablar de las transiciones de fases que se presentan en la materia es necesario entender lo que es una fase, la cual está concebida como un “*estado*” determinado de la materia en donde se presenta homogeneidad en sus partes. Un ejemplo de una fase es cuando se aplica un campo eléctrico constante a un metal, en cual los espines se alinean paralelamente al campo generando una homogeneidad en la dirección de los espines. En el agua por otro lado, se presentan tres fases estables (sólido, líquido y gaseoso) a una temperatura de 0,01 °C y 611.73 Pa de presión, este comportamiento se puede observar en el diagrama de fase de la figura 2.1.

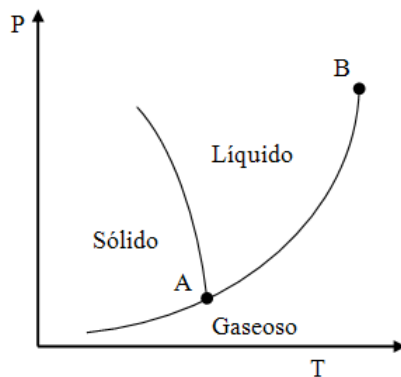


Figura 2.1. Diagrama de fase PT para sustancias como el agua

En este diagrama para temperaturas sobre y debajo del punto A, se muestran solo dos fases en equilibrio cuando el sistema se encuentra sobre las curvas.

Las transiciones de fase se producen cuando hay un cambio de un estado distinto a otro, las cuales se pueden dividir en dos: transiciones de fase de primer orden y de segundo orden.

2.2.1 Transiciones de fase de primer orden

Estas transiciones de fase son las más conocidas, algunos ejemplos son [4]:

1. La transición de un sólido a un líquido.
2. La transición de un líquido a un gas.
3. El cambio de un superconductor a conductor normal cuando es aplicado un campo magnético.
4. El paso de una modificación cristalina a otra [2]

En termodinámica cada estado de un sistema está definido por alguna energía característica. Si el estado de un sistema es definido por su temperatura T y su presión o su volumen, esta energía es llamada energía libre. Si las variables independientes son la temperatura y la presión, entonces la energía que se tiene es la de Gibbs $G = G(T, p)$. Si las variables independientes son la temperatura y el volumen, la energía libre será entonces la de Helmholtz $F = F(T, V)$ [3]. Si la transición de fase es reversible, se presenta un calor latente $l = T\Delta S$, implicando un cambio en la entalpía de tal forma que las energías libres de Gibbs G y Helmholtz F en forma diferencial se puedan expresar como

$$dG = -SdT + VdP, dF = -SdT - PdV$$

En donde

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \quad P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Considerando solo la energía de Gibbs, se puede caracterizar los cambios de fase más conocidos por cualquiera de los siguientes enunciados equivalentes [2]:

1. Existen cambios de entropía y volumen.
2. Las derivadas de primer orden de la función de Gibbs presentan discontinuidades.

Cualquier cambio de fase que satisfaga estas condiciones y que la primera fase pueda coexistir con la segunda fase se denomina cambio de fase de primer orden, a continuación se presentan las variaciones de G , S y V con respecto a la temperatura.

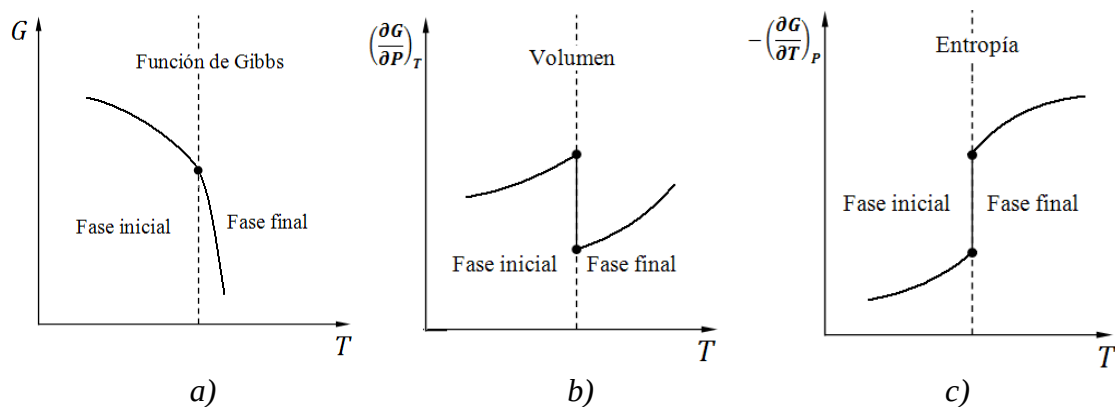


Figura 2.2. Cambio de fase de primer orden. a) Función de Gibbs; b) Volumen; c) Entropía

En esta gráfica se pueden observar las discontinuidades que se presentan en las primeras derivadas de la función de Gibbs en la parte b) y c) a una temperatura crítica T_c que depende del sistema.

2.2.2 Transiciones de fase de Segundo Orden

Las transiciones de fase están clasificadas como propuso Ehrenfest, por el orden de la derivada de la energía libre que se vuelve discontinua (o en términos modernos, exhibe una singularidad) a la temperatura de transición de fase. En una transición de primer orden, la primera derivada se vuelve discontinua. Un ejemplo común de esto es la transición de un líquido a gas cuando el agua hierve, donde la densidad muestra una discontinuidad. En una transición de fase de segundo orden, las propiedades tales como la densidad o el momento magnético del sistema son continuas, pero sus derivadas (las cuales corresponden a la

segunda derivadas de la energía libre), tales como la compresibilidad o la susceptibilidad magnética, son discontinuas [3].

Al considerar una transición de fase en donde T , G , P , S y V son constantes, y C_p experimenta variaciones finitas se obtiene

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = - \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \quad (2.6)$$

Estas variaciones se creían que se podrían ver en muchos sistemas, pero al realizar medidas muy cercanas a la temperatura de la transición, ni C_p ni β adquirirían valor finito al inicio o al final del cambio de fase. Debido a esto se considero un cambio de fase de orden superior denominado cambio *Lambda* caracterizado por lo que sigue [2]:

1. T , P y G son constantes
2. S y V (así como U , H y F) son constantes
3. C_p , β y κ son infinitos

Algunos ejemplos de transiciones tipo *Lambda* se muestran a continuación:

1. La transición de un ferromagneto a un paramagneto a la temperatura de Curie.
2. Transformaciones de orden-desorden en aleaciones.
3. El cambio de un líquido de He^4 normal a un superlíquido de Helio^4 por debajo de 2,2 Kelvin.
4. El cambio de un superconductor a conductor normal cuando no es aplicado un campo magnético.

Al estudiar el comportamiento de C_p en función de la temperatura para las transiciones de fases de primer orden, segundo orden y *Lambda* se obtienen las siguientes figuras

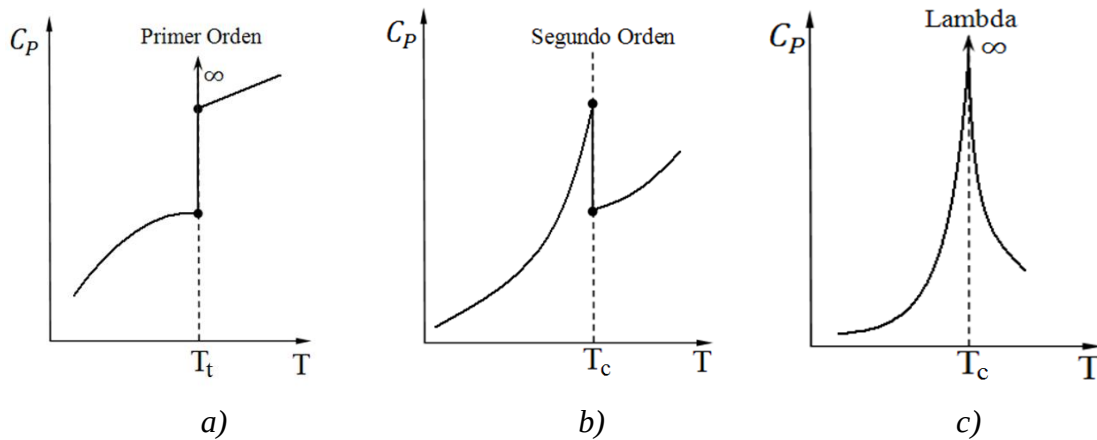


Figura 2.3. Tipos de transiciones de fase a) Primer orden. b) Segundo orden. c) Lambda.

En la figura 3a, se observa que para una transición de primer orden C_p es finito antes de la temperatura de transición y al acercarse a ella continua siendo finito mas no presenta un preaviso del fenómeno que ocurrirá, pero en el momento en que se encuentra en $T = T_t$, C_p se convierte súbitamente infinita mostrando su discontinuidad en este punto, fuera de él, vuelve a ser finito.

Algunos sistemas en la transición de segundo orden presentan un comportamiento discontinuo a la temperatura crítica T_c , pero como se muestra en la figura 3c, el cambio de C_p se vuelve suave antes y después de llegar a esta temperatura, un ejemplo claro de esto fue demostrado mediante el *modelo matemático de Ising bidimensional* para la transición del ferromagnetismo al paramagnetismo, en donde se presenta el aumento anticipado de C_p antes del cambio de transición.

2.3 Sólidos Iónicos

Los sólidos iónicos se forman cuando un elemento muy electronegativo reacciona con otro muy electropositivo, por ejemplo Na^+ y Cl^- , generando en la mayoría de los casos una configuración electrónica de gas noble. Están conformados por aniones (iones de carga positiva) y cationes (iones de carga negativa) cuyos enlaces coulombianos son muy intensos.

Estos materiales presentan un elevado punto de fusión, algunos por encima de 500°C , en donde la energía térmica suministrada aumenta la vibración de los iones de la red logrando

romper algunos de los enlaces entre las moléculas de la red hasta convertir al sólido en un líquido. Su número de coordinación es bajo y por ende presentan menor densidad que los sólidos metálicos. En estos compuestos los electrones se encuentran sujetos sólo a la influencia de sus núcleos, evitando deslocalización electrónica o que se compartan electrones con los átomos vecinos, generando una conductividad electrónica muy baja, razón por la cual se consideran como aislantes y sólo cuando se funden, los iones pueden moverse bajo la acción de un campo eléctrico aplicado entre dos electrodos sumergidos dentro del líquido conduciendo corriente eléctrica [5].

Muchos de estos materiales son solubles en agua, no son volátiles y no son fácilmente mecanizables, pues se rompen antes de ser deformados. El análisis de estos materiales se viene realizando desde los años 60 en donde la mayoría de los dispositivos estaban basados en conductores electrónicos, los cuales presentaban un gran número de limitaciones tales como: un rango limitado de temperatura de operación, falla de dispositivos debido a la corrosión de los electrodos por la solución electrolítica, tamaño voluminoso, mayor resistencia, etc. Para eliminar estos inconvenientes, los investigadores deciden utilizar sólidos conductores iónicos como los haloides alcalinos, haloides de plata entre otros, pero éstos sólidos eran conductores muy pobres (conductividad iónica, $\sigma \approx 10^{-7} - 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$), siendo poco satisfactorio el reemplazo de los materiales conductores electrónicos. Cerca de 1967 se encontraron dos nuevas clases de sistemas sólidos: MAg_4I_5 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$) y $\text{Na-}\beta\text{-alumina}$, los cuales exhibían conducción iónica excepcionalmente alta de Ag^+ y Na^+ ($\sigma \approx 10^{-1} \text{ S/cm}$) a temperatura ambiente [6]. Desde entonces un gran número de sólidos conductores iónicos han sido reportados, tales como H^+ , Li^+ , K^+ , entre otros.

Debido al comportamiento de estos sólidos iónicos, se han llamado, a los sólidos que exhiben alta conductividad iónica como sólidos superiónicos, electrolitos sólidos o conductores de iones rápidos. A continuación se presenta mediante una tabla la comparación entre sólidos iónicos y electrónicos a temperatura ambiente los valores de la conductividad, movilidad y portadores de concentración:

Tabla 2.1. Valores a temperatura ambiente de la conductividad, movilidad y portadores de concentración de sólidos iónicos y electrónicos [6].

Materiales		Conductividad, $\sigma_{27^\circ\text{C}}$ (S/cm)	Movilidad, $\mu_{27^\circ\text{C}}$ (cm^2/Vs)	Portador de concentración, $n_{27^\circ\text{C}}$ (cm^{-3})
	Metales	$\sim 10^5$	$\sim 10^2$	$\sim 10^{22}$
Conductor electrónico	Semiconductores	$\sim 10^{-5}$ - 10^0	$\sim 10^3$	$\sim 10^{10}$ - 10^{12}
Conductor iónico	Sólidos superiónicos	$\sim 10^{-1}$ - 10^{-4}	$\leq 10^0$	$\leq 10^{22}$
	Sólidos iónicos normales	$\sim 10^{-5}$ - 10^{-10}		
	Sólidos iónicos pobres	$< 10^{-10}$		

En tabla 2.1 se puede observar que los valores de la conductividad de los sólidos superiónicos es muy elevada a pesar de ser conocidos como aislantes. Estos sólidos superiónicos se nos presentan como uno de los mayores avances tecnológicos, especialmente en el desarrollo de dispositivos electroquímicos de estado sólido [6] tales como baterías, sensores, celdas de combustibles, supercapacitores, dispositivos de pantalla y de memoria. La mayor ventaja de los sólidos electrolitos es su utilidad sobre un amplio rango de temperatura, es decir, por debajo de 0°C y sobre 100°C , en donde los dispositivos con electrolitos líquidos normalmente dejan de trabajar.

Para las aplicaciones de dispositivos electroquímicos, los electrolitos sólidos deben tener las siguientes propiedades ideales:

- Una conductividad iónica alta ($\sigma \approx 10^{-1}$ - 10^{-4} S/cm) y la conductividad electrónica despreciablemente pequeña ($\sigma < 10^{-6}$ S/cm).
- Una energía de activación muy baja ($< 0.3\text{eV}$).
- Los portadores de carga son los iones, es decir, el número de transferencia de iones, $t_{\text{ion}} \approx 1$.

Existen varios factores estructurales y no estructurales que son responsables de las características anteriores de los sólidos superiónicos, algunos factores importantes incluyen [6]:

- a) La estructura del cristal.
- b) El alto grado de desorden en la red.
- c) El volumen libre de estructura.
- d) La alta movilidad de la concentración iónica.
- e) El tamaño de los iones móviles, entre otros.

2.3.1 Clasificación de sólidos superiónicos

Los sólidos superiónicos [6] por presentar diferentes microestructuras y propiedades físicas se pueden clasificar en cuatro diferentes tipos de fases:

1. Materiales de estructura cristalina.
2. Electrolitos Vítreo-amorfo.
3. Polímeros electrolitos.
4. Compositas electrolíticas.

Estas fases caen en el rango de materiales ordenados o desordenados, por ejemplo, los materiales de estructura cristalina son ordenados, mientras que el resto de las fases son desordenadas. En las cuales los polímeros electrolitos y vítreo-amorfo son microscópicamente desordenados, en cambio las compositas electrolíticas son macroscópicamente desordenadas.

El KDP y el KHS son materiales de estructura cristalina, debido a esto sólo se tendrán en cuenta estas estructuras:

2.3.1.1 Materiales de estructura cristalina

Estos materiales consisten de un cristal de estructura más o menos rígida con iones móviles y se dividen en dos categorías:

2.3.1.1.1 Cristales de estructura blanda

En estos materiales están incluidos el AgI, CuI, entre otros, los cuales presentan las siguientes características:

- ❖ Sus enlaces son principalmente iónicos.
- ❖ Los iones móviles son pesados y generalmente pueden polarizarse.
- ❖ La temperatura de Debye es baja.
- ❖ Una fuerte ionización en una transición de fase orden-desorden aparece entre las fases de alta y baja conducción (es decir, para una transición del β al α del AgI a 147°C).
- ❖ Los cristales y policristales blandos son en su mayoría solución sólida de sales dobles ($MX:xNY$), donde $NY=AgI, CuCl$, entre otros, y, $M=K, Rb, NH_4$ o iones grandes; $X= I, Br, Cl$ o radicales como S, P_2O_7 , entre otros. El máximo de conductividad generalmente resulta sólo para valores altos de x .

2.3.1.1.2 Cristales de estructura rígida

Estos materiales están generalmente caracterizados por:

- ❖ Enlaces covalentes y por ende alta frecuencia para vibraciones locales.
- ❖ Alta temperatura de Debye.
- ❖ Baja polarizabilidad de los iones móviles.
- ❖ Débil o ausencia de transiciones de fases orden-desorden.

Usualmente son óxidos y generalmente son referidos como una clase de materiales con estructura y composición similar. A continuación se presenta una tabla con algunos materiales de estructura cristalina.

Tabla 2.2. Materiales de estructura cristalina con su correspondiente conductividad iónica.

Material	Conductividad Iónica (S/cm)
Li_5CdI_4	1.0×10^{-1} a 297°C
$\text{NaTa}_2\text{O}_5\text{F}$	4.0×10^{-5} a 25°C
$\text{K}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$	$\sim 10^{-3}$ a 300°C
RbAg_4I_5	2.1×10^{-1} a 22°C
KCu_4I_5	6.0×10^{-2} a 450°C

2.4 Defectos puntuales en sólidos iónicos y superiónicos

Los sólidos iónicos y superiónicos cristalinos, presentan defectos puntuales (vacantes de red, átomos ó iones intersticiales) que son producidos por vibraciones térmicas, las cuales le dan al ión una energía suficiente para que realice un salto a un intersticio (lugar entre iones opuestos) o una vacante (sitio vacío donde debería estar un ión) generando polarizaciones locales en la red que son compensadas por otras de signo contrario dejando al solido cristalino neutro [6,7]. Todo esto a su vez produce una conducción iónica en el material en presencia de un campo eléctrico externo.

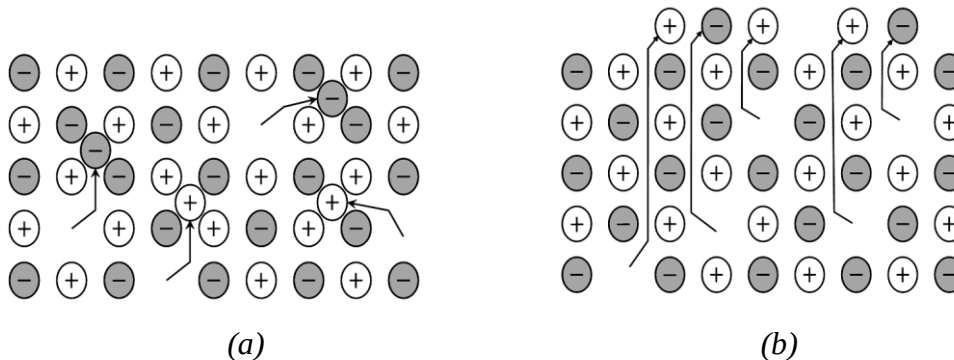


Figura 2.4. Defectos puntuales, (a) Defecto Frenkel, (b) Defecto Schottky

Cuando el salto se produce desde un sitio de la red hacia la superficie del cristal, se conoce con el nombre de defecto de **Schottky**, (ver figura 2.4). Para que suceda esto, el ión requiere una energía E_s , cuya probabilidad de salto a una temperatura T es

$$P = \exp (-E_s/k_{\beta}T).$$

donde el número de vacantes producidas por los pares anión-cación son

$$n = N \exp(-E_s / (2k_B T)) \quad (2.7)$$

Cuando el salto se produce hacia una posición intersticial se denomina defecto de **Frenkel**, con una energía E_f y un número de defectos de Frenkel igual a

$$n = (NN')^{1/2} \exp(-E_f / 2k_B T) \quad (2.8)$$

donde N es el número de posiciones de la red y N' es el número de posiciones intersticiales.

Cuando se aplica un campo eléctrico a la muestra, se genera una conductividad eléctrica igual a

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (2.9)$$

En donde n_i es la concentración de una carga q_i cuya movilidad en el sólido es μ_i . La probabilidad que una carga q logre pasar el pozo de potencial que rodea a los átomos vecinos durante un segundo es $P = v \exp(-E_a / k_B T)$, en el cual E_a es la energía de activación necesaria para que se produzca un salto y v es la frecuencia de vibración de los iones alrededor de su posición inicial. Cuando se aplica el campo eléctrico, la probabilidad de salto se modifica dependiendo de la dirección de salto, es decir,

$$P' = v \exp(-(E_a - qaE/2) / k_B T) \quad (2.10)$$

Paralelo al campo, donde a es la distancia entre átomos vecinos y

$$P'' = v \exp(-(E_a + qaE/2) / k_B T) \quad (2.11)$$

Antiparalela al campo. Por lo tanto, el número de iones que se mueven en la dirección del campo por unidad de volumen será

$$n' = n(P' - P'') \cong n(qaE / k_B T)P \quad (2.12)$$

En donde se han expandido las potencias mediante una aproximación de $qaE / k_B T \ll 1$, en esta expresión se considera a n como el número de cargas que realizan un salto por unidad de volumen. Al realizarse este salto, se genera una densidad de corriente definida como el número de cargas que atraviesan el pozo de potencial por unidad de área y tiempo

$$j = n'qa = nq^2a^2(PE/k_{\beta}T) \quad (2.13)$$

Ahora, al utilizar la ley de Ohm [8], $j = \sigma E$, se obtiene que la conductividad eléctrica para el defecto de Frenkel es

$$\sigma = (NN')^{1/2}(q^2a^2v/k_{\beta}T)\exp(-((E_f/2) + E_a)/k_{\beta}T) \quad (2.14)$$

y para los defectos de Schottky

$$\sigma = (Nq^2a^2v/k_{\beta}T)\exp(-((E_s/2) + E_a)/k_{\beta}T) \quad (2.15)$$

En sólidos superiónicos, el número de cargas móviles es muy grande, razón por la cual las energías de formación de los defectos E_s y E_f es despreciable, por lo tanto las ecuaciones (2.14) y (2.15) son ligeramente modificadas por una ecuación tipo Arrhenius [6]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_{\beta}T) \quad (2.16)$$

En donde σ_0 es el factor pre exponencial diferente para cada defecto.

Por otro lado, para materiales como líquidos superenfriados, la conductividad presenta un comportamiento similar al establecido mediante la expresión empírica VTF (Vogel-Tamman-Fulcher)

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp(-E_p/k_{\beta}(T - T_0)) \quad (2.17)$$

donde T_0 es conocida como la *temperatura de transición vítrea ideal*, la cual es igual a 50K por debajo de la temperatura de transición vítrea, A y E_p son parámetros de ajuste, A es proporcional a la concentración de portadores de carga y E_p se denomina pseudoenergía de activación, la cual se considera relacionada con la energía de la barrera que los portadores de carga necesitan vencer para poderse mover en la sustancia [9]. A diferencia del modelo de Arrhenius que se utiliza para vidrios y cristales superiónicos, la ecuación VTF se aplica en sistemas poliméricos electrolíticos. A continuación se presenta una gráfica comparativa entre el modelo de Arrhenius y el VTF

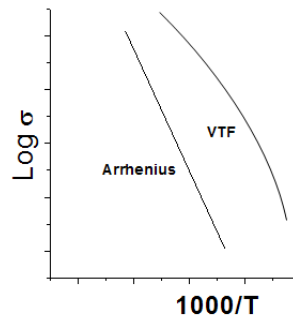


Figura 2.5. Comparación entre el modelo de Arrhenius y el VTF

REFERENCIAS

- [1]. Reif F., Fundamentals of statistical and thermal physics, primera Edición, McGraw-Hill, 1965.

- [2]. Zemansky Mark W., Dittman Richard H., Calor y Termodinámica, Sexta Edición, McGraw-Hill, Madrid, 1984.

- [3]. Gitterman. Moshe, Halpern. Vivian, PHASE TRANSITIONS A Brief Account with Modern Applications, Editorial World Scientific, Singapore, 2004.

- [4]. M.J.D. Mallett, P. Blumler, Thermal and Statistical Physics.

- [5]. Gispert i Jaume Casabó, Estructura Atómica y Enlace Químico, Editorial Reverté, Barcelona, 2007.

- [6]. R.C. Agrawal, R.K. Gupta, Review Superionic solids: composite electrolyte phase-an overview, journal of Materials science, **Vol 34**, 1999, pag 1131-1161.

- [7]. Kittel. Charles, Introducción a la Física del Estado Sólido, Tercera Edición, Editorial REVERTÉ, España, 1998.

- [8]. Griffiths. David J., Introduction to Electrodynamics, 3rd ed., Prentice-Hall, September, 1999, pag 285.

- [9]. Rodríguez G. Luis A., Estudio del Efecto de Al_2O_3 en las propiedades eléctricas del sistema $\text{NaI} + 4\text{AgI}$, Tesis de pregrado, Universidad del Valle, Marzo de 2007.

3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.1. Preparación de las muestras

Las muestra de $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{KH}_2\text{PO}_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 , fueron preparadas mediante la disolución completa en agua destilada de las muestras KHS y KDP de alta pureza (99.99%) de la firma MERCK para todas las concentraciones. Cada muestra se pesó en una balanza SARTORIUS BP12TS con una incertidumbre de $\pm 0.1\text{mg}$. A continuación se presentan los valores de la masa del KDP y KHS utilizadas para realizar las concentraciones:

Tabla 3.1. Masa utilizada del KDP y KHS en la preparación de las muestras para cada concentración

Concentración x	$(1-x)\text{KHSO}_4$ (g) $\pm 0.0001\text{g}$	x KH_2PO_4 (g) $\pm 0.0001\text{g}$	Masa Total (g) $\pm 0.0001\text{g}$	Agua destilada (mL) $\pm 0.1\text{mL}$
1.0	0.0000	3.0000	3.0000	15
0.8	0.6003	2.3997	3.0000	12
0.6	1.2004	1.7996	3.0000	14
0.4	1.8004	1.1996	3.0000	12
0.2	2.4003	0.5997	3.0000	12
0.1	2.7002	0.2998	3.0000	9
0.0	3.0000	0.0000	3.0000	9

Luego de que las muestras se diluyeran en el agua destilada, fueron llevadas a una campana de secado lento a temperatura ambiente durante mes y medio. Tiempo en el cual, el agua destilada se evapora completamente mostrando estructuras cristalinas dependiendo de la concentración de las muestras.

Pasado el mes y medio de secado, se procede a macerar para realizar las medidas de rayos X mediante el equipo X'Pert PRO MRD de PANalytical en busca de información de la estructura de las muestras. Parte del material macerado se utiliza en las medidas de TGA y DSC para estudiar las diferentes anomalías presentes en las muestras. Seguido de ello, se realizaron pastillas de $5\text{mm} \pm 0.001\text{mm}$ de diámetro a una presión de dos toneladas en una

prensa hidráulica, luego cada pastilla se llevó a un horno que se encuentra a una temperatura constante de 50°C hasta su medición. El ancho de las pastillas por concentración se presenta a continuación:

Tabla 3.2. Ancho de las pastillas para cada concentración

Concentración x	Ancho (mm) $\pm 0.001\text{mm}$
0.0	1.500
0.1	1.546
0.2	2.041
0.4	1.520
0.6	1.543
0.8	1.590
1.0	1.546

Estas pastillas se introducen en una celda de impedancia con electrodos de platino conectada a un impedancímetro WAYNE KERR PRECISION IMPEDANCE ANALYZER 6420 pudiéndose obtener medidas de impedancia y reactancia en función de la frecuencia.

3.2. Técnicas experimentales

Para poder entender el comportamiento que presenta un sistema, en este caso el compuesto $(1-x) \text{KHSO}_4 - x \text{KH}_2\text{PO}_4$, con respecto a los cambios de temperatura y posibles corrientes inducidas sobre ellas al aplicar un campo eléctrico externo, es necesario realizar un estudio de calorimetría de impedancia, que permita visualizar y explicar de forma tentativa los cambios de la materia en un gran rango de temperatura y los mecanismos de conducción en ella.

Para los cambios con respecto a la temperatura, se requieren equipos como el DSC y TGA que muestran la variación del flujo de calor sobre una muestra en función de la temperatura (DSC) y la variación de la masa en función de la temperatura (TGA). Estas medidas obtenidas son compatibles entre si, debido a que una transición en el DSC se representa como un pico endotérmico o exotérmico a una cierta temperatura, este mismo proceso se

puede evidenciar en el TGA en el caso en que estas anomalías estén acompañadas una pérdida o aumento de masa, razón por la cual es útil comparar los resultados dados por ambos equipos.

En cambio para las posibles corrientes inducidas al aplicar el campo eléctrico, se debe tener en cuenta que el KHS y el KDP explicadas anteriormente, evidencian conducción protónica o salto de iones de tal forma que para estas sales se vuelve necesario conocer el tipo de estructura de las redes como también las especies móviles involucradas en la conducción. Para esto, los rayos X se transforman en una herramienta necesaria pues permiten obtener con gran precisión el tipo de estructura de un material y junto con las medidas de impedancia dar información sobre las especies móviles y su naturaleza de conducción [1].

Los equipos utilizados en el laboratorio para realizar las medidas se presentan a continuación. Las gráficas y descripciones del DSC y TGA son obtenidas de sus respectivos manuales [2,3]:

3.2.1. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

El equipo de Calorimetría de Barrido Diferencial o DSC 2920 de T.A. instruments, está conformado en general por dos partes: el modulo 2920 y la celda. En el modulo se encuentra el sistema electrónico y el software necesario para el desarrollo y almacenamiento de datos, con una memoria RAM por si existe un fallo eléctrico en la línea de alimentación y una interfaz GPIB para la comunicación con el controlador. En su parte frontal posee un teclado que permite conocer a tiempo real el flujo de calor y la temperatura en la que se encuentra la muestra, además posee la línea del gas de purga, un accesorio para el enfriamiento por nitrógeno liquido y el cable de potencia o alimentación del sistema.

A continuación se presenta el modulo y la celda del DSC 2920.

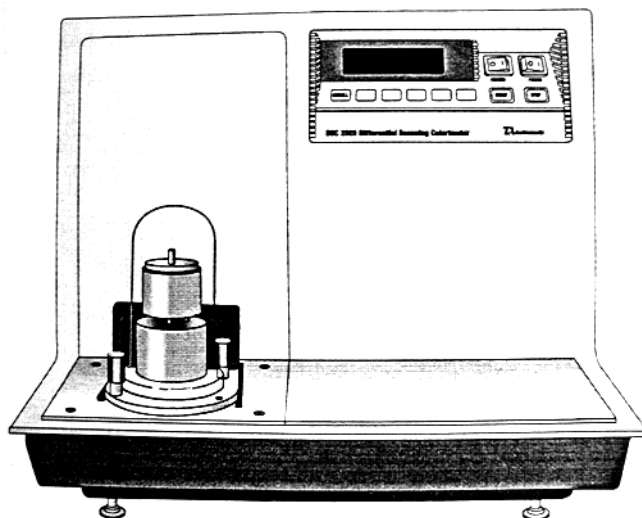


Figura 3.1. Imagen del modulo 2920 con su respectiva celda

El modulo se encuentra unido a la celda mediante tornillos. Estos deben estar bien ajustados debido a que cualquier movimiento inapropiado de la celda la desconecta e interrumpe la alimentación eléctrica de esta dañando la medida o la propia celda.

En la celda, por otro lado, se colocan dos cápsulas selladas de aluminio, cobre, oro o platino dependiendo del rango de temperatura y el ambiente en que se va a medir, (en nuestro caso se utilizaron las de aluminio). Una de estas cápsulas contiene la muestra y la otra está vacía y sirve como referencia. Para la transferencia de calor entre estas dos cápsulas, se utiliza un disco de constantán y se encierran en un cilindro con tapa, ambos de plata. Las medidas del diferencial del flujo de calor entre la muestra y la referencia son llevadas a cabo mediante el área de los pares de cromo-constantán soldados en la parte inferior de las dos zonas más elevadas del disco. Cada una de estas áreas se encuentra unida a un par de cables de alumel-cromel, en donde la juntura en el área de la muestra es utilizada para medir su temperatura y el cable de alumel-cromel unido al área de referencia se usa para realizar el balance térmico. Estos termopares están conectados en series opuestos de tal forma que si la temperatura de la muestra y la referencia son las mismas, el potencial eléctrico se vuelva cero ó si una es más alta que la otra se genera una polaridad leída en mW.

El gas de purga (en nuestro caso N_2) se introduce a la cámara donde están las muestras mediante un pequeño orificio en la celda, se calienta a la temperatura de ésta y se expulsa

hacia la campana de vidrio mediante un agujero presente en la tapa de plata generándose un ambiente artificial en toda la celda.

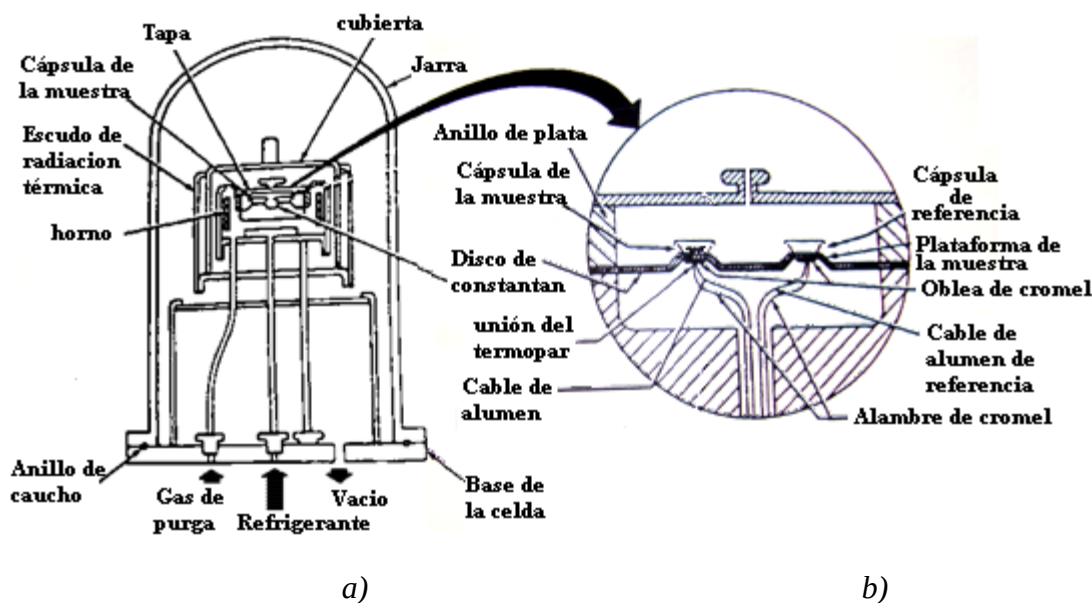


Figura 3.2. Sección transversal de la celda del DSC 2920. a) celda completa, b) cámara donde se encuentran las cápsulas de la muestra y la referencia

Las graficas realizadas de los datos obtenidos por este método permiten visualizar el comportamiento del flujo de calor de la muestra en función de la temperatura, presentándose una caída (pico endotérmico) cuando la muestra está absorbiendo calor del medio y un incremento (pico exotérmico) cuando la muestra expulsa calor absorbido o se presente en ella. Cada una de las medidas se realizaron a una rata de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en el rango de 25°C a 300°C , en donde la cantidad de masa utilizada son del orden de 4 mg con flujo de nitrógeno seco de $90\text{mL}/\text{min}$.

3.2.2. Análisis Termo gravimétrico (TGA)

El TGA es un método en el cual mediante la variación de la masa de una muestra con respecto al cambio de temperatura y tiempo se puede conocer la estabilidad térmica, composición y velocidad de reacción. Los datos obtenidos por este método se presentan en una gráfica de pérdida de peso en función de la temperatura, en la cual se generan pasos en algunas transiciones presentes, permitiendo observar la estequiometria de una reacción ya sea por oxidación, deshidratación o descomposición.

El equipo utilizado para realizar las medidas es el TGA 2050 de T.A. Instruments, el cual está compuesto de un intercambiador de calor, una cabina, un brazo de carga de la muestra, un horno, y una microbalanza. El intercambiador de calor envía un flujo constante de agua fría al horno para disipar el calor suministrado por el exterior. La cabina contiene la parte electrónica que controla y almacena los datos y funciones del equipo, también contiene el teclado, la línea del gas de purga y de enfriamiento.

La línea del gas de purga se conecta por la parte derecha del horno llenándolo completamente para formar una atmósfera artificial alrededor de la muestra. El horno puede soportar cerca de 1000°C a una rata de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y está montado a un brazo mecánico que lo sube y baja para la carga y descarga de la muestra mediante el brazo de carga. La parte más importante del equipo es la microbalanza la cual, funciona mediante el principio de balanza nula. Cuando no existe perdida o ganancia de masa, la balanza bloquea en igual magnitud la luz infrarroja que le llegan a dos fotodiodos de referencia, pero cuando se genera una pérdida o ganancia de masa, el bloqueo se hace mayor de un lado y se emite una señal al circuito de control que a su vez incrementa o disminuye la corriente para mover de nuevo la balanza a cero. Este cambio de corriente se considera directamente proporcional al cambio de masa de la muestra y es convertida en señal de peso.

A continuación se presenta una imagen con las partes constitucionales del TGA 2050.

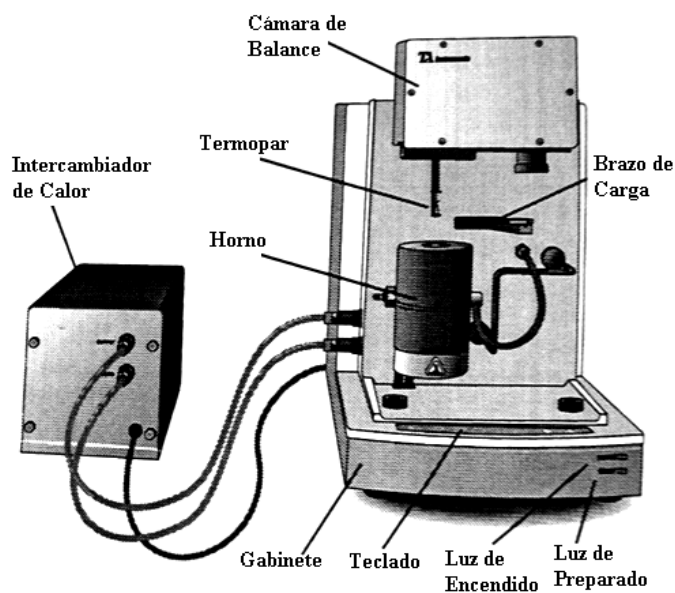


Figura 3.3. El TGA 2050 y sus partes

En cada una de las medidas realizadas mediante esta técnica se utilizó una rata de 10 °C/min en el rango de temperatura desde 25 °C a 350 °C con un flujo de nitrógeno seco de 10 mL/min y 90 mL/min. Las cantidades de masa promedio fueron del orden de 5 mg.

3.2.3. Espectroscopia de impedancia

La impedancia es conocida generalmente como la oposición que presenta un material con respecto al flujo de corriente alterna a una frecuencia dada [4]. Este parámetro permite caracterizar circuitos electrónicos, componentes y materiales utilizados en la vida cotidiana, es representado gráficamente como un vector en el plano complejo, cuyas componentes real e imaginaria son la resistencia y la reactancia que puede ser capacitiva o inductiva dependiendo de la respuesta del material con respecto a un campo eléctrico externo aplicado. Las unidades que tiene es el ohm y su expresión más usada es:

$$Z = Z' + jZ''$$

con Z' como la resistencia y Z'' la reactancia. Las medidas de impedancias se realizaron en un impedancímetro WAYNE KERR PRECISION IMPEDANCE ANALYZER 6420 conectado a una celda de impedancia con electrodos de platino dentro de un horno eléctrico. El voltaje aplicado entre los electrodos fue de 500 mV a pasos de 10°C en el rango de 30°C a 170°C. Su principio de funcionamiento más simple es considerar a la muestra dentro de los electrodos como un circuito paralelo RC con R como la resistencia de bulbo y C la capacitancia de la celda vacía [4,5]. Esta capacitancia está dada por

$$C = \epsilon_0 * \frac{A}{l}$$

donde ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío, A es el área de contacto entre la muestra y los electrodos y l es el ancho de la muestra.

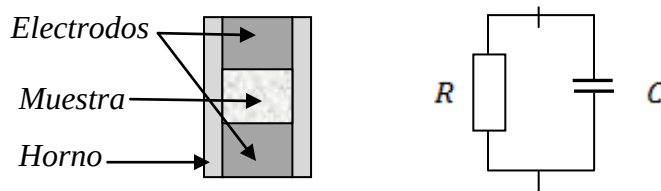


Figura 3.4. Celda de impedancia y su circuito equivalente más simple

Cuando se calcula el valor de la resistencia equivalente para el circuito paralelo RC (impedancia del circuito), se obtiene

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}$$

con ω como la frecuencia angular de la señal aplicada. Los electrodos en este modelo juegan un papel muy importante debido a su influencia de dos tipos: electrodos bloqueantes y no bloqueantes [5]. En los electrodos no bloqueantes se obtiene una expresión para las componentes de la impedancia como se presentaron anteriormente, en el cual se asume que los iones de la muestra tienen la habilidad de penetrar el material del electrodo sin generarse una monocapa de carga opuesta entre la superficie de la muestra y los electrodos. Hecho que se presenta cuando los electrodos son bloqueantes, generando capacitancia efectiva C_e entre la superficie de la muestra y el electrodo modificando la expresión para la reactancia como

$$Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - \frac{2}{\omega C_e}$$

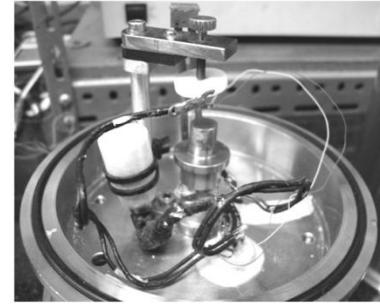
En muestras reales, la corrección presente en la reactancia se puede observar como una respuesta a bajas frecuencias [5].

Dado que la admitancia, la capacitancia, la conductividad y la permitividad dieléctrica dependen de los valores de la impedancia y sus respectivas correcciones con respecto al tipo de electrodo, el equipo de impedancia sólo necesita realizar las medidas de la resistencia y reactancia con respecto a la variación de la frecuencia angular de la señal aplicada para así poder interpretar un comportamiento de la muestra de cada componente.

A continuación se presenta el impedancímetro utilizado para realizar las medidas con su respectiva celda.



a). impedancímetro



b). Celda

Figura 3.5. Impedancímetro WAYNE KERR 6420 con su respectiva celda

3.2.4. Difracción de Rayos X

El equipo Utilizado para realizar las medidas de difracción de rayos X es el X'Pert PRO MRD de PANalytical, que usa un tubo de cobre alimentado por una corriente de 40 mA y un potencial de 45kV, además de un filtro de Níquel de 0.02mm de espesor para proveer una radiación considerablemente Monocromática cuya longitud de onda de barrido es del $\text{CuK}_\alpha=1,54\text{nm}$. Mediante una ventana de Berilio que se encuentra en la salida del tubo, se retienen los electrones asociados a los procesos AUGER en la radiación. El equipo para su funcionamiento utiliza la teoría de difracción de rayos X [6], en la cual un campo de ondas electromagnéticas del orden de las distancias interplanares de la muestra se interfieran en forma constructiva sobre el material a estudiar siguiendo la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

En donde n es un entero, λ la longitud de onda, d a distancia entre los planos de la muestra y θ el ángulo de barrido. Un esquema sencillo que representa el funcionamiento del equipo de rayos X se presenta a continuación:

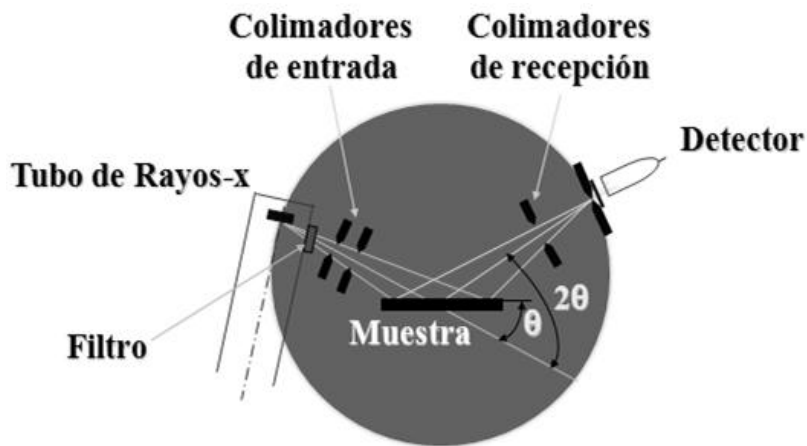


Figura 3.6. Funcionamiento del equipo de rayos X

En donde los rayos X se producen en el tubo, los cuales son colimados y filtrados antes de llegar a la muestra, esta se mueve su posición un ángulo θ con respecto al plano de los rayos del tubo mientras que un detector percibe la radiación que interfiere con la muestra y se desliza 2θ con respecto al plano de los rayos X.

REFERENCIAS

- [1].Torijano Cruz Esperanza, Estudio de la movilidad protónica y sus transiciones de fase en sales hidrogenadas, tesis doctoral, universidad del valle, Cali, Abril 2001.
- [2].DSC 2920, Differential Scanning Calorimeter Operator's Manual, T.A.Instruments, November, 1996
- [3].TGA 2050, Thermogravimetric Analyzer Operator's Manual, T.A. Instruments, February, 1997
- [4].Agilent Impedance Measurement Handbook, A guide to measurement technology and techniques, 4th Edition
- [5].I. Albinsson, Dielectric and Conductivity Studies of Polymer Electrolytes, Chalmers university, S-412 96 Göteborg, Sweden
- [6]. B.D. Cullity, S.R.Stock, Elements of X-Ray Diffraction, Prentice Hall, 2001

4. ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este capítulo se muestran las medidas realizadas por los equipos presentados en el capítulo tres. El análisis comienza con las curvas del DSC, en donde se pretende observar las posibles transiciones de fase que tienen las diferentes concentraciones al ser tratadas a un cambio de temperatura con una rata de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Luego, como modo de comparación con el DSC y estudio de posibles pérdidas de masa con respecto a la variación de la temperatura, se muestran las gráficas realizadas por el TGA para cada concentración a una rata de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El análisis de impedancia se presenta con objeto de poder estudiar el comportamiento de la conductividad iónica que presentan las diferentes concentraciones al realizar una variación de frecuencia de un campo eléctrico con respecto a la temperatura. Para este campo se usó una fem de 50 mV a un rango de frecuencias entre 5 Hz a 12 MHz y pasos de temperaturas cada 10°C . Por último, se presentan los resultados de difracción de rayos X con el fin de poder confirmar si existe o no algún cambio en la estructura de las diferentes concentraciones a temperatura ambiente.

4.1. Análisis de las medidas realizadas mediante el DSC.

Las medidas realizadas por el DSC se presentan en la gráfica 4.1, en donde se muestran las anomalías en el comportamiento de las diferentes concentraciones y en la gráfica 4.2 se muestran las anomalías más pequeñas que no se logran observar en el rango de temperatura entre 100°C a 190°C de la figura 4.1. Estas anomalías se representan como picos exotérmicos o endotérmicos según sea el caso, por ejemplo, para la muestra con una concentración $x = 0.0$, (KHS puro), se presenta un pico exotérmico a 110°C ($\Delta H = 1.194 \text{ J/g}$) y dos picos endotérmicos a 197°C ($\Delta H = 6.720 \text{ J/g}$) y 212°C ($\Delta H = 100.5 \text{ J/g}$). Los valores reportados por J.E. Diosa y Mellander [1] son muy cercanos a los obtenidos (exotérmico a 120°C con $\Delta H = 0.65 \text{ J/g}$ y dos endotérmicos a 178°C con $\Delta H = 15.3 \text{ J/g}$ y 212°C con $\Delta H = 124.1 \text{ J/g}$), en donde explican el pico exotérmico, como una pérdida de las moléculas de agua que se encuentran débilmente enlazadas al cristal. Para la transición de 178°C se considera como una consecuencia de una deshidratación térmica de la muestra que inicia sobre la superficie de la misma y se propaga hacia el interior de esta, la cual es descrita por la reacción

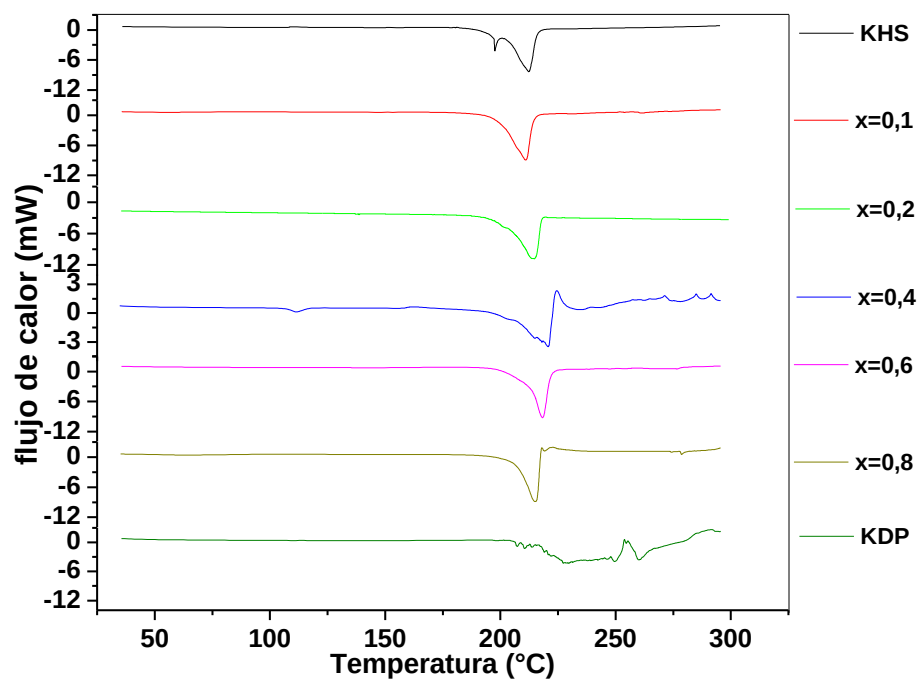
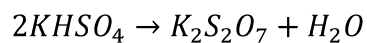


Figura 4.1. Medidas realizadas mediante el DSC para las diferentes concentraciones del sistema $(1-x)KHSO_4-xKH_2PO_4$.

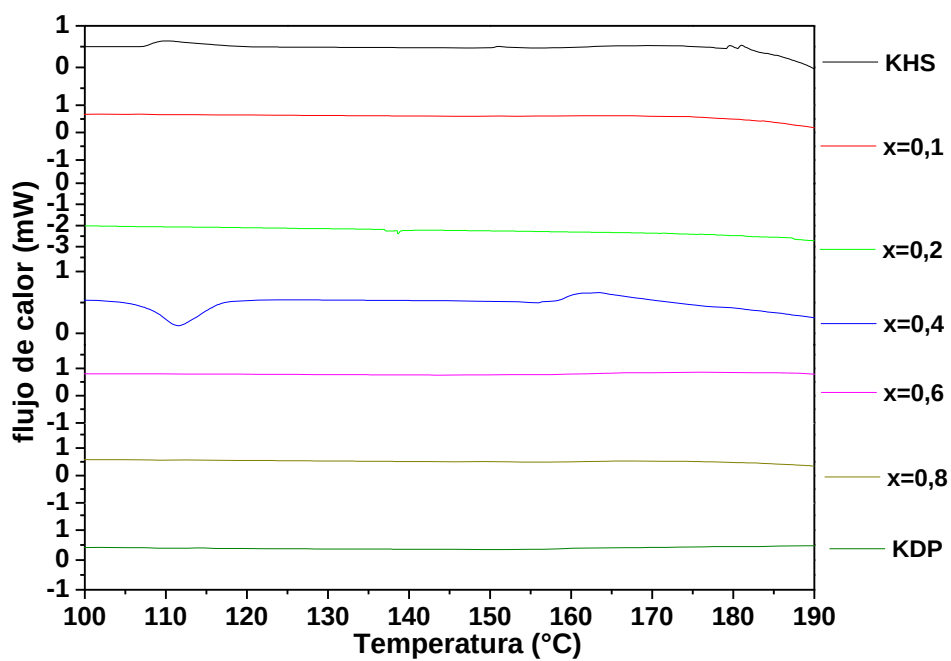


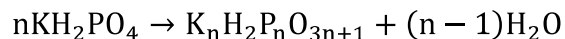
Figura 4.2. Medidas realizadas mediante el DSC entre 100°C a 190°C para las diferentes concentraciones del sistema $(1-x)KHSO_4-xKH_2PO_4$.

donde para temperaturas iguales ó superiores a 212°C la conversión se hace total.

Bridgman [2], encontró estas mismas transiciones a 164°C, 180°C y 205°C, en cambio, Payan y Haser [3] reportaron sólo una transición a 175 ° C por medidas de rayos X.

Por otro lado, para la muestra con concentración $x = 1.0$, no se presentan picos claramente definidos, las anomalías presentes están alrededor de 200 °C y 240 °C con entalpías $\Delta H = 258.56\text{J/g}$ y $\Delta H = 94.66\text{J/g}$ respectivamente.

En un trabajo realizado por Kwang-Sei Lee [4], que recopila los estudios efectuados a la familia del KDP, se reporta para las transiciones de fase a altas temperaturas, como las obtenidas para $x = 1.0$, la presencia de una reacción química de la forma



Donde n es el número de moléculas que participan en la reacción de descomposición. Las demás concentraciones se presentan en la tabla 4.1 en donde se pueden observar los valores de entalpía y temperatura de cada uno de los picos endotérmicos y exotérmicos presentes en las curvas del DSC.

Tabla 4.1. Datos de temperatura y entalpía para los picos observados mediante las medidas del DSC.

Concentración x	Anomalía 1		Anomalía 2		Anomalía 3	
0.0	110°C	1.194J/g	197°C	6.720J/g	212°C	100.5J/g
0.1	-	-	-	-	203°C	123.8J/g
0.2	-	-	-	-	213°C	318.7J/g
0.4	111°C	3.829J/g	162°C	1.826J/g	220°C	98.93J/g
0.6	-	-	-	-	201°C	130.8J/g
0.8	-	-	-	-	205°C	109.1J/g
1.0	-	-	200 °C	268.56J/g	240°C	94.66J/g

Estos valores son tomados de izquierda a derecha en cada una de las curvas. Para las concentraciones $x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8 se observa una fuerte variación en las temperaturas de deshidratación (Anomalía 3), aunque no es posible por ahora decirse con toda seguridad de qué tipo es, se puede considerar la deshidratación debido a que se encuentran en el rango de deshidratación de las muestras puras. Para la concentración $x = 0.4$ se presentan dos anomalías extras que no están en las otras concentraciones, una a

111°C y la otra a 162°C. Estos valores son nuevos debido a que aún no han sido reportados en la literatura.

4.2. Análisis de las medidas realizadas mediante el TGA.

Las medidas realizadas mediante el TGA están incluidas en la figura 4.3, donde se muestran en un barrido de calentamiento desde 25°C a 350°C a una rata de 10°C/min la variación de la masa de cada concentración con respecto a la temperatura.

Para una mejor comparación de los resultados con los del DSC, se realiza una grafica de la derivada de los datos del TGA con respecto a la temperatura. Este tipo de gráfica es conocida como DTG la cual muestra picos sobresalientes en cada anomalía. Un ejemplo de estas gráficas se presentan en las figuras 4.4 y 4.5 de las concentraciones $x = 0.0$ y $x = 1.0$ según correspondan.

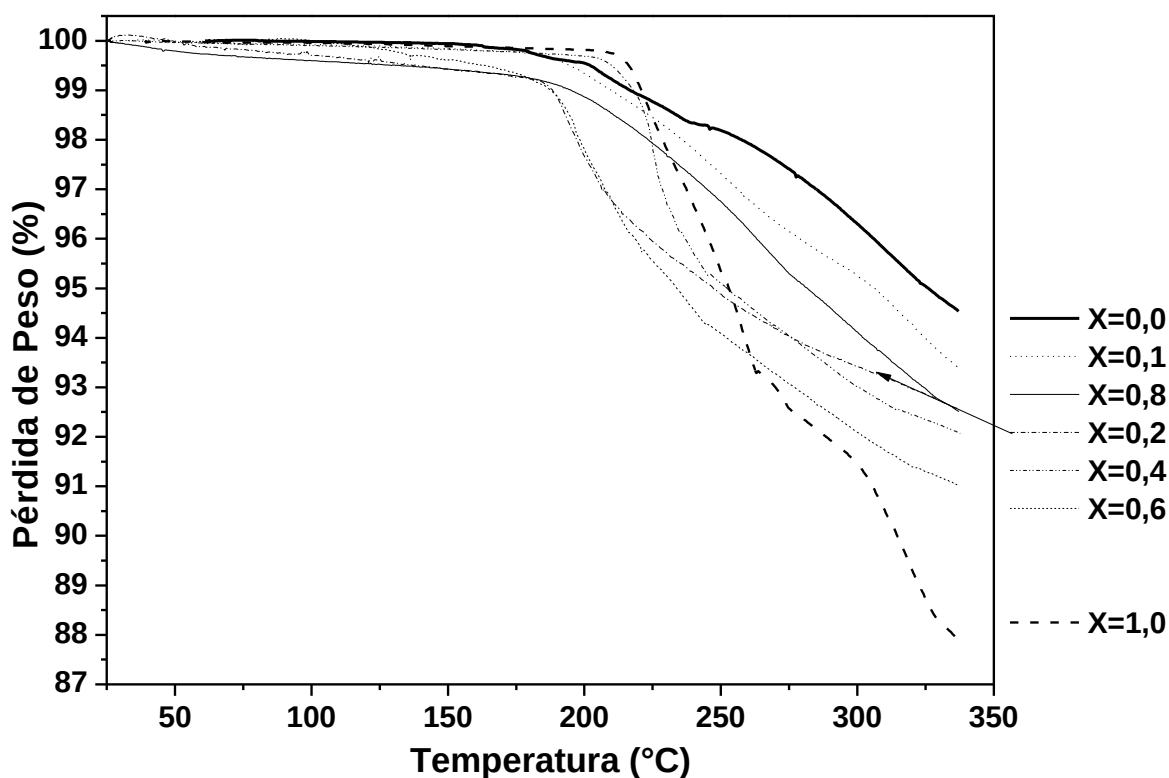


Figura 4.3. Medidas realizadas mediante el TGA para las diferentes concentraciones del sistema $(1-x)KHSO_4-xKH_2PO_4$

La curva TGA de la concentración $x = 0.0$ (KHS puro) muestra una pérdida de peso relativamente baja de 0.2630% para una temperatura observada en el DTG de 182°C, posiblemente debida a la pérdida de agua superficial, luego se observa una mayor pérdida de peso, 1.324% en una anomalía ancha de la curva del DTG que inicia en 194°C, la cual está relacionada con la anomalía observada en 197°C en el DSC, no obstante, esta pérdida de masa presente en el TGA apoya el hecho de que la transición observada por DSC es debido al inicio de una deshidratación térmica de la muestra. Finalmente se observa una pérdida de masa del 6 % a 350 °C.

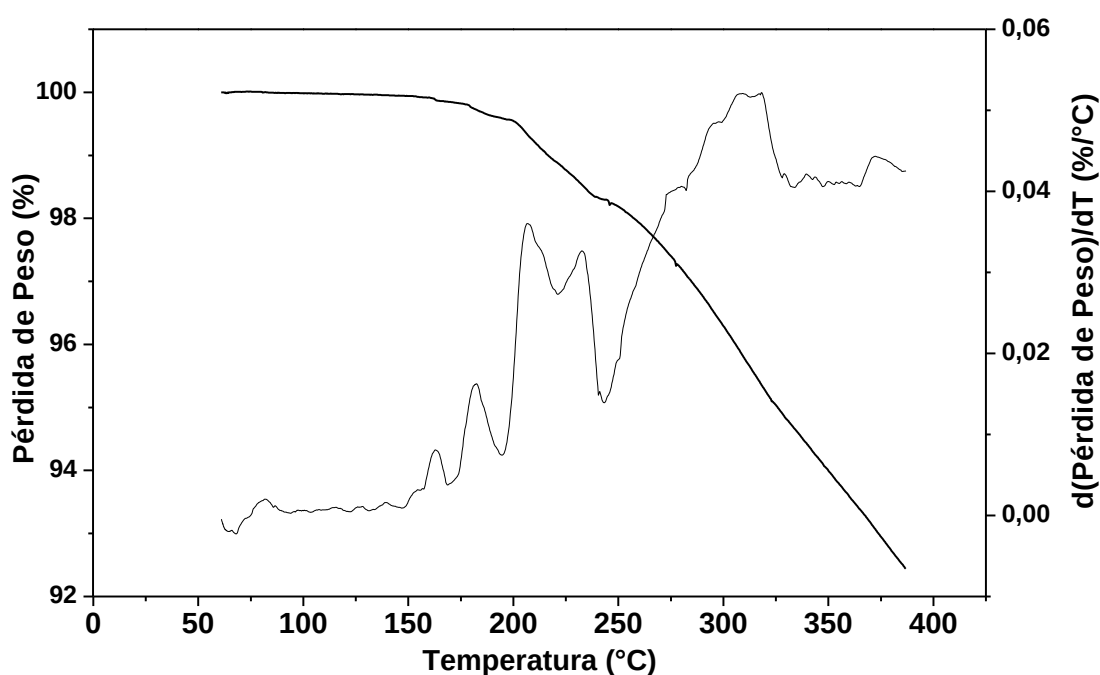


Figura 4.4. Medidas del TGA para una muestra con concentración $x = 0.0$ del sistema $(1-x)KHSO_4-xKH_2PO_4$, (a) Ciclo de calentamiento. (b) derivada de la curva a.

La gráfica de la figura 4.5 nos muestra para la concentración $x = 1.0$ una pérdida de masa de 0.2% a 200°C. Esta pérdida de masa se le atribuye a una pérdida del agua superficial de la muestra a esta temperatura. Por arriba de 200 °C se observa como la muestra pierde masa rápidamente, alcanzando un valor del 12 % a 350 °C.

Al comparar los datos del DSC de la concentración $x = 1.0$ con los del TGA, se puede notar que los valores de temperaturas obtenidas por el DTG están alrededor de los valores

obtenidos por el DSC, lo que indica que las anomalías observadas también pueden ser fruto de una deshidratación térmica.

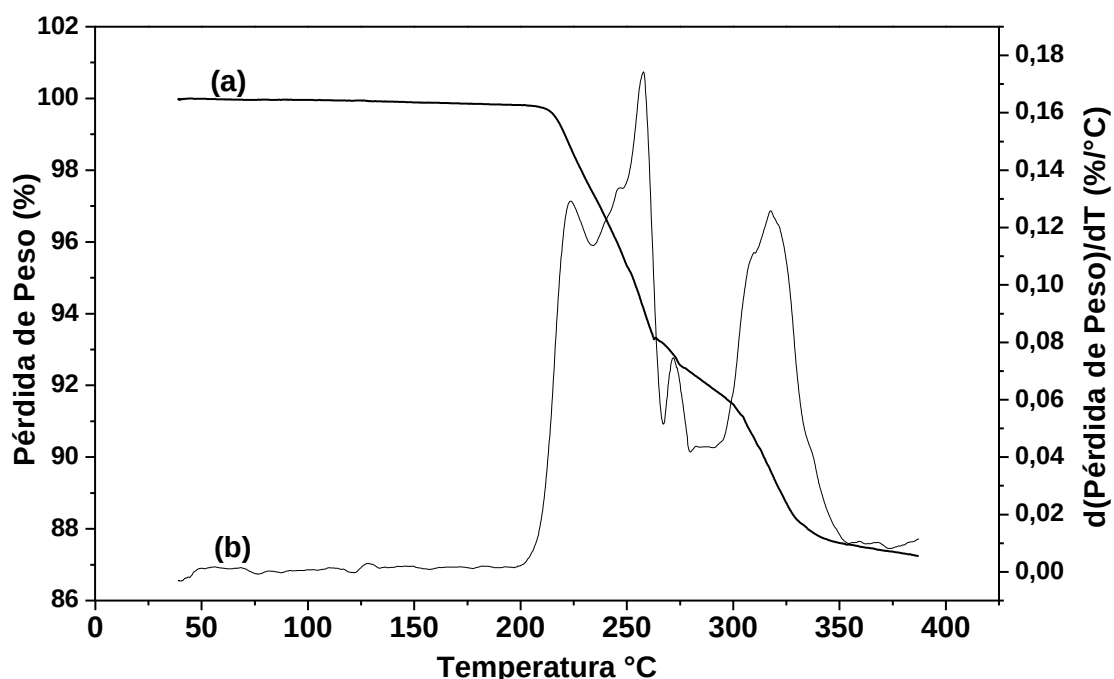


Figura 4.5. Medidas del TGA para una muestra con concentración $x = 1.0$ del sistema $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{KH}_2\text{PO}_4$, (a) Ciclo de calentamiento. (b) derivada de la curva a.

En las demás concentraciones, se observa en los resultados del TGA como alrededor de 200 °C empieza una gran pérdida de masa. Estas temperaturas están muy cercanas a las temperaturas donde se observan las anomalías en el DSC. Lo anterior indica que muy seguramente estas anomalías están relacionadas con un proceso de deshidratación térmica similar a lo que se reporta que sucede con las sales puras [1,4].

4.3. Análisis de las medidas realizadas en el Impedancímetro

Mediante el uso del Impedancímetro WAYNE KERR 6420, ver figura 3.5, se pudo realizar las medidas de la reactancia en función de la resistencia con una variación de la temperatura para las diferentes concentraciones del sistema $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{KH}_2\text{PO}_4$. Las muestras fueron tratadas a 50°C durante dos días y luego se sometieron a una temperatura de 110°C durante diez minutos en la celda completamente sellada en aire y a presión atmosférica. Cuando la muestra se enfría sin haberse abierto la celda, se comienzan las medidas en incrementos de 10°C hasta 170°C y después enfriando hasta 30°C, pudiéndose

obtener las curvas características de cada concentración. Un ejemplo de estas curvas en un ciclo de enfriamiento se puede apreciar en la figura 4.6, que pertenece a una concentración $x = 0.8$. En la gráfica se puede observar que a mayor temperatura los valores de corte en la resistencia son cada vez más pequeños hasta el punto en que es necesario ampliar una parte de la gráfica.

En este diagrama se encuentran círculos completos a bajas y altas temperaturas, junto con pequeñas interferencias de los electrodos debido a la gran resistencia de la muestra (del orden de los $M\Omega$). El comportamiento mostrado por estas curvas se puede aproximar mediante circuitos equivalentes en cada una de ellas, utilizando el programa ZView y así lograr un valor cercano de la resistencia real del bulto. En la figura 4.4 se presenta el circuito equivalente para una temperatura de 80°C de la gráfica 4.7. El mejor ajuste para esta curva fue un elemento CPE en paralelo a una resistencia R_p y en serie con otra denominada R_s .

El componente CPE se utiliza debido a la simetría del sistema, pues una capacitancia común no se aproxima correctamente a los datos, mostrando una resistencia de bulto mayor

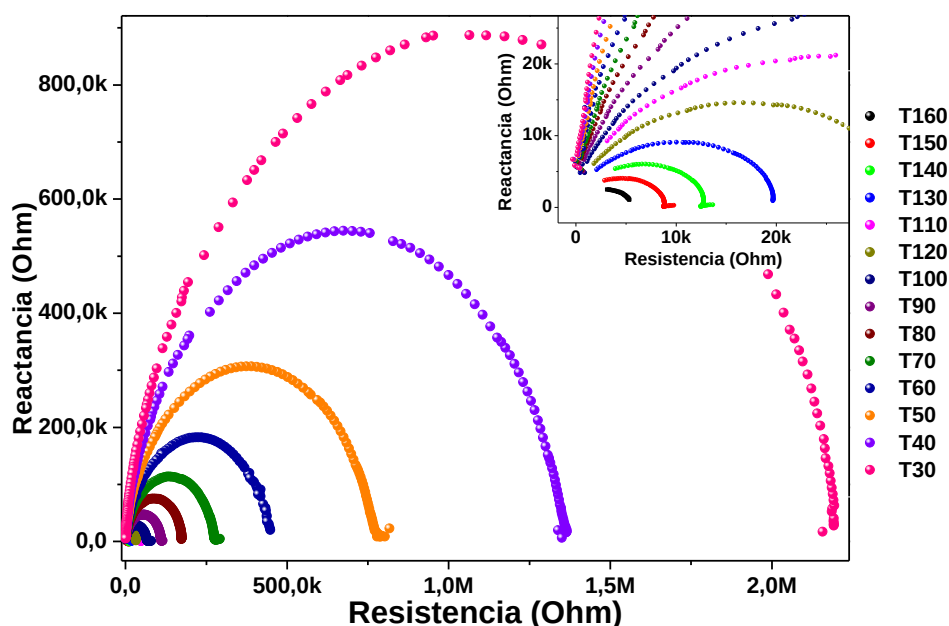


Figura 4.6. Diagrama de reactancia en función de la resistencia para la rampa de enfriamiento con $x = 0.8$.

o menor que la obtenida por este modelo. CPE es conocido como un elemento de fase constante donde

$$CPE = Z_{CPE} = 1/Q_0(i\omega)^n$$

Siendo $n = 0.89925$, $Q_0 = 3.159 \times 10^{-11} S \cdot s^{0.8992}$, $R_s = 713.8\Omega$ y $R_p = 176860\Omega$

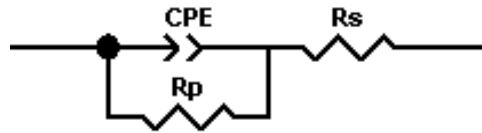


Figura 4.7. Esquema del circuito equivalente utilizado en la aproximación de la curva de reactancia en función de la resistencia para el cálculo de la resistencia de corte a una temperatura de 80°C. CPE es un elemento de fase constante, R_s y R_p son resistencias en serie y en paralelo.

Con los datos obtenidos de la resistencia del bulto mediante el modelo por circuito equivalente, se calculó la conductividad iónica para cada una de las concentraciones a diferentes temperaturas, las cuales se muestran para un barrido de calentamiento en la figura 4.8 y un barrido de enfriamiento en la figura 4.9.

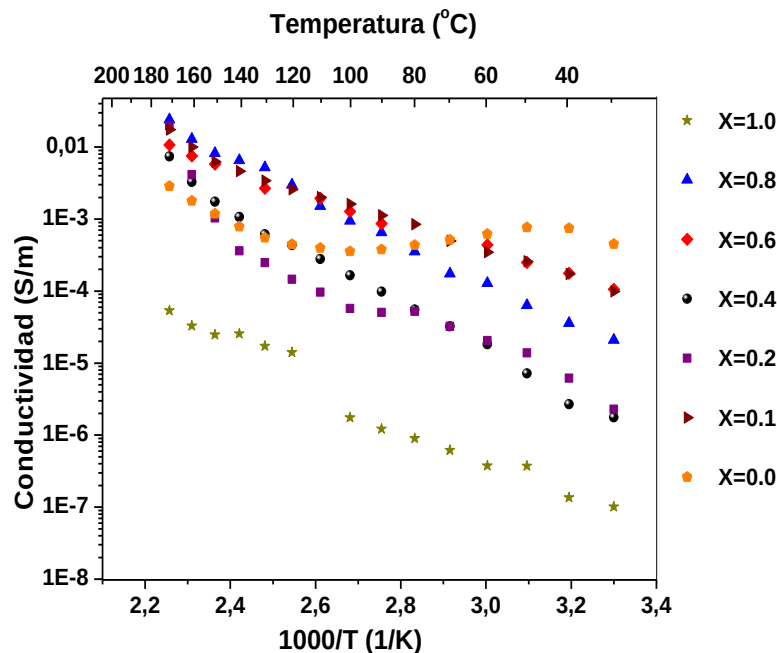


Figura 4.8. Diagrama de conductividad en función del inverso de la temperatura en una barrido de calentamiento para las diferentes concentraciones del sistema $(1-x)KHSO_4-xKH_2PO_4$.

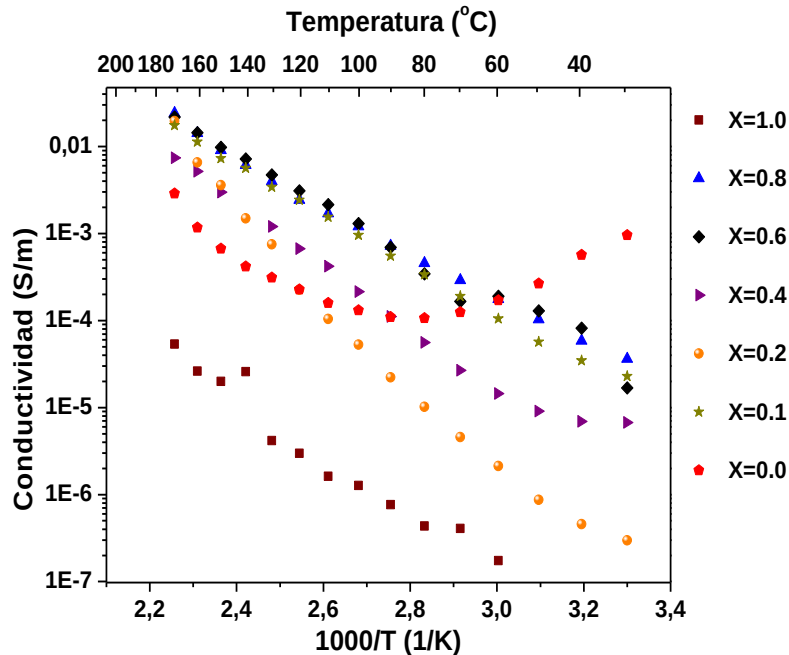


Figura 4.9. Diagrama de conductividad en función del inverso de la temperatura en una barrido de enfriamiento para las diferentes concentraciones del sistema $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{KH}_2\text{PO}_4$.

En estas gráficas se puede observar para las diferentes concentraciones del sistema $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{KH}_2\text{PO}_4$ un comportamiento tipo Arrhenius en los procesos de conducción. Para el KHS, $x = 0.0$, se observa una caída en la conductividad en el barrido de calentamiento hasta alrededor de los 100°C (figura 4.8), este comportamiento es debido a que el KHS es una sal muy hidrofóbica, por lo cual a temperatura ambiente se observa una conductividad del orden de 10^{-3} S/m^{-1} , la cual empieza a disminuir a medida que se incrementa la temperatura debido a la pérdida de agua. Por arriba de 100°C ya se puede observar un comportamiento tipo Arrhenius. Algo similar se observa en el barrido de enfriamiento. Las energías de activación son iguales a 0.63eV en el rango de temperaturas entre 120°C y 170°C para el barrido de calentamiento y de 0.44eV entre 100°C y 150°C para el barrido de enfriamiento. J.E.Diosa reporta [6] energías de activación iguales a 0.37eV en el rango de 51°C a 140°C y 1.33 eV entre 146°C a 187°C para el barrido de enfriamiento.

Por otro lado si consideramos el KDP, $x = 1.0$, se tienen energías de activación igual a 0.55eV en el barrido de enfriamiento y 0.68 eV en el de calentamiento. Esta segunda

energía es consistente con la reportada por J.H.Park [7]. J.E.Diosa y otros [8] reportaron una energía de activación en una muestra policristalina de KDP igual a 0,81eV durante un barrido de calentamiento.

Para las otras concentraciones y como se mencionó antes se observa un comportamiento tipo Arrhenius en la conductividad. Es de resaltar que las muestras con concentraciones de $x = 0.1, 0.6$ y 0.8 exhiben los mejores valores de conductividad, siendo del orden 10^{-4} Sm^{-1} a temperatura ambiente y de 10^{-2} Sm^{-1} a 160°C y superando los valores de las sales puras, en un orden de magnitud al KHS y en dos órdenes de magnitud al KDP. Este resultado hace estas muestras atractivas para su aplicación en celdas de combustibles. A continuación se presentan los valores de las energías de activación para cada una de las concentraciones:

Tabla 4.2. Datos de Concentración x y Energía de Activación para las rampas de calentamiento y enfriamiento.

Concentración x	Energía de Activación (eV)	
	Calentando	Enfriando
0.0	0,63	0,44
0.1	0,40	0,56
0.2	0,61	0,93
0.4	0,66	0,73
0.6	0,43	0,60
0.8	0,58	0,53
1.0	0,55	0,68

Las figuras 4.10 y 4.11 muestran las curvas de conductividad en función de la concentración a diferentes isothermas. Estos resultados fueron obtenidos de las curvas de conductividad en función de la temperatura calentando y enfriando respectivamente. Las curvas muestran dos máximos, en $x = 0.1$ y $x = 0.8$ calentando, y en $x=0.1$ y $x=$ entre 0.6 y 0.8 enfriando. En estas concentraciones se obtiene los mayores valores de conductividad en cada una de las isothermas, superando a la de las sales puras $x = 0.0$ y $x = 1.0$ (KHSO_4 y KH_2PO_4) alcanzando valores del orden de 10^{-4} Sm^{-1} a temperatura ambiente y de 10^{-2} Sm^{-1} a 160°C .

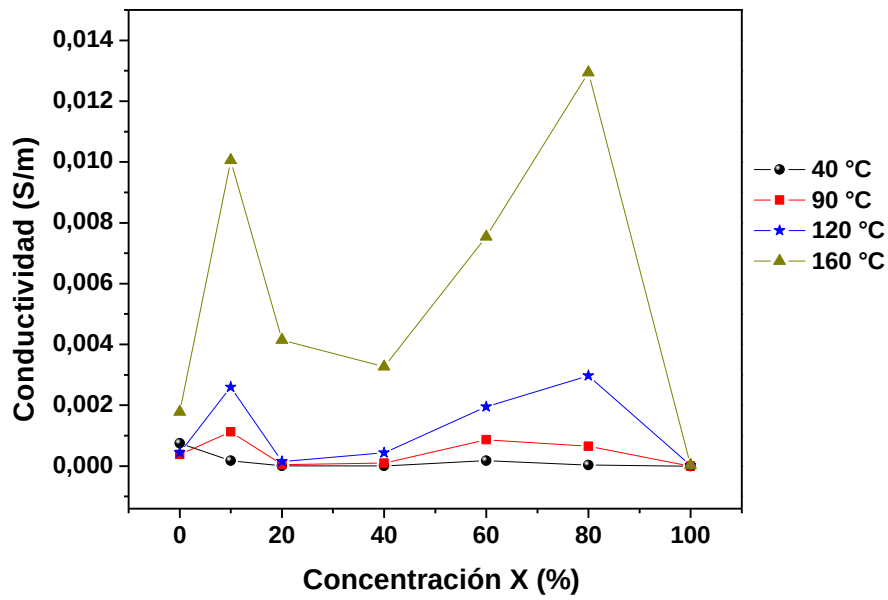


Figura 4.10. Diagrama de conductividad en función de la concentración x para diferentes isotermas, en un barrido de calentamiento del sistema $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{KH}_2\text{PO}_4$.

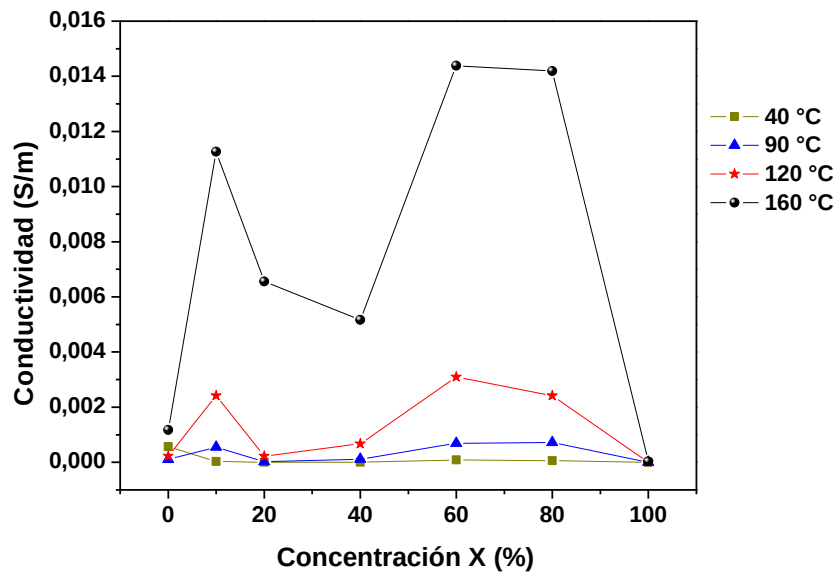


Figura 4.11. Diagrama de conductividad en función de la concentración x para diferentes isotermas, en un barrido de enfriamiento del sistema $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{KH}_2\text{PO}_4$.

4.4. Análisis de las medidas realizadas mediante Difracción de rayos X.

La figura 4.12 muestra los resultados del espectro de difracción de rayos X obtenido mediante el equipo X'Pert PRO MRD de PANalytical de las muestras tratadas en una isoterma de 50°C y luego enfriadas a temperatura ambiente para la realización de las medidas. Las concentraciones $x = 0.0, 1.0$ correspondientes a las sales puras KHS y KDP respectivamente presentan los picos pertenecientes a la estructura Ortorrómbica y tetragonal reportados en la literatura [9,10]. Para las otras concentraciones se observa algunos cambios en el espectro. Para observar mejor este hecho, la figura 4.13 muestra los picos máximos de difracción alrededor de 20° a 35°, en la cual se observa un corrimiento en las máximas intensidades y la aparición de nuevos picos. Para estudiar detalladamente los posibles cambios estructurales que hayan sufrido estas muestras se requiere hacer un estudio más detallado, utilizando por ejemplo el método de Ritveld. Es de recordar que para las concentraciones de $x=0.1, 0.6$ y 0.8 se obtuvieron los mayores valores de conductividad, resultado que puede estar relacionado con estos cambios en la estructura observados.

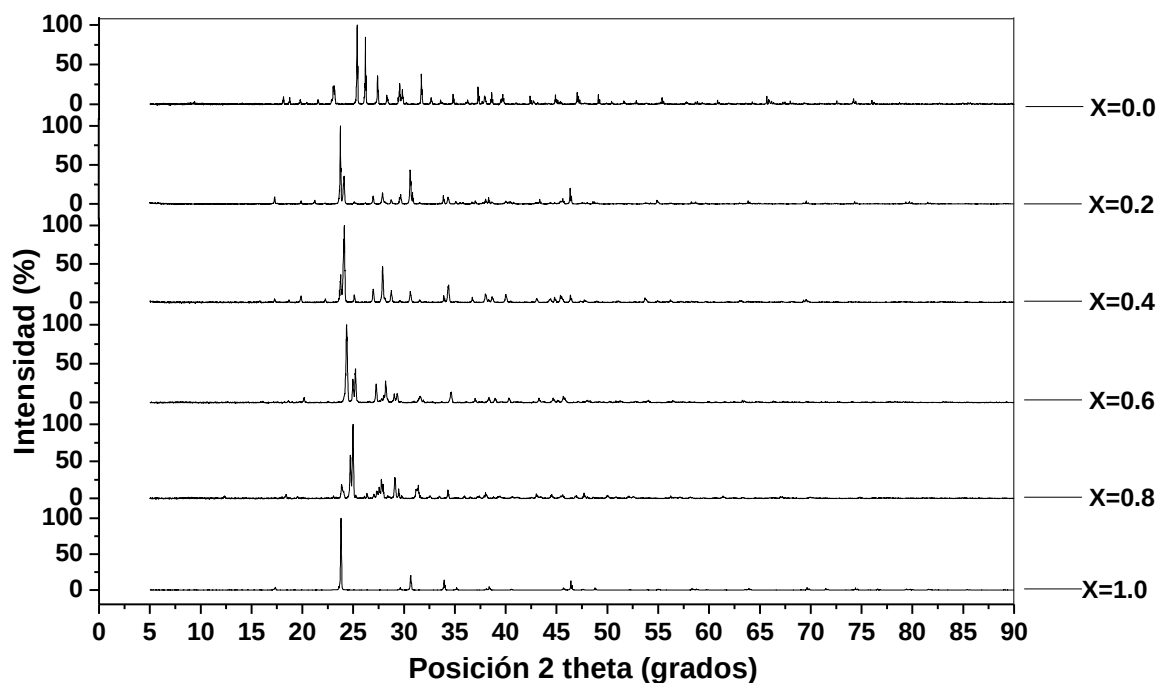


Figura 4.12. Espectro de rayos X para las diferentes concentraciones del sistema $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{KH}_2\text{PO}_4$

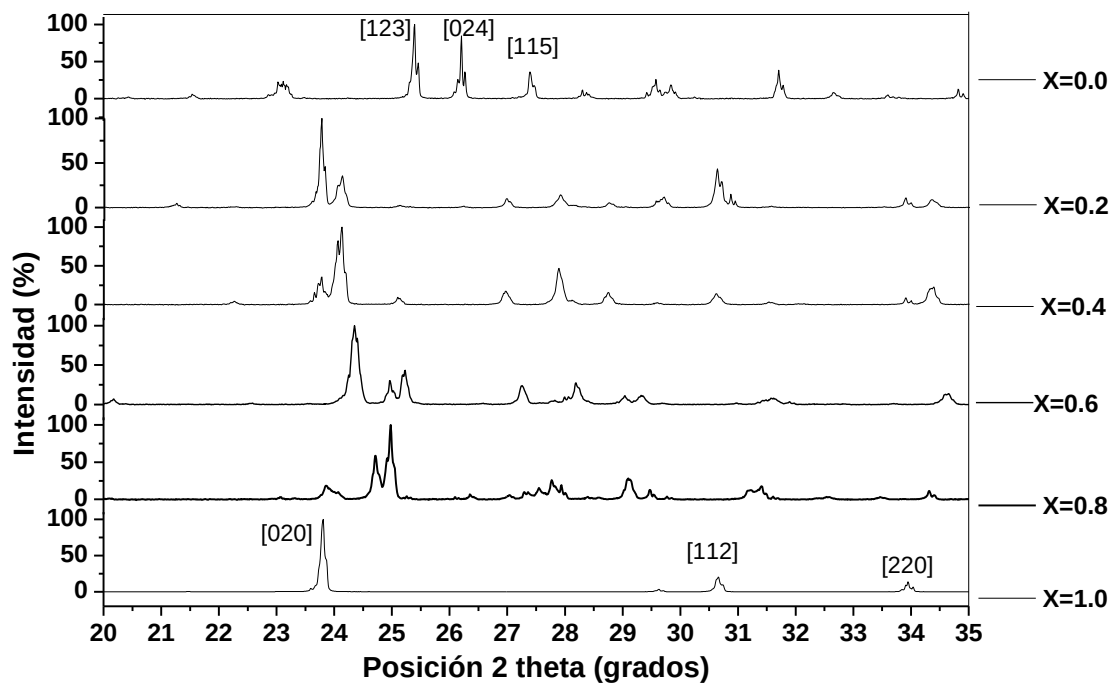


Figura 4.13. Espectro de rayos X en el rango de 20° a 35° para las diferentes concentraciones del sistema $(1-x)\text{KHSO}_4 \cdot x\text{KH}_2\text{PO}_4$.

REFERENCIAS

- [1].J.E. Diosa, R.A. Vargas, E. Mina, E. Torijano, B.-E. Mellander, Phys. Stat. Sol. (b) **220**, 641 (2000).
- [2].W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **52** (1916/1917) 91.
- [3].F. Payan and R. Haser, Acta Crystallogr., **B 32**, 1875 (1976).
- [4].Kwang-Sei Lee, J. Phys. Chem. Solids **Vol. 57**, No. 3, pp. 333-342, 1996.
- [5].Torijano Cruz Esperanza, Estudio de la movilidad protónica y sus transiciones de fase en sales hidrogenadas, tesis doctoral, universidad del valle, Cali, Abril 2001.
- [6].J.E. Diosa, R.A. Vargas, I. Albinsson, B.-E. Mellander, Solid State Ionics **176** (2005) 2913-2916.
- [7].B. A Strukov, I. V. Shaidstein, T. V. Pavlovskaya, S. V. Grabovskii, Y. Uesu, M. Fukunaga, and L. Carman, Ferroelectrics **267**, 329 (2002).
- [8].J.E. Diosa, R.A. Vargas, I. Albinsson, B. -E. Mellander, Phys. Stat. Sol. (b) **241**, No. 6, 1369 -1375 (2004).

5. CONCLUSIONES Y ACTIVIDADES FUTURAS

5.1. CONCLUSIONES

1. Los resultados de DSC del sistema $(1-x) \text{KHSO}_4 \cdot x\text{KH}_2\text{PO}_4$ para las diferentes concentraciones muestran que las anomalías observadas para $x = 0.0$ en 109°C , 197°C y 212°C y para $x=1.0$ alrededor de 200°C y 240°C están cercanas a las reportadas en la literatura. Algunos cambios se observan en los termogramas para las otras concentraciones, especialmente para $x=0.4$ se observa dos nuevas anomalías en 111°C y 162°C , las cuales no han sido reportadas en la literatura.
2. Los resultados de termogravimetría para todas las concentraciones muestran procesos de deshidratación térmica a temperaturas cercanas a las anomalías reportadas por el DSC, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura por algunos autores para las sales puras, es decir, que las anomalías observadas son fruto de una deshidratación térmica.
3. Los resultados de conductividad para todas las concentraciones muestran un comportamiento tipo Arrhenius. Es de resaltar que las muestras con concentraciones de $x = 0.1, 0.6$ y 0.8 exhiben los mejores valores de conductividad, siendo del orden 10^{-4} Sm^{-1} a temperatura ambiente y de 10^{-2} Sm^{-1} a 160°C superando los valores de las sales puras, en un orden de magnitud al KHS y en dos órdenes de magnitud al KDP. Este resultado hace estas muestras atractivas para su aplicación en celdas combustibles.
4. Las medidas de rayos X para las muestras puras, están de acuerdo con los reportados en la literatura, Ortorrónica para el KHS y tetraédrica para el KDP. Para las otras concentraciones se observa un corrimiento en las máximas intensidades y la aparición de nuevos picos lo cual hace necesario realizar estudios más detallados para estudiar estos cambios estructurales.

5.2. ACTIVIDADES FUTURAS

De los estudios realizados al sistema $(1-x) \text{KHSO}_4\text{-}x\text{KH}_2\text{PO}_4$ podemos observar que es de gran interés estudiar con más detalle las muestras con concentraciones $x=0.1$, 0.6 y 0.8 y de ser posible preparar otras concentraciones como $x = 0.7$ y 0.9 para así obtener con más precisión las concentraciones con mayores valores de conductividad y realizar medidas en celdas de combustibles.

Realizar estudios más detallados de difracción de rayos X, con la ayuda de programas como el método de Ritvelt para así obtener una información cuantitativa de la estructura de las muestras que exhiben mayor conductividad, que permitan dar información acerca de la causa del aumento de la conductividad de estas muestras respecto a las sales puras.

Dopar las muestras con más alta conductividad con nanopartículas, para ver si es posible mejorar estos valores de conductividad, sobre todo a temperatura ambiente.