



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS y NATURALES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PAMPA

TESINA PRESENTADA PARA OBTENER
EL GRADO ACADÉMICO DE
LICENCIADO EN QUIMICA

“OBTENCION DE NUEVOS ELECTROLITOS SOLIDOS.
FORMACION DE SOLUCIONES SOLIDAS”.

Andrea Elisa HECK

SANTA ROSA (LA PAMPA)

ARGENTINA

2010

PREFACIO:

Esta Tesina es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Licenciado en Química, de la Universidad Nacional de La Pampa y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad ni en otra Institución Académica. Se llevó a cabo en el Laboratorio de Química de la Facultad de ciencias Exactas y Naturales de la UNLPam y en el Laboratorio de Fisicoquímica, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, durante el período comprendido entre el 7 de Septiembre de 2009 y el 30 de Septiembre de 2010, bajo la dirección de Doctora Mariela Sola; y la codirección de la Doctora Susana Pettigrosso.

30/09/10

Andrea E. Heck
DNI: 32.650.717

Departamento de Química

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PAMPA

AGRADECIMIENTOS:

- A la Universidad Nacional de La Pampa
- A la Universidad Nacional del Sur por permitirme desarrollar la parte experimental de este trabajo, en el área de Fisicoquímica del Departamento de Química.
- A la Dra. María Rosa Prat del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur por haber realizado, generosamente, las determinaciones calorimétricas (DTA).
- A la Ing. María Emilia Rapp de grupo CINSO, CITEFA, CONICET (Bs. As) y a la Dra. Silvina Marfil del Departamento de Geología, Universidad Nacional del Sur por su colaboración en la obtención de los difractogramas de Rayos X.
- A mis Directoras, Dra. Mariela Sola y Dra. Susana Pettigrosso, por su paciencia, apoyo y enseñanza.
- A los docentes de la UNLPam.
- A mi familia por todo su apoyo incondicional en estos años de estudio.
- A mis compañeros, amigos y futuros colegas por tantos buenos recuerdos.

RESUMEN

El comportamiento fisicoquímico de electrolitos sólidos resulta de interés para el desarrollo de celdas de estado sólido, en las que es importante tanto el empleo de buenos conductores como así también, el conocimiento y control de las reacciones electrónicas asociadas con el pasaje de corriente y/o la generación de una diferencia de potencial en las mismas.

El presente trabajo está relacionado con la hipótesis de que el dopado de electrolitos modelos mejora sus propiedades eléctricas. Para ello se estudió la influencia que ejercía la incorporación de bromuro de cadmio, CdBr_2 , en las transiciones de fases del electrolito sólido bromuro cuproso, CuBr , empleando técnicas tales como: análisis térmico y calorimétrico diferencial (DTA y DSC) y difracción de rayos X a distintas temperaturas (DRX). Con los resultados obtenidos, se confeccionó el diagrama de fases parcial correspondiente al sistema binario, CuBr-CdBr_2 , formado por el electrolito modelo, CuBr , al que se le adicionó un compuesto sólido conteniendo el anión común al del electrolito y catión heterovalente tal como CdBr_2 .

El efecto del agregado de distintas cantidades de dopante, Cd(II) , se manifestó en la disminución de la temperatura de transición, con respecto a aquella correspondiente al compuesto puro. Esta disminución resultó tanto mayor a medida que aumentaba la concentración de CdBr_2 . Además, se determinó el límite de solubilidad del compuesto adicionado, lo cual permitió detectar la presencia de una solución sólida, constituyendo un nuevo electrolito.

INDICE:

I.	INTRODUCCIÓN	1
I.1.	ELECTROLITOS SÓLIDOS	1
I.2.	DOPADO HOMOGÉNEO.....	6
I.3.	TRANSFORMACIÓN DE FASES EN SÓLIDOS. DIAGRAMA DE FASES DE DOS COMPONENTES	7
II.	OBJETO DEL TRABAJO.	11
III.	MATERIALES Y MÉTODOS	12
III.1.	ELECCIÓN DEL ELECTROLITO y DEL DOPANTE.....	12
III.2.	ANÁLISIS TÉRMICO	12
III.2.1	ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA)	12
III.2.2.	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	14
III.2.3.	ASPECTOS CUANTITATIVOS DE LAS CURVAS DE DTA Y DSC	15
III.2.4.	APLICACIONES DE LAS CURVAS.....	16
III.3.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	17
IV.	PARTE EXPERIMENTAL	20
IV.1.	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	20
IV.2.	ANÁLISIS TÉRMICO.....	22
IV.3.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	22
V.	RESULTADOS	23
V.1.	ANÁLISIS TÉRMICO Y CALORIMÉTRICO DIFERENCIAL.....	23
V.2.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	26
I.	CONCLUSIONES.	30
V.	BIBLIOGRAFIA	31

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los avances de la ciencia y la tecnología permiten el desarrollo de nuevos materiales. En los últimos años han tenido gran impulso los estudios relativos al desarrollo y al empleo de celdas electroquímicas en las que la fase conductora iónica está constituida por un sólido, en lugar de una solución líquida como en el caso de las convencionales. El rango de utilización de este tipo de celdas cubre la obtención de datos termodinámicos a altas y medianas temperaturas, celdas de combustible, baterías de largo tiempo de almacenaje y facilidad de miniaturización y sensores de gases. En estos casos, el electrolito es un material sólido en el cual la conducción electrónica es mínima y el transporte de materia se debe, bajo la aplicación de un campo eléctrico apropiado, a la migración de iones.

En el presente trabajo se emplearon sólidos cristalinos en los cuales la conducción eléctrica se debe principalmente al movimiento de iones. Estos materiales se denominan *electrolitos sólidos*.

I.1. ELECTROLITOS SÓLIDOS

Un electrolito sólido es un compuesto, generalmente un cristal iónico, que puede conducir corriente eléctrica por el movimiento de uno o más de sus componentes. En términos generales, se trata de un medio iónico análogo a una solución electrolítica acuosa o a una sal fundida, de manera que son aplicables los conceptos de la electroquímica básica, salvo algunas características especiales, resultantes del estado de agregación [1].

Un cristal se construye a partir de la repetición regular de “motivos estructurales”, que pueden ser átomos, moléculas o iones. Una *red espacial* es el patrón formado por puntos que representan las localizaciones de esos motivos. La red espacial es una disposición tridimensional infinita de puntos, cada uno de los cuales se encuentra rodeado de manera idéntica por sus vecinos, lo que define la estructura básica del cristal. La *celda unidad* es un paralelepípedo imaginario y puede pensarse como una región fundamental a partir de la cual se construye el cristal entero mediante desplazamientos rotacionales (como ladrillos en una pared) como se muestra en la fig. 1.

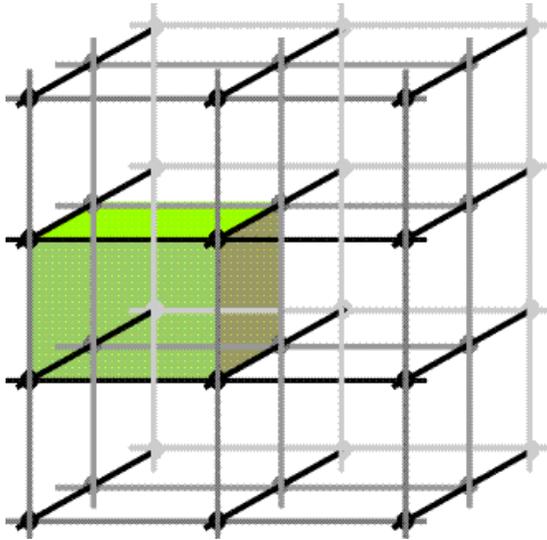


Fig. 1. Una celda unidad es una figura de lados paralelos (pero no necesariamente rectangular) a partir de la cual se puede construir la estructura cristalina entera mediante traslaciones únicamente (no reflexiones, rotaciones ni inversiones).

Tales celdas unidad se denominan *primitivas*. Las longitudes de los lados de una celda unidad se denotan con a , b y c y los ángulos entre ellos, α , β y γ .

Las celdas unidad se clasifican en siete sistemas cristalinos de acuerdo con los elementos de simetría rotacional que poseen. Existen sólo catorce redes espaciales en tres dimensiones llamadas *redes de Bravais*. Una *celda unidad primitiva* con puntos de red sólo en los vértices se denota P. Una *celda unidad centrada en el cuerpo* (I) también tiene un punto de red en su centro. Una *celda unidad centrada en las caras* (F) tiene puntos de red en sus vértices y también en los centros de sus seis caras tal como se muestra en la fig. 2.

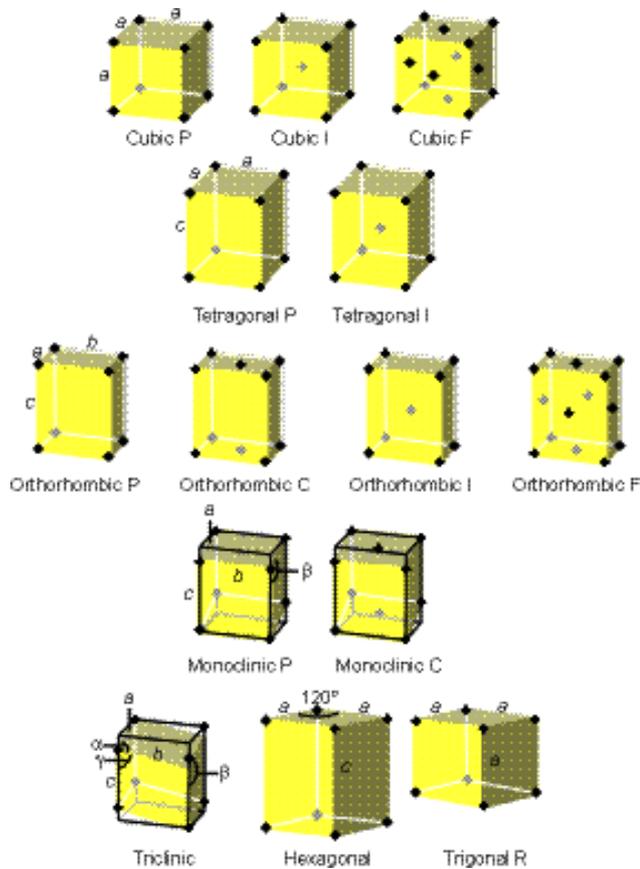


Fig. 2. Las catorce redes de Bravais. Los puntos son puntos de red, y no necesariamente están ocupados por átomos. P denota una celda primitiva (R se utiliza para una red trigonal). I una celda unidad centrada en el cuerpo, F una celda unidad centrada en las caras y C (A o B) una celda con puntos de red sobre dos caras opuestas.

En los sólidos iónicos, los cristales de compuestos de iones monoatómicos se modelan por apilamiento de esferas rígidas por lo tanto es necesario tener en cuenta las cargas y los radios iónicos diferentes (típicamente, los cationes son más pequeños que los aniones). El **número de coordinación** de un ión es el número de vecinos de carga opuesta más cercanos; la estructura en sí misma se caracteriza por tener coordinación (n_+ n_-) donde n_+ es el número de coordinación del catión y n_- el del anión.

Los sólidos iónicos son generalmente menos densos que los metales. El mejor empaquetamiento que se puede lograr es la estructura de cloruro de cesio, fig. 3, con coordinación (8,8), en la que cada catión está rodeado por ocho aniones y cada anión está rodeado por ocho cationes.

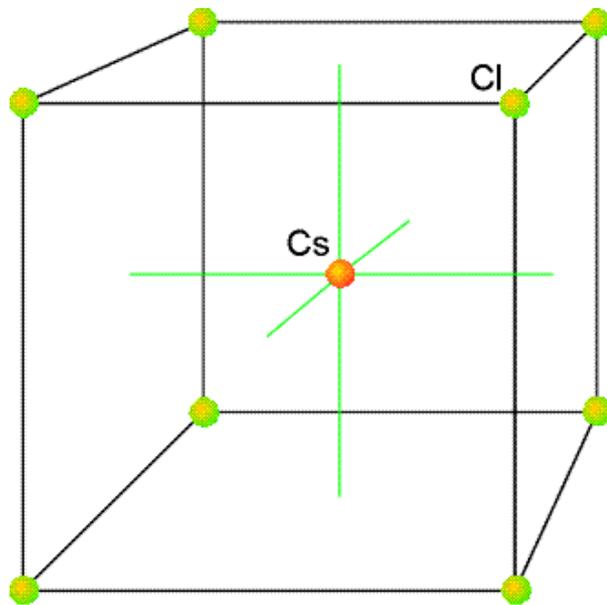


Fig. 3. La estructura del cloruro de Cesio consiste en dos arreglos cúbicos simples interpenetrados de iones, uno de cationes y el otro de aniones, de manera tal que cada cubo de iones de una clase tiene un contraión en su centro

Una estructura usual adoptada es la *estructura de la sal común*, con coordinación (6,6), ejemplificada por el NaCl, fig. 4, que puede representarse por dos arreglos cúbicos F (fcc) levemente expandidos interpenetrados.

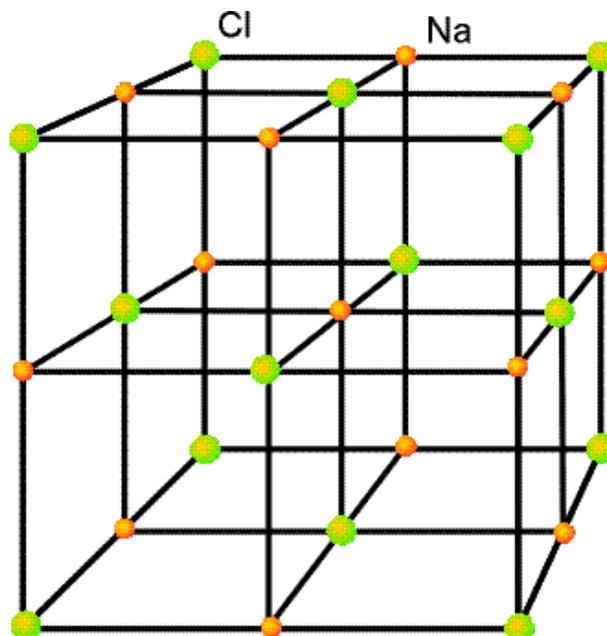


Fig. 4. La estructura de la sal común (NaCl) consiste en dos arreglos cúbicos centrados en las caras, levemente expandidos y que se interpenetran mutuamente, de iones. El ensamblado entero que se muestra aquí es una celda unidad.

El cambio desde la estructura de cloruro de cesio a la de la sal común está relacionado con el valor de la **relación de radios**, γ :

$$\gamma = \frac{r_{pequeño}}{r_{grande}}$$

Los dos radios son los de los iones más grandes y más pequeños en el cristal. La estructura del CsCl debe esperarse cuando $\gamma > 0.732$ y la estructura de la sal común cuando $0.414 < \gamma < 0.732$. Para $\gamma < 0.414$, el empaquetamiento más eficiente conduce a una coordinación de cuatro que corresponde al tipo exhibido por la forma esfalerita (o blenda de cinc) del ZnS [2] tal como se muestra en la fig. 5.

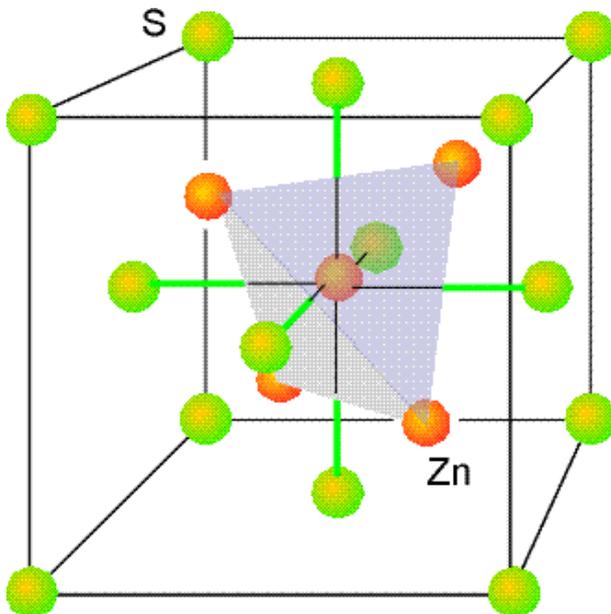


Fig. 5. La estructura de la forma Esfalerita del ZnS muestra la localización de los átomos de Zn en los huecos tetraédricos formados por el arreglo de los átomos de S. (Hay un átomo de S en el centro del cubo, en el interior del tetraedro de átomos de Zn.).

El fenómeno de conducción iónica en sólidos cristalinos, es posible por la presencia de algún tipo de imperfección en la estructura. Dichas imperfecciones se denominan *defectos puntuales* que pueden ser: a) sitios de la red vacíos, denominados *vacancias* y, b) iones ubicados en sitios *intersticiales* de la red, tal como se observa en la fig. 6. Estos defectos no se presentan aislados, sino de a pares, a fin de mantener la electroneutralidad total y la constancia de la relación de sitios aniónicos a catiónicos.

Estos materiales resultan de interés tecnológico y para muchas aplicaciones, es deseable que tengan una elevada conductividad a temperatura ambiente. Pero, debido a que los mecanismos que permiten la difusión dentro del sólido se activan térmicamente, sólo muy pocos electrolitos poseen conductividades altas a temperaturas moderadas.

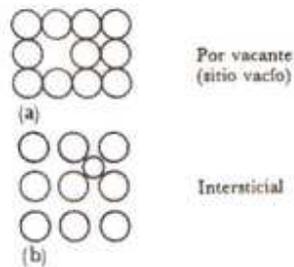


Fig. 6. Defectos atómicos

La interpretación atómica del comportamiento conductor no es nueva sino que proviene de los primeros años del siglo XX, a partir de los trabajos de Joffé quién introdujo por primera vez el concepto de ión intersticial y de vacancia, es decir la idea de que los iones puedan abandonar su lugar en la red cristalina y ocupar un lugar intersticial de la misma, generando a la vez, un lugar vacante [3].

Existen diferentes maneras de optimizar la conducción iónica. Por un lado, elevando la temperatura donde determinadas redes cristalinas sufren una transformación tal que presentan un número de sitios disponibles mucho mayor que el número de iones presentes en condiciones de moverse. Los iones se distribuyen entonces, estadísticamente, a través de los sitios de red manifestando alta conductividad iónica. Por otro lado, mediante la sustitución parcial de los iones de la red cristalina por otros, extraños a la misma, con el fin de mejorar las propiedades conductivas y lograr también la posible aplicación de estos electrolitos a temperaturas menores. Se originan así nuevos materiales en los cuales el ión sustituto se disuelve en la matriz y es el responsable de la conducción iónica del sólido, lo que constituye el *dopado homogéneo*.

Por último se puede optimizar la conducción iónica por adición de una sustancia que coexista en otra fase: *dopado heterogéneo*.

I.2. DOPADO HOMOGÉNEO

Unas de las metas principales en la electroquímica del estado sólido es mejorar las propiedades eléctricas de los electrolitos sólidos [4]. Un método apropiado es el *dopado homogéneo* que se basa en la disolución del dopante dentro del material conductor, lo que

principalmente puede producir dos efectos: a) modificar los portadores de carga, cambiando su concentración y/o tipo predominante y b) modificar la estructura, lo cual puede producir un cambio en la energía de activación para los procesos de conducción.

Para modificar la concentración y tipo de defectos suelen introducirse dopantes que proveen iones con carga diferente de los que se reemplazan en la estructura (iones aliovalentes), lo que implica que otro defecto deba compensar el defecto o exceso de carga.

Para modificar la energía de activación suelen introducirse iones con igual carga y diferente tamaño ya que se modifican los parámetros de la red cristalina, facilitando el mecanismo de transporte de los iones. Vale aclarar que los efectos mencionados no se presentan por separado ya que una carga diferente, suele afectar también a la red y un ión con igual carga puede tener más o menos afinidad por ella, afectando así la concentración de defectos.

Por medio de un dopado homogéneo adecuado se pueden mejorar las propiedades eléctricas. Sin embargo esto presenta limitaciones pues al introducir en la estructura del electrolito muchos defectos, esta puede colapsar y además, al existir una gran concentración de defectos, estos se pueden combinar variando su concentración, causando una disminución de la conductividad en el transcurso del tiempo.

I.3. TRANSFORMACIÓN DE FASES EN SÓLIDOS. DIAGRAMA DE FASES DE DOS COMPONENTES

Los diagramas de fase resumen gráficamente los rangos de temperatura (o presión) y composición en los cuales las fases o mezclas de fases son estables en condiciones de equilibrio termodinámico. Contienen información sobre composiciones de compuestos y soluciones sólidas, transiciones de fase y temperaturas de fusión.

La regla de las fases está dado por la ecuación

$$P + F = C + 2$$

P es el número de fases presentes en el equilibrio, C es el número de componentes necesarios para describir el sistema y F es el número de grados de libertad o variables independientes (presión, temperatura y composición de las fases presentes). El número de fases presentes en el equilibrio es el número de porciones físicamente distintas y mecánicamente separables, siendo homogéneas cada una de ellas.

La diferencia entre fases cristalinas puede ser debido a que sus componentes son distintos, por ej: tiza (CaCO_3) y arena (SiO_2), o que sus componentes son los mismos pero la composición es distinta, así los silicatos de magnesio enstantitas, MgSiO_3 , y forsterita, Mg_2SiO_4 , tienen diferente composición, estructura y propiedades. Algunos sólidos pueden tener la misma composición química pero fases cristalinas diferentes lo cual se conoce como *polimorfismo*.

Un factor muy importante y a su vez complicado en la clasificación de las fases sólidas es la presencia de una *solución sólida*. Una solución sólida es una sola fase que tiene composición variable.

El número de compuestos de un sistema es el número de constituyentes que en las diferentes fases pueden variar independientemente. Es el número mínimo de constituyentes necesarios para describir completamente la composición de las fases presentes. El número de grados de libertad es el número de variables (temperatura, presión y composición) que deben ser especificados para que el sistema quede completamente determinado [5].

Cuando se trabaja con diagramas de fases es muy importante aclarar que se entiende por *equilibrio*. El estado de equilibrio de un sistema corresponde al mínimo de energía libre de Gibbs, definida por:

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

Siendo H la entalpía, U la energía interna, p la presión, V el volumen, T la temperatura absoluta y S la entropía. Como en los sólidos, los cambios de volumen son generalmente pequeños, al considerar variaciones de energía libre puede hablarse casi indistintamente de energía interna (U) o de entalpía ($H = U + pV$). A temperaturas bajas, éste es precisamente el término que predomina, es decir el sistema tiende a adoptar la estructura con la menor energía interna posible. A temperaturas más elevadas, aumenta la influencia del término entrópico, que incluso pasa a ser el dominante, ya que conduce a una disminución de la energía libre [6].

Los diagramas de temperatura-composición para mezclas sólidas sirven de guía para el diseño de importantes procesos industriales como la fabricación de pantallas de cristal líquido y semiconductores [2]. La fase sólida posee una estructura y composición uniformes en toda su extensión y está separada de otras fases por límites bien definidos, a través de los cuales ocurren modificaciones discontinuas en estructura o composición. Para un mismo sólido, la transición o transformación de fase conlleva cambios estructurales en la configuración atómica o electrónica.

Un modo de explicar un diagrama de fases de dos componentes es el siguiente: Sean C y B dos sustancias miscibles en todas proporciones en la fase líquida y completamente inmiscibles en fase sólida. La mezcla de cantidades arbitrarias de los líquidos B y C da lugar a un sistema monofásico, como los sólidos B y C son completamente insolubles entre sí, al disminuir la temperatura de la disolución líquida los componentes puros B o C se congelarán, abandonando la disolución.

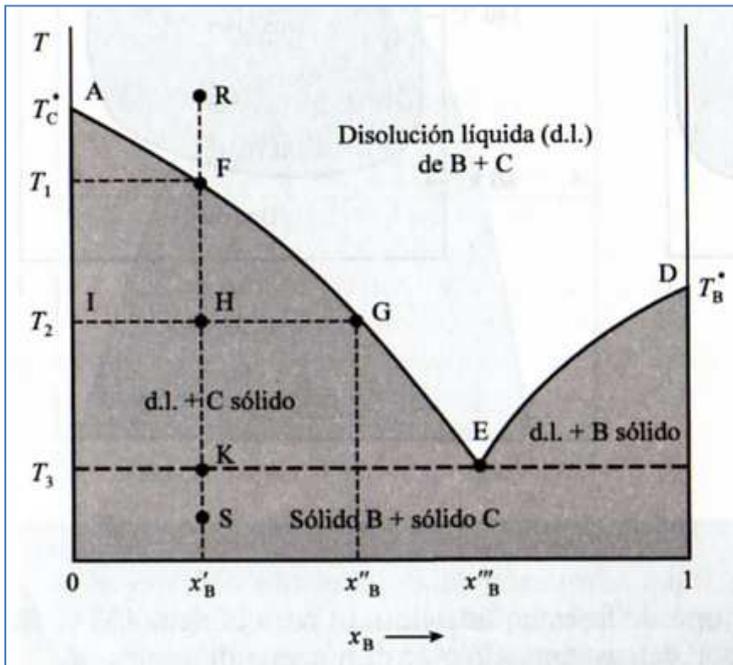


Fig. 7. Diagrama de fases sólido-líquido cuando existe miscibilidad total en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida. P se mantiene constante.

Las dos curvas del punto de congelación se cortan en el punto E, fig. 7. Para una disolución con $X_{B,l}$ a la izquierda de E, se congelará el componente C cuando T disminuye. Si $X_{B,l}$ se encuentra a la derecha de E, será el componente B el que se congele. Para los valores de T y $X_{B,l}$ correspondientes al punto E, los potenciales químicos de B y C en la disolución son iguales a los potenciales químicos de los sólidos B y C puros, respectivamente, y tanto B como C se congelan cuando se enfría una disolución con la composición eutéctica X'''_B . El punto E es el *punto eutéctico*.

Ciertos pares de sustancias forman disoluciones sólidas. En una disolución sólida de B y C no existen cristales individuales de B o de C. Por el contrario, las moléculas, átomos o iones se mezclan unos con otros a nivel molecular, y la composición de la disolución se puede modificar de forma continua a lo largo de un cierto intervalo.

En una solución sólida *intersticial*, las moléculas o átomos de B (que deben ser pequeños) ocupan los intersticios (huecos) de la estructura cristalina de la sustancia C. En una

solución sólida *sustitucional*, las moléculas, átomos o iones de B sustituyen a aquellos de C en posiciones aleatorias de la estructura cristalina [7].

Muchas mezclas binarias reaccionan de diferentes formas, una de ellas es la *fusión congruente*, donde el líquido que se forma de la mezcla tiene la misma composición que el compuesto sólido. Otra forma, es la *fusión incongruente*, en la que un compuesto funde en sus componentes sin formar una fase líquida [8].

II. OBJETO DEL TRABAJO.

La finalidad del presente trabajo fue obtener información sobre el comportamiento físicoquímico de electrolitos sólidos. Para ello se estudiaron distintas mezclas del sistema CuBr-CdBr₂ y se emplearon técnicas de caracterización de materiales sólidos a fin de construir el diagrama de fases parcial del mencionado sistema.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1. ELECCIÓN DEL ELECTROLITO y DEL DOPANTE

El electrolito sólido a dopar debe cumplir con determinadas características:

- ser conductor iónico moderado a alta temperatura
- poseer mecanismos de conducción conocidos
- fácil de obtener
- de fácil manejo

En este trabajo se eligió CuBr que presenta tres fases sólidas:

- a) *Fase γ* a $T \leq 385$ °C, estructura cristalina cúbica centrada en las caras (tipo blenda de cinc) con parámetro de red, $a = 0,569$ nm.
- b) *Fase β* a 385 °C $\leq T \leq 469$ °C, estructura cristalina wurzita con parámetro (hexagonal) de red, $a = b = 0,406$ nm y $c = 0,666$ nm.
- c) *Fase α* a $T > 469$ °C hasta el punto de fusión a $T = 488$ °C, estructura cristalina cúbica centrada en las caras (tipo blenda de cinc) con parámetro de red, $a = 0,456$ nm.

La conductividad iónica en la fase β , a temperaturas próximas a 400 °C, es del orden de 1 S.cm^{-1} , valor comparable a la de los electrolitos líquidos, y la conductividad electrónica es cinco o seis órdenes de magnitud menor [9]. En cuanto a la química de defectos, presenta desorden tipo Frenkel, iones cobre intersticial y vacancias de cobre, conduciendo a altas temperaturas por intersticiales y a bajas temperaturas, por vacancias.

El dopante empleado fue CdBr_2 sólido ya que según datos de bibliografía, se encontró un aumento en la conductividad eléctrica a menores temperaturas que las correspondientes al CuBr puro. Esto se explica porque el ión bivalente de cadmio ocupa el lugar del ión cobre monovalente en la estructura cristalina, se produce una vacancia de cobre lo cual facilita el movimiento de iones en el sólido, contribuyendo de este modo al mencionado aumento de la conductividad [4].

III.2. ANÁLISIS TÉRMICO

III.2.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA)

Es la técnica de análisis térmico más simple y más ampliamente usada. Consiste en registrar la diferencia en temperatura, ΔT , entre la muestra y un material de referencia cuando ambos están sujetos al mismo programa de calentamiento.

El instrumento para análisis térmico diferencial (DTA) consiste en un bloque simple que posee un horno con cavidades simétricas tanto para la muestra como para la referencia el cual actúa como disipador de calor. Además, el soporte de la muestra presenta conductividad térmica baja a fin de asegurar una señal de diferencia de temperatura adecuada durante el evento térmico, figs. 8.a y 8.b.

Si ocurre un evento endotérmico tal como una fusión, ΔH positivo, la temperatura de la muestra, T_s , queda retrasada con respecto a la temperatura de la referencia, T_r , la cual continúa aumentando su temperatura, es decir, la muestra emplea la temperatura para obtener la energía necesaria, en forma de calor, para la transición de fase (en la fusión por ejemplo, $T_s < T_r \rightarrow \Delta T \neq 0$). Si se registra, $\Delta T = T_s - T_r$ en función de T_r , temperatura del horno, el resultado se muestra en la figura 8.c. Si ocurre un proceso exotérmico tal como una oxidación, ΔH negativo, la respuesta será en la dirección opuesta.

El pico negativo que se muestra en la figura 8.c, se denomina “pico endotérmico”. La temperatura a la cual la respuesta del registro está a mayor distancia de la línea de base, T_{max} , es dependiente de la velocidad de calentamiento usada en el programa de temperatura y factores tales como tamaño de muestra y posición de la termocupla. El área debajo de la curva, está relacionada con el valor del cambio de entalpía correspondiente al evento térmico.

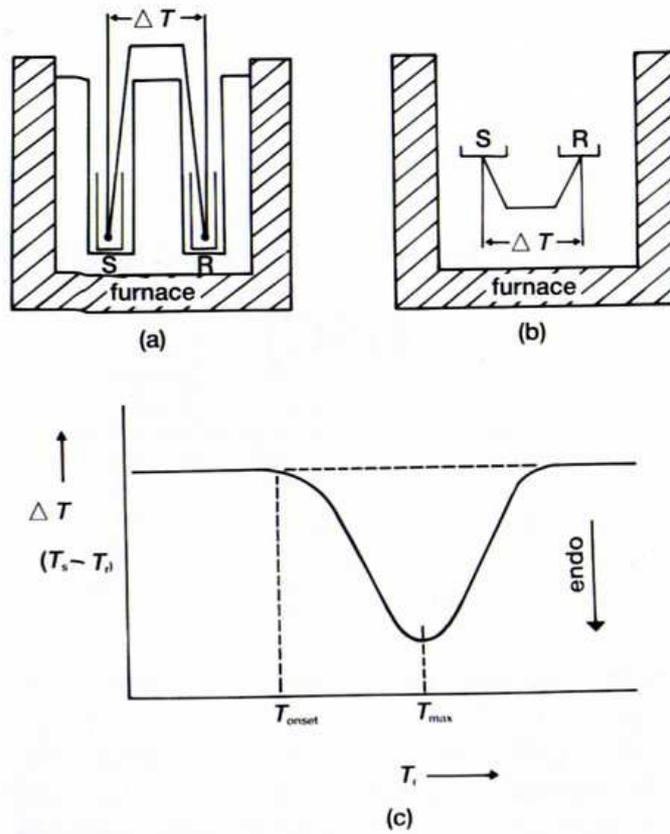


Fig. 8. (a) Aparato clásico de DTA (S= muestra, R= referencia). (b) Variación de Temperatura, (c) curva DTA típica.

III.2.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En el análisis calorimétrico diferencial (DSC), la muestra y el material de referencia se mantienen a la misma temperatura ($\Delta T = T_s - T_r = 0$) a lo largo de todo el programa de temperatura controlada. En este caso se mide la cantidad de calor requerida para aumentar la temperatura de una sustancia a una velocidad predeterminada. Así, cuando se verifica un cambio de fase, se añade o se sustrae energía térmica a la muestra o el material de referencia a fin de mantener ambas sustancias a la misma temperatura. Debido a que este suministro es exactamente equivalente, en magnitud, a la energía absorbida o liberada en la transición, se manifiesta como un pico en el registro. En dicho registro se representa el flujo de calor en función de la velocidad de calentamiento o enfriamiento.

Hay muchas similitudes entre DSC y DTA incluyendo el aspecto de las curvas de análisis térmicos obtenidas pero, el principio de DSC es marcadamente diferente del DTA. El equipo y la curva de DSC se muestran en las figs. 9.a y 9.b. En DSC, las respuestas endotérmicas son

representadas usualmente como positivas, por encima de la línea de base, correspondientes a un aumento de transferencia de calor a la muestra comparada con la referencia; es decir que la muestra absorbe calor para producir el cambio de fase (fusión por ejemplo, donde $T_s = T_r \rightarrow \Delta T = 0$). Esto es exactamente la convección opuesta a la usada comúnmente en DTA, donde las respuestas endotérmicas son representadas como temperaturas negativas, debajo de la línea de base, indicando, de este modo, que la temperatura de muestra queda retrasada con respecto a la temperatura de referencia.

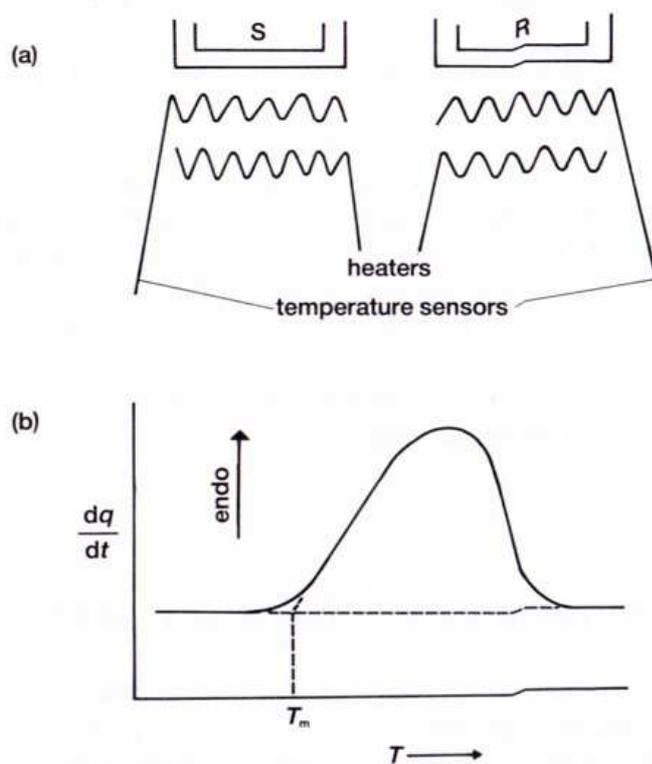


Fig. 9. (a) Aparato clásico de DSC (S= muestra, R= referencia), (b) Curva de DSC típica

III.2.3. ASPECTOS CUANTITATIVOS DE LAS CURVAS DE DTA Y DSC

Las características de interés en las curvas de DTA o DSC son las desviaciones de la señal a partir de la línea de base, lo cual se puede atribuir a diferentes situaciones y no siempre resultan fáciles de establecer. Así: a) desplazamientos iniciales de la línea de base misma a partir del "0", resultan tanto de las diferencias entre las propiedades térmicas de la muestra y del material de referencia, como también de la asimetría en la construcción de los soportes de

muestra y de referencia; b) las líneas de base que se presentan con pendiente requieren compensación electrónica; c) cuando, luego de un evento térmico, el registro no vuelve a la línea de base original, indica que las propiedades térmicas de la sustancia cuando se encuentra en la fase de alta temperatura, son diferentes a aquéllas correspondientes a la fase de baja temperatura.

Los cambios abruptos en la pendiente o en la posición de la línea base, frecuentemente indican transiciones de fases de segundo orden. El cambio de entalpía para tales transiciones es cero, pero se presenta una variación en la capacidad calorífica. Una vez que se definió la línea de base satisfactoria, el área del pico endo o exotérmico, A, se determina por integración mecánica o electrónica y la misma es proporcional al cambio de entalpía que se produce en el evento térmico representado:

$$\Delta H = A.K / m$$

Siendo, m: masa de la muestra y K: factor de calibración que se determina relacionando el cambio de entalpía conocido y el valor del área del pico, ambos correspondientes a la muestra de referencia.

III.2.4. APLICACIONES DE LAS CURVAS

- Es posible estimar el contenido de impurezas (hasta un máx. de 3 moles %) ya que se obtienen “bandas” más anchas.
- Medidas de capacidad calorífica de materiales, ya que cuando la línea de base de los registros obtenidos por DSC se desplaza en la dirección endotérmica, el desplazamiento es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra.
- Determinación de diagramas de fases, a partir de los registros obtenidos por DSC y DTA, bajo condiciones de muestra cuidadosamente definidas y a bajas velocidades de calentamiento y enfriamiento de forma tal que se alcance el equilibrio. Los datos obtenidos permiten construir el diagrama de fases del sistema.
- Los resultados obtenidos usando DTA y DSC son cualitativamente tan similares que sus aplicaciones no pueden ser tratadas por separado. Generalmente el DTA puede usarse para temperaturas mayores que DSC pero se obtiene información cuantitativamente más confiable con DSC [10].

III.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El fenómeno de difracción es la interferencia causada por un objeto en la trayectoria de las ondas electromagnéticas, y el patrón de intensidad variable resultante se llama patrón de difracción. La difracción se produce cuando las dimensiones de los objetos difractantes son comparables con la longitud de onda de la radiación.

Los rayos X pueden ser difractados al pasar a través de un cristal porque sus longitudes de onda son comparables a la separación de planos de la red cristalina.

La difracción de rayos X es una técnica analítica, versátil y no destructiva para identificar y determinar cuantitativamente formas cristalinas conocidas como fases, correspondientes a los compuestos presentes en una muestra de polvos o de sólidos.

Se llega a esta identificación de una muestra desconocida por comparación del patrón de difracción de rayos X, o difractograma, obtenido con una base de datos de reconocimiento internacional, que contiene los patrones de más de 7000 fases.

Una red cristalina es una distribución tridimensional regular (cúbica, rómbica, etc.) de átomos en el espacio. Ellos están dispuestos de manera tal que forman una serie de planos paralelos separados unos de otros por una distancia d , la que varía de acuerdo a la naturaleza del material para cada cristal, fig. 10.

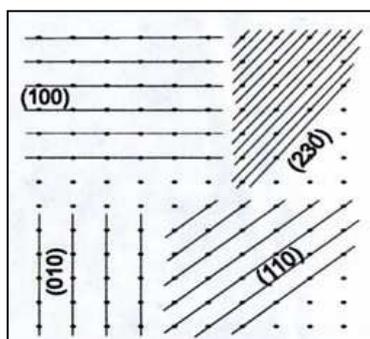


Fig 10. Algunos de los planos que pueden trazarse a través de su espacio rectangular de la red y sus correspondientes índices de Miller (hkl)

Los rayos X son radiación electromagnética con longitudes de onda del orden de los 10^{-10} m, por lo general se generan al bombardear un metal con electrones de alta energía. Los electrones se desaceleran a medida que ingresan en el metal y generan radiación con un espectro continuo de longitudes de onda denominadas Bremsstrahlung. Superpuestos sobre el continuo se encuentran algunos picos pronunciados de alta intensidad, estos picos se originan a partir de las colisiones de los electrones entrantes con los electrones en las capas internas de los átomos. Una colisión expulsa un electrón de la capa interna, y un electrón de alta energía cae al lugar vacante, emitiendo el exceso de energía como un fotón de rayos X. Si el electrón

cae en una capa K (una capa con $n=1$), los rayos X se clasifican como radiación K, y de manera similar para las transiciones a las capas L ($n=2$) y M ($n=3$) [11].

Cuando un haz monocromático de rayos X de longitud de onda λ incide sobre los planos de la red de un cristal con un ángulo θ se produce difracción, sólo cuando la distancia recorrida por los rayos reflejados a partir de planos sucesivos, difieren en un número entero n de longitudes de onda. Variando el ángulo θ se satisfacen las condiciones de la ley de Bragg para distintos espaciamientos d , en materiales policristalinos, fig. 11.

$$\text{Ley de Bragg} \rightarrow n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

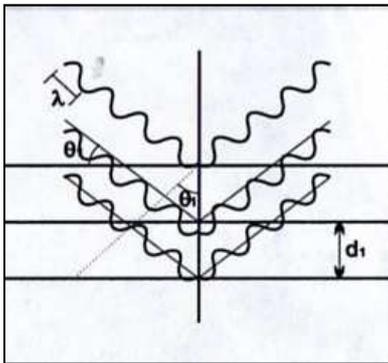


Fig. 11. La derivación convencional de la ley de Bragg asume que cada plano de red refleje la radiación incidente.

Graficando las posiciones angulares y las intensidades de los picos de difracción resultantes, se obtiene un patrón que es característico de esa muestra.

Con los datos obtenidos de una medición de XRD, se construye un difractograma, mostrando las fases presentes (posición de los picos), concentración de las fases (altura de los picos), contenido de materiales amorfos (aumento de la línea de base) y tamaño y/o deformación de las cristalitas (ancho de pico). A modo de ejemplo en la fig. 12 se muestra la emisión de Rayos X correspondiente a un metal.

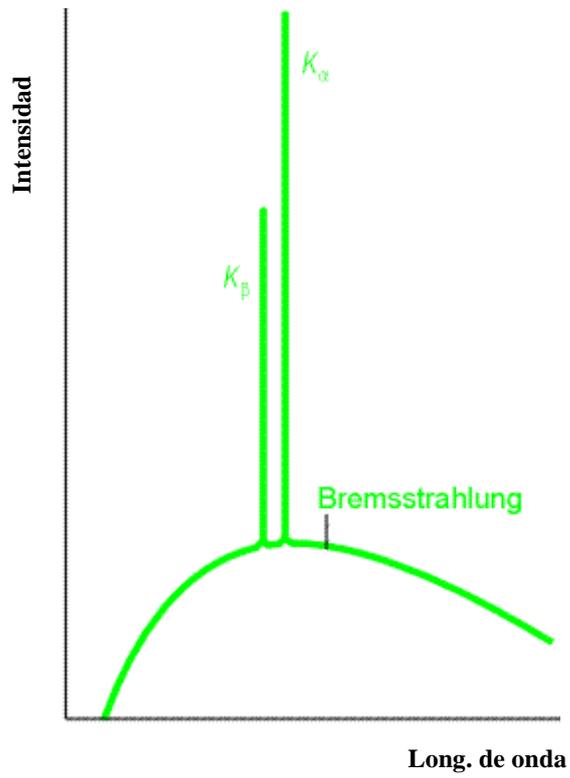


Fig. 12. La emisión de Rayos X a partir de un metal consiste en un fondo de longitudes de onda Bremsstrahlung, amplio y continuo, con transiciones pronunciadas superpuestas sobre él. El nombre K indica que la radiación proviene de una transición en la cual un electrón cae en un lugar vacante de la capa K del átomo.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para llevar a cabo el presente trabajo, se prepararon muestras que respondieron a las siguientes relaciones molares: 99% CuBr-1% CdBr_2 ; 98% CuBr-2% CdBr_2 ; 96% CuBr-4% CdBr_2 ; 93% CuBr-6% CdBr_2 ; 92% CuBr-8% CdBr_2 ; 90% CuBr-10% CdBr_2 ; 85% CuBr-15% CdBr_2 ; 80% CuBr-20% CdBr_2 . Para ello se emplearon reactivos de calidad p.a. pesando las cantidades necesarias, según las proporciones detalladas, en balanza analítica al 0,01 mg marca Ohaus Adventural y luego fueron pulverizadas en mortero de ágata, fig. 13. Cada una de las mezclas en polvo se colocó en una navetilla de cuarzo, fig.14 y se introdujo en un horno de vidrio, fig. 15, se mantuvo durante 1 hora a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno purificado para eliminar el oxígeno presente y evitar una posible oxidación del cobre; luego se calentaron a, aproximadamente, 500 °C por espacio de 2 horas para lograr la fusión y de esa manera, asegurar la homogeneización de la mezcla. Posteriormente las muestras se pulverizaron en mortero de ágata, figs. 16, 17 y 18.

Las mezclas así obtenidas fueron sometidas a: análisis térmico (DTA) y a dos de ellas se le realizaron análisis calorimétrico diferencial (DSC) y difracción de rayos X (XRD).

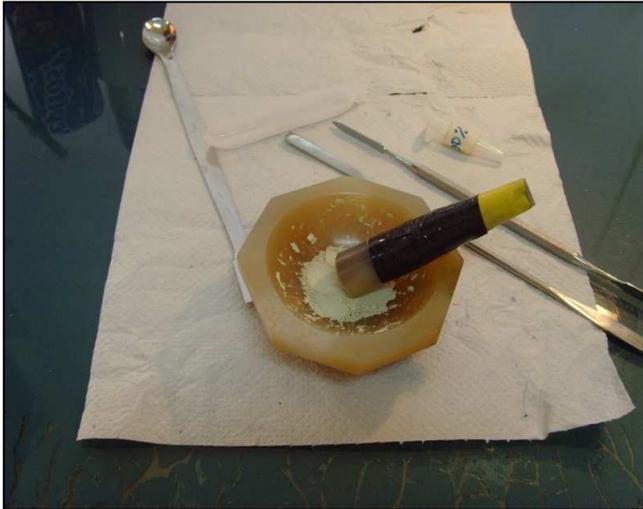


Fig. 13. Mortero de Agata



Fig. 14. Navecilla de cuarzo

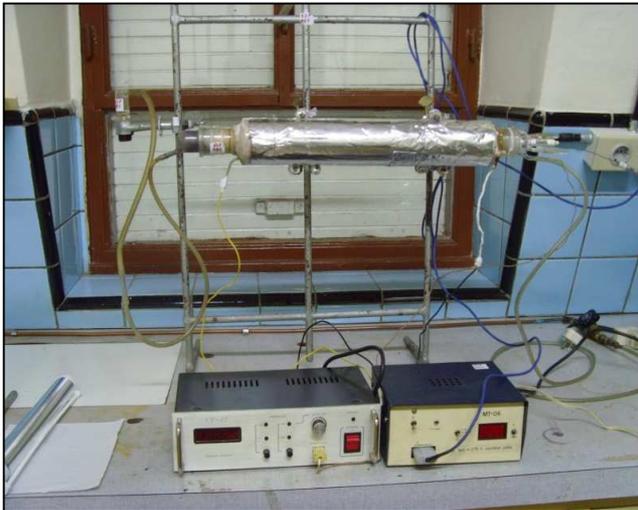


Fig. 15. Horno de vidrio



Fig. 16. Navecilla con muestra fundida



Fig. 17 y 18. Mortero con la muestra a temperatura ambiente previamente fundida.

IV.2. ANÁLISIS TÉRMICO

Con el objetivo de determinar las temperaturas de transición y las entalpías involucradas, se efectuó un estudio del sistema mediante análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. En éste caso se emplearon muestras preparadas en la forma explicada en IV.1.

El DTA se realizó con un equipo Rigaku Thermoflex TG 8110 asociado a Thermo Analysis Station TAS 100, fig. 19, colocando las muestras en cápsulas de platino, fig.20.

El DSC se realizó con un equipo Perkin-Elmer modelo Pyris1.



Fig. 19. Equipo de DTA



Fig. 20. Cápsula de Platino

IV.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las muestras preparadas tal como indica el punto IV.1, se trataron en un Difractómetro PW 3710 con platina de calentamiento usando radiación $K \alpha$ de Cu.

V. RESULTADOS

V.1. ANÁLISIS TÉRMICO Y CALORIMÉTRICO DIFERENCIAL

El análisis térmico se efectuó para todas las mezclas detalladas en IV.1. En todos los casos se realizó un ciclo de calentamiento a una velocidad 5 grados/min en un rango desde temperatura ambiente hasta 600 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla I. A modo de ejemplo se muestran los termogramas obtenidos para algunas muestras analizadas. Los mismos se representan en las figs. 21 y 22.

Tabla I. Análisis térmico diferencial para el sistema CuBr-CdBr₂

% CdBr₂ en moles	Temperatura / C°
0	382
	463
	483
1	289
	380
	460
	479
2	375
	456
	475
4	364
	456
	470
6	344
	366
	441
	459
8	345
	433
10	345
	435
	450
15	343
	430
20	348
	432

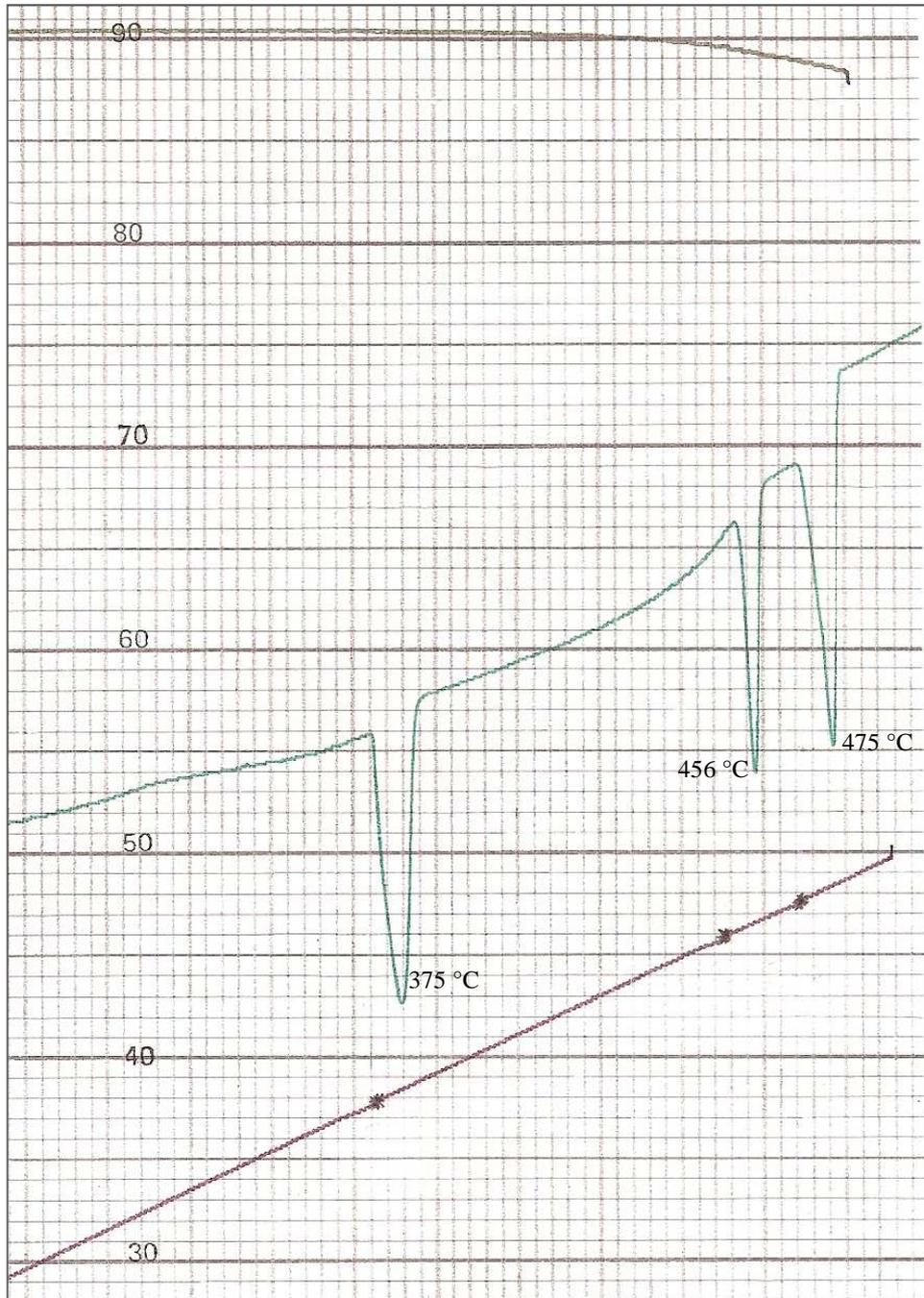


Fig. 21. DTA, 2% mol CdBr_2 98 % CuBr en moles



Fig. 22. DTA, 20 % mol CdBr₂ 80 % CuBr en moles.

En la fig. 21 se observan tres picos endotérmicos a 375 °C, 456 °C y 475 °C. Los dos primeros corresponden a dos fases sólidas en equilibrio, cada una de las cuales presenta distinta estructura cristalina, y el tercero representa la temperatura de fusión de la mezcla. En cambio en la fig. 22 se observa un pico a 348 °C el cual corresponde a dos fases sólidas en

equilibrio y otro a 432 °C que correspondería a la temperatura de fusión de esta mezcla. Para corroborar los datos obtenidos se le efectuó a esta misma mezcla un análisis calorimétrico diferencial a una velocidad de calentamiento de 5 grados/min y en el mismo rango de temperatura tal como se muestra en la fig. 23. El valor de temperatura de transición de fase correspondiente al cambio de estructura cristalina coincide con el obtenido por DTA. Además este último análisis permitió obtener el calor involucrado en la mencionada transición resultando un valor de 31.3 J/g magnitud comparable con otros sistemas binarios formados por sólidos iónicos[4].

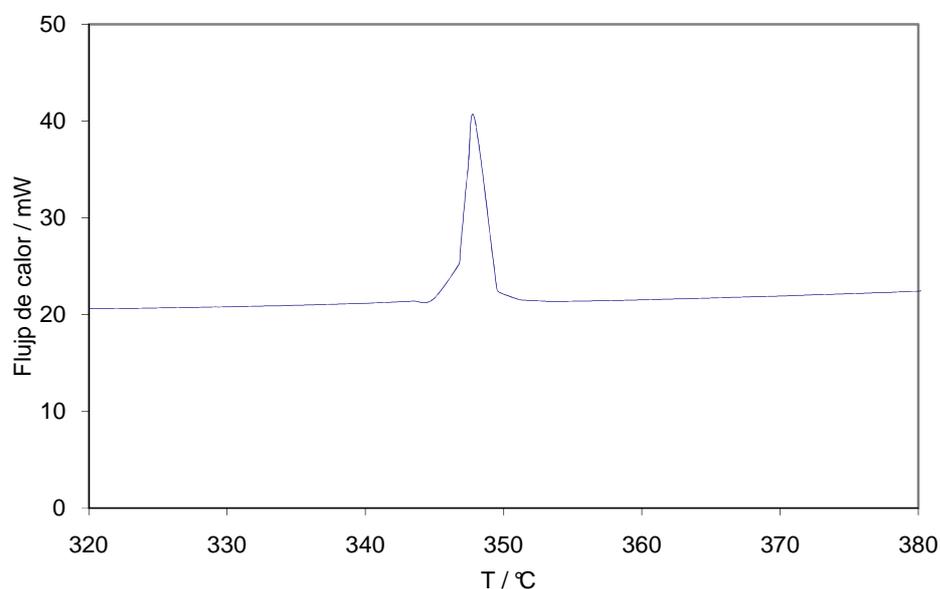


Fig. 23. DSC realizada con una muestra de 20% de CdBr₂ y 80% de CuBr.

V.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El análisis de Rayos X a temperatura ambiente para diferentes composiciones del sistema se muestra en la fig 24. El difractograma correspondiente a la composición formada por 85%CuBr-15%CdBr₂ en moles se compara con γ -CuBr y CdBr₂ puros utilizados para preparar las distintas mezclas. Se observa la presencia de dos fases sólidas correspondientes a los compuestos puros. Este comportamiento se manifestó en el resto de las muestras analizadas.

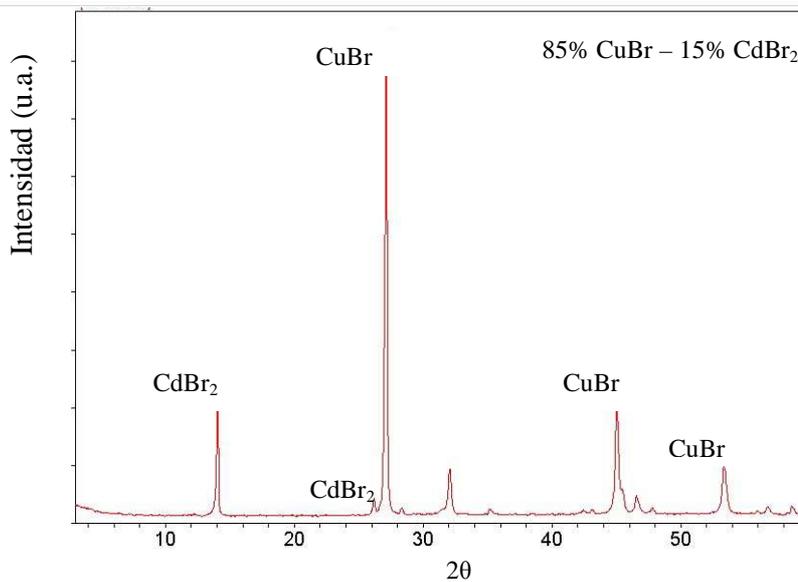
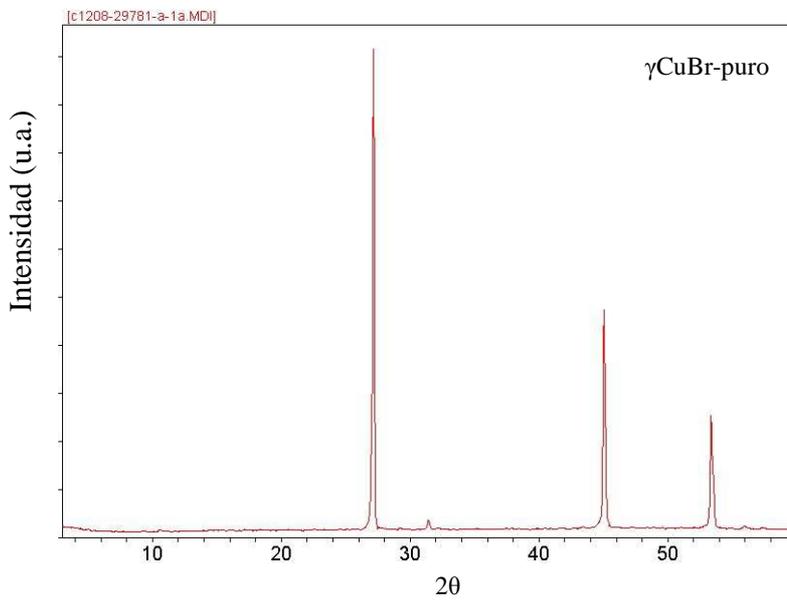
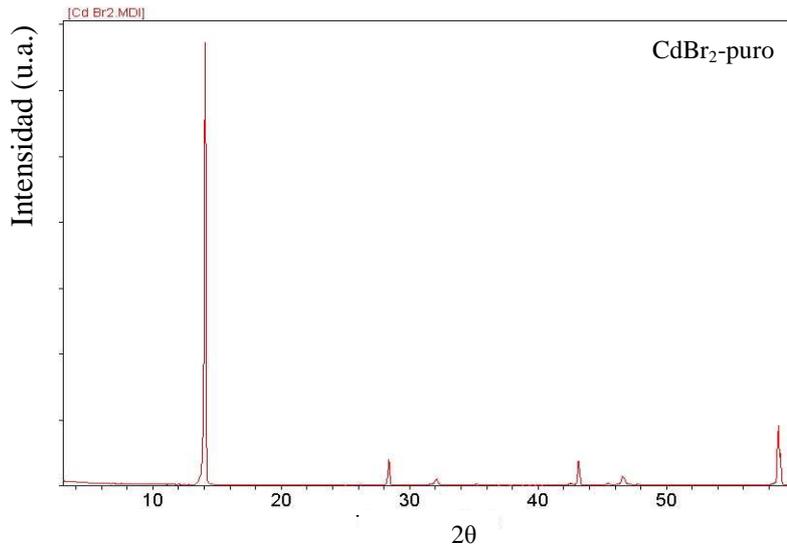


Fig. 24. Difracción de Rayos X a temperatura Ambiente.

Además, se efectuó el estudio de la mezcla que contenía 98%CuBr-2% CdBr_2 en moles a distintas temperaturas. Esto se muestra en la fig. 25 en la cual se incluyen los difractogramas correspondientes a γ -CuBr y β -CuBr puros. Del análisis de los resultados surge lo siguiente:

- a) a $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ se manifiestan picos correspondientes a γ -CuBr y además picos desconocidos que corresponderían a una mezcla sólida congruente o incongruente perteneciente a este sistema. Según datos de bibliografía la solubilidad de 2% en moles de CdBr_2 en γ -CuBr ocurre a partir de $315 \text{ }^\circ\text{C}$ [3].
- b) A $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ aparecen dos fases sólidas correspondientes a β -CuBr y se manifiesta la presencia de un compuesto cuya composición corresponde a 94%CuBr-6% CdBr_2 . En este caso, con el método empleado, no se observó solubilidad de CdBr_2 en β -CuBr. Sin embargo, la condición termodinámica del sistema determina que esa solubilidad debe existir.

Es necesario destacar que a temperatura ambiente se observó la presencia de dos fases sólidas correspondientes a γ -CuBr y CdBr_2 puros.

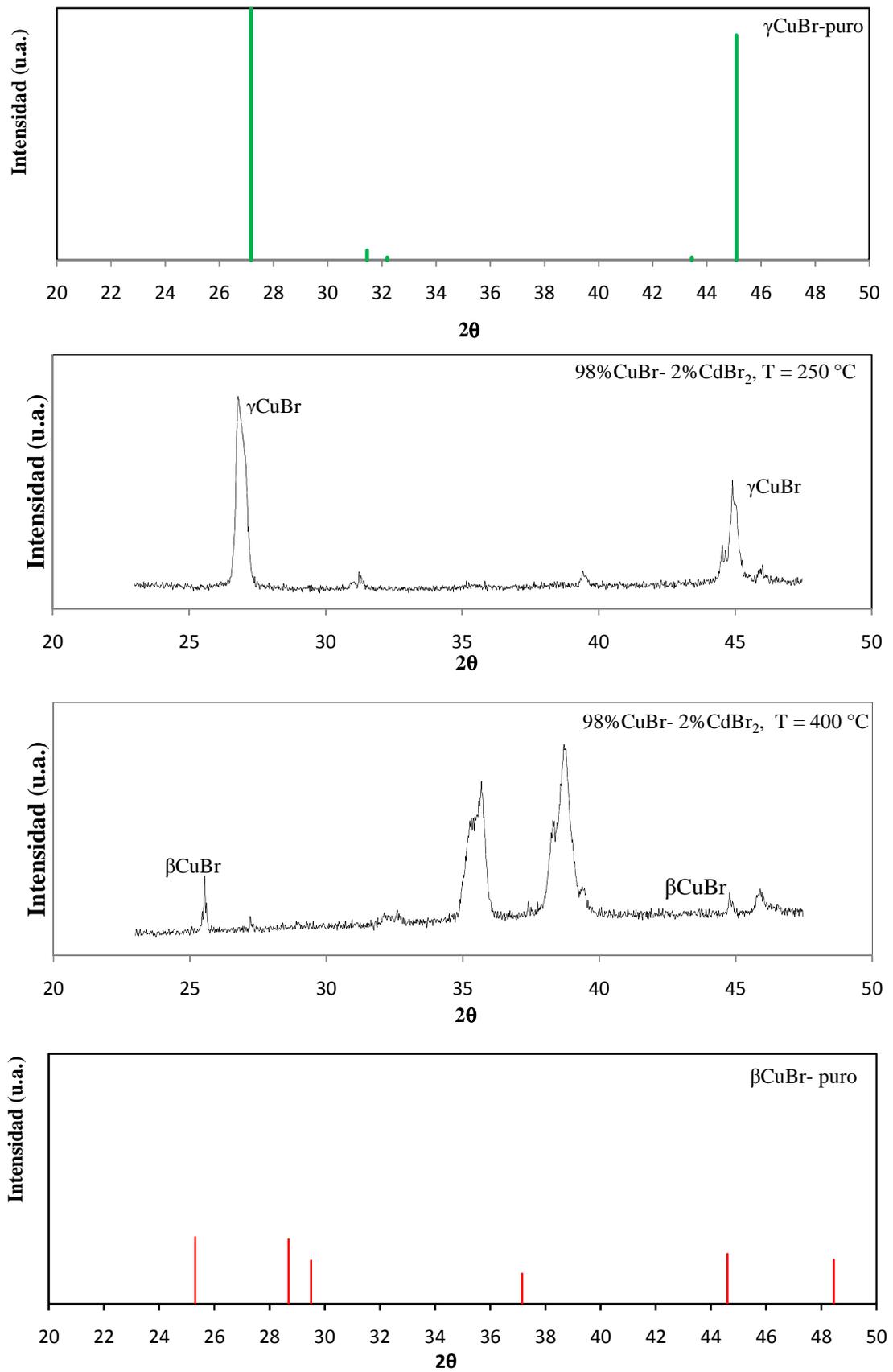


Fig. 25. Difracción de Rayos X a temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

I. CONCLUSIONES.

De acuerdo a los resultados obtenidos con las técnicas empleadas se construyó el diagrama de fases parcial correspondiente al sistema CuBr-CdBr₂. El mencionado diagrama se muestra en la fig. 26 donde se representa temperatura frente a composición a presión constante. Se destaca en el mismo, el rango de solubilidad de CdBr₂ en γ -CuBr que corrobora los datos obtenidos previamente [4]. Se observan además las zonas de fases puras las cuales determinan las composiciones de las mezclas correspondientes a soluciones sólidas del sistema CuBr-CdBr₂.

Se encontró, con estudios de difracción de rayos X, la presencia de un nuevo compuesto al que denominamos **a**, y se muestra dentro del diagrama con la isopleta ubicada entre 345 °C y 455 °C correspondiente a la mezcla 94%CuBr-6%CdBr₂ estable en ese rango de temperatura.

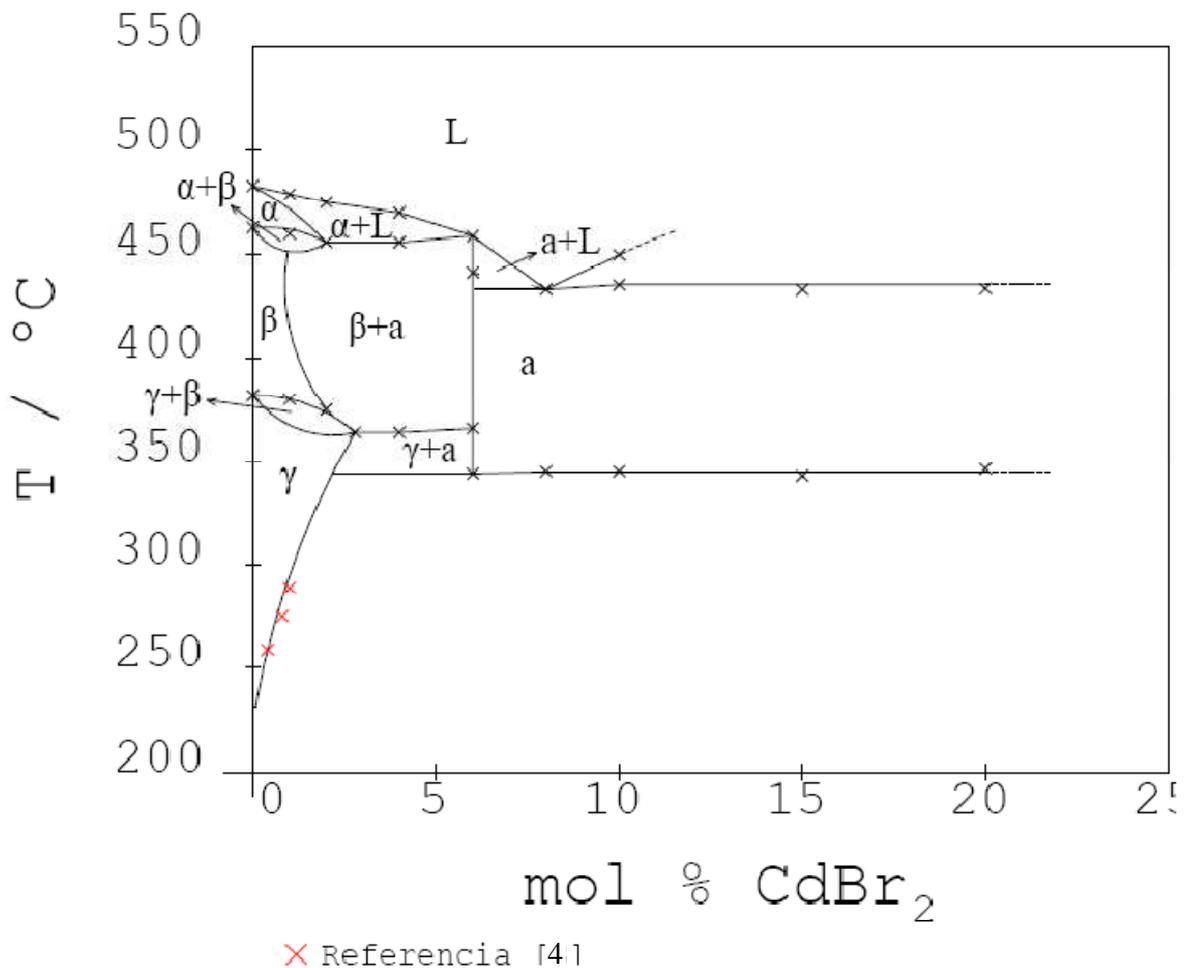


Fig. 26. Diagrama de Fases.

V. BIBLIOGRAFIA

- 1- J. C. Bazán, Monografías Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Y Nat., Buenos Aires, vol. 2, pág 149, (1982).
- 2- Atkins P., De Paula J, Atkins Química Física, 8° Edición, editorial Médica Panamericana. Cap. 6, pág. 189, (2008).
- 3- Hans Rickert and Springer Verlag, "Electrochemistry of Solids. An Introduction", (1982).
- 4- Julio C. Bazan, R. Susana Pettigrosso and Carlos O. Soria, J. Mater. Chem., **8** (3), 661-663, (1998).
- 5- Anthony R. West, Basic Solid State Chemistry, Second Edition, pág. 211-212, (1984)
- 6- J. C. Bazán, Química de Sólidos, Monografías OEA, serie Química, N° 28, pág. 71, (1984)
- 7- Levine I, Fisicoquímica, V1, 4° Edición, Mc. Graw-Hille. Cap. 12, Pág. 360, (1996).
- 8- Idem 2, cap.6, pág. 190.
- 9- Safadi, I. Riess and H. L. Tuller, Solid State Ionics, **57**, pág. 125, (1992)
- 10- Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications, Michael E. Brown, Chapman and Hall, pág. 23 a 48 (1988).
- 11- Idem 2, cap. 20, pág. 702.
- 12- J. C. Bazán and R. S. Pettigrosso, in "Solid State Ionic Materials", eds. B. V. R. Chowdari, M. Yahaya, I. B. Talib and M. M. Salleh, (World Scientific, Singapore, pag. 205, (1994).