

## EFFECTO DE LA DISPERSIÓN DE ALUMINA SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE FASES DEL $(1-x)\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$

E. M. Materón, A. Ramírez, J. E. Diosa\* y R. A. Vargas

*Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Colombia*

(Recibido 09 de Sep.2005; Aceptado 20 de Jun. 2006; Publicado 04 de Oct. 2006)

### RESUMEN

Se utilizaron las técnicas de calorimetría modulada de barrido diferencial (MDSC), termogravimetría y espectroscopía de impedancias para estudiar el equilibrio de fases y la conductividad eléctrica de la composita  $(1-x)\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  en el rango de concentraciones  $x = 0.0 - 0.7$ . Las compositas fueron preparadas por mezclado mecánico de sus componentes seguido por un calentamiento a una temperatura por debajo del punto de fusión del  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  en  $210^\circ\text{C}$ . Las medidas de MDSC muestran una pequeña y nueva anomalía alrededor de  $137^\circ\text{C}$  para  $x=0.5-0.7$  la cual no ha sido reportada en la literatura. Una segunda anomalía alrededor de  $157^\circ\text{C}$  y una tercera anomalía alrededor de  $200^\circ\text{C}$ , la cual empieza a disminuir al aumentar la concentración de alúmina y desaparece para  $x > 0.5$ . La conductividad decrece al aumentar la concentración de alúmina excepto para  $x=0.5$  donde se observa un pequeño máximo cuya conductividad no supera la del compuesto puro.

**Palabras claves:** Compositas, electrolitos sólidos

### ABSTRACT

Modulated differential scanning calorimetry (MDSC), thermogravimetry (TG) and impedance spectroscopy (IS) were used to study the phase equilibria and electrical conductivity of the composite solid electrolytes  $(1-x)\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  in the concentration range  $x=0.0-0.7$ . The composites were prepared by mechanical mixing of the components followed by heating at temperatures below the  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) melting point at  $210^\circ\text{C}$ . The MDSC curves show three endothermic peaks at  $137$ ,  $157$  and  $200^\circ\text{C}$ , respectively, on the first heating run. The first peak at  $137^\circ\text{C}$  is reported here for the first time. The third one decreases with the increase of the alumina concentration and disappears for  $x>0.5$ . The conductivity decreases with the alumina concentration except for  $x=0.5$  where we observe a small maximum whose conductivity value is lower than that of pure ADP.

**Key Words:** composite, solid electrolytes.

### Introducción

La familia de compuestos de KDP ( $\text{MH}_2\text{PO}_4$ ;  $\text{M}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ ) son de gran interés por muchas razones. Una de ellas es que las fases de baja temperatura muestran un ordenamiento ferroeléctrico (FE) o antiferroeléctrico (AFE)[1]. Por arriba de la temperatura ambiente, una alta movilidad protónica es acompañada por una transición de fase de alta temperatura (HTPT) a una temperatura característica  $T_p$ , pero la naturaleza exacta de esta transición permanece en controversia [1,2]. También se ha sugerido que esta transición en la familia de los compuestos del KDP no corresponde a una transición estructural sino a una deshidratación térmica que comienza en la superficie de la muestra [3,4].

El  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) pertenece a familia de compuestos de KDP. La naturaleza de su HTPT con  $T_p \sim 157^\circ\text{C}$  ha sido estudiada extensivamente. Por ejemplo, Viswanath y Miller [5] hallaron un incremento en la conductividad en  $157^\circ\text{C}$ . el cual fue atribuido a una transición de fase estructural. Ellos también confirmaron esta transición por espectroscopía de infrarrojo, DSC y análisis termogravimétrico. Sin embargo, Sharon y Kalia [6] estudiaron la conductividad y reportaron la ausencia de anomalías entre  $-73$  y  $180^\circ\text{C}$ . Torijano et al. [7] utilizando difracción de rayos X y análisis térmico (TG y DSC) reportó que el observado fenómeno de alta temperatura a  $T_p$ , esta relacionado con el inicio de una deshidratación térmica.

Por otro lado, se han utilizado diferentes clases de dopados para intentar mejorar la conductividad iónica de estos compuestos. Dos fases compuestas son usualmente obtenidas por dopamiento de un conductor iónico con un aislante inerte que puede ser :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$  etc. [8-12]. En algunos casos la conductividad iónica puede exceder a la del componente puro, donde la conductividad iónica se atribuye a concentraciones adicionales de defectos, ocasionadas por una reacción cuasiquímica entre la superficie de las partículas y la sal iónica [12].

En este trabajo se utilizo la técnica de macerado manual para obtener la composita a diferentes concentraciones de alúmina con el fin de estudiar el comportamiento de las transiciones de fase y la conductividad iónica.

## Experimental

Se utilizó como precursores polvo de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Aldrich) al 99.999% y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutra (Aldrich) con granos de 28.7 nm y poros de 5.8 nm. Se realizó un macerado manual durante 25 minutos y luego se calcinó por una hora a  $170^\circ\text{C}$  (por debajo del punto de fusión del  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  a  $210^\circ\text{C}$ ). La caracterización térmica se llevó a cabo mediante las técnicas de MDSC (calorimetría modulada de barrido diferencial) 2920 Modulated DSC, TA instruments y un TGA 2050 (análisis termogravimétrico). La caracterización eléctrica de las muestras se hizo por espectroscopia de impedancia (IS) usando dos electrodos  $\text{Ag}[\text{muestra}]\text{Ag}$ . El polvo fue inicialmente prensado ( $1.5 \times 10^{-5}$  Pa) en pastillas de 13 mm de diámetro y 1-2 mm de espesor. Los datos fueron registrados en un rango de frecuencia entre 5 Hz-13 MHz con una señal aplicada de 100mV, usando un controlador automatizado Hewlett-Packard 4192A LCR meter. La temperatura se midió usando una termocupla tipo K, alumel-chromel situada lo más cerca posible de la muestra.

## Resultados y Discusión

La Figura 1, muestra las curvas de MDSC de la composita  $(1-x)\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(x)\text{Al}_2\text{O}_3$  en un primer calentamiento desde  $120^\circ\text{C}$  hasta  $210^\circ\text{C}$  a una tasa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  con flujo seco de  $\text{N}_2$ . La sal pura ( $x=0.0$ ) muestra dos picos endotérmicos, un pico a  $157^\circ\text{C}$  (Fig. 1b) el cual es reportado en la literatura por Viswanath y Millar[5] y un segundo pico alrededor de  $200^\circ\text{C}$  (punto de fusión). La curva del MDSC para la concentración  $x=0.1-0.4$  también presentan estos dos picos de  $157^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$  pareciendo que dichas anomalías no se ven afectadas por el dopado de alúmina e indicando que para estas concentraciones las dos fases del ADP y la alúmina permanecen separadas en la composita. Sin embargo, para las muestras con concentraciones de  $x=0.5$  hasta  $x=0.7$  las curvas del MDSC muestran una tercera anomalía en  $137^\circ\text{C}$  menos intensa y el pico de  $200^\circ\text{C}$  desaparece, posiblemente desplazándose a temperaturas más altas. Lo

anterior indica que la adición de alúmina para estas concentraciones ( $x=0.5-0.7$ ) deja una nueva fase posiblemente debido al efecto de aproximación de la alúmina sobre el ADP.

La Figura 2 muestra las medidas de termogravimetría de la composita  $(1-x)\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(x)\text{Al}_2\text{O}_3$  desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $350^\circ\text{C}$  a una rata de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  con flujo seco de  $\text{N}_2$ . Los termogramas muestran que una pequeña pérdida de peso a medida que aumenta la concentración de alumina y se eleva la temperatura tal vez debido a que como la muestra pura es higroscópica, en el proceso de macerado con la alúmina los pequeños granos de la muestra pura policristalina se hacen más pequeños permitiendo así con mayor facilidad la hidratación de la muestra. Por arriba de  $200^\circ\text{C}$  (punto de fusión) se observa una gran pérdida de masa, lo cual esta de acuerdo con lo reportado por Torijano et al. [7] de que la muestra sufre una deshidratación térmica. También se observa una menor perdida de masa para las concentraciones de  $x=0.6$  y  $0.7$  lo cual es de esperar debido a que hay poca muestra de ADP para dichas concentraciones.

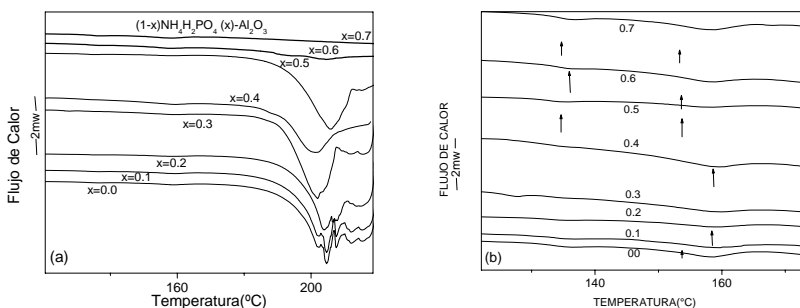


Figure 1. a) Curvas de MDSC de la composita  $(1-x)\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(x)\text{Al}_2\text{O}_3$  desde  $120^\circ\text{C}$  hasta  $210^\circ\text{C}$  a una rata de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  con flujo seco de  $\text{N}_2$ . (b) Escala ampliada en el rango de temperatura de  $120^\circ\text{C}$  hasta  $170^\circ\text{C}$ .

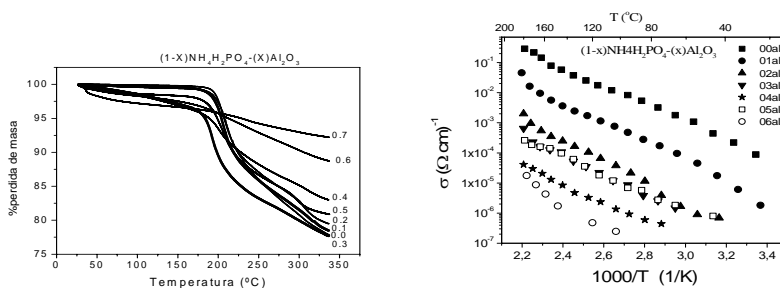


Figura 2. Medidas de termogravimetría de la composita  $(1-x)\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(x)\text{Al}_2\text{O}_3$  desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $350^\circ\text{C}$  a una rata de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  con flujo seco de  $\text{N}_2$ .

Figura 3. conductividad dc ( $\sigma$ ) versus el reciproco de la temperatura ( $1/T$ ) de la composita  $(1-x)\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(x)\text{Al}_2\text{O}_3$  desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $180^\circ\text{C}$ .

La Figura 3 muestra la conductividad dc ( $\sigma$ ) versus el reciproco de la temperatura ( $1/T$ ) de la composita  $(1-x)\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(x)\text{Al}_2\text{O}_3$  desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $180^\circ\text{C}$ . Un proceso activado tipo

Arrhenius es observado en el rango de temperatura desde 25 °C hasta 140 °C y después de 150 °C se observa un cambio en la pendiente, incrementándose aún mas la conductividad a medida que se acerca a la reportada HTPT con  $T_p=157$  °C. La tabla 1 muestra las energías de activación calculadas siguiendo el modelo de Arrhenius en el rango de temperatura desde 25°C hasta 140°C. A medida que se aumenta la concentración de alúmina se observa una disminución de la conductividad para todo el rango de temperatura. Sólo se observa un pequeño máximo para  $x=0.5$  (ver Figura 4) cuyo valor de conductividad no supera al de la muestra pura.

Tabla .1 Energías de activación,  $E_a$ , de la composita  $(1-x)NH_4H_2PO_4-(x)Al_2O_3$  desde 25°C hasta 140°C y calculada siguiendo el modelo de Arrhenius,

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - E_a/K_B T$$

$(1-x)NH_4H_2PO_4-$ $(x)Al_2O_3$	Energía de activación, $E_a$ , en eV, entre 25°C y 140 °C
$x=0.0$	0.57
$x=0.1$	0.65
$x=0.2$	0.72
$x=0.3$	0.63
$x=0.4$	0.54
$x=0.5$	0.54
$x=0.6$	0.47

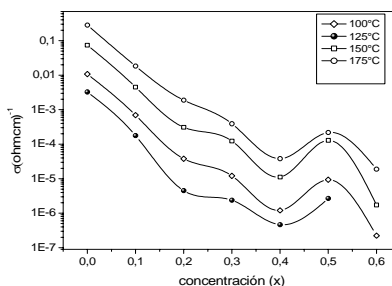


Figura 4. Conductividad versus la concentración de alúmina a: 100, 125, 150, 175 °C de la composita  $(1-x)NH_4H_2PO_4-(x)Al_2O_3$ .

**Conclusiones**

Las medidas de MDSC de la composita  $(1-x)NH_4H_2PO_4-(x)Al_2O_3$  muestran una nueva anomalía en 137 °C para las concentraciones  $x=0.5-0.7$ . También muestran que la anomalía observada en el punto de fusión desaparece o se mueve hacia temperaturas más altas para  $x > 0.5$ . Las medidas de termogravimetría muestran que efectivamente la anomalía observada con la técnica MDSC en el punto de fusión esta acompañada de pérdida de masa. La conductividad decrece al aumentar la concentración de alúmina excepto para  $x=0.5$  donde se observa un pequeño máximo cuyo valor de conductividad es menor que el del compuesto puro.

**Agradecimientos:** Los autores queremos agradecer el apoyo financiero de COLCIENCIAS, Colombia y the International Program in the Physical Sciences, IPPS, of Uppsala, Sweden.

**References**

[1] K. D. Kreuer, Chem. Mater. 8 (1996) 610.  
 [2] K. S. Lee, J. Phys. Chem. Solids, 57 (1996) 333.  
 [3] J.-H. Park, K.-S. Lee, J.-B Kim, J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) 5491.  
 [4] J.-H.Park, Phys. Rev. B 69 (2004) 054104.  
 [5] R. S. Viswanath and P. J. Miller, Solid State Commun. 32 (1979) 703.  
 [6] M. Sharon and A. K. Kalia, J. State Chem. 21 (1977) 171.  
 [7] E. Torijano, R. A. Vargas, J. E. Diosa and B.-E. Mellander, Phys. Stat. Sol. (b), 220 (2000) 659.  
 [8] T. Mhiri and Ph. Colomban, Solid State Ionics 44 (1991) 235.  
 [9] J. Maier, J. Phys. Chem. Solids 46 (1985) 309.  
 [10] N. F. Uvarov, V. P. Isupov, V. Sharma and A. K. Shukla, Solid State Ionic 51 (1992) 41.  
 [11] N. F. Uvarov, B. B. Bohonov, V. P. Isupov and E. F. Hairetdinov, Solid State Ionics 74 (1994) 15.  
 [12] V. G. Ponomareva, G. V. Lavrova and L. G. Simonova, Solid State Ionics 118 (1999) 317.