

**ANÁLISIS DE LAS TRANSICIONES DE FASE EN SALES
IONICAS LiMSO_4 ($M=K, \text{NH}_4, \text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x$)
A ALTAS TEMPERATURAS**

G. González-Montero, G. M. Aparicio y R. A. Vargas
Depto de Física, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia

RESUMEN

Se estudiaron las transiciones de fase en LiMSO_4 ($M=K, \text{NH}_4, \text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x$) por encima de la temperatura ambiente mediante diversas técnicas de análisis térmico: Calorimetría de barrido diferencial (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) difracción de rayos X. Los resultados previos muestran que independientemente del ion M, los compuestos exhiben cuatro sucesivas transiciones de fase; para el compuesto de K ocurren en 723, 206, 57 y 39 K y para NH_4 en 460, 285, 256 y 28 K. La mayoría de transiciones han sido atribuidas a diferentes ordenamientos polares y/o de tipo estructural, la de 57 K ($M=K$) y la de 225K ($M= \text{NH}_4$) fueron observadas por primera vez en nuestro trabajo previo. Este trabajo se centra en las transiciones de fase para el $\text{LiK}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$, a altas temperaturas observándose que la frontera de fase (723 K para K y 460 K para NH_4) se ubica entre ellas dependiendo de la concentración x. Además los resultados de rayos x indican una nueva simetría cristalina que puede ser indicio de la formación de un nuevo compuesto.

INTRODUCCIÓN

Los materiales iónicos han despertado un gran interés debido a la gran variedad de transiciones de fase que presentan a medida que se aumenta su temperatura o se cambia la concentración de sus constituyentes atómicos. El estudio del transporte iónico y electrónico de los electrolitos sólidos, es importante desde el punto de vista de su aplicabilidad como nuevas fuentes de energía; como es sabido los electrolitos que contienen sulfato de litio son de gran interés en el área de las baterías tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas [1,2]; también son importantes para el almacenamiento de calor [3], pero para tales aplicaciones se requiere estudiar las propiedades térmicas del compuesto. Los compuestos de litio LiMSO_4 ($M=K, \text{NH}_4, \text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x$) son ampliamente estudiados debido a su amplia secuencia de transiciones de fase, que se presentan con la variación de la temperatura en un rango entre 20 y 750 K. Para el estudio de estas sales los investigadores han utilizado una gran variedad de técnicas experimentales, entre ellas espectroscopia Raman [4], constante dieléctrica [4], difracción de rayos X [5], difracción de neutrón [6], etc., mediante los cuales han encontrado cuatro fases distintas para el LiMSO_4 , cuyas fronteras se corren al cambiar el ion K por el ion NH_4 .

DETALLES EXPERIMENTALES

Muestras monocristalinas de LiMSO_4 ($M=K, \text{NH}_4, \text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x$) fueron crecidas por la técnica de evaporación lenta de soluciones acuosas, preparadas por mezclas de cantidades estequiométricas de Li_2SO_4 y MSO_4 bajo una atmósfera seca producida por H_2SO_4 . El patrón de difracción de rayos X muestra que los

compuestos LiMSO_4 ($M=\text{K}, \text{NH}_4$) presentan una sola fase, mientras que el compuesto $\text{LiK}_{0.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\text{SO}_4$, presenta dos fases, lo que nos asegura la formación de un nuevo compuesto. Se realizaron mediciones de termogravimetría (TG) en un analizador termogravimétrico TGA 2050 (TA Instruments) y mediciones de calorimetría de barrido diferencial (DSC) en un analizador DSC-7 Perkin - Elmer. Las mediciones de TGA y DSC se realizaron bajo una atmósfera seca de nitrógeno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el difractograma de rayos X para el LiMSO_4 ($M=\text{K}, \text{NH}_4, \text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x$) a temperatura ambiente verificándose la estructura promedio de las muestras ortorrómbica para el LiNH_4SO_4 y hexagonal para el LiKSO_4 , mientras que para el $\text{LiK}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$, la estructura no corresponde ni a la del LiNH_4SO_4 , ni a la del LiKSO_4 , comprobando así la formación de un nuevo compuesto. La simetría de esta nueva estructura esta por determinarse.

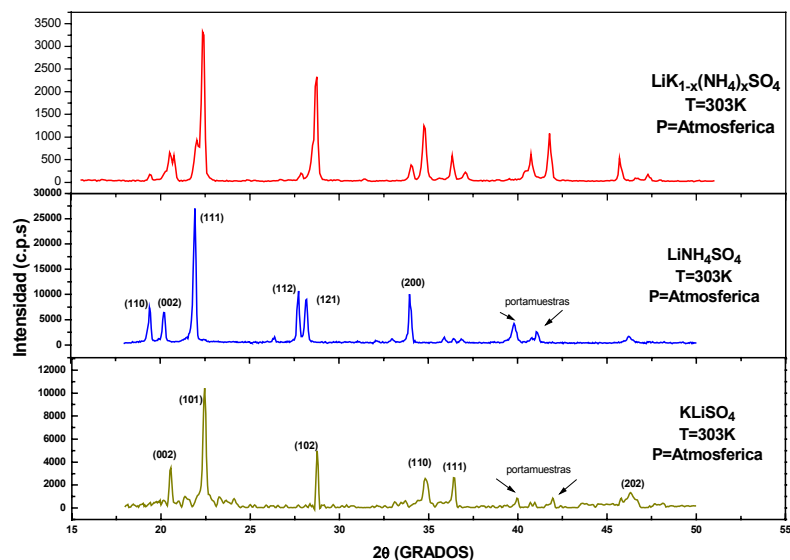


Figura 1. Difractograma de rayos X para el LiMSO_4 a presión atmosférica con una longitud de paso de barrido de $\delta\theta = 0.002^\circ$.

La Figura 2 muestra los resultados de termogravimetría para las muestras LiMSO_4 ($M=\text{K}, \text{NH}_4, \text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x$) en un rango de temperatura de 300 a 750 K. Para $M = \text{NH}_4$, la muestra presenta estabilidad térmica hasta una temperatura alrededor de 530 K. Se puede notar una caída abrupta en el peso de esta muestra para una temperatura por encima de 530 K, la cual atribuimos a una posible reacción de descomposición del LiNH_4SO_4 , ya que no se ha reportado una temperatura de fusión para este compuesto. Para $M = \text{K}$ los cristales presentaron un buen comportamiento térmico, logrando establecerse que por debajo de 750 K

esta composición es bastante estable; mientras que para $M = K_{1-x}(NH_4)_x$, observamos que la muestra se hace cada vez más estable a medida que aumenta la concentración del ion K y disminuye la del NH_4 , como era de esperarse según los resultados de nuestros trabajos previos para el K y el NH_4 [7,8].

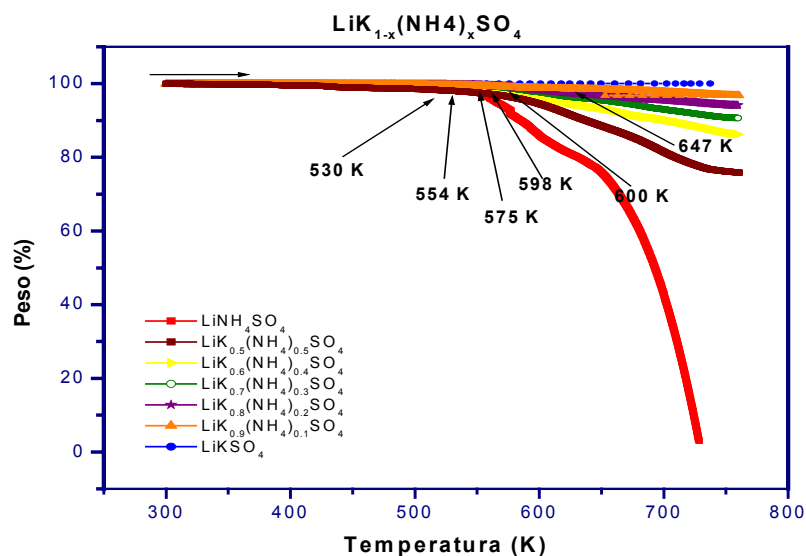


Figura 2 Dependencia del porcentaje en peso de la muestra $LiMSO_4$ con la temperatura en un rango comprendido entre 300 y 750K

La Figura 3 muestra los resultados de la técnica DSC para el $LiMSO_4$ ($M=K, NH_4, K_{1-x}(NH_4)_x$) en el ciclo de calentamiento. Para el $LiNH_4SO_4$, se presenta una transición en 460 K, acompañada de un cambio de entalpía de 6.2J/g lo que indica que es una transición de primer orden, esta transición es de carácter reversible como se había reportado anteriormente. A medida que aumenta la concentración de K y disminuye la del NH_4 en el compuesto $LiK_{1-x}(NH_4)_xSO_4$, la transición de 460 K se va corriendo a una temperatura más alta observándose en el $LiK_{0.5}(NH_4)_{0.5}SO_4$, la presencia de una nueva fase, atribuida a la sustitución del ion NH_4 por el ion K, las dos fases para este compuesto ocurren a 681 K y 689 K, la primera atribuida a la presencia del NH_4 con una disminución en su intensidad y la segunda a la presencia del K. Para $LiK_{0.6}(NH_4)_{0.4}SO_4$ las dos fases continúan pero se corren a las temperaturas 694 K y 706 K disminuyendo aun más la intensidad para la fase atribuida al NH_4 e intensificándose para la fase correspondiente al K. Para $LiK_{0.7}(NH_4)_{0.3}SO_4$ desaparece la primera fase pero la correspondiente al K se hace más intensa y se corre a 711 K, para el $LiK_{0.8}(NH_4)_{0.2}SO_4$ continua intensificándose la fase del K ocurriendo en 712 K, para $LiK_{0.9}(NH_4)_{0.1}SO_4$ la fase se encuentra en 719 K intensificándose y finalmente para el $LiKSO_4$ la fase se encuentra en 723 K lo cual esta de acuerdo con resultados publicados anteriormente[7,8]. Todas estas fases son de carácter

reversible. La fase de 723 K para el ion K^+ indica la aparición de una transición de fase sólido-sólido donde un salto en la conductividad eléctrica ha sido reportado previamente[9,10]. Esta transición encontrada a altas temperaturas ha sido atribuida a la formación de una fase ferroelástica, caracterizada por la orientación desordenada de los tetraedros del ion sulfato (SO_4^{2-}) y por una alta movilidad de los iones de litio (Li^+).

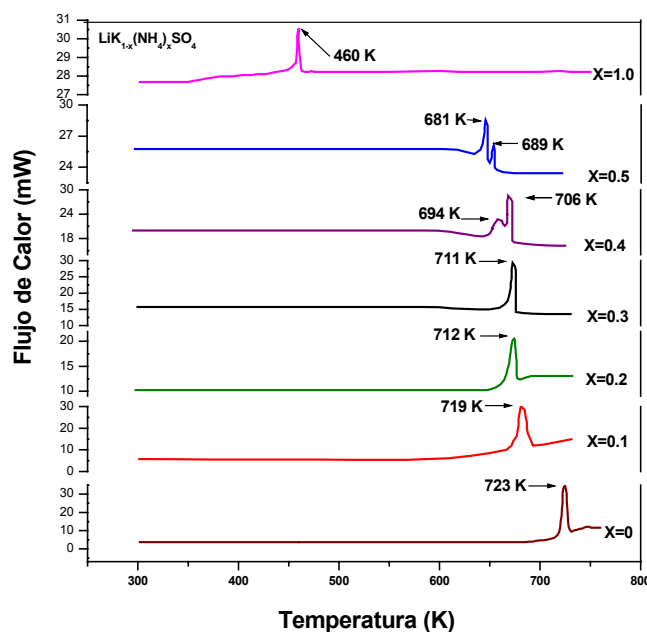


Figura 3. Variación del flujo de calor con la temperatura para el compuesto $LiK_{1-x}(NH_4)_xSO_4$ en un rango de temperatura comprendido entre 300 y 750 K, para los ciclos de calentamiento. A una rata de 5K/min

El corrimiento de la transición a temperaturas más elevadas para el ion K^+ es debido a que este es menos complejo estructuralmente que el ion NH_4^+ su interacción con la red complementaria formada por los grupos molar SO_4^{2-} y Li^+ es más fuerte lográndose para todas las transiciones, ya sean de origen polar o estructural una mayor temperatura de transición si asociamos esa temperatura con algún modo de acoplamiento ion-red, o sea, la energía térmica asociada es T_t dependiente del parámetro de acoplamiento J [7].

CONCLUSIONES

A medida que aumenta la concentración del K y disminuye la del NH_4 en el $LiK_{1-x}(NH_4)_xSO_4$ el compuesto es más estable térmicamente. Observando el corrimiento de la frontera de fase en el $LiK_{1-x}(NH_4)_xSO_4$ la cual se presenta en 460 K para el $LiNH_4SO_4$, en 681 K y 689 K para el

$\text{LiK}_{0.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\text{SO}_4$ en el cual coexisten dos fases, en 694 K y 706 K para $\text{LiK}_{0.6}(\text{NH}_4)_{0.4}\text{SO}_4$ donde sigue la coexistencia de las dos fases, en 711 K para el $\text{LiK}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SO}_4$ donde desaparece la primera fase, en 712 K para el $\text{LiK}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{SO}_4$, en 719 K para el $\text{LiK}_{0.9}(\text{NH}_4)_{0.1}\text{SO}_4$ y en 723 K para el LiKSO_4 . Como consecuencia de este resultado se espera que al reemplazar el ion M por un ion más pesado pero con menor radio iónico se obtendrían conductividades más altas a menores temperaturas.

Al sustituir el ion NH_4^+ por el K^+ en LiMSO_4 , observamos que el sistema se hace más estable térmicamente. Además el corrimiento de la fase lo atribuimos a un aumento en el acoplamiento del ion M con la subred complementaria formada por los iones Li^+ y el grupo molecular SO_4^{2-} . Al sustituir un ion más complejo estructuralmente como el NH_4^+ por un ion más simétrico como el K^+ , esencialmente por efectos de polaridad de la red. Esta relación podría explicar una posible dependencia de la temperatura de transición con el parámetro de acoplamiento, $K_B T_t \sim J_t$ involucrando la transición respectiva[9].

REFERENCIAS

- [1]. Heed B and Lundén, A Power Sources V ed D H Collins (London: Academic) (1975) 573.
- [2]. Heed B and Lundén, A and Schroeder K Proc. 10th IECEC'75 Record (New York: IEEE) (1975) 613.
- [3]. Sjoblom C-A Proc. 16th IECEC vol 1 (New York: IEEE) (1981) 958.
- [4]. A. R. M. Martins, F. A. Germano, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, and J. E. Moreira, Phys. Rev. B **44**, (1991) 6723.
- [5]. T. Simonson, F. Denoyer, and R. Moret, J. Phys. (Paris) **45** (1984) 1257
- [6]. S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira & R. Chidambaram, Solid State Commun. **45**, (1983) 1005.
- [7]. J. E. Diosa, G. Gonzalez-Montero, and R. A. Vargas, Phys. Stat. Sol. (b) **220**, 647 (2000)
- [8]. J. E. Diosa, G. M. Aparicio, R. A. Vargas and J. F. Jurado, Phys. Stat. Sol. (b) **220**, 651 (2000)
- [9]. S. A. Gridnev and A. A. Khodorov, Ferroelastics **199**, 279 (1997).
- [10]. A. Righi, P. Bourson, M. A. Pimenta, and R. L. Moreira, Phys. Rev. B **56**, 10722 (1997)