

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
QUERÉTARO

FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA FÍSICA

**Conductividad, difusividad y
densidad de carga libre en sales
mixtas basadas en CsH_2PO_4 bajo
condiciones de atmósfera húmeda.**

TESIS DE LICENCIATURA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO FÍSICO
PRESENTA

JUAN ARTURO PORTILLO RODRÍGUEZ

DIRECTOR DEL TRABAJO:
DR. SAÚL IVÁN HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE INGENIERÍA

INGENIERÍA FÍSICA

Conductividad, difusividad y densidad de carga
libre en sales mixtas basadas en $C_5H_2PO_4$ bajo
condiciones de atmósfera húmeda.

TESIS DE LICENCIATURA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO FÍSICO

PRESENTA

JUAN ARTURO PORTILLO RODRÍGUEZ

DIRECTOR DEL TRABAJO:

DR. SAÚL IVÁN HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

SINODALES

Dr. Saúl Iván Hernández Hernández

Dr. Iván Santamaría Holek

Dra. Consuelo García Alcántara

Dr. Aldrin Meliton Cervantes Contreras

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Santamaría H

Consuelo García Alcántara

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Dedicado a:

Mi familia, que si bien nunca supo exactamente lo que estaba haciendo e investigando, siempre fue constante su apoyo y motivación, los quiero.

Mi novia, que siempre me estuvo motivando e incentivando para crecer profesionalmente, por ser una luz en tiempos de oscuridad, te admiro.

Mis doctores y asesores, que me acompañaron en todo mi desarrollo académico y profesional, sin ustedes y su sabiduría no habría llegado hasta aquí.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Agradecimientos

A la carrera de Ingeniería Física de la Universidad Autónoma de Querétaro,
A la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México,
Al laboratorio de biofísica y materiales complejos de la Unidad Multidisciplinaria de
Docencia e Investigación,

A los doctores Saúl Iván Hernández Hernández, Iván Santamaría Holec, la doctora
Consuelo García Alcántara y Vicente Compañ Moreno,

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica
(PAPIIT) de la UNAM IN117419. Agradecemos a dicho proyecto por la beca recibida
y al proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-276 por las horas-cpu.

Al doctor Francesc Teixidor y la doctora Clara Viñas por asistencia técnica en las
imágenes de SEM, el análisis EDX y preparación de muestras para dicho estudio.

Al apoyo de Carlos Sair Flores Bautista, Alejandro de León Cuevas, Jair Santiago
García Sotelo y Luis Alberto Aguilar Bautista del Laboratorio Nacional de
Visualización Científica Avanzada, y Beatriz Marcela Millán Malo del CFATA-UNAM.

¡Muchas gracias a todos!

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Índice general

Capítulos	Página
Agradecimientos	VII
Índice general	IX
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XVII
Lista de símbolos	XIX
1. Generalidades.	1
1.1. Resumen de la tesis.	1
1.2. Objetivos.	2
1.2.1. Objetivos específicos.	2
1.3. Importancia del estudio.	3
1.4. Organización de la tesis.	4
2. Antecedentes.	7
2.1. Sistemas conductores.	8
2.1.1. Propiedades de los conductores ideales.	8
2.1.2. Ley de Ohm.	10
2.2. Sistemas dieléctricos.	13
2.2.1. Polarización.	15
2.2.2. Permitividad eléctrica.	17
2.3. Modelos.	21
2.3.1. Modelo de Debye.	22

2.3.2. Modelo Cole-Cole.	28
2.4. Conductividad.	32
2.4.1. Ley de Jonscher.	34
2.4.2. Teoría de Eyring.	35
2.5. Difusividad.	36
2.6. Densidad de carga móvil.	38
2.7. Movilidad.	40
2.8. Impedancia.	40
2.8.1. Espectro de Impedancia Electroquímica. (EIS)	41
2.8.2. NOVOCONTROL TECHNOLOGIES.	44
2.9. Fosfatos de Cesio.	46
2.9.1. Sales mixtas.	48
3. Análisis experimental.	51
3.1. Preparación de las muestras.	52
3.2. Composición y morfología de las muestras.	52
3.3. Medidas de impedancia.	55
3.4. Resultados experimentales de las mediciones de espectroscopia dieléctrica.	57
3.4.1. Resultados para la conductividad (σ).	58
3.4.2. Resultados para la permitividad (ϵ).	62
3.4.3. Resultados para la $\tan\delta$	66
3.4.4. Resultados para el módulo de la impedancia ($ Z $).	68
4. Análisis dieléctrico con el modelo de Debye y Cole-Cole.	71
4.1. Análisis dieléctrico para la muestra <i>CsP</i>	72
4.1.1. Resultados para la conductividad (σ).	72
4.1.2. Resultados para la permitividad (ϵ).	74
4.1.3. Resultados para la $\tan\delta$	77
4.2. Análisis dieléctrico para la muestra <i>CsP - Ba</i>	79
4.2.1. Resultados para la conductividad (σ).	79
4.2.2. Resultados para la permitividad (ϵ).	81

4.2.3.	Resultados para la $\tan\delta$.	84
4.3.	Análisis dieléctrico para la muestra $CsP - Mo$.	86
4.3.1.	Resultados para la conductividad (σ).	86
4.3.2.	Resultados para la permitividad (ϵ).	88
4.3.3.	Resultados para la $\tan\delta$.	91
4.4.	Análisis dieléctrico para la muestra $CsP - Rb$.	93
4.4.1.	Resultados para la conductividad (σ).	93
4.4.2.	Resultados para la permitividad (ϵ).	95
4.4.3.	Resultados para la $\tan\delta$.	98
4.5.	Análisis dieléctrico para la muestra $CsP - S$.	100
4.5.1.	Resultados para la conductividad (σ).	100
4.5.2.	Resultados para la permitividad (ϵ).	102
4.5.3.	Resultados para la $\tan\delta$.	105
4.6.	Análisis dieléctrico para la muestra $CsP - W$.	107
4.6.1.	Resultados para la conductividad (σ).	107
4.6.2.	Resultados para la permitividad (ϵ).	109
4.6.3.	Resultados para la $\tan\delta$.	112
5.	Resultados: conductividad, difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga.	115
5.1.	Conductividad.	117
5.2.	Difusividad.	123
5.3.	Movilidad.	127
5.4.	Densidad de portadores de carga.	130
6.	Resumen y conclusiones de la Tesis.	133
	Bibliografía	139

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Índice de figuras

2.1. Campo eléctrico interno dentro un conductor ideal.	9
2.2. Modelo microscópico de la corriente eléctrica.	11
2.3. Insertar un dieléctrico entre las placas de un capacitor aumenta la carga superficial.	14
2.4. Porción de material dieléctrico polarizado.	15
2.5. La presencia de un dipolo eléctrico aumenta el campo eléctrico local.	16
2.6. Energía de un dipolo en un campo eléctrico.	17
2.7. Representación ortogonal de la permitividad.	19
2.8. Variación típica de ϵ' y ϵ'' con la frecuencia.	20
2.9. Variación de frecuencia predicha por las ecuaciones de Debye.	24
2.10. Esquema de la distribución de densidad de carga bajo un campo de de placas paralelas.	25
2.11. Respuesta sinusoidal en un sistema lineal.	42
2.12. Diagrama de Nyquist con el vector de impedancia.	43
2.13. Circuito equivalente.	44
2.14. Espectrómetro dieléctrico de banda ancha NOVOCONTROL.	45
3.1. Imagen SEM y análisis EDX de la muestra CsP	53
3.2. Imagen SEM y análisis EDX de la muestra $CsP - Ba$	53
3.3. Imagen SEM y análisis EDX de la muestra $CsP - Rb$	54
3.4. Imagen SEM y análisis EDX de la muestra $CsP - S$	54
3.5. Variación de la conductividad con la temperatura obtenida para la muestra $Cs - P$	56

3.6.	Diagrama de Bode para la parte real de la conductividad.	58
3.7.	Diagrama de Bode para la parte imaginaria de la conductividad.	60
3.8.	Diagrama de Bode para la parte real de la permitividad.	62
3.9.	Diagrama de Bode para la parte imaginaria de la permitividad.	64
3.10.	Diagrama de Bode para la $\tan\delta$	66
3.11.	Diagrama de Bode para el módulo de la impedancia.	68
4.1.	Ajuste de datos con el modelo de Santamaría-Holek para CsP	72
4.2.	Ajuste de datos con el modelo de Jonscher para CsP	73
4.3.	Ajuste de la parte real de la permitividad para CsP	75
4.4.	Ajuste de la parte imaginaria de la permitividad para CsP	76
4.5.	Ajuste de la $\tan\delta$ para CsP	77
4.6.	Ajuste de datos con el modelo de Santamaría-Holek para $CsP - Ba$	79
4.7.	Ajuste de datos con el modelo de Jonscher para $CsP - Ba$	80
4.8.	Ajuste de la parte real de la permitividad para $CsP - Ba$	82
4.9.	Ajuste de la parte imaginaria de la permitividad para $CsP - Ba$	83
4.10.	Ajuste de la $\tan\delta$ para $CsP - Ba$	84
4.11.	Ajuste de datos con el modelo de Santamaría-Holek para $CsP - Mo$	86
4.12.	Ajuste de datos con el modelo de Jonscher para $CsP - Mo$	87
4.13.	Ajuste de la parte real de la permitividad para $CsP - Mo$	89
4.14.	Ajuste de la parte imaginaria de la permitividad para $CsP - Mo$	90
4.15.	Ajuste de la $\tan\delta$ para $CsP - Mo$	91
4.16.	Ajuste de datos con el modelo de Santamaría-Holek para $CsP - Rb$	93
4.17.	Ajuste de datos con el modelo de Jonscher para $CsP - Rb$	94
4.18.	Ajuste de la parte real de la permitividad para $CsP - Rb$	96
4.19.	Ajuste de la parte imaginaria de la permitividad para $CsP - Rb$	97
4.20.	Ajuste de la $\tan\delta$ para $CsP - Rb$	98
4.21.	Ajuste de datos con el modelo de Santamaría-Holek para $CsP - S$	100
4.22.	Ajuste de datos con el modelo de Jonscher para $CsP - S$	101
4.23.	Ajuste de la parte real de la permitividad para $CsP - S$	103

4.24. Ajuste de la parte imaginaria de la permitividad para $CsP - S$	104
4.25. Ajuste de la $\tan\delta$ para $CsP - S$	105
4.26. Ajuste de datos con el modelo de Santamaría-Holek para $CsP - W$. . .	107
4.27. Ajuste de datos con el modelo de Jonscher para $CsP - W$	108
4.28. Ajuste de la parte real de la permitividad para $CsP - W$	110
4.29. Ajuste de la parte imaginaria de la permitividad para $CsP - W$	111
4.30. Ajuste de la $\tan\delta$ para $CsP - W$	112
5.1. Análisis de $\ln(\sigma_{dc}/T)$ vs $1000/T$	120
5.2. Análisis de $\ln(D)$ vs $1000/T$	123
5.3. Análisis de $\ln(\mu)$ vs $1000/T$	127
5.4. Análisis de $\ln(n)$ vs $1000/T$	130

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Índice de cuadros

4.1. Parámetros obtenidos con la ley de Arrhenius y Eyring para CsP	73
4.2. Resultados obtenidos para la Ley de Jonscher CsP	74
4.3. Resultados parte real de la permitividad CsP	76
4.4. Resultados parte imaginaria de la permitividad CsP	77
4.5. Resultados para $\tan\delta$ CsP	78
4.6. Parámetros obtenidos con la ley de Arrhenius y Eyring para $CsP - Ba$	80
4.7. Resultados obtenidos para la Ley de Jonscher $CsP - Ba$	81
4.8. Resultados parte real de la permitividad $CsP - Ba$	83
4.9. Resultados parte imaginaria de la permitividad $CsP - Ba$	84
4.10. Resultados para $\tan\delta$ $CsP - Ba$	85
4.11. Parámetros obtenidos con la ley de Arrhenius y Eyring para $CsP - Mo$	87
4.12. Resultados obtenidos para la Ley de Jonscher $CsP - Mo$	88
4.13. Resultados parte real de la permitividad $CsP - Mo$	90
4.14. Resultados parte imaginaria de la permitividad $CsP - Mo$	91
4.15. Resultados para $\tan\delta$ $CsP - Mo$	92
4.16. Parámetros obtenidos con la ley de Arrhenius y Eyring para $CsP - Rb$	94
4.17. Resultados obtenidos para la Ley de Jonscher $CsP - Rb$	95
4.18. Resultados parte real de la permitividad $CsP - Rb$	97
4.19. Resultados parte imaginaria de la permitividad $CsP - Rb$	98
4.20. Resultados para $\tan\delta$ $CsP - Rb$	99
4.21. Parámetros obtenidos con la ley de Arrhenius y Eyring para $CsP - S$	101
4.22. Resultados obtenidos para la Ley de Jonscher $CsP - S$	102

4.23. Resultados parte real de la permitividad $CsP - S$	104
4.24. Resultados parte imaginaria de la permitividad $CsP - S$	105
4.25. Resultados para $\tan\delta$ $CsP - S$	106
4.26. Parámetros obtenidos con la ley de Arrhenius y Eyring para $CsP - W$	108
4.27. Resultados obtenidos para la Ley de Jonscher $CsP - W$	109
4.28. Resultados parte real de la permitividad $CsP - W$	111
4.29. Resultados parte imaginaria de la permitividad $CsP - W$	112
4.30. Resultados para $\tan\delta$ $CsP - W$	113
5.1. Resultados obtenidos del ajuste con $\tan\delta$ modelo Cole-Cole para todas las muestras.	116
5.2. Resultados obtenidos para la Ley de Jonscher para todas las muestras.	118
5.3. Resultados obtenidos de la conductividad para todas las muestras.	119
5.4. Resultados para la conductividad con la teoría de Eyring.	122
5.5. Resultados obtenidos de la difusividad.	126
5.6. Resultados obtenidos de la movilidad.	129
5.7. Resultados obtenidos de la densidad de portadores de carga.	132

Lista de símbolos.

Mayúsculas

- A — Parámetro dependiente de la temperatura.
- A_1, A_2 — Amplitud de la señal.
- \vec{B} — Campo magnético.
- C — Concentración.
- CPE — Elemento de Fase Constante.
- C_0 — Prefactor de referencia.
- \vec{D} — Desplazamiento eléctrico.
- D — Difusividad (m^2/s).
- D^* — Difusividad corregida (m^2/s).
- D_0 — Coeficiente de difusión.
- \vec{E} — Campo eléctrico.
- E_{ext} — Campo eléctrico externo.
- E_{int} — Campo eléctrico interno.
- \mathcal{E} — Energía.
- E_{dis} — Energía de disociación.
- G — Fuerza externa debida al medio.
- G_a — Energía libre de activación.
- H_a — Entalpía de activación.
- I_t — Corriente al tiempo t .
- \vec{J} — Densidad de corriente.
- J_D — Flujo difusivo.

K	—	Constante.
L	—	Espesor de la muestra.
L_D	—	Longitud de Debye.
M	—	Parámetro independiente de la temperatura.
N	—	Moléculas por unidad de volumen.
\vec{P}	—	Polarización del medio.
R	—	Constante de los gases.
R_0	—	Resistencia independiente de la frecuencia.
R_{pi}	—	Resistencia de polarización.
S_a	—	Entropía de activación.
T	—	Temperatura ($^{\circ}C, K$).
T_c	—	Temperatura de corte ($^{\circ}C, K$).
T_{sp}	—	Temperatura de transición ($^{\circ}C, K$).
V	—	Volumen (m^3).
V_0	—	Potencial eléctrico.
V_t	—	Potencial al tiempo t .
Z	—	Impedancia.
Z_0	—	Amplitud de la señal.
Z^*	—	Impedancia compleja.
Z'	—	Parte real de la impedancia.
Z''	—	Parte imaginaria de la impedancia.

Minúsculas

f	—	Frecuencia (Hz).
f_{max}	—	Frecuencia máxima (Hz).
\vec{f}	—	Fuerza.
i, j	—	Número complejo ($i, j = \sqrt{-1}$).

k_B	—	Constante de Boltzman.
l	—	Segmento de recta.
m	—	Masa (kg).
n	—	Densidad de carga móvil (m^{-3}).
\tilde{n}	—	Densidad de iones libres (m^{-3}).
n_0	—	Densidad de iones libres en equilibrio (m^{-3}).
n_{total}	—	Densidad total de iones libres (m^{-3}).
\vec{p}	—	Momento dipolar eléctrico.
q	—	Carga (C).
\vec{r}	—	Vector de posición.
t	—	Tiempo (s).
x	—	Coordenada longitudinal (m).

Letras griegas

α	—	Parámetro de ajuste ($-$).
$\tan\delta$	—	Tangente de pérdidas ($-$).
ϵ	—	Constante dieléctrica o permitividad (C^2/Nm^2).
ϵ	—	Permitividad del espacio libre.
ϵ^*	—	Permitividad compleja.
ϵ'	—	Parte real de la permitividad.
ϵ''	—	Parte imaginaria de la permitividad.
ϵ_r	—	Permitividad relativa.
ϵ_s	—	Permitividad cuando la frecuencia es baja.
ϵ_∞	—	Permitividad cuando la frecuencia es alta.
ϵ_{EP}^*	—	Permitividad compleja de la polarización de electrodos.
ϵ'_{EP}	—	Parte real de la permitividad de la polarización de electrodos.
ϵ''_{EP}	—	Parte imaginaria de la permitividad de la polarización de electrodos.

θ	—	Ángulo de orientación.
μ	—	Movilidad (C^s/kg).
ν_d	—	Velocidad de deriva.
π	—	Constante pi (3.1415).
ρ	—	Resistividad.
ρ_v	—	Densidad de carga volumétrica.
σ	—	Conductividad (S/cm).
σ^*	—	Conductividad compleja.
σ'	—	Parte real de la conductividad.
σ''	—	Parte imaginaria de la conductividad.
σ_0	—	Término conductivo.
σ_{dc}	—	Conductividad de corriente directa.
σ_{ac}	—	Conductividad de corriente alterna.
τ	—	Tiempo de relajación.
τ_i	—	Distribución de tiempos de relajación.
τ_{EP}	—	Tiempo de relajación de la polarización de electrodos.
χ_e	—	Susceptibilidad eléctrica.
ω	—	Frecuencia angular.
ϕ	—	Ángulo de fase.
$\Phi(a)$	—	Potencial en el punto a .
$\Phi(b)$	—	Potencial en el punto b .
∇	—	Operador nabra.

Capítulo 1

Generalidades.

1.1. Resumen de la tesis.

En este trabajo se analizan los resultados de mediciones de espectroscopia dieléctrica, para estudiar el comportamiento de la conductividad, difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga en sistemas de sales mixtas basadas en CsH_2PO_4 bajo condiciones de atmósfera húmeda. Se utiliza el modelo de polarización de electrodos para la determinación de las propiedades de transporte.

Los pirofosfatos de metales tetravalentes son candidatos potenciales para aplicarlos como electrolitos sólidos para temperaturas intermedias. Baranov et al. [3] y Otomo et al. [38] afirman que, en la actualidad, los electrolitos que se usan consisten de polímeros tal como el Nafion, cuyo uso está limitado a bajas temperaturas (menores de $100^\circ C$), y óxidos iónicos mixtos, los cuáles trabajan a altas temperaturas ($> 500 - 600^\circ C$). Compuestos como CsH_2PO_4 y CsH_2PO_4 /silica muestran una fase superprotónica caracterizada por un incremento abrupto en la conductividad, ocurriendo de manera reversible a los $200^\circ C$ en condiciones húmedas. Así mismo, esos cambios no se han observado bajo condiciones secas en compuestos tales como MH_2PO_4 ($M = K, Rb, Cs$), como nos lo menciona Ortiz et al. [36].

Estas diferencias han dado lugar a diferentes interpretaciones sobre el fenómeno que da origen a la conductividad en las muestras, consideradas todas como unos ex-

celentes conductores protónicos. Como consecuencia del procedimiento experimental que se realizó para determinar sus propiedades de transporte, algunos investigadores consideran que estos cambios están asociados a reacciones químicas como la hidratación y a cambios físicos como transiciones de fase estructural, McDonald et al. [33]; sin embargo, estas discrepancias son causadas por diferentes condiciones experimentales (humedad y sequedad). Un gran número de enfoques se han desarrollado para determinar la movilidad y la densidad de portadores carga bajo el análisis de la impedancia espectroscópica, Cohelo et al. [9].

Para obtener la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, el modelo general usado para analizar la dependencia de la frecuencia de la pérdida dieléctrica compleja ha sido el modelo de la polarización del electrodos (*EP*, por sus siglas en Inglés).

1.2. Objetivos.

El objetivo principal del trabajo reportado en esta tesis es estudiar el comportamiento de la conductividad, difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga en sistemas de sales mixtas basadas en CsH_2PO_4 bajo condiciones de atmósfera húmeda, con el fin de la determinación de las propiedades de transporte de materiales con un gran potencial de aplicación en tecnológicas de celdas de combustible.

1.2.1. Objetivos específicos.

- Determinar la difusividad, densidad de carga móvil y movilidad a partir de los modelos de Klein y MacDonald-Trukhan para la determinación de propiedades de transporte de materiales con potenciales aplicaciones tecnológicas en celdas de combustible.
- Determinar la permitividad estática en los sistemas de sales mixtas, basadas en CsH_2PO_4 , utilizando los modelos de polarización de electrodos y Serghei

para la determinación de propiedades de transporte de materiales con potenciales aplicaciones tecnológicas en celdas de combustible.

- Plantear un modelo de termodinámica de no equilibrio para la conductividad y determinar los cambios de entropía en sistemas de sales mixtas, basadas en CsH_2PO_4 , mediante la teoría de procesos activados para la determinación de propiedades de transporte de materiales con potenciales aplicaciones tecnológicas en celdas de combustible.
- Establecer un valor a la entropía, entalpía y la energía de activación en los sistemas de sales mixtas, basadas en CsH_2PO_4 , mediante la teoría de procesos activados para la demostración de la eficiencia en propiedades de transporte de materiales con potenciales aplicaciones tecnológicas en celdas de combustible.

1.3. Importancia del estudio.

Este trabajo contribuye a la determinación de la difusividad (D), movilidad (μ) y la densidad de portadores de carga (n), los cuales son parámetros que presentan dificultad para su medición experimental, por lo que se realiza una estimación de dichas propiedades a partir de medidas dieléctricas con ayuda de modelos como el de Debye y Cole-Cole. Es de importancia mencionar que el uso de los modelos ayuda a tener una idea más concreta de lo que pasa a nivel molecular, lo cual no es tan simple de medir experimentalmente.

La determinación de los parámetros D , μ y n ayuda para su aplicación en tecnologías de generación y aprovechamiento de las propiedades conductivas, con el fin de la aplicación en el diseño de dispositivos electroquímicos, sensores, baterías, pilas de combustible y supercondensadores con una elevada eficiencia.

1.4. Organización de la tesis.

En este trabajo se van a utilizar los datos experimentales obtenidos por el departamento de termodinámica aplicada de la Universidad Politécnica de Valencia por el doctor Vicente Compañ Moreno; dichos datos experimentales fueron recolectados en hojas de Excel, en los que compilaban datos generales del experimento, como lo son la parte real e imaginaria de la conductividad, σ , la parte real e imaginaria de la permitividad, ε , la $\tan(\delta)$, así como datos propios de la muestra como su espesor, L , concentración, reversibilidad, entre otros.

Se analizan 6 muestras de sales mixtas basadas en CsH_2PO_4 , las cuales son los siguientes:

- $CsH_2PO_4 \rightarrow (CsP)$
- $CsRbH_2PO_4 \rightarrow (CsP - Rb)$
- $CsBaH_2PO_4 \rightarrow (CsP - Ba)$
- $CsP - S \rightarrow (CsP - S)$
- $CsH_2PMoO_4 \rightarrow (CsP - Mo)$
- $CsH_2PWO_4 \rightarrow (CsP - W)$

En cada muestra se utilizarán los datos experimentales para ajustar los parámetros τ , M y α con la ayuda del comando "Solver" de Excel, para así poder ajustar las ecuaciones para la relajación dieléctrica con el modelo de Debye [47] y el modelo de Cole-Cole [10], el ajuste de datos se realiza para la $\tan(\delta)$, ε'' y ε' .

Previo a utilizar el comando "Solver", se tiene que acomodar los datos de una manera útil en la que se pueda calcular explícitamente el error por el método de diferencia de cuadrados, dicho error se calculará con los datos experimentales y los datos del modelo teórico. Una vez teniendo esto, se procederá a utilizar el comando para minimizar el error total y reajustar los parámetros τ , M y α . Esta metodología se hace para cada temperatura estudiada por cada muestra analizada.

Una vez teniendo los parámetros τ , M y α , los valores obtenidos van a ser únicos

para cada muestra y se procederá a recopilar los datos en una tabla en la que se pueda ver explícitamente cada temperatura con sus respectivos parámetros, para así poder calcular la difusividad, densidad de portadores de carga y movilidad, a partir de las ecuaciones propuestas por Klein et al. [28] y Santamaría-Holek et al. [44].

Usando resultados, recientemente publicados por Santamaría-Holek et al. [43], sobre la dependencia de la conductividad en la temperatura, que incluye el efecto de transiciones de fase, se puede llegar a la relación de la conductividad con la entropía asociada a los cambios estructurales a nivel macroscópico.

La organización de los capítulos desarrollados en este trabajo es la siguiente:

En el capítulo 2 nos concentramos en explicar los antecedentes relacionados con los procesos conductivos y de transporte, se definen las ecuaciones con las que se determinan los resultados principales del trabajo y se contextualizan conceptos de las sales mixtas basadas en fosfatos de Cesio. Este capítulo tiene como objetivo familiarizarnos con la literatura existente en este tipo de trabajos y, sobre todo, relacionarnos con los conceptos básicos de su estudio.

En el capítulo 3 se explica la metodología utilizada para la síntesis de las muestras estudiadas, la cual es un reporte de lo realizado en el laboratorio de termodinámica de la Universidad Politécnica de Valencia, España. Se explica la morfología de las muestras y los resultados del análisis experimental para las mediciones de espectroscopía dieléctrica.

En el capítulo 4 se redactan los resultados obtenidos para los ajustes de los datos experimentales con los modelos teóricos, además, se redactan resultados obtenidos para los procesos conductivos que presentan las muestras. Se reportan los resultados por cada muestra individualmente, concluyendo que el ajuste de los datos se realiza mejor con

el modelo de Cole-Cole.

En el capítulo 5 se presentan los resultados de la tesis, en el que se muestra el comportamiento de la conductividad, difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga ante la variación de la temperatura, se hace una comparativa para cada propiedad con todas las muestras utilizadas.

Finalmente, en el capítulo 6 se hace el resumen de los principales resultados de este trabajo con el objetivo de discutir los alcances, limitaciones y posibles perspectivas de trabajos futuros.

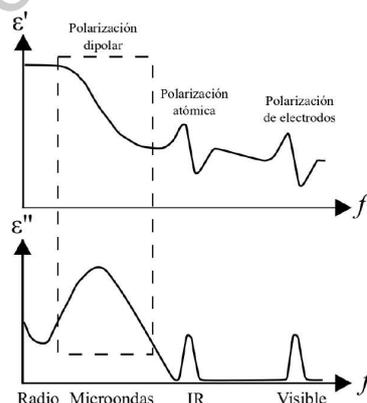
Este trabajo se realizó en las instalaciones de la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación (UMDI) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) Campus Juriquilla, así como en las instalaciones del centro de cómputo de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) Campus Aeropuerto.

Capítulo 2

Antecedentes.

Este capítulo ofrece una visión panorámica acerca de los sistemas conductores y las propiedades que presentan bajo la influencia de un campo eléctrico externo, por lo que se da una introducción a la Ley de Ohm. Posteriormente se habla de los sistemas dieléctricos, sus propiedades y características tales como la *constante dieléctrica*, *polarización* y *permitividad*. Se estudia la respuesta ante la variación de frecuencia y el poder de la espectroscopía dieléctrica, la cual, se basa en la interacción de un campo eléctrico externo con un momento dipolar eléctrico

de la muestra. El estudio de la relajación dipolar en muestras macroscópicas se realiza a través de la permitividad eléctrica, y su importancia radica en el hecho de que ésta es una cantidad fuertemente dependiente de la frecuencia. Se continua con el estudio de los modelos analíticos existentes, los cuales ayudan a comprender el comportamiento de un material ante la variación de la frecuencia. Finalmente, se explican los conceptos en los que se centra esta investigación, como la conductividad, difusividad, densidad de carga móvil y movilidad, sobre los cuales, se explicará el comportamiento que tienen a lo largo de la tesis. Esta introducción tiene como propósito familiarizar al lector con los conceptos y la terminología usadas, así como los libros y tesis que aparecen en la bibliografía, los cuales, son la base de este trabajo.



2.1. Sistemas conductores.

Griffiths, en su libro *"Introduction to electrodynamics"* [19], introduce las propiedades básicas de los conductores ideales. Explica que, en un aislante (como es el caso del vidrio o el caucho) cada electrón se encuentra unido a un átomo en particular, por lo que su movimiento se encuentra delimitado. En comparación con los conductores metálicos, uno o más electrones son libres de moverse. En conductores líquidos como el agua con sal, el movimiento de las partículas cargadas (iones) permitirá el paso de la corriente eléctrica. Un conductor perfecto sería aquel que contenga un suministro *ilimitado* de cargas libres. En la vida real no hay conductores perfectos, pero los metales se acercan bastante.

2.1.1. Propiedades de los conductores ideales.

Se puede enumerar diversas propiedades electro-estáticas básicas de los conductores ideales.

- i) **El campo eléctrico dentro de un conductor es igual a cero en presencia de un campo eléctrico externo.** ($E = 0$, dentro un conductor).

Ya que si existiera algún campo, las cargas libres se moverían, y por lo tanto ya no sería electro-estático. Podemos ejemplificarlo con la figura (2.1), aquí se está introduciendo un conductor en un campo eléctrico externo (E_{ext}). Inicialmente, el campo va a conducir cualquier carga positiva libre a la izquierda, y las cargas negativas libres a la derecha. (En la práctica, son las cargas negativas (electrones) las que hacen el movimiento, pero cuando se van, el lado izquierdo queda con una carga positiva neta (los núcleos estacionarios), así que realmente no importa qué cargas se mueven, el efecto es el mismo.)

Cuando las cargas libres llegan al borde del material, estas cargas se acumulan: más a la izquierda, menos a la derecha. Ahora, estas cargas inducidas generan un campo propio, E_{int} , que, como podemos ver en la figura (2.1), esta en dirección opuesta a E_{ext} . Siendo éste el punto crucial, ya que significa que el campo de

las cargas inducidas tienden a anular el campo original. Por lo tanto, la carga continua fluyendo hasta que esta cancelación esté completa, y el campo resultante dentro del conductor sea exactamente cero. Este proceso es prácticamente instantáneo.

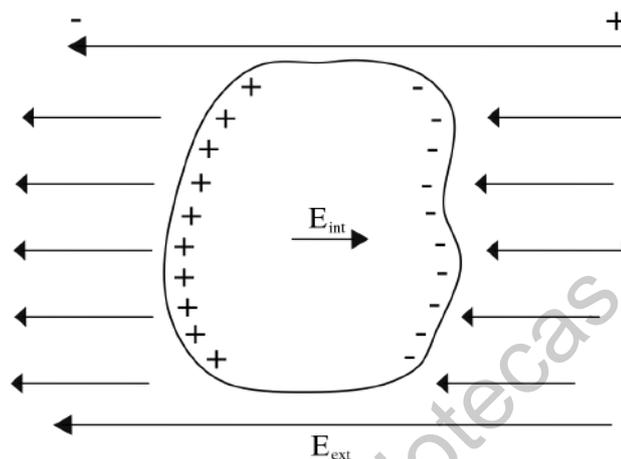


Figura 2.1: Campo eléctrico interno dentro un conductor ideal.

- ii) **La densidad de carga neta en el interior es cero.** ($\rho_v = 0$ dentro de un conductor).

Esto se deriva de la ley de Gauss, la cual dice que:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_v}{\epsilon_0} \quad (2.1)$$

Si \vec{E} es cero, también lo es ρ_v . Todavía hay carga alrededor, pero exactamente tanto positiva como negativa, así que la densidad de carga neta en el interior es cero.

- iii) **Cualquier carga neta esta en la superficie.**

Esta propiedad afirma que la energía electro-estática de un objeto sólido (con forma especificada y carga total) es mínima cuando esa carga se distribuye sobre la superficie.

iv) **Un conductor es equipotencial.**

Ya que si \mathbf{a} y \mathbf{b} son dos puntos dentro (o en la superficie) de un conductor dado, entonces:

$$\Phi(\mathbf{b}) - \Phi(\mathbf{a}) = - \int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{l} = 0 \quad (2.2)$$

Por lo tanto, $\Phi(\mathbf{a}) = \Phi(\mathbf{b})$.

v) **El campo eléctrico es perpendicular a la superficie, justo afuera de un conductor.**

De lo contrario, la carga fluiría inmediatamente alrededor de la superficie hasta que desaparezca el componente tangencial. (Perpendicular a la superficie, la carga no puede fluir, por supuesto, ya que está confinada al objeto conductor.)

2.1.2. Ley de Ohm.

Un modelo idealizado para la *densidad de corriente* fue descubierto en 1826 por el físico *George Simon Ohm (1787-1854)*, en el que explica que la densidad de corriente (\vec{J}) en un conductor es dependiente del campo eléctrico (\vec{E}) y de las propiedades del material. Para materiales metálicos, esta dependencia de \vec{J} es casi directamente proporcional a \vec{E} , y la razón de las magnitudes de E y J es constante. Esta relación es llamada **Ley de Ohm** [53]. Para la mayoría de las sustancias, la densidad de corriente \vec{J} es proporcional a la fuerza por unidad de carga, \vec{f} :

$$\vec{J} = \sigma \vec{f} \quad (2.3)$$

El factor de proporcionalidad (σ) es una constante empírica que varía para cada material; se le llama *conductividad* [19]. Comúnmente se suele mencionar el recíproco de la conductividad, σ , la cual es la resistividad, ρ , que podemos definir de la siguiente manera:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.4)$$

En principio, la fuerza que impulsa las cargas para producir la corriente podría ser cualquier cosa, por ejemplo, alguna fuerza: química, gravitacional u hormigas entrenadas con pequeños arneses. Para nuestros fines, se utilizará una fuerza electromagnética la que encargada de hacer el trabajo. En este caso, la ecuación (2.4) se convertirá en:

$$\vec{J} = \sigma (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.5)$$

Podemos ignorar el segundo término de la ecuación (2.5), ya que la velocidad de las cargas es suficientemente pequeño. Por lo que tenemos:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.6)$$

Con la ecuación (2.6) se explica que la densidad de corriente (\vec{J}) es linealmente proporcional al campo eléctrico (\vec{E}). Esta ecuación es llamada **Ley de Ohm**.

Se entiende el comportamiento de un conductor, como el que se expresa en la ley de Ohm, a través de un modelo microscópico de la corriente eléctrica, el cuál se ilustra en la figura (2.2).[40]

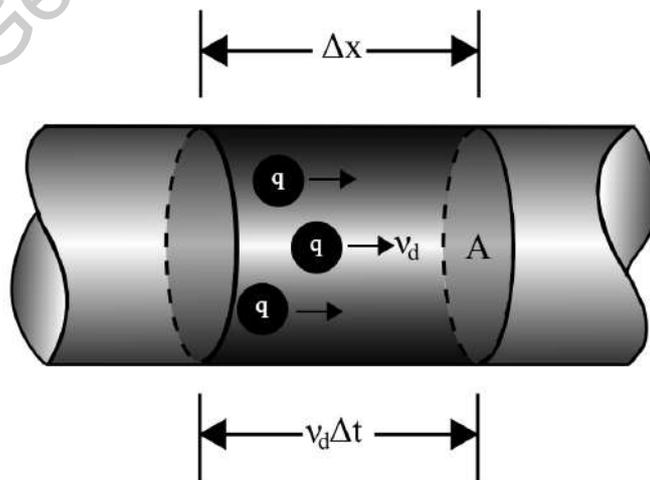


Figura 2.2: Modelo microscópico de la corriente eléctrica.

Considerando una partícula libre del medio, con carga (q) y masa (m). Esta partícula se encuentra bajo la influencia de la fuerza eléctrica local, $q\vec{E}$, su *velocidad de deriva* aumentará de acuerdo con $m\frac{d\vec{\nu}_d}{dt} = q\vec{E}$. En un medio material por el que fluye una corriente constante, la velocidad de deriva al igual es constante, y, por lo tanto, la fuerza total sobre la partícula debe ser cero. Se debe suponer que otra fuerza, debida al medio, debe actuar además de la fuerza eléctrica. Suponemos que dicha fuerza de equilibrio es proporcional a la velocidad, por lo que tenemos una ecuación de movimiento de la siguiente forma:

$$m\frac{d\vec{\nu}_d}{dt} = q\vec{E} - G\vec{\nu}_d \quad (2.7)$$

donde m es la masa, ν_d es la velocidad de deriva, t es el tiempo, q es la carga, \vec{E} es el campo eléctrico y G es una fuerza externa que actúa en dirección contraria al movimiento. La solución en el estado estacionario para la velocidad de deriva es cuando $\frac{d}{dt}\nu_d = 0$, por lo que tenemos que:

$$\vec{\nu}_d = \frac{q}{G}\vec{E} \quad (2.8)$$

Analizando la solución completa de la ecuación (2.7):

$$\vec{\nu}_d(t) = \frac{q}{G}\vec{E} (1 - e^{-Gt/m}) \quad (2.9)$$

Si se considera una condición inicial $\nu_d(0) = 0$. Se demuestra que la velocidad de deriva se aproxima exponencialmente a su valor estacionario, a razón de $e^{-t/\tau}$, donde el **tiempo de relajación** (τ) es:

$$\tau = \frac{m}{G} \quad (2.10)$$

Si se despeja G de la ecuación (2.10) y se sustituye en la ecuación (2.8), se encuentra que la velocidad de deriva en el estado estacionario es:

$$\vec{\nu}_d = \frac{q\tau}{m}\vec{E} \quad (2.11)$$

Si se tiene N moléculas por unidad de volumen, electrones libres por molécula con carga q y masa m , entonces la densidad de corriente \vec{J} es:

$$\vec{J} = \sum_i N_i q_i \vec{v}_d \quad (2.12)$$

Por lo que si juntamos las ecuaciones (2.11) y (2.12), obtenemos:

$$\vec{J} = Nq\vec{v}_d = \frac{Nq^2\tau}{m}\vec{E} \quad (2.13)$$

La ecuación (2.13) es proporcional al campo eléctrico de acuerdo a la ley de Ohm. Ahora es posible obtener un valor para la conductividad σ de la ecuación (2.6) para el caso de un único portador de carga, por lo que tenemos:

$$\sigma = \frac{Nq^2\tau}{m} \quad (2.14)$$

2.2. Sistemas dieléctricos.

La materia puede encontrarse de muchas variedades, como sólidos, líquidos, gases, metales, madera, vidrio, etc. Estas distintas variedades van a comportarse de manera distinta ante la presencia de un campo electro-estático. Sin embargo, se puede hacer la clasificación de los materiales antes mencionados en dos grandes tipos: **conductores** y **aislantes** (o **dieléctricos**). [19]

Un dieléctrico es un aislante en el que, por definición, no ocurre transporte. Además, menciona que un dieléctrico tiene como característica una **constante dieléctrica** ϵ , la cual, relaciona la densidad del flujo eléctrico con el campo eléctrico. [47]

$$\vec{D} = \epsilon\vec{E} \quad (2.15)$$

La ecuación (2.15) también es conocida como una expresión para el **desplazamiento** en medios isótropos.

Faraday (1791-1867), hace algún tiempo, descubrió el experimento del condensador, en el que la capacitancia aumenta en un factor, ϵ_r (constante dieléctrica relativa), cuando se inserta un dieléctrico entre las placas del condensador. La razón de esto, es la aparición de cargas en la superficie del dieléctrico, como se muestra en la figura (2.3), que requieren de la llegada de nuevas cargas de la batería para mantener el voltaje constante.

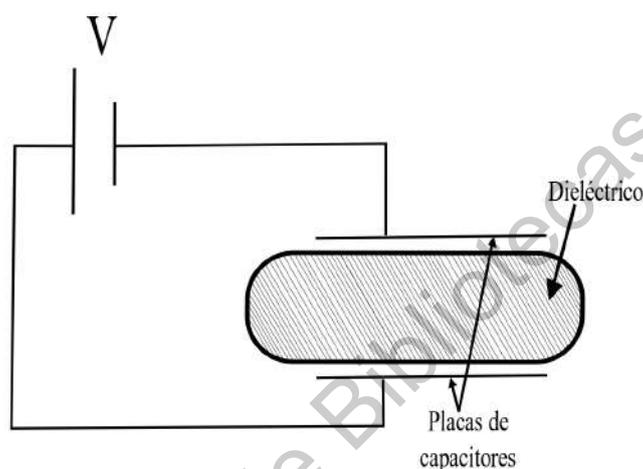


Figura 2.3: Insertar un dieléctrico entre las placas de un capacitor aumenta la carga superficial.

Un *material dieléctrico ideal* es a aquel que no tiene cargas libres. Sin embargo, todos los materiales están compuestos por moléculas; las cuales, a su vez se componen de núcleos atómicos y electrones, entonces las moléculas de los dieléctricos también se ven afectadas por la presencia de un campo eléctrico. El campo eléctrico produce una fuerza que se ejerce sobre cada partícula cargada, siendo empujadas las partículas positivas en la dirección del campo y las partículas negativas en sentido opuesto.[40]

El efecto total, es más fácil de visualizar como un desplazamiento de toda la carga positiva en el dieléctrico con respecto a la carga negativa. Entonces, el dieléctrico está **polarizado**.

2.2.1. Polarización.

Cuando el medio se encuentra *polarizado*, es decir, cuando en el medio se ha producido una separación de cargas tanto positivas como negativas, entonces, el elemento de volumen (V) está caracterizado por un **momento dipolar eléctrico** \vec{p} .

$$\Delta\vec{p} = \int_{\Delta v} \vec{r}dq \quad (2.16)$$

Como $\Delta\vec{p}$ depende del elemento de volumen (V), es más conveniente trabajar con \vec{P} , el *momento dipolar eléctrico por unidad de volumen*. Por lo general, es llamado **polarización del medio**.

$$\vec{P} = \frac{\Delta\vec{p}}{V} \quad (2.17)$$

La *polarización* es una cantidad vectorial, tiene la dirección del desplazamiento de la carga positiva con respecto a la carga negativa, como se ilustra en la figura (2.4), en la cual, cada elemento de volumen del dieléctrico como un pequeño dipolo.

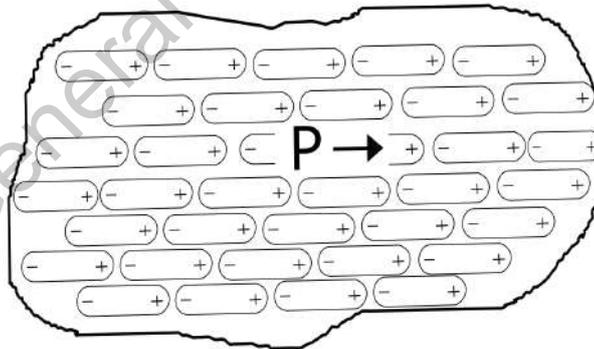


Figura 2.4: Porción de material dieléctrico polarizado.

Para muchas sustancias, la polarización es proporcional al campo, siempre que \vec{E} no sea demasiado fuerte:

$$\vec{P} = \epsilon_0\chi_e\vec{E} \quad (2.18)$$

La constante de proporcionalidad, χ_e , es llamada **susceptibilidad eléctrica** del medio, la cual depende de la estructura microscópica de la materia y la temperatura.

La presencia de dipolos aumenta el campo local, como lo muestra la figura (2.5), y, por lo tanto siempre será mayor que el campo eléctrico aplicado. [47]

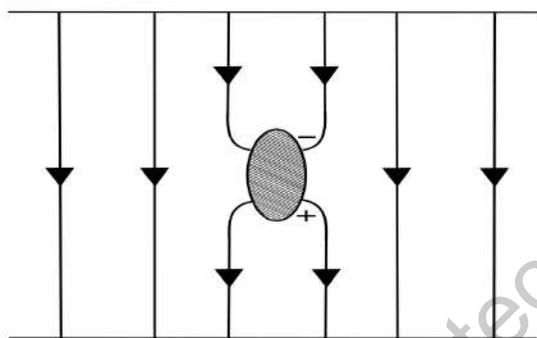


Figura 2.5: La presencia de un dipolo eléctrico aumenta el campo eléctrico local.

Tipos de polarización.

Una clasificación sobre los tipos de polarización es propuesto por Solymar en su libro "*Lectures on the Electrical Properties of Materials*" [47].

- **Electrónica.**

Se sabe que todos los materiales consisten en iones rodeados de nubes de electrones. Como los electrones son muy ligeros, tienen una respuesta rápida a los cambios de campo.

- **Moleculares.**

Los enlaces moleculares entre átomos se estiran mediante campos eléctricos aplicados cuando los iones se cargan.

- **Orientativo.**

Ocurre en líquidos o gases cuando moléculas enteras, que tienen un momento dipolar permanente o inducido, se mueven en línea con el campo aplicado. Físicamente, podemos considerar los momentos dipolares como si estuvieran tratando

de alinearse pero, empujados por su movimiento térmico, no todos tienen éxito. Entonces, la energía de un dipolo en un campo eléctrico E es:

$$\mathcal{E} = -pE\cos\theta \quad (2.19)$$

Lo cual, se puede representar gráficamente en la figura (2.6), en donde se muestra la presencia de un campo eléctrico E , un dipolo eléctrico con orientación θ y la gráfica del comportamiento de la energía \mathcal{E} de un dipolo eléctrico en función de su ángulo.

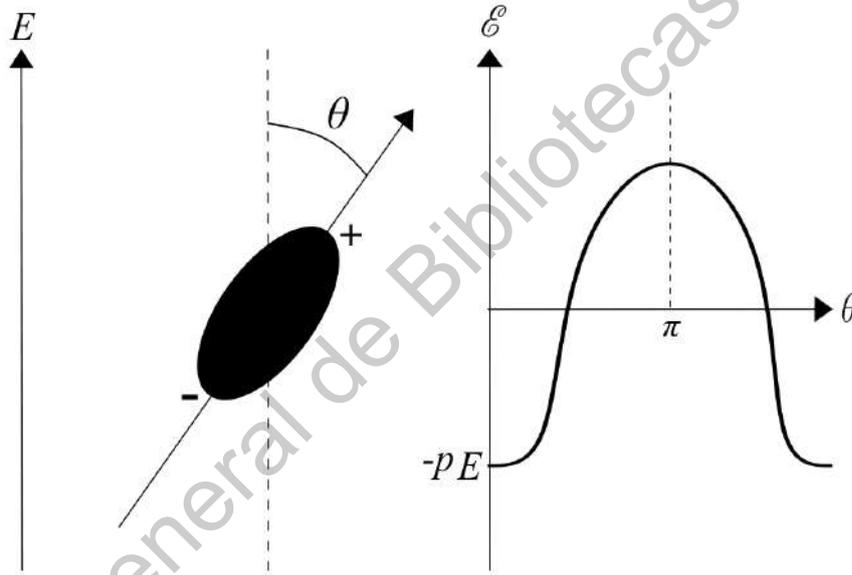


Figura 2.6: Energía de un dipolo en un campo eléctrico.

2.2.2. Permitividad eléctrica.

El comportamiento eléctrico de un material queda totalmente especificado, ya sea por la *permitividad* (ϵ) o por la *susceptibilidad* (χ), definidas en las ecuaciones (2.15) y (2.18), respectivamente. Sin embargo, es más conveniente trabajar con una cantidad adimensional ϵ_r definida como:

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.20)$$

donde ε_r se le llama **permitividad relativa**, o **constante dieléctrica**, del material; ε_0 es llamada la *permitividad del espacio libre*, la cual, es una constante física con un valor de:

$$\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m} \quad (2.21)$$

Permitividad dieléctrica compleja.

La **permitividad dieléctrica compleja**, ε^* , esta definida de la siguiente manera:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2.22)$$

en la que ε' y ε'' es la permitividad real e imaginaria, respectivamente. La *permitividad compleja* es un parámetro constitutivo de cualquier material dieléctrico, por lo que de ella depende la interacción de la materia con un campo eléctrico incidente. [18, 41]

La parte real de la permitividad (ε'), representa una medida relativa de la densidad de energía electromagnética que se almacena en el interior del material. El mínimo valor de ε' es 1, el cuál corresponde al vacío; el aire posee una constante dieléctrica relativa de 1.0006 aproximadamente, y el resto de sólidos y líquidos posee una constante dieléctrica mayor de 1. El valor de la *constante dieléctrica* depende de factores diferentes, como lo son: la densidad, la humedad, la temperatura, composición, microestructura, etc. Además, también es fuertemente dependiente de la frecuencia a la que se producen las variaciones del campo eléctrico al que esté sometido el material. [5]

Por otro lado, la parte imaginaria de la permitividad (ε'') o factor de pérdidas, es una medida de lo disipativo que es el medio, es decir, brinda una idea de la atenuación que sufrirá la onda que se propague por él. El mínimo valor del factor de pérdidas es 0, que corresponde a un medio sin pérdidas.

Se puede representar las componentes en la siguiente diagrama vectorial ortogonal, figura (2.7).

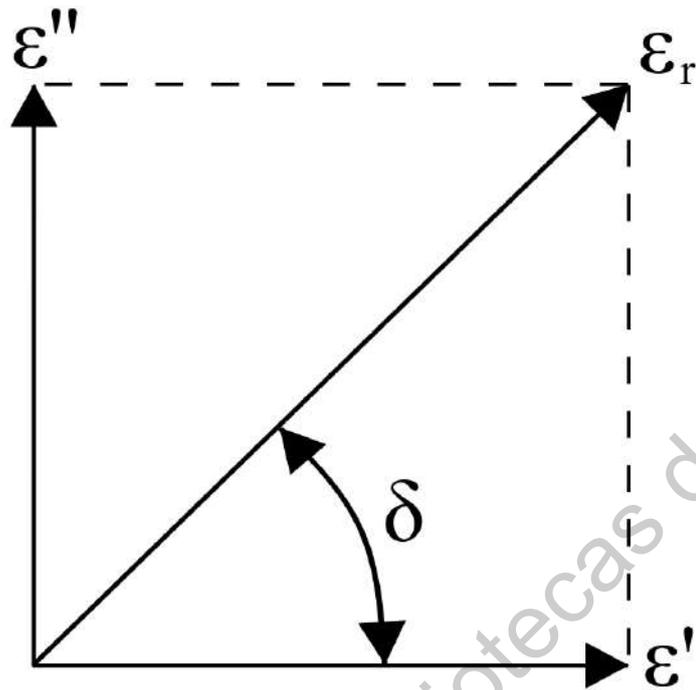


Figura 2.7: Representación ortogonal de la permitividad.

Con la combinación lineal de ambas componentes se puede obtener la $\tan\delta$, la cual está definida de la siguiente manera:

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.23)$$

donde $\tan\delta$ se denomina como el factor de pérdidas, y representa la relación entre la parte real e imaginaria de la permitividad. Estos valores son los más importantes a la hora de definir si un material es dieléctrico o no lo es.

Respuesta ante la frecuencia.

La *constante dieléctrica* es fuertemente dependiente de la frecuencia. Según el rango de frecuencia, va a tener un mecanismo u otro que contribuya al almacenamiento de energía en el material, como se representa en la figura (2.8).[16]

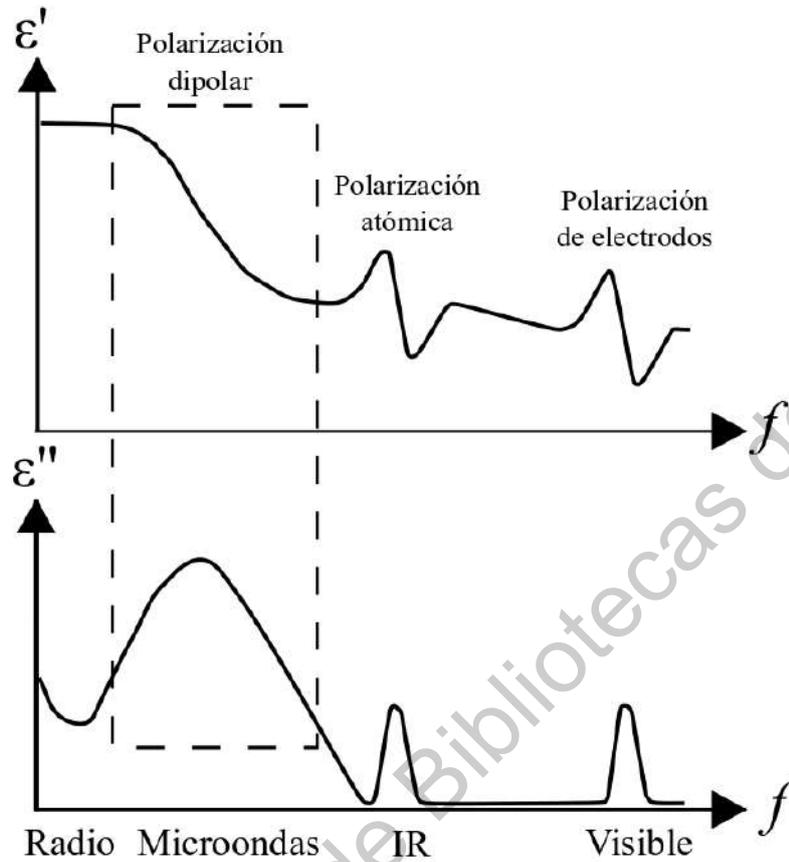


Figura 2.8: Variación típica de ϵ' y ϵ'' con la frecuencia.

En la figura (2.8) se muestra la representación cuantitativa de la parte real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia, en la que se muestran los efectos de los distintos mecanismos de *polarización* y el rango de frecuencias en el que típicamente aparecen dichos efectos.

El mecanismo que predomina en el rango frecuencia de las microondas es el de **relajación dipolar**. La *relajación dipolar* es la respuesta que presentan los dipolos eléctricos presentes en un material, que tienden a alinearse con la dirección del campo eléctrico, cuando se les aplica un campo electromagnético alterno.

El fenómeno de **relajación dieléctrica** de un material es cuando se estudia en

función de la frecuencia del campo electromagnético aplicado. Este mecanismo se pone en marcha cuando se retira el campo eléctrico que inducía un fenómeno de polarización en un material dieléctrico.

Dicho material tarda un cierto tiempo en recuperar su desorden molecular inicial y por ello la polarización va decayendo exponencialmente con una constante de tiempo, τ , denominada **tiempo de relajación** y esta definida de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f} \quad (2.24)$$

Cuando la frecuencia a la que varía el campo eléctrico es menor a la frecuencia de relajación, los dipolos tienen tiempo suficiente para seguir las variaciones del campo eléctrico, y por eso la constante dieléctrica adquiere su máximo valor. Esto significa que toda la energía de la fuente externa se está almacenando en el material. A medida que la frecuencia se va incrementando, los dipolos empiezan a ser incapaces de seguir el ritmo de las variaciones del campo eléctrico, y el momento dipolar se retarda respecto al campo eléctrico.

Si la frecuencia sigue aumentando, llega a un punto en el que la variación del campo es tan rápida que los dipolos son incapaces de reorientarse según el campo, y dicha polarización deja de contribuir al almacenamiento de energía en el material. Ello supone una disminución de la constante dieléctrica del material, así como un incremento en las pérdidas.

2.3. Modelos.

Se han propuesto diversos modelos como herramienta útil en la medición de la *permitividad compleja* (ϵ^*). El modelo más simple propuesto para el estudio de dieléctricos es el de Debye, el cual se aplica a materiales con un único mecanismo que contribuye a la relajación dipolar. Cuando las sustancias poseen dos o más mecanismos, se utilizan modelos como el de Cole-Cole, Cole-Davidson, Havriliak-Negami, entre otros.

2.3.1. Modelo de Debye.

Una generalización dada por Debye sobre cómo los materiales con polarización orientada se comportan en regiones donde la polarización dieléctrica es "relajada", propuesta en [28, 47]. Cuando la frecuencia es muy alta nombraremos a la constante dieléctrica ε_∞ y para frecuencias muy bajas ε_s , como se ilustra en la figura (2.9). Entonces necesitamos encontrar una expresión de la forma:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + f(\omega) \quad (2.25)$$

Cuando $\omega \rightarrow 0$ tenemos que:

$$f(0) = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \quad (2.26)$$

Suponiendo que se aplica un campo constante para alinear las moléculas y luego se apaga, tanto la polarización como el campo eléctrico interno van a disminuir, por lo que asumiremos que el campo decae exponencialmente con un *tiempo de relajación* τ , el cual, es característico del momento dipolar de la molécula, por lo que:

$$P(t) = P_0 e^{-t/\tau} \quad (2.27)$$

La variación del tiempo y la frecuencia están relacionadas por la transformada de Fourier. En este caso particular, la relación es:

$$\begin{aligned} f(\omega) &= K \int_0^\infty P(t) e^{i\omega t} dt \\ &= \frac{K P_0}{-i\omega + 1/\tau} \\ &= \frac{K P_0 \tau}{1 - i\omega \tau} \end{aligned} \quad (2.28)$$

K es una constante que garantiza que $f(\omega)$ tenga la dimensión correcta. Utilizando la condición (2.26) para el límite cuando $\omega = 0$, obtenemos que:

$$K P_0 \tau = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \quad (2.29)$$

De esta manera, la ecuación (2.25) será:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 - i\omega\tau} \quad (2.30)$$

Se puede definir $\Delta\varepsilon$ como la diferencia entre la permitividad cuando la frecuencia es muy baja (ε_s) y la permitividad cuando la frecuencia es muy alta (ε_{∞}). De modo que:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty} \quad (2.31)$$

La ecuación (2.31) se puede ver de manera gráfica en la figura (2.9). Entonces, la ecuación (2.30) puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - i\omega\tau} \quad (2.32)$$

Se busca separar la parte real e imaginaria del segundo término de la ecuación (2.32), por lo que se multiplica por su conjugado:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{1 - i\omega\tau} \left(\frac{1 - i\omega\tau}{1 - i\omega\tau} \right) = \frac{\Delta\varepsilon(1 - i\omega\tau)}{(1 + i\omega\tau)(1 - i\omega\tau)} = \frac{\Delta\varepsilon(1 - i\omega\tau)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.33)$$

Ya se puede separar la parte real (ε') y la imaginaria (ε''), por lo que obtenemos:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.34)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.35)$$

Dicha ecuaciones concuerdan bien con los resultados experimentales, la forma general se muestra en la figura 2.9:

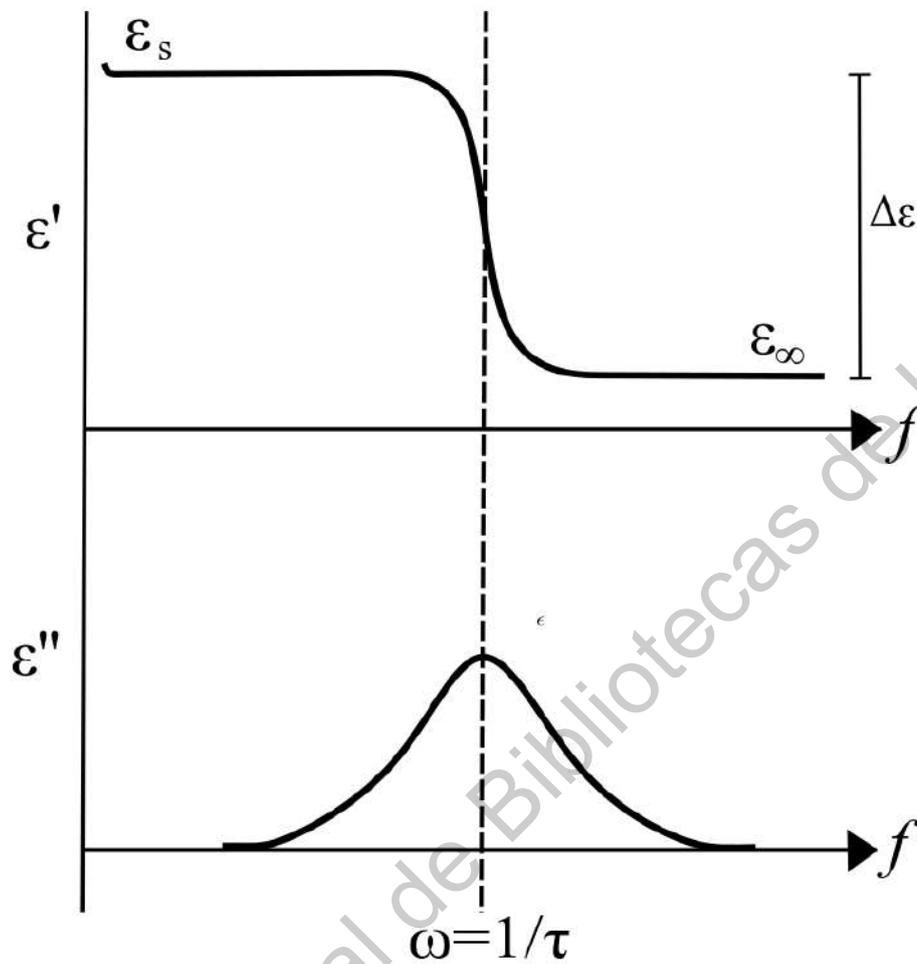


Figura 2.9: Variación de frecuencia predicha por las ecuaciones de Debye.

Se puede observar, particularmente, que en la figura (2.9) se presenta un pico cuando $\omega\tau = 1$, donde la pendiente de la curva de ϵ' es máxima.

Modelo de polarización de electrodos.

Se presenta un modelo físico, el cual se muestra en la figura (2.10). En el que dos placas paralelas de área definida, con una separación de distancia L entre ellas. La dimensión de interés es x , la cual esta delimitada en $x = 0$ y $x = L$, mediante los electrodos. [2, 9, 28, 44]

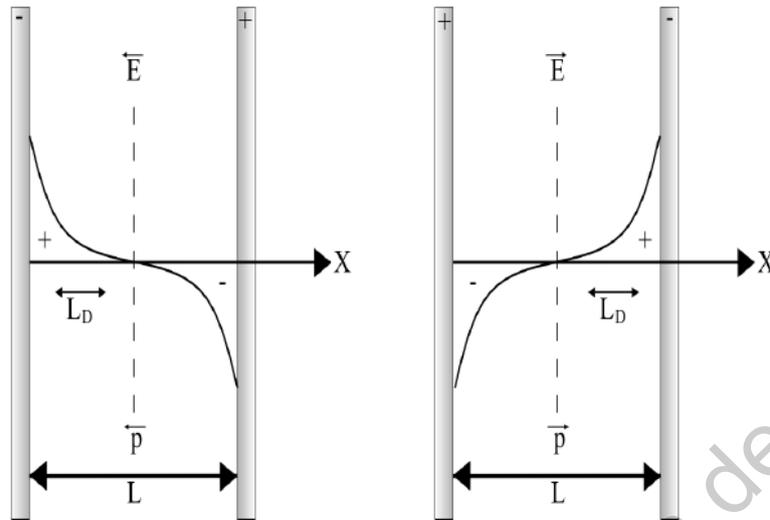


Figura 2.10: Esquema de la distribución de densidad de carga bajo un campo dc de placas paralelas.

Cuando se aplica un campo, los cationes libres tienden a acumularse cerca del electrodo negativo, creando una carga positiva y una carga negativa no compensada cerca de la interfaz negativa. La acumulación está limitada por el gradiente de concentración, que se opone a la fuerza de Coulomb del campo eléctrico. Cuando se alcanza un estado estable, la distribución estadística de carga espacial se asemeja a la que se muestra en la figura (2.10), y el sistema se comporta esencialmente como un dipolo macroscópico. En el que L_D es la **longitud de Debye**.

La *longitud de Debye*, L_D , es la escala a través de la cual portadores de carga móviles generan un apantallamiento de los campos eléctricos en los plasmas y otros conductores, es decir, la distancia sobre la cual puede ocurrir una separación significativa de carga. Esta definida de la siguiente manera:

$$L_D = \frac{1}{q} \left(\frac{\varepsilon_\infty \varepsilon_0 k_B T}{n_0} \right)^{1/2} \quad (2.36)$$

En donde n_0 es la densidad del número de cargas positivas libres en equilibrio; q es la carga de un catión monovalente; k_B es la constante de Boltzmann; y T es temperatura.

Santamaría et al. (2019) define el *tiempo de relajación*, τ , como [44]:

$$\tau = \frac{\varepsilon}{\sigma_0} = \frac{\varepsilon_\infty \varepsilon_0}{n_0 q \mu} \quad (2.37)$$

El modelo de polarización de electrodos supone una relajación simple de Debye, por lo que la *constante dieléctrica compleja*, ε^* , puede escribirse como [28]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty \left(\frac{1 + i\omega\tau}{i\omega\tau + \frac{1}{Y} \tanh Y} \right) \quad (2.38)$$

donde

$$Y = M (1 + i\omega\tau)^{1/2} \quad (2.39)$$

Se aplica la identidad trigonométrica para $\tanh Z$, la cual es:

$$\tanh Z = \frac{\sinh Z}{\cosh Z} = \frac{e^{2Z} - 1}{e^{2Z} + 1} \quad (2.40)$$

Sustituyendo en $\frac{1}{Y} \tanh Y$ tenemos que:

$$\frac{1}{Y} \tanh Y = \frac{1}{M (1 + i\omega\tau)^{1/2}} \left[\frac{e^{2M(1+i\omega\tau)^{1/2}} - 1}{e^{2M(1+i\omega\tau)^{1/2}} + 1} \right] \quad (2.41)$$

Se puede notar que $e^{2M(1+i\omega\tau)^{1/2}} \gg 1$, ya que los valores típicos son para $M = 10^4$, $10^{-2} < \omega/2\pi < 10^6$ Hz, $\tau = 10^{-7}$; por lo que la ecuación (2.41) se simplifica a:

$$\frac{1}{Y} \tanh Y = \frac{1}{M (1 + i\omega\tau)^{1/2}} \quad (2.42)$$

Entonces la ecuación (2.38) es:

$$\begin{aligned} \varepsilon^* &= \varepsilon_\infty \left(\frac{1 + i\omega\tau}{i\omega\tau + \frac{1}{M(1+i\omega\tau)^{1/2}}} \right) \\ &= \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{M - \frac{1}{(1+i\omega\tau)^{1/2}}}{Mi\omega\tau + \frac{1}{(1+i\omega\tau)^{1/2}}} \right) \end{aligned} \quad (2.43)$$

Esta demostrado que en el rango de frecuencia de $10^{-2} < \omega/2\pi < 10^6$ Hz los términos $(1 + i\omega\tau)^{1/2}$ se cancelan efectivamente, produciendo así:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{M-1}{iM\omega\tau + 1} \right) \quad (2.44)$$

En la presencia de la polarización de electrodos, la *constante dieléctrica* de baja frecuencia es:

$$\varepsilon_s = M\varepsilon_\infty \quad (2.45)$$

Por lo que la ecuación (2.44) es:

$$\varepsilon_{EP}^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_{EP}} \quad (2.46)$$

Determinando la parte real e imaginaria de la ecuación (2.46), se tiene que la parte real es:

$$\varepsilon'_{EP} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_{EP}^2} \quad (2.47)$$

Y la parte imaginaria correspondiente es:

$$\varepsilon''_{EP} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau_{EP}}{1 + \omega^2\tau_{EP}^2} \quad (2.48)$$

Para lo que la ecuación (2.47) es igual a la ecuación (2.34); al igual que la ecuación (2.48) es igual a la ecuación (2.35). Ahora se define el **tiempo de relajación de la polarización de electrodos** (τ_{EP}) como:

$$\tau_{EP} = M\tau = \frac{L}{2\mu} \left(\frac{\varepsilon_\infty\varepsilon_0}{n_0k_B T} \right) \quad (2.49)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.47) y (2.48) para la permitividad real e imaginaria, respectivamente, se puede construir la $\tan\delta$, la cual, se define en la ecuación (2.23). Se comienza con la ecuación (2.48), agregando un término de conductividad $\sigma_0/\varepsilon_0\omega$, y luego tomando la relación de la pérdida dieléctrica a los rendimientos constantes dieléctricos, se tiene que:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\Delta\varepsilon_{EP}\omega\tau_{EP} + \sigma_0/\varepsilon_0\omega(1 + \omega^2 + \tau_{EP}^2)}{\Delta\varepsilon_{EP} + \varepsilon_\infty(1 + \omega^2 + \tau_{EP}^2)} \quad (2.50)$$

Para $\sigma_0 < 10^{-5}$ S/cm y $\tau_{EP} > 1$, el término σ_0 no tiene efecto en el pico de $\tan\delta$. Se requieren conductividades mucho más altas $> 10^{-3}$ S/cm antes de que el pico en $\tan\delta$ se vea notablemente afectado por la conductividad. Al ignorar el término σ_0 y simplificar aún más el uso de $\Delta\varepsilon_{EP}$, $M \gg 1$ y la ecuación (2.45), obtenemos

$$\tan(\delta) = \frac{\omega\tau_{EP}}{1 + \frac{1}{M}\omega^2\tau_{EP}^2} \quad (2.51)$$

El máximo en la tangente de pérdida ($\tan\delta$) es desplazado por $M^{1/2}$ [51], entonces:

$$\omega_{max}^{\tan\delta} = \frac{M^{1/2}}{\tau_{EP}} = \frac{1}{(\tau\tau_{EP})^{1/2}} \quad (2.52)$$

2.3.2. Modelo Cole-Cole.

Las *constantes dieléctricas* de muchos líquidos y sólidos dependen notablemente de la frecuencia de su medición.[10, 16] La dependencia se encuentra, en general, como una disminución de un valor estático, ε_s en frecuencias bajas a un valor límite menor, ε_∞ en frecuencias más altas. En la región de transición de dispersión anómala hay una "conductividad de absorción", la situación se puede describir en términos de una *constante dieléctrica compleja*, idéntica a la ecuación (2.25), la cual es:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + f(\omega) \quad (2.53)$$

La teoría clásica del efecto para los líquidos polares se debe a Debye. En esta teoría, la diferencia entre los valores ε_s y ε_∞ , se atribuye a la polarización dipolar. La orientación de las moléculas polares en un campo de corriente alterna se oponen a los efectos de la agitación térmica y las interacciones moleculares. Debye representa el segundo efecto mediante una imagen de amortiguamiento viscoso, considerándose las moléculas como esferas en un medio continuo que tiene la viscosidad macroscópica.

La *constante dieléctrica compleja* resulta de considerar que se esta aplicando un campo de la forma $E = E_0 e^{i\omega t}$, por lo que se puede esperar que la dependencia en ω de la función $f(\omega)$, que se muestra en la ecuación (2.53), sea de la forma ω^α . Cualquier teoría en la que ω aparezca como resultado de operaciones lineales en el exponencial complejo debe conducir a la misma dependencia funcional en ω que en la unidad imaginaria i , entonces se tiene que la ecuación (2.53) es de la forma:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (2.54)$$

De esta manera, se puede decir que:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (2.55)$$

Se toma en cuenta la ecuación (2.31), por lo que el análisis teórico conduce a lo siguiente:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (2.56)$$

donde la frecuencia ω será $\omega = 2\pi f$, el parámetro τ es una característica de la constante que se llama *tiempo de relajación*. Se busca separar las partes reales e imaginarias de la siguiente ecuación (2.56), por lo que es necesario los siguientes resultados de variable compleja:

$$i^\alpha = \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + i \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \quad (2.57)$$

$$z^n = r^n [\cos(n\alpha) + i \sin(n\alpha)] \quad (2.58)$$

Entonces utilizando la ecuación (2.57) y sustituyendo en la ecuación (2.56) se tiene que:

$$\frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} = \frac{1}{1 + i^\alpha (\omega\tau)^\alpha} = \frac{1}{1 + \left[\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + i \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right] (\omega\tau)^\alpha} \quad (2.59)$$

Ahora separamos la parte real de la parte imaginaria de la ecuación (2.59) de modo que:

$$= \frac{1}{1 + (\omega\tau)^\alpha \left[\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right] + i(\omega\tau)^\alpha \left[\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]} \quad (2.60)$$

Multiplicamos por su conjugado:

$$= \frac{1}{1 + (\omega\tau)^\alpha \left[\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right] + i(\omega\tau)^\alpha \left[\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]} \left\{ \frac{1 + (\omega\tau)^\alpha \left[\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right] - i(\omega\tau)^\alpha \left[\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]}{1 + (\omega\tau)^\alpha \left[\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right] - i(\omega\tau)^\alpha \left[\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]} \right\} \quad (2.61)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1 + (\omega\tau)^\alpha \left[\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right] - i(\omega\tau)^\alpha \left[\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]}{\left\{ 1 + (\omega\tau)^\alpha \left[\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right] \right\}^2 - \left\{ i(\omega\tau)^\alpha \left[\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right] \right\}^2} \\ &= \frac{1 + (\omega\tau)^\alpha \left[\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right] - i(\omega\tau)^\alpha \left[\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \cos^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \sin^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \quad (2.62) \\ &= \frac{1 + (\omega\tau)^\alpha \left[\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right] - i(\omega\tau)^\alpha \left[\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \left[\cos^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]} \\ &= \frac{1 + (\omega\tau)^\alpha \left[\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right] - i(\omega\tau)^\alpha \left[\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}} \end{aligned}$$

Finalmente podemos separar los componentes reales e imaginarios explícitamente denotados por ε' y ε'' , respectivamente:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon \left[1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (2.63)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon (\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (2.64)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.63) y (2.64) para la permitividad real e imaginaria, respectivamente, se puede construir la $\tan\delta$, la cual, se define en la ecuación (2.23), de tal modo que:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\frac{\Delta\varepsilon(\omega\tau)^\alpha \sin(\frac{\pi\alpha}{2})}{1+2(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2})+(\omega\tau)^{2\alpha}}}{\varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon[1+(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2})]}{1+2(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2})+(\omega\tau)^{2\alpha}}} \quad (2.65)$$

$$= \frac{\frac{\Delta\varepsilon(\omega\tau)^\alpha \sin(\frac{\pi\alpha}{2})}{1+2(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2})+(\omega\tau)^{2\alpha}}}{\frac{\varepsilon_\infty [1+2(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2})+(\omega\tau)^{2\alpha}] + \Delta\varepsilon [1+(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2})]}{1+2(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2})+(\omega\tau)^{2\alpha}}} \quad (2.66)$$

$$= \frac{\Delta\varepsilon(\omega\tau)^\alpha \sin(\frac{\pi\alpha}{2})}{\varepsilon_\infty [1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2}) + (\omega\tau)^{2\alpha}] + \Delta\varepsilon [1 + (\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2})]} \quad (2.67)$$

De la ecuación (2.31) se tiene que $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, entonces:

$$\tan\delta = \frac{\Delta\varepsilon(\omega\tau)^\alpha \sin(\frac{\pi\alpha}{2})}{\varepsilon_\infty [1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2}) + (\omega\tau)^{2\alpha}] + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) [1 + (\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2})]} \quad (2.68)$$

$$= \frac{\Delta\varepsilon(\omega\tau)^\alpha \sin(\frac{\pi\alpha}{2})}{[\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_\infty(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2}) + \varepsilon_\infty(\omega\tau)^{2\alpha}] + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) [1 + (\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2})]} \quad (2.69)$$

$$= \frac{\Delta\varepsilon(\omega\tau)^\alpha \sin(\frac{\pi\alpha}{2})}{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_\infty(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2}) + \varepsilon_\infty(\omega\tau)^{2\alpha} + \varepsilon_s + \varepsilon_s(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2}) - \varepsilon_\infty - \varepsilon_\infty(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2})} \quad (2.70)$$

$$= \frac{\Delta\varepsilon(\omega\tau)^\alpha \sin(\frac{\pi\alpha}{2})}{\varepsilon_\infty(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2}) + \varepsilon_\infty(\omega\tau)^{2\alpha} + \varepsilon_s + \varepsilon_s(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2})} \quad (2.71)$$

Agrupando se llega a:

$$= \frac{\Delta\varepsilon(\omega\tau)^\alpha \sin(\frac{\pi\alpha}{2})}{(\varepsilon_\infty + \varepsilon_s)(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2}) + \varepsilon_\infty(\omega\tau)^{2\alpha} + \varepsilon_s} \quad (2.72)$$

Multiplicando por 1, es decir, por $\frac{1/\varepsilon_s}{1/\varepsilon_s}$, se tiene que:

$$= \frac{\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_s}(\omega\tau)^\alpha \sin(\frac{\pi\alpha}{2})}{\frac{\varepsilon_\infty + \varepsilon_s}{\varepsilon_s}(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2}) + \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}(\omega\tau)^{2\alpha} + 1} \quad (2.73)$$

Tomando en cuenta las siguientes aproximaciones.

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon_\infty + \varepsilon_s}{\varepsilon_s} &= \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} + 1 \approx 1 \\ \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_s} &= \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} = 1 + \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \approx 1\end{aligned}\quad (2.74)$$

Entonces la ecuación (2.73) se convierte en:

$$= \frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} (\omega\tau)^{2\alpha} + 1} \quad (2.75)$$

Si sustituimos la relación propuesta en la ecuación (2.45) dentro de la ecuación (2.75), por lo que se encuentra el valor para la $\tan\delta$ con el modelo de Cole-Cole.

$$\tan\delta = \frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + \frac{1}{M} (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (2.76)$$

2.4. Conductividad.

La *conductividad* (σ) es el recíproco de la resistividad (ρ), la cual, se define en la ecuación (2.4). El factor proporcional σ es una constante empírica que varía de un material a otro, se tiene que tener en cuenta que incluso los aislantes conducen ligeramente, aunque en comparación con la conductividad de un metal, ésta es mucho mayor. Para la mayoría de los propósitos, los metales se consideran como conductores perfectos, con $\sigma = \infty$. [19]

El comportamiento de la conductividad iónica en el dominio de la frecuencia es de gran interés para diversos investigadores, por lo que utilizan el formalismo de la **conductividad compleja** (σ^*), la cual, esta directamente relacionada con la *permitividad eléctrica compleja*, descrita anteriormente en la ecuación (2.22), de modo que:

$$\sigma^* = j\varepsilon_s\omega\varepsilon^* \quad (2.77)$$

De esta manera, expandiendo el término de ε^* se obtiene:

$$\sigma^* = j\varepsilon_s\omega\varepsilon' + \varepsilon_s\omega\varepsilon'' \quad (2.78)$$

De modo que se obtiene la *conductividad compleja*, y se define como:

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'' \quad (2.79)$$

Por lo tanto, la parte real (σ') e imaginaria (σ'') de la conductividad están definidas de la siguiente manera:

$$\sigma' = \varepsilon_s \omega \varepsilon'' \quad (2.80)$$

$$\sigma'' = \varepsilon_s \omega \varepsilon' \quad (2.81)$$

Klein et al. [28], define a la conductividad de la siguiente manera:

$$\sigma_{dc} = n_0 q \mu \quad (2.82)$$

donde q es la carga, n_0 y μ son la densidad de carga móvil y movilidad, respectivamente, las cuales se definen en secciones posteriores.

Santamaría-Holek et al. [43] muestra la dependencia de la conductividad frente a la temperatura, en general, proporcional a la ley de Arrhenius, se define la conductividad a través de la energía de activación como:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.83)$$

donde A es un coeficiente independiente de la temperatura, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura; de manera similar, Santamaría muestra otra forma de escribir la ecuación (2.83), de la siguiente manera:

$$\sigma'_\nu \propto \sigma'_{\nu,0} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right) \quad (2.84)$$

donde σ'_ν es una función de la frecuencia, ΔG^\ddagger es la energía libre de Gibbs de activación del proceso de conducción microscópica en el material.

En los últimos años, se ha presentado gran interés por el estudio de la *conductividad eléctrica* en materiales sólidos que son conductores iónicos. Gran parte de la motivación actual del estudio, es por la utilidad de estos materiales en la fabricación de baterías, además de la necesidad de mejorar las propiedades y prestaciones que estas son capaces de ofrecer, por lo que, se está buscando nuevos materiales conductores iónicos que puedan emplearse como electrolitos en la fabricación de baterías.

En los conductores iónicos sólidos, se entiende al proceso de conducción debido a la difusión por saltos de los portadores de carga. [52] Muchas investigaciones centran su estudio en el comportamiento de los conductores iónicos ante diversas excitaciones, es decir, ante diversas frecuencias; es de gran interés estudiar el movimiento de los iones. Desde hace tiempo se ha propuesto el desorden posicional y la interacción entre los iones móviles como el origen de las propiedades observadas en los materiales. [26]

Es frecuente que los resultados experimentales muestren dependencias potenciales. La más destacable, quizás, es la de la *conductividad eléctrica*, la cual, resulta ser la principal característica de una **”respuesta dieléctrica universal”** [25, 27].

2.4.1. Ley de Jonscher.

Se puede considerar a A. K. Jonscher como el responsable de la *”respuesta dieléctrica universal”*. En su libro *Dielectric Relaxation in Solids* presenta diversos ejemplos de las dependencias potenciales, las cuales no solamente son exclusivas de los sólidos conductores iónicos, sino que también son frecuentes en la respuesta dieléctrica de polímeros, semiconductores y otros sistemas. [25]

La *conductividad* también exhibe un fenómeno de dispersión que obedece a un comportamiento descrito por la ley de Jonscher, la cual está definida como:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac} \quad (2.85)$$

donde σ_{dc} representa la conductividad de corriente continua de la muestra, *dc* por sus siglas en inglés "direct-current conductivity"; y σ_{ac} es la conductividad de corriente alterna de la muestra, *ac* por sus siglas en inglés "alternate-current conductivity", ésta última tiene el siguiente comportamiento:

$$\sigma_{ac} = A\omega^m \quad (2.86)$$

donde A es un parámetro dependiente de la temperatura, y m es un exponente fraccionario, para un dieléctrico ideal de Debye y cristales ideales de tipo iónico, es 1 y 0, respectivamente. [25, 44] La derivación de σ_{dc} dentro del rango de bajas frecuencias se debe al efecto resultante de la polarización de electrodos, producidos por la acumulación de carga móvil [42, 46].

Entonces se puede escribir la Ley de Jonscher de la siguiente manera:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^m \quad (2.87)$$

2.4.2. Teoría de Eyring.

Para continuar con el análisis de la *conductividad*, se utiliza la teoría de Eyring [12], donde la conductividad varía con la temperatura a través de la expresión:

$$\sigma = C_0 T \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \quad (2.88)$$

El prefactor C_0 es un valor de referencia y R es la constante de los gases; ΔG_a es la energía libre asociada con la barrera energética para el transporte iónico y está representada como:

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a \quad (2.89)$$

Lo cual, quiere decir que la difusión de iones se activa térmicamente, y la energía ΔG_a implica la formación del complejo activado vinculado al salto de iones. Así, ΔH_a y ΔS_a son la entalpía de activación y la entropía de activación, respectivamente. [43, 44]

El prefactor de referencia C_0 , expresado en la ecuación (2.88), se explica con la siguiente ecuación:

$$C_0 = \frac{\sigma_0}{T_0} \quad (2.90)$$

donde σ_0 es un valor característico de la conductividad y T_0 es un valor característico de la temperatura. Estos valores característicos dependen del intervalo de temperaturas en los que se mide la conductividad. De esta manera se logra construir la ecuación para la conductividad eléctrica de la siguiente forma:

$$\hat{\sigma}_\nu \propto \sigma'_{\nu,0} T \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\Delta S_m}{k_B}\right) \quad (2.91)$$

donde la cantidad $\Delta S_m(T)$ es un exceso de entropía termodinámico, asociado a los cambios estructurales macroscópicos del material que dan lugar a restricciones entrópicas durante el movimiento de los portadores de carga. Por otro lado, la energía libre de Gibbs (ΔG^\ddagger) corresponde al proceso de velocidad elemental microscópica que se puede determinar utilizando teorías de estados de transición.

2.5. Difusividad.

La **difusión** es la tendencia que tiene la materia para migrar de tal forma que se eliminen las variaciones espaciales en la concentración, lo cual, se aproxima a un estado de equilibrio uniforme. [30] La *difusión* es una propiedad universal de la materia, se aprecia en todas las temperaturas distintas de cero, y es simplemente una manifestación de la tendencia a la entropía máxima o a la máxima aleatoriedad. La velocidad a la que se produce la difusión varía en función de la escala de interés. [11]

La difusión en escala mesoscópica se basa en los estudios de Fick [13] quien logró plantear que el flujo difusivo (J_D) se debe a una diferencia de concentraciones (∇C), de tal manera que la relación entre estas cantidades es directamente proporcional a la constante de proporcionalidad, la cual, se le conoce como **coeficiente de difusión** (D_0), y depende de la naturaleza de las sustancias empleadas. La primera ley de Fick esta dada por:

$$J_D = -D_0 \nabla C \quad (2.92)$$

Con la segunda ley de Fick, se plantea la ecuación para la difusión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \nabla^2 C \quad (2.93)$$

El estudio de la *difusión en sistemas confinados* por fronteras juega un papel importante, pues, hacen precisamente que el medio donde ocurre la difusión se encuentre constreñido.

Se han utilizado modelos alternativos para calcular la *difusividad de iones libres*, [34, 44, 48, 49, 50] entre los cuales se propone utilizar la relación de Einstein, la cual determina la constante de difusión de un partícula en el estudio del movimiento browniano, a través de la siguiente ecuación[28]:

$$D = \mu k_B T \quad (2.94)$$

donde D es al constante de difusión, μ la movilidad de la partícula, k_B la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta del fluido. Un modelo propuesto por Klein et al (2006), incorpora la relación de Einstein y una expresión para la movilidad (μ), el cual se representa en la siguiente ecuación:

$$D = \frac{\mu k_B T}{q} = \frac{L^2}{4M\tau_{EP}} \quad (2.95)$$

donde μ se define en la ecuación (2.104). Santamaría-Holek et al [44] propone otro modelo para el cálculo de la difusividad en función de la frecuencia angular de la siguiente manera:

$$D = \frac{L^2 \omega_{max}^{tan\delta}}{4M^{1+\frac{1}{2\alpha}}} \quad (2.96)$$

donde M es el número veces que está contenida la longitud de Debye entre los electrodos, suele expresarse como $M = \frac{L}{2L_D}$, donde L_D esta definida como la longitud de

Debye; τ_{EP} esta definido como el tiempo de relajación del modelo de polarización de electrodos y L esta definido como el espesor de la muestra. Por lo que la ecuación (2.96) permite determinar la difusividad en términos de los parámetros M , τ_{EP} y L .

El modelo de polarización de electrodos se basa en la teoría de Debye-Hückel y, por lo tanto, se puede esperar que este modelo falle en el caso de altas concentraciones iónicas. Para resolver esta contradicción, se sigue la sugerencia de Wang et al. [49, 50], corrigiendo la concentración de carga móvil utilizando el factor de proporcionalidad $\tilde{n} = n_{total}/n_0$, el cual se explica en la ecuación (2.102). De este modo, se corrige la *difusividad* de la siguiente forma:

$$D^* = D \frac{n_0}{n_{total}} \quad (2.97)$$

donde D^* , es la *difusividad* después de la corrección, y D es el valor obtenido de la ecuación (2.96). Los valores obtenidos después de la corrección son consistentes con los valores generales de *difusividad protónica* observados en polímeros. [14, 15, 16, 34, 44, 49, 50]

Otro modelo alternativo es propuesto por Wang et al [49, 50], el cual, se basa modelo de Macdonald-Trukhan para determinar la difusividad de la siguiente manera:

$$D = \frac{2\pi f_{max} L^2}{32(\tan\delta)_{max}^3} \quad (2.98)$$

donde $(\tan\delta)_{max}$ es le máximo valor de $\varepsilon''/\varepsilon'$ en el rango de frecuencia de la polarización de electrodos y f_{max} es la frecuencia del máximo de $\tan\delta$.

2.6. Densidad de carga móvil.

Se han desarrollado varios modelos para determinar la *densidad de carga móvil*, uno de los más simples es descrito por Klein et al [28], donde define a la concentración de iones móviles (n_0) como:

$$n_0 = \frac{\sigma_{dc}}{q\mu} \quad (2.99)$$

donde σ_{dc} es la conductividad de corriente directa, q es la carga y μ es la movilidad, la cual se describe posteriormente.

Otro modelo es descrito por Santamaria-Holek et al [44] donde propone que la densidad de carga móvil (n) se puede expresar de la siguiente manera:

$$n = \frac{4k_B T \sigma_{dc}}{L^2 q^2} \frac{M^{1+\frac{1}{2\alpha}}}{\omega_{max}^{tan\delta}} \quad (2.100)$$

Wang et al. [50], obtiene la densidad de iones libres a partir de la *conductividad* y la *difusividad*, por lo que queda de la siguiente manera:

$$n = \frac{\sigma k_B T}{D q^2} \quad (2.101)$$

donde σ es la conductividad, k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura, D la difusividad y q la carga. Si las sales se disocian completamente en el límite de temperatura infinitamente alto, entonces la verdadera densidad de iones libres debe describirse mediante la ecuación de Arrhenius:

$$\begin{aligned} \tilde{n} &= \frac{n_{total}}{n_0} n = \frac{n_{total}}{n_0} \left[n_0 \exp\left(\frac{-E_{dis}}{k_B T}\right) \right] \\ &= n_{total} \exp\left(\frac{-E_{dis}}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (2.102)$$

donde \tilde{n} es la densidad del número de iones libres después de la corrección, n es la densidad del número de iones libres antes de la corrección, n_{total} es la densidad total del número de iones en la disociación completa, y E_{dis} es la energía de disociación del análisis de la polarización de electrodos original.

2.7. Movilidad.

La **movilidad**, μ , se define como la razón entre la velocidad de deriva (v_d) de los electrones y la intensidad del campo eléctrico [39], es decir:

$$\mu = \frac{v_d}{E} \quad (2.103)$$

Klein et al [28], realiza un análisis a través de la polarización de electrodos para encontrar un valor para la movilidad iónica, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{qL^2}{4M\tau_{EP}k_B T} \quad (2.104)$$

donde q es la carga, L es el espesor de muestra, M es un parámetro adimensional, τ_{EP} es el tiempo de relajación de la polarización de electrodos, k_B es la constante de Boltzman, y T es la temperatura. Se puede reescribir la ecuación para la movilidad con la relación propuesta con anterioridad para τ_{EP} en la ecuación (2.52), por lo que se tiene que:

$$\mu = \frac{qL^2}{4Mk_B T} \frac{\omega_{max}^{tan\delta}}{M^{\frac{1}{2\alpha}}} \quad (2.105)$$

lo cual, también corresponde a la ecuación propuesta por Santamaria-Holek et al. [44]

2.8. Impedancia.

La **impedancia** es un término que puede ser explicado a través de la *resistencia eléctrica*, la cual, fue explicada en la sección 2.1.2 con la Ley de Ohm. En un circuito de corriente directa (*dc*) la relación entre la corriente, I , y el potencial, V , esta dada por la Ley de Ohm.

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.106)$$

donde V tiene unidades de Volts, I tiene unidades de Amperios y R unidades de Ohms. Aunque es muy conocida la ecuación (2.106), su uso se limita a un solo elemento del

circuito: la resistencia ideal. Una resistencia ideal puede tener las siguientes propiedades:

- Sigue la ley de Ohm en todos los niveles de corriente y voltaje.
- Su valor de resistencia es independiente de la frecuencia.
- Las señales de voltaje y corriente (ac) a través de una resistencia están en fase entre sí.

Sin embargo, el mundo real contiene elementos de circuito que exhiben comportamientos más complejos. Estos elementos nos obligan a abandonar el concepto simple de resistencia, y en su lugar usar la *impedancia*, un parámetro de circuito más general. Al igual que la resistencia, la impedancia es una medida de la capacidad de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica, pero a diferencia de la resistencia, no está limitada por las propiedades mencionadas anteriormente. [24]

2.8.1. Espectro de Impedancia Electroquímica. (EIS)

Scully et al [45] menciona en su libro titulado "*Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*" que la impedancia electroquímica generalmente se mide aplicando un potencial de corriente alterna a una celda electroquímica y luego midiendo la corriente a través de la celda. Si se aplica una excitación potencial sinusoidal, la respuesta a este potencial es una señal de corriente alterna. Esta señal de corriente se puede analizar como una suma de funciones sinusoidales, es decir, una serie de Fourier. En un sistema lineal, la respuesta de corriente a un potencial sinusoidal será una señal sinusoidal a la misma frecuencia pero con cambio de fase, como se puede ver en la figura (2.11).

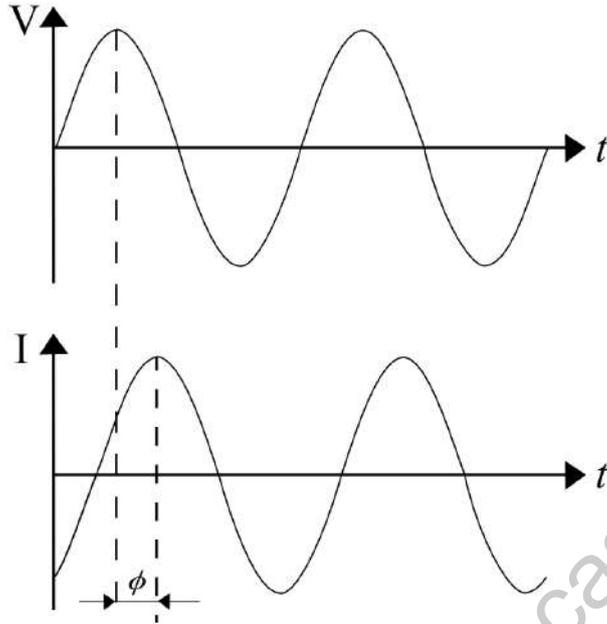


Figura 2.11: Respuesta sinusoidal en un sistema lineal.

Matemáticamente, la señal expresada como función del tiempo tiene la siguiente forma:

$$V_t = A_1 \sin(\omega t) \quad (2.107)$$

$$I_t = A_2 \sin(\omega t + \phi)$$

En donde E_t es el potencial al tiempo t , I_t es la corriente al tiempo t , A_1 y A_2 son amplitudes de las señales y ϕ es un ángulo de fase. Una expresión análoga a la Ley de Ohm nos permite calcular la impedancia del sistema como:

$$Z = \frac{V_t}{I_t} = \frac{A_1 \sin(\omega t)}{A_2 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (2.108)$$

Con ayuda de la relación de Euler, $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$, podemos expresar la impedancia de la siguiente manera:

$$Z(\omega) = \frac{V}{I} = Z_0 (\cos\phi + i\sin\phi) \quad (2.109)$$

Diagramas de Nyquist.

Se puede representar la ecuación (2.109) de manera gráfica, dicha ecuación esta compuesta por una parte real y una parte imaginaria. Si la parte real se traza en el eje X y la parte imaginaria se traza en el eje Y de un gráfico, obtenemos un **diagrama de Nyquist**, como se representa en la figura (2.12).

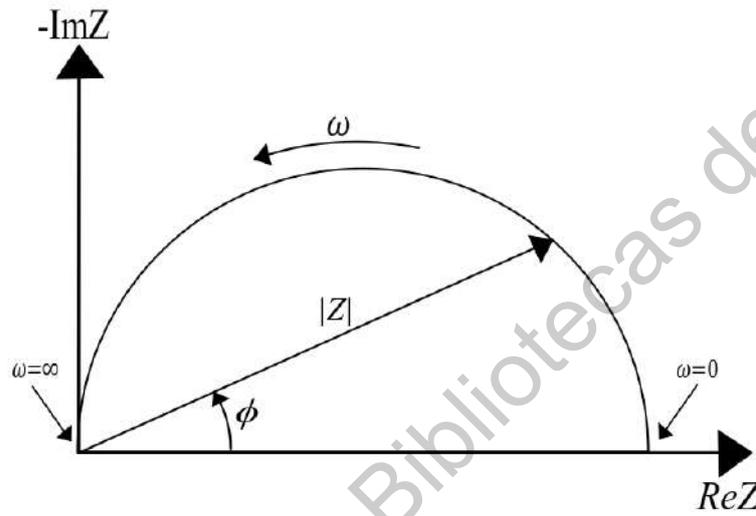


Figura 2.12: Diagrama de Nyquist con el vector de impedancia.

Observe que en este gráfico el eje Y es negativo y que cada punto del diagrama de Nyquist es la impedancia a una frecuencia. Se puede hacer la observación que en la figura (2.12) se representa las frecuencias, esto para mostrar que los datos de baja frecuencia están en el lado derecho del gráfico y las frecuencias más altas están en el lado izquierdo. En el diagrama de Nyquist, la impedancia se puede representar como un vector de longitud $|Z|$. El ángulo entre este vector y el eje X , es llamado "ángulo de fase", es $\phi = \arg Z$.

Circuitos equivalentes.

García Bernabé et al [16], explica que los proceso de polarización en la materia condensada están definidos por una distribución de tiempos de relajación, τ_i . Además, propone que el comportamiento de la impedancia en dichos sistemas puede ser estudia-

do a través de un *circuito equivalente*, el cual, esta compuesto por una resistencia de polarización, R_{pi} , en paralelo con un elemento de fase constante (CPE , por sus siglas en inglés), respondiendo a la ecuación $CPE = \frac{1}{(j\omega C)^n}$, donde, j es la unidad imaginaria ($j^2 = -1$), n es un parámetro independiente de la frecuencia que se encuentra en el rango $0 < n < 1$, ω es la frecuencia angular y C es un parámetro de CPE que representa la capacitancia diferencial de la interfaz cuando $n = 1$, una resistencia cuando $n = 0$ y un inductor cuando $n = -1$. Si embargo, cuando $n < 1$, C no puede representar la capacitancia porque sus unidades son más complejas que los simples Faradios [23]. En algunos casos, estos sistemas pueden combinar procesos de polarización con una resistencia independiente de la frecuencia, R_0 . En tal caso, el circuito eléctrico equivalente puede estar dado por una serie de circuitos paralelos $R - CPE$ en serie con R_0 y CPE , tal como se muestra en la figura (2.13).

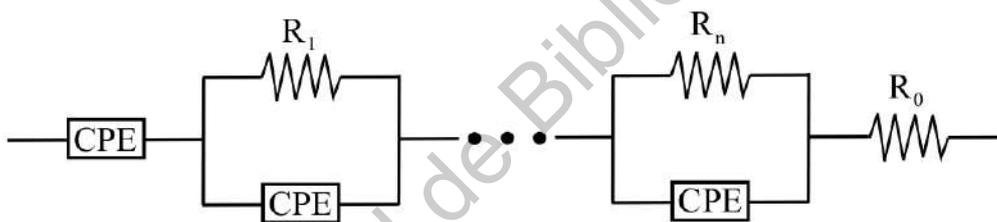


Figura 2.13: Circuito equivalente.

La impedancia del circuito mostrado en la figura (2.13) viene dada por:

$$Z^*(\omega) = R_0 + \frac{1}{(j\omega C)^n} + \sum_i \frac{R_{pi}}{1 + (j\omega\tau_i)^{a_i}} \quad (2.110)$$

Con la ecuación (2.110) se puede conseguir un espectro de impedancia similar al que se genera con los diagramas de Nyquist en el análisis del espectro de impedancia electroquímica.

2.8.2. NOVOCONTROL TECHNOLOGIES.

NOVOCONTROL TECHNOLOGIES desarrolla y fabrica instrumentación electrónica avanzada tanto para espectroscopía de impedancia dieléctrica, conductividad y elec-

troquímica como para el control de la temperatura.

El producto clave de esta investigación es el "Turnkey Broadband Dielectric/Impedance", el cuál lo podemos observar en la figura (2.14).



Figura 2.14: Espectrómetro dieléctrico de banda ancha NOVOCONTROL.

Todos los productos que desarrolla NOVOCONTROL TECHNOLOGIES miden el espectro de impedancia $Z^*(\omega)$ de un material o muestra que se dispone entre dos o más electrodos, dicho material o muestra puede ser líquido o sólido. Los espectros medidos son evaluados adicionalmente por las siguientes áreas de investigación:

- Espectroscopía dieléctrica y espectroscopía de conductividad.

Se tiene interés en las propiedades de los materiales, es decir, las propiedades intrínsecas del material eléctrico como, por ejemplo, los espectros complejos de permitividad, $\epsilon^*(\omega)$, o conductividad, $\sigma^*(\omega)$, se evalúan fácilmente a partir de $Z^*(\omega)$ con la ayuda de las dimensiones de la muestra. Los espectros de permeabilidad magnética, $\mu^*(\omega)$, se pueden determinar si los electrodos de muestra se reemplazan por una bobina inductiva llena del material o muestra. Es importante mencionar que se intentan evitar las contribuciones debidas a los electrodos.

Más allá de la frecuencia, las propiedades de los materiales eléctricos dependen de parámetros adicionales, el más importante es la temperatura (T). El tiempo, la polarización DC (campo eléctrico estático superpuesto), la intensidad del campo AC y la dependencia de la presión también se determinan con frecuencia.

- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

El enfoque se centra principalmente en las propiedades de las interfases del electrodo/material. Los electrodos generalmente están hechos de un metal, los materiales o muestras son a menudo electrolitos o conductores de iones. Los espectros de impedancia generalmente se toman bajo condiciones controladas de voltaje y corriente DC.

Los analizadores de impedancia miden la impedancia compleja, $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$, entre los puertos eléctricos de un sistema bajo prueba en dependencia de la frecuencia $\left(\frac{\omega}{2\pi}\right)$. Para el análisis de materiales, se mide el espectro $Z^*(\omega)$ de dos o más electrodos con el material de muestra en medio.

En la práctica, la atención se centra en la determinación de ambos componentes, es decir, partes reales e imaginarias de $Z^*(\omega)$, permitividad $\epsilon^*(\omega)$ o conductividad $\sigma^*(\omega)$. Además del rango de frecuencia, el rango de impedancia y la $\tan(\delta)$ o la precisión de fase son los parámetros de rendimiento más importantes. [17]

2.9. Fosfatos de Cesio.

El di-hidrógeno fosfato de cesio, CsH_2PO_4 , es uno de los miembros de la familia del di-hidrógeno fosfato de potasio (KH_2PO_4 -type). [38] Durante 10 años, se han realizado diversos estudios de las características químicas y físicas del CsH_2PO_4 para demostrar una transición super-protónica; una de las investigaciones realizada por Baranov et al [3, 4], afirma que se produce un salto repentino de la *conductividad* alrededor de los $230^\circ C$ a través de la dependencia de la conductividad ante la temperatura, además, afirma la existencia de una fase cúbica por encima de los $230^\circ C$, lo cual, significa una fase super-protónica en el CsH_2PO_4 .

Ortiz et al. [36, 37] investigó las dependencias de la temperatura y el tiempo de la conductividad en CsH_2PO_4 en presencia de condiciones secas; en la investigación se observó un salto de la conductividad alrededor de $230^\circ C$, esto, durante el primer y segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento, con lo que concluyeron que la alta conductividad que se presentaba en CsH_2PO_4 era causa de la deshidratación de la superficie

del cristal.

Por otro lado, Bronowska [8], realizó diversas mediciones de espectroscopia de Rayos X con polvos de CsH_2PO_4 en condiciones de atmósfera saturada de H_2O , en el cual observó una transición de fase aproximadamente a los $231^\circ C$, dicha transición era de una fase mono-cíclica (grupo espacial $P2_1/m$) hasta una fase cúbica (grupo espacial $Pm - 3m$) sin descomposición.

Así mismo, Otomo et al [38] investigó la dependencia de la temperatura en la conductividad en policristales de CsH_2PO_4 a varias concentraciones de humedad, con lo que demuestran que existe una transición de fase entre la conductiva baja y la fase conductiva alta, y esta ocurre de manera reversible.

Recientemente, se ha demostrado el rendimiento de las celdas de combustible basadas en el ácido sólido di-hidrógeno fosfato de cesio (CsH_2PO_4). Estas celdas de combustible sólidas a base de ácido tienen numerosas ventajas de temperatura operativa intermedia ($230^\circ C - 300^\circ C$) sobre las celdas de combustible de membranas electrolíticas de polímeros actuales, entre las cuales incluyen:

- 1) Enfriamiento eficiente.
- 2) Mayor tolerancia a los venenos del catalizador como el CO .
- 3) Sobre-potenciales de activación reducidos en el electrodo.
- 4) La posibilidad de catalizadores alternativos de metales no preciosos.
- 5) La posibilidad de que la cogeneración de calor produzca mayores eficiencias.

Además, el transporte de protones anhidros exhibido por los electrolitos ácidos sólidos elimina la necesidad de sistemas de hidratación complejos que finalmente conducen a celdas de combustible más simples y eficientes. [7] Entonces, el ácido sólido CsH_2PO_4 experimenta una transición de fase súper-protónica al calentarse a $231^\circ C$, en la cual la

conductividad aumenta en varios órdenes de magnitud a un valor de aproximadamente $1.3 - 2.0 \times 10^{-2} S/cm$ (a $235^\circ C$). El CsH_2PO_4 es químicamente estable en la atmósfera, pero comienza a deshidratarse a temperaturas elevadas ($> 230^\circ C$) y condiciones atmosféricas. Estas discrepancias de los diferentes grupos de investigación parecen ser causadas por la diferencia en las condiciones experimentales de humedad. [7, 8, 36, 38, 44]

2.9.1. Sales mixtas.

Diversas investigaciones han tratado de mostrar la transición de fase super-protónica en diferentes compuestos como RbH_2PO_4 , $CsHSO_4$ y CsH_2PO_4 , lo cual, significa un incremento de la conductividad en varios órdenes de magnitud. [1]

Así mismo, Ortiz et al [36, 37] realizó un estudio sistemático de la transición de fase a alta temperatura para compuestos de tipo $M - H_2PO_4$ donde M son compuestos como K , Rb , Cs , dicha investigación la hizo en condiciones secas, utilizando diversos estudios de investigación, entre los cuales la difracción de rayos X y análisis de impedancia.

Por otro lado, Lee [31], afirmó que estos fenómenos de alta temperatura de los compuestos de tipo $M - H_2PO_4$ donde M son compuestos como K , Rb , Cs , no se originan a partir del cambio físico como la transición de fase estructural, sino que se originan a partir de la reacción química como la deshidratación, y por lo tanto, sugirió que la nomenclatura de " *transición de fase a alta temperatura* " debería reemplazarse por " *inicio de polimerización parcial en los sitios de reacción en la superficie de los sólidos.* "

De igual modo, Santamaria et al [44] realizó una sustitución parcial de Cs por Rb y Ba , para tener compuestos del tipo $Cs_{1-x} Rb_x H_2PO_4$ y $Cs_{1-x} Ba_{0.5x} H_2PO_4$, a los que les denominó $(CsP - Rb)$ y $(CsP - Ba)$, respectivamente; sintetizó los diversos materiales para el estudio de la conductividad protónica. Por otro lado, también analizó los compuestos denominados $(CsP - S)$ preparados a partir de la solución acuosa

mezclada de los componentes iniciales CsH_2PO_4 y $CsHSO_4$. Su objetivo se centraba en analizar el efecto de la temperatura y los diferentes dopantes / sustituyentes (Ba , Rb y S) sobre la conductividad respecto a la sal ácida del fosfato de dihidrógeno de cesio CsH_2PO_4 (CsP), en condiciones húmedas.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

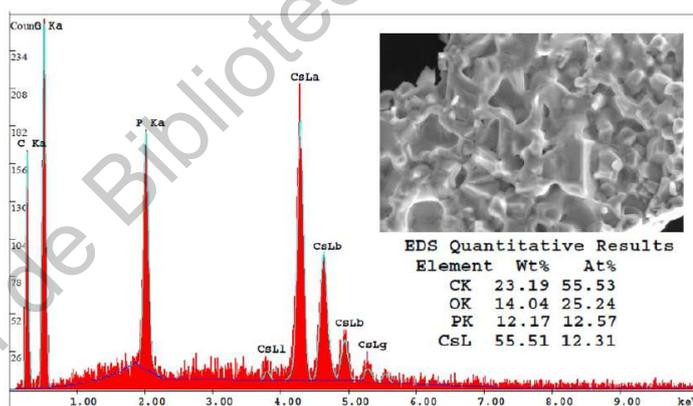
Capítulo 3

Análisis experimental.

Resumen.

El estudio de los fosfatos de cesio ha sido el interés de diversos investigadores para demostrar y explicar su comportamiento ante experimentos de impedancia, dichos fosfatos de cesio presentan un cambio de fase mono clínica a cúbica, lo cual, incrementa su comportamiento

conductor a una fase súper protónica en temperaturas superiores a los 230°C . En el presente capítulo se reporta la metodología utilizada para la síntesis de las muestras utilizadas, realizada en el laboratorio de termodinámica aplicada de la Universidad Politécnica de Valencia, España. Se sintetizaron seis muestras de ortofosfatos basados en la sustitución parcial de *Cs* por *Rb*, *Ba*, *Mo*, *S* y *W*, para su posterior análisis de composición y morfología. Se muestran los resultados de la morfología determinadas con un microscopio electrónico de barrido acoplado a un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía. Para finalizar, se muestran los resultados del análisis experimental para las mediciones de espectroscopía dieléctrica.



3.1. Preparación de las muestras.

El polvo de CsH_2PO_4 (CsP) se preparó a partir de soluciones acuosas de Cs_2CO_3 y H_3PO_4 en una relación molar de 1 : 2 [21]. A partir de CsH_2PO_4 se sintetizaron diferentes ortofosfatos, basados en la sustitución parcial de Cs por Rb y Ba , para dar $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ y $Cs_{1-x}Ba_{0.5x}H_2PO_4$, denominados ($CsP - Rb$) y ($CsP - Ba$) respectivamente. Las muestras mixtas de $CsH_2PO_4 / RbH_2PO_4(CsP - Rb)$ y $CsH_2PO_4 / Ba(H_2PO_4)_2(CsP - Ba)$ a 80 : 20 p/p se prepararon usando las concentraciones adecuadas de Rb_2CO_3 y $BaCO_3$, respectivamente. Se obtuvo una pasta viscosa y se trató adicionalmente con calor a temperaturas que oscilaban entre 300°C y 800°C para calcinar.

Por otro lado, el compuesto denominado ($CsP - S$) se preparó a partir de una solución acuosa de los componentes iniciales CsH_2PO_4 y $CsHSO_4$ con concentraciones adecuadas para obtener una mezcla policristalina de 5 : 95 p/p, respectivamente. Se obtuvo una pasta viscosa y se trató con calor adicional a 150°C para obtener los polvos de las muestras mixtas denominadas ($CsP - S$). Se usaron muestras de disco para mediciones electroquímicas de impedancia con un diámetro de 13.0mm y un espesor de 1.6mm, produciéndose por prensado uniaxial.[44]

3.2. Composición y morfología de las muestras.

Se examinó la morfología de las muestras CsP , $CsP - Ba$, $CsP - Rb$ y $CsP - S$ utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) QUANTA 200 FEG-ESEM (FEI COMPANY) acoplado a un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía (EDX) para análisis elemental de Cs , P , Ba , Rb y S , operando a un voltaje de aceleración de 15kV, presión a 60Pa y bajo vacío. Las muestras se prepararon depositando unos pocos miligramos (mg) de muestra de polvo sobre un soporte de carbono. En las figuras (3.1) a (3.4), se muestran las imágenes SEM y el análisis EDX de las muestras CsP , $CsP - Ba$, $CsP - Rb$ y $CsP - S$. Con el porcentaje atómico de Cs , P , Ba , Rb y S , podemos calcular la composición química de cada muestra. Para el caso de CsP ,

la relación atómica entre *Cs* y *P* es 1/1.02 que coincide con precisión con la fórmula química CsH_2PO_4 .

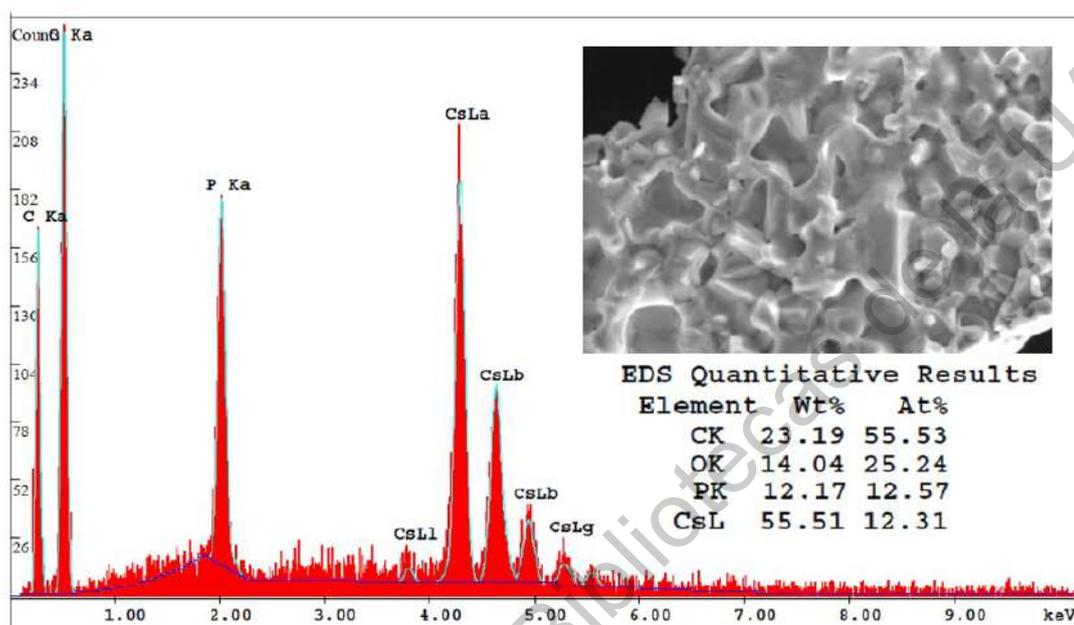


Figura 3.1: Imagen SEM y análisis EDX de la muestra *CsP*.

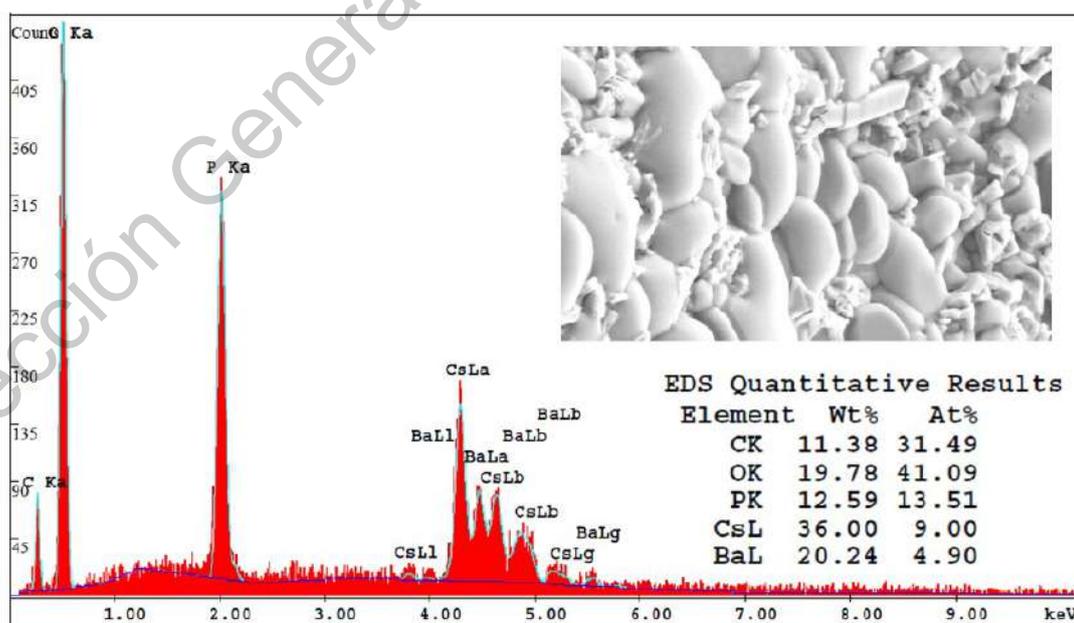


Figura 3.2: Imagen SEM y análisis EDX de la muestra *CsP - Ba*.

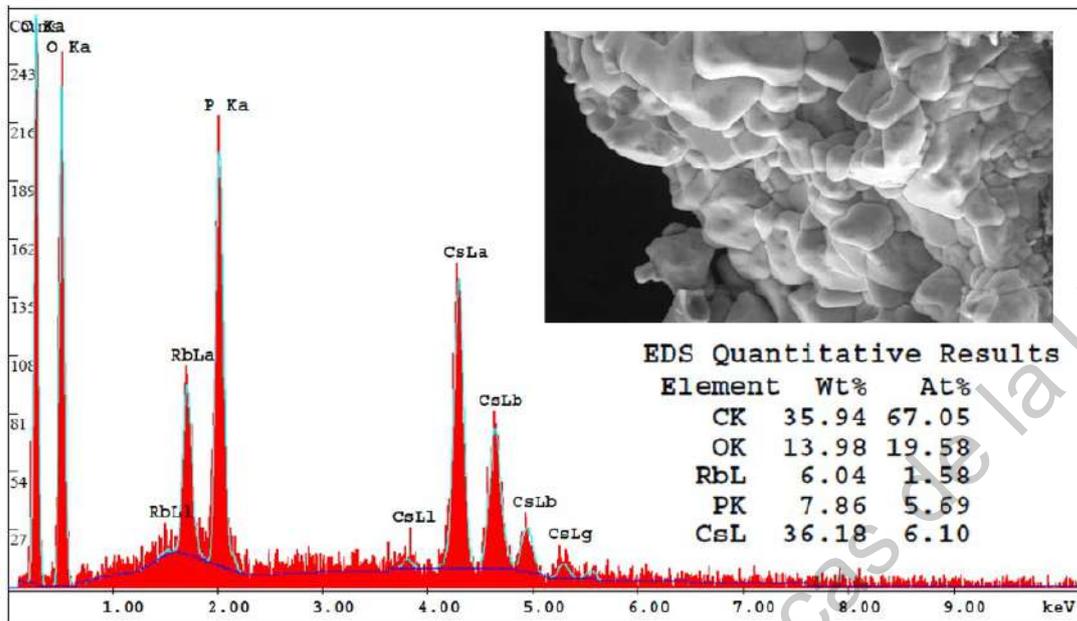


Figura 3.3: Imagen SEM y análisis EDX de la muestra $CsP - Rb$.

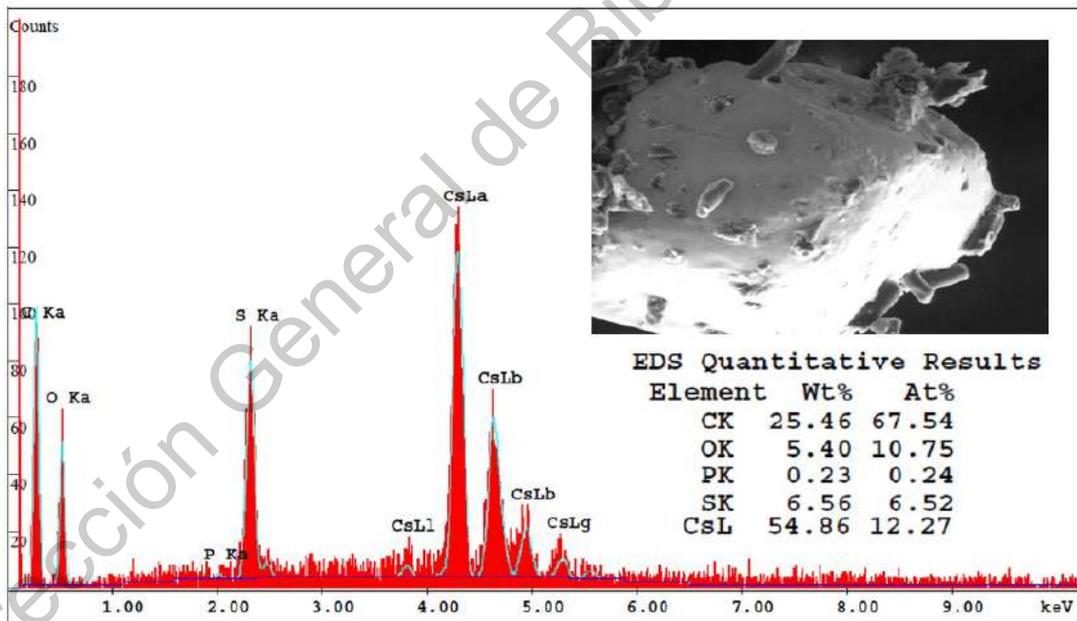


Figura 3.4: Imagen SEM y análisis EDX de la muestra $CsP - S$.

Para $CsP - Ba$ las relaciones atómicas Cs/P y Ba/P son 0.66 y 0.36, respectivamente, que corresponde a una mezcla de $CsH_2PO_4 \cdot 0.5BaHPO_4$. Una situación similar se encuentra para $CsP - Rb$ donde las relaciones Cs/P y Rb/P son 1.07 y 0.28, (ver

figura 3.2) dando una fórmula $0.8Rb(H_2PO_4) \cdot Cs_2(HPO_4) \cdot Cs(H_2PO_4)$.

Para $CsP - S$, las relaciones atómicas de acuerdo con EDX, (ver figura 3.1), en $Cs/P = 51$ y $Cs/S = 1.85$ de las mezclas de Cs_2SO_4 y CsH_2PO_4 con la adición de H_2SO_4 sugieren inmediatamente que la mezcla básicamente estará hecho de Cs_2SO_4 con cierta impureza debido a CsH_2PO_4 . El mejor ajuste corresponde a $0.96Cs_2SO_4 \cdot 0.04CsH_2PO_4$, de acuerdo con las concentraciones de componentes iniciales de CsH_2PO_4 y $CsHSO_4$, respectivamente.[44]

3.3. Medidas de impedancia.

Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo en muestras policristalinas a varias temperaturas en el rango de $423K$ ($150^\circ C$) a $513K$ ($250^\circ C$), y la ventana de frecuencia $10^{-1} < f < 10^7$ Hz. Los experimentos se realizaron con una amplitud de $100mV$, utilizando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha NOVOCONTROL (HUNDSANGEN, ALEMANIA) integrado por un amplificador de bloqueo SR 830 con una interfaz dieléctrica Alpha. En mediciones anteriores, se consideraron diferentes voltajes ($0.1V$, $0.5V$ y $1V$) con la intención de asegurar la respuesta lineal. De los resultados observados hemos considerado que $100mV$ es el apropiado para obtener un régimen lineal. Para ese propósito, los electrodos hechos de láminas de grafito se unieron a ambos lados de la muestra policristalina presionando conjuntamente los materiales sintetizados en una configuración de celda tipo sándwich. Las mediciones se realizaron siguiendo dos procedimientos diferentes.

- 1) Procedimiento en seco: el polvo de interés se intercala entre dos láminas de grafito y se inserta entre dos electrodos circulares dorados acoplados al espectrómetro de impedancia. El conjunto electrodo de membrana se recoció en la configuración de NOVOCONTROL bajo una atmósfera inerte de nitrógeno seco, previamente al inicio de la medición real. Para este experimento, la temperatura se elevó y bajó dos veces gradualmente de $150^\circ C$ a $250^\circ C$ en pasos de $10^\circ C$. En el tercer ciclo

de la exploración de temperatura, se recogieron los espectros dieléctricos en cada paso. Este procedimiento se realizó para garantizar la reproducibilidad de las mediciones.

- 2) Procedimiento húmedo: la muestra intercalada de interés se cableó con dos electrodos circulares porosos de acero inoxidable, se colocaron en un tubo de vidrio, y luego se hizo pasar nitrógeno a través del tubo a presión atmosférica. De la misma manera que se ha hecho en condiciones secas, la temperatura se elevó dos veces gradualmente y bajó de 150°C a 250°C en pasos de 10°C para garantizar la reproducibilidad de las mediciones, los valores considerados en nuestro estudio se obtuvieron del tercer ciclo de exploración de temperatura. Durante las mediciones de conductividad, la temperatura se mantuvo constante o cambió gradualmente en todo el rango de temperaturas controladas por un chorro de nitrógeno (QUATRO DE NOVOCONTROL) con un error de temperatura de 0.1°C , durante cada barrido de frecuencia. En la figura (3.5) se muestra la reproducibilidad de las mediciones. [44]

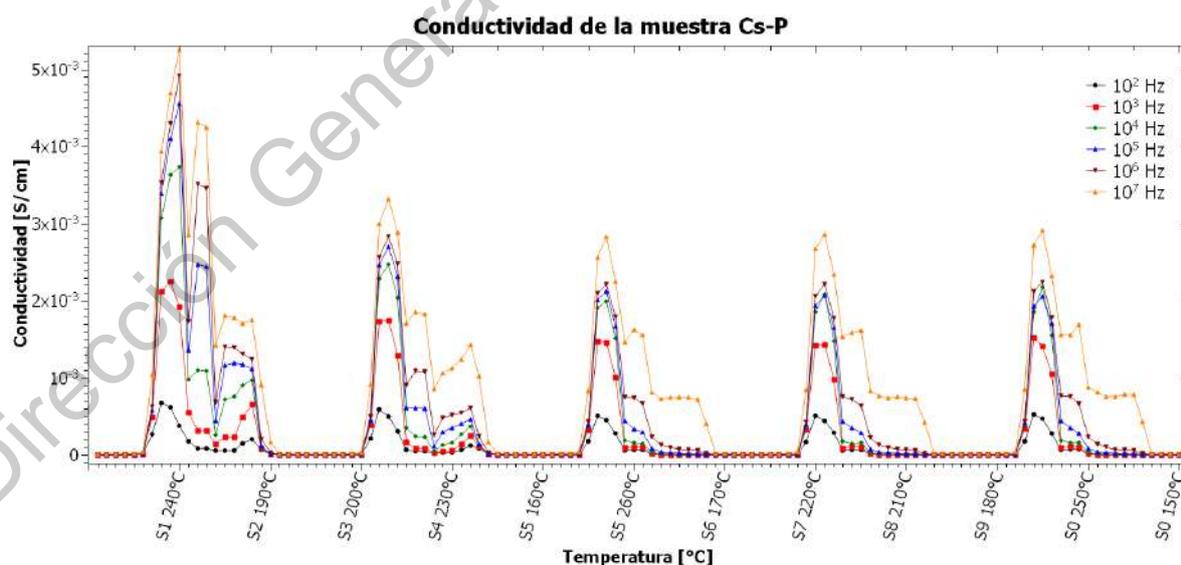


Figura 3.5: Variación de la conductividad con la temperatura obtenida para la muestra $Cs - P$ a diferentes frecuencias (10^7 Hz , 10^6 Hz , 10^5 Hz , 10^4 Hz , 10^3 Hz , 10^2 Hz).

La reproducibilidad aparente de la dependencia de la conductividad en ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento para el CsH_2PO_4 inicial en la fase de alta temperatura (HT) se muestra en los valores de conductividad que difieren casi un orden de magnitud, cuando las diferencias entre la primera ejecución y se consideran la tercera ejecución. Sin embargo, cuando comparamos las siguientes corridas observamos que estas diferencias tienden a estabilizarse y son prácticamente similares a las observadas en la tercera corrida. Por tanto, hemos estimado como adecuada esta medida para los valores de conductividad en nuestro trabajo. En la figura 3.5 podemos ver que la reproducibilidad de las medidas no es mala cuando se descuida el primer calentamiento y enfriamiento, y observamos que después del tercer ciclo la conductividad tiende prácticamente a un valor constante.

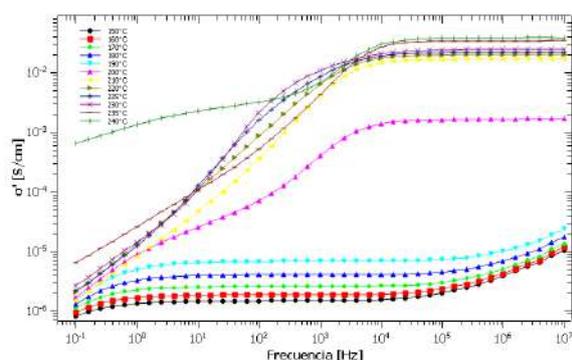
3.4. Resultados experimentales de las mediciones de espectroscopia dieléctrica.

Las mediciones de espectroscopia dieléctrica se tienen que analizar para entender el comportamiento experimental de cada muestra, a raíz de eso se puede determinar y utilizar modelos matemáticos que ayudan al estudio teórico y la determinación de las propiedades de nuestro interés como lo son la conductividad, movilidad, difusividad y densidad de portadores de carga.

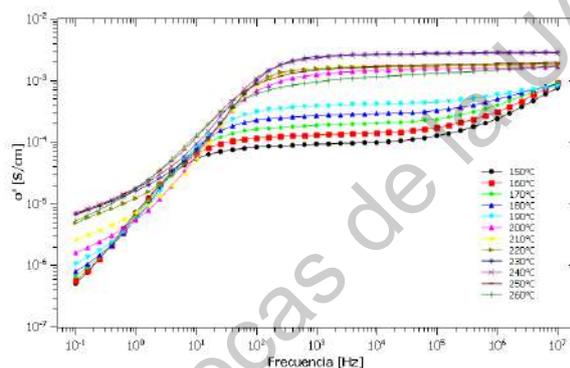
Con base en los procedimientos experimentales anteriormente explicados, se presentan los resultados para la conductividad real e imaginaria, la permitividad dieléctrica real e imaginaria y para la $\tan\delta$, mostrando los resultados para cada muestra estudiada.

3.4.1. Resultados para la conductividad (σ).

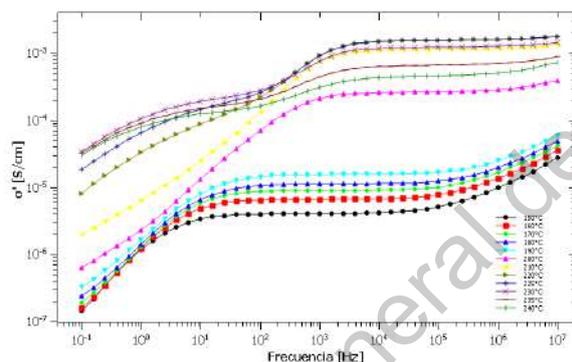
Resultados para la parte real de la conductividad (σ').



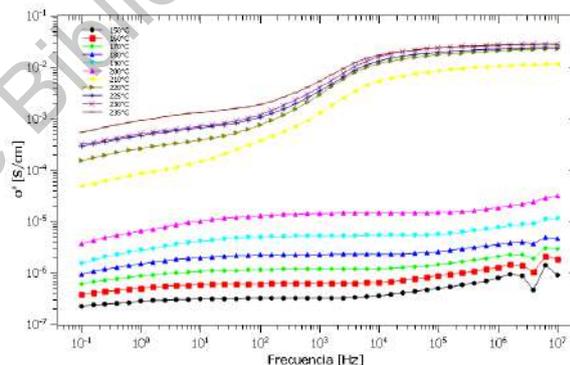
((a)) *CsP*



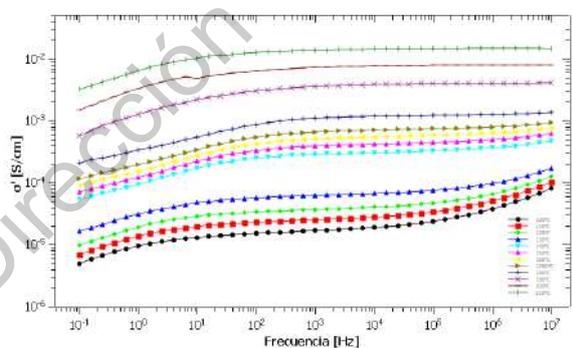
((b)) *CsP - Ba*



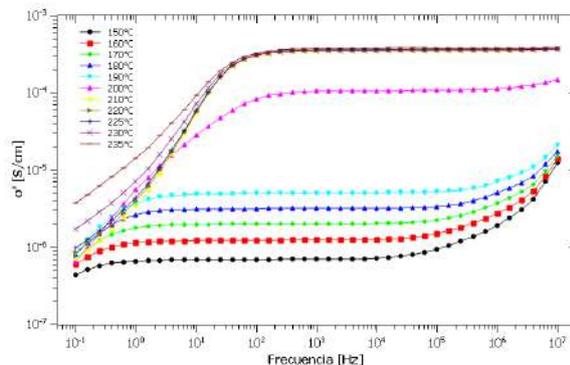
((c)) *CsP - Mo*



((d)) *CsP - Rb*



((e)) *CsP - S*



((f)) *CsP - W*

Figura 3.6: Diagrama de Bode para la parte real de la conductividad en un rango de temperatura de 150°C a 240°C , para todas las muestras estudiadas.

En la figura (3.6) se puede observar la variación del comportamiento de la conductividad contra la frecuencia a diferentes temperaturas para todas las muestras estudiadas. A bajas temperaturas se puede notar un comportamiento en σ_{ac} que depende notablemente de la frecuencia, esto está determinado por la ley de Jonscher, explicada en el capítulo 2.4.1, este efecto desaparece gradualmente cuando aumenta la temperatura.

Un cambio en el comportamiento de la conductividad es notorio en las figuras 3.6(a) - 3.6(d) y 3.6(f) alrededor de los $200^{\circ}C$, este comportamiento no se muestra para la figura 3.6(e), es decir, para la muestra de $CsP - S$. Dicho comportamiento se caracteriza por un salto entre temperaturas bajas ($150^{\circ}C$ a $190^{\circ}C$) y altas ($200^{\circ}C$ a $240^{\circ}C$) de aproximadamente 3 órdenes de magnitud. Sin embargo, se puede observar que para la muestra $CsP - Ba$ (figura 3.6(b)) este cambio en la conductividad se da muy pequeño, aproximadamente de un orden de magnitud, sucede entre los $190^{\circ}C$ y los $200^{\circ}C$. Estas diferencias se deben a la presencia de una transición de fase súper protónica, como también se ha observado en un gran número de selenatos y sulfatos ácidos sólidos, donde la conductividad del protón salta entre 3 y 4 órdenes de magnitud [3, 6, 20, 21, 29, 32, 35].

Resultados para la parte imaginaria de la conductividad (σ'').

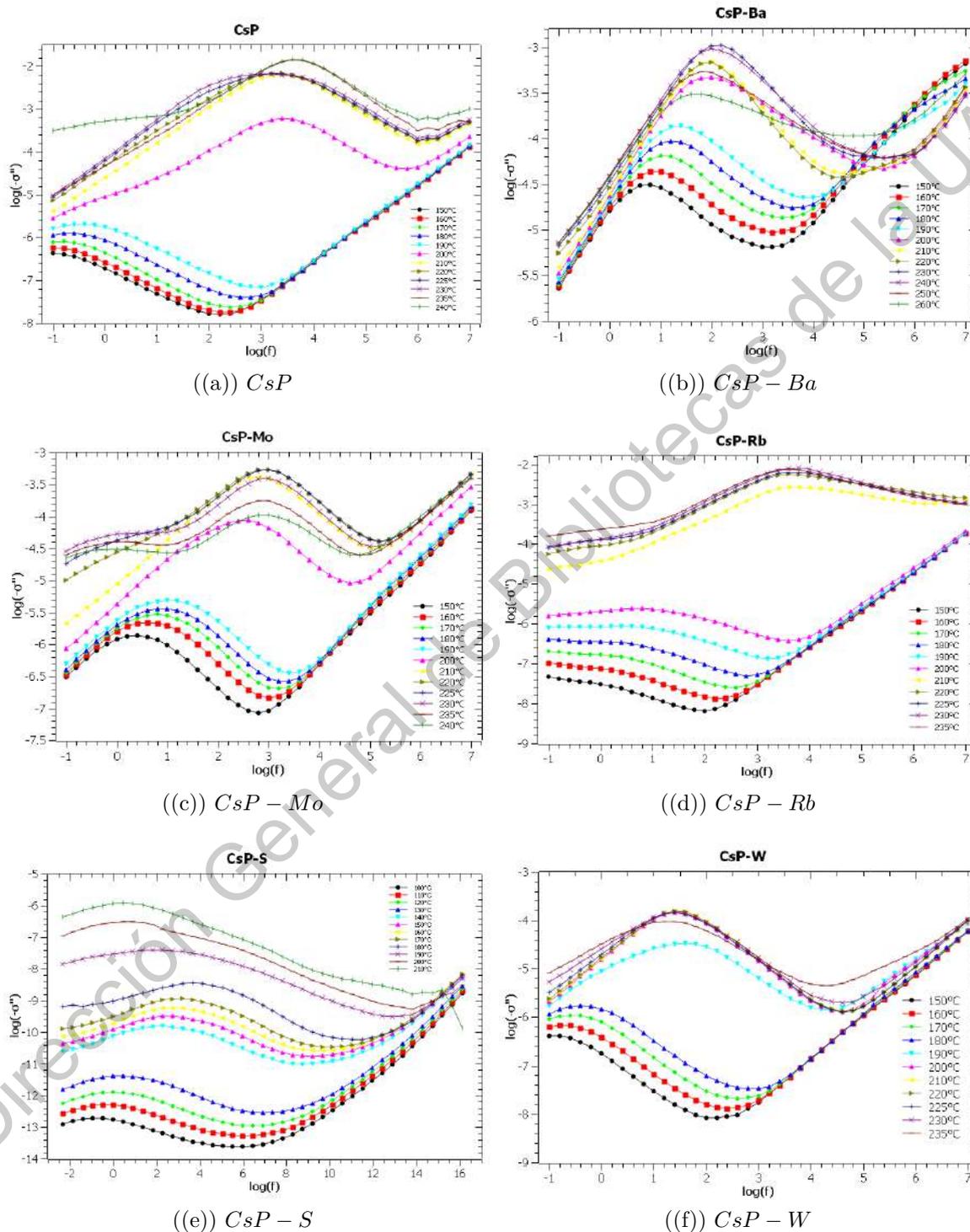


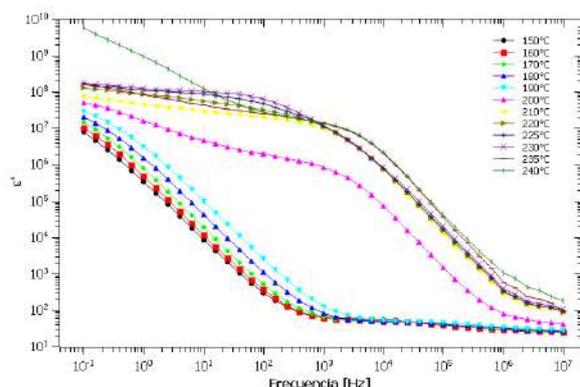
Figura 3.7: Diagrama de Bode para la parte imaginaria de la conductividad en un rango de temperatura de 150°C a 240°C , para todas las muestras estudiadas.

En la figura (3.7) se muestran el comportamiento de la parte imaginaria de la conductividad frente a la frecuencia para diferentes temperaturas, específicamente, en un rango de temperatura de 150°C a 240°C . Se muestran unos diagramas de Bode similares a los presentados en la figura (3.6), de igual manera, con el aumento de la temperatura se presenta un comportamiento en el comportamiento de la parte imaginaria de la conductividad, es decir, existe un cambio abrupto justo en la temperatura en la que se produce la transición de fase súper protónica.

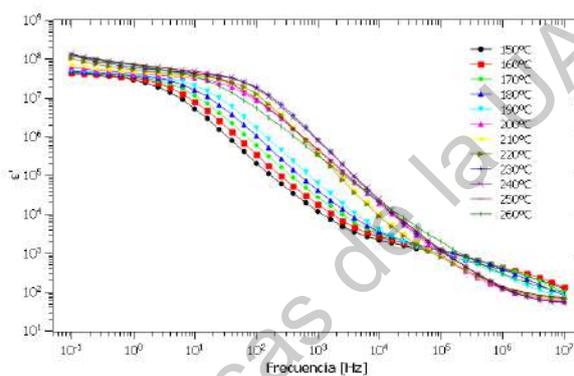
La temperatura a la que ocurre el cambio de fase súper protónico, T_{sp} , depende del dopante salino, por ejemplo, la muestra $\text{CsP} - \text{Rb}$ se encuentra en un rango de temperatura entre 200°C y 210°C , en condiciones de atmósfera húmeda, se observa en la figura 3.7(d) una separación entre la temperatura máxima y la temperatura mínima de aproximadamente 4 órdenes de magnitud. Por el contrario, se muestra en la figura 3.7(e) un comportamiento totalmente diferente a las demás sales; al igual que la transición entre las fases de baja temperatura y alta temperatura, debe presentarse a temperaturas inferiores a los 150°C [1, 21, 44]

3.4.2. Resultados para la permitividad (ϵ).

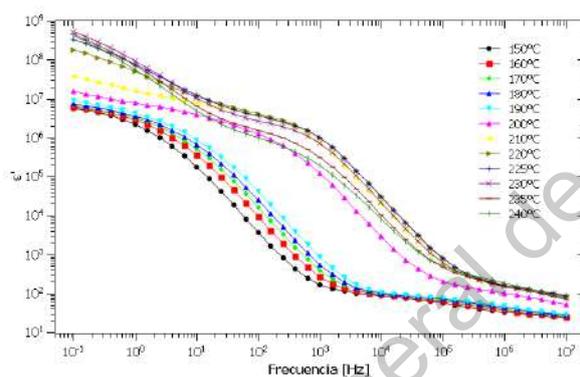
Resultados para la parte real de la permitividad (ϵ').



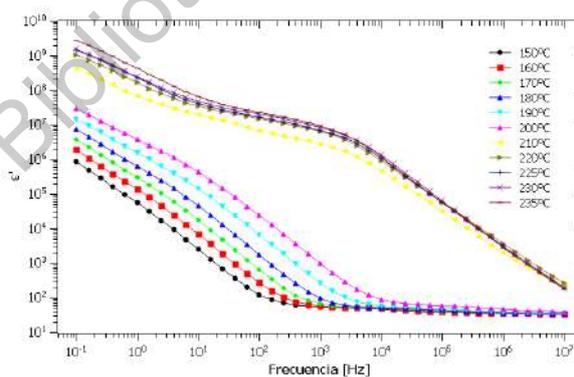
((a)) *CsP*



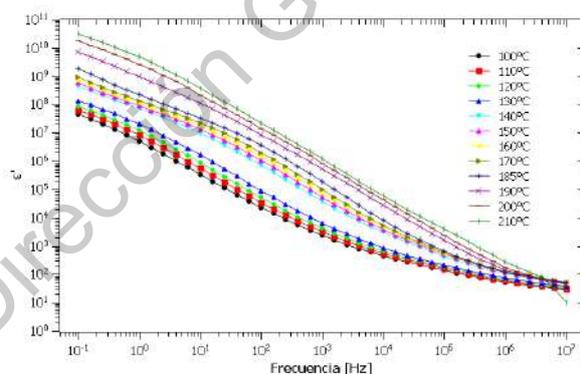
((b)) *CsP - Ba*



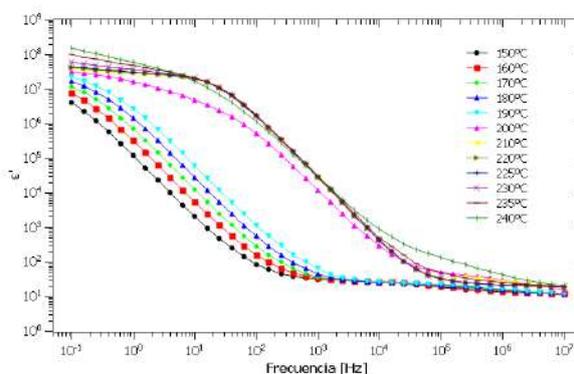
((c)) *CsP - Mo*



((d)) *CsP - Rb*



((e)) *CsP - S*



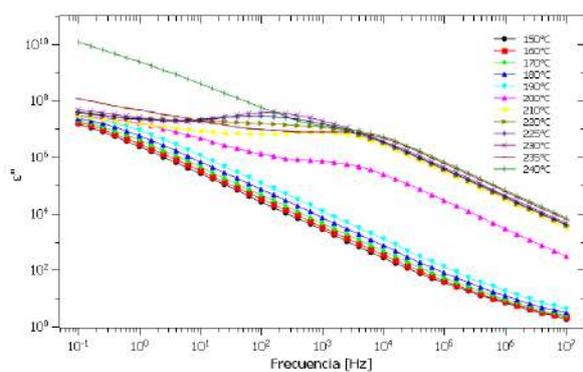
((f)) *CsP - W*

Figura 3.8: Diagrama de Bode para la parte real de la permitividad en un rango de temperatura de 150°C a 240°C , para todas las muestras estudiadas.

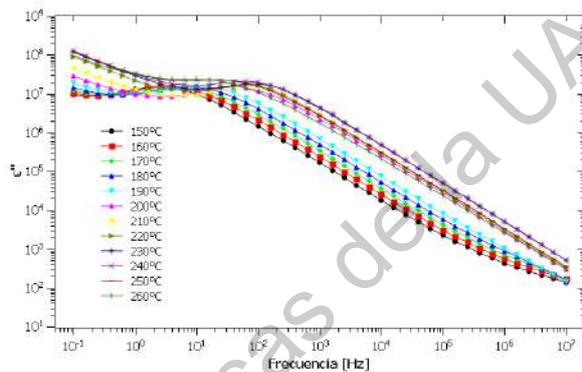
En la figura (3.8) se muestra el comportamiento de la parte real de la permitividad dieléctrica contra la frecuencia, en un rango de temperaturas de $150^{\circ}C$ a $240^{\circ}C$ para todas las muestras estudiadas. Se presenta un comportamiento esperado para un dieléctrico con una polarización de electrodos, como se describió en el capítulo 2.3.1, específicamente con la figura (2.9), en la que se explica una generalización dada por Debye sobre cómo los materiales con polarización orientada se comportan en regiones donde la polarización dieléctrica es "relajada", recordando que cuando la frecuencia es muy alta, la constante dieléctrica se denomina ε_{∞} , y cuando la frecuencia es muy baja se denomina ε_s .

Podemos observar que para las muestras CsP (Figura 3.8(a)), $CsP - Mo$ (Figura 3.8(c)), $CsP - Rb$ (Figura 3.8(d)) y $CsP - W$ (Figura 3.8(f)) se tiene una separación notoria entre las temperaturas bajas ($150^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$) y temperaturas altas ($210^{\circ}C$ a $240^{\circ}C$). Caso contrario presentan las muestras $CsP - Ba$ (Figura 3.8(b)) y $CsP - S$ (Figura 3.8(e)), en donde se presenta una cierta separación más ligera entre altas y bajas temperaturas.

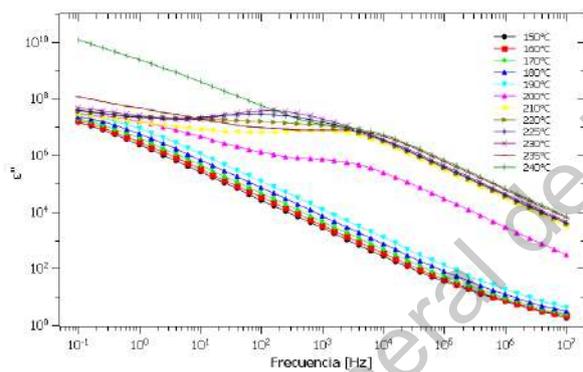
Resultados para la parte imaginaria de la permitividad (ϵ'').



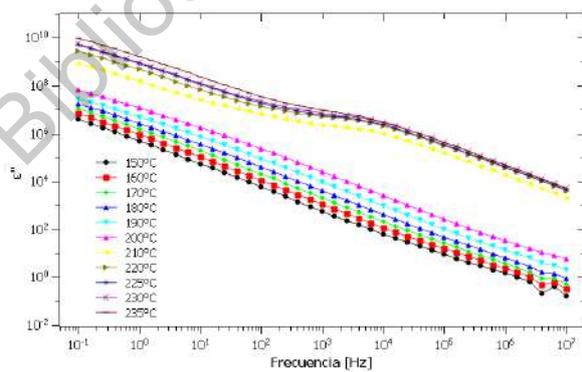
((a)) *CsP*



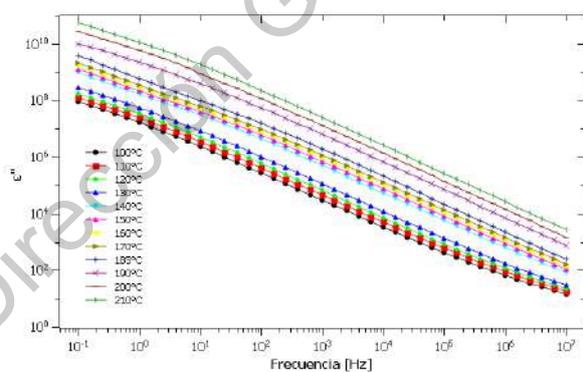
((b)) *CsP - Ba*



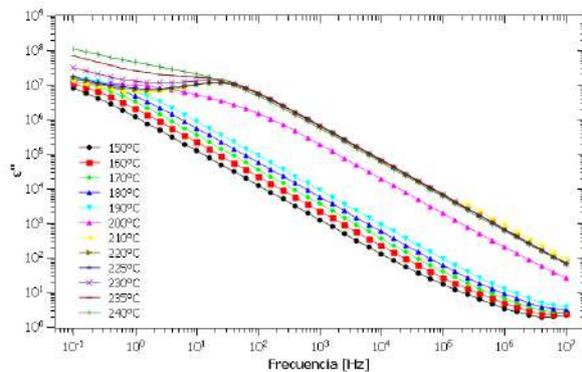
((c)) *CsP - Mo*



((d)) *CsP - Rb*



((e)) *CsP - S*



((f)) *CsP - W*

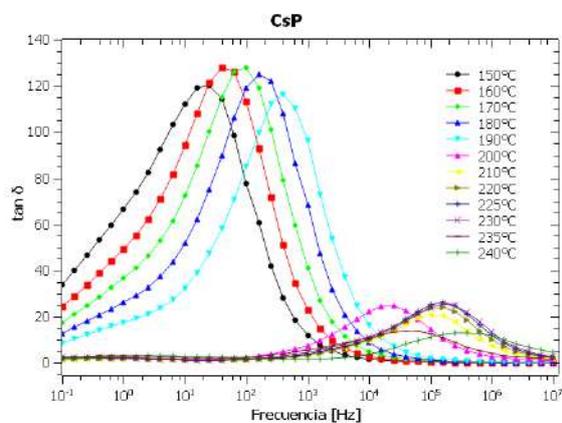
Figura 3.9: Diagrama de Bode para la parte imaginaria de la permitividad en un rango de temperatura de 150°C a 240°C , para todas las muestras estudiadas.

En la figura (3.9) se observa el comportamiento de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica contra la frecuencia, en un rango de temperaturas de $150^{\circ}C$ a $240^{\circ}C$ para todas las muestras estudiadas. También se puede observar la dependencia de ε'' antes altas frecuencias, vemos que es casi lineal con una pendiente cercana a uno. Esto está representado por la contribución de la conducción eléctrica a la pérdida dieléctrica, y en este caso en específico, se debe a la conductividad σ_{dc} correspondiente a la conducción de protones [28].

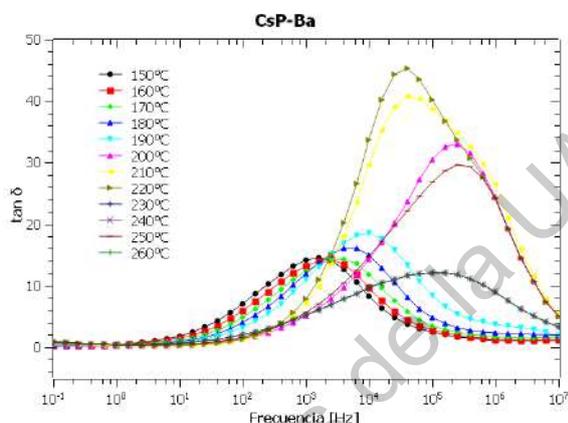
Observamos que para frecuencias intermedias, la "cuenca" máxima se debe a la polarización de las cargas iónicas en el campo eléctrico alterno que se puede analizar mediante modelos de relajación tipo Debye o Cole-Cole, explicados en los capítulos 2.3.1 y 2.3.2, respectivamente. A bajas frecuencias, se observa una dependencia lineal pero con una pendiente menor que la unidad, se evidencia como una dependencia del tipo $\varepsilon'' = \sigma' / (\varepsilon_0 \omega^s)$, con $s \leq 1$. Cuando el sistema es un conductor de iones, el exponente s está cercano a 1, mientras que $s < 1$ es una indicación de salto limitado por una difusión [28].

Se observa en la figura (3.9) que conforme aumenta la temperatura, el máximo de ε'' cambia a frecuencias más altas. Existen algunas diferencias en las muestras, por ejemplo, para la muestra $CsP - Ba$ (Figura 3.9(b)), los picos a $150^{\circ}C$ y $230^{\circ}C$, se desplazan en un intervalo de frecuencia de alrededor órdenes de magnitud, mientras que para la muestra $CsP - S$ (Figura 3.9(e)), los máximos a $150^{\circ}C$ y $230^{\circ}C$ están separados por menos de un orden de magnitud.

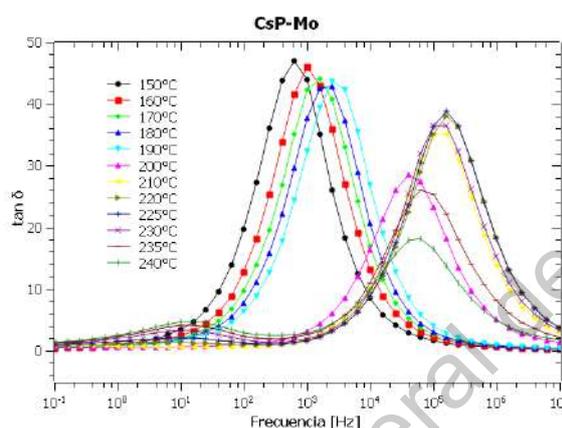
3.4.3. Resultados para la $\tan\delta$.



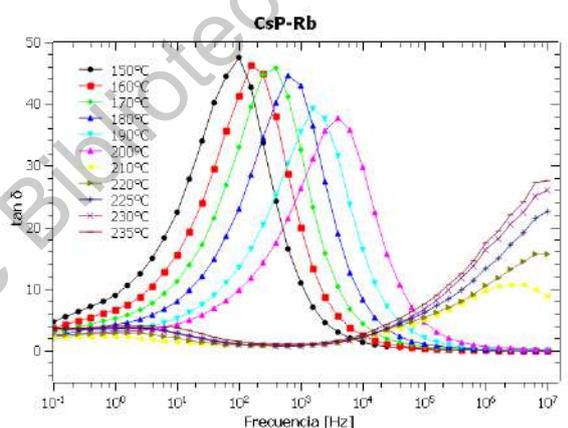
((a)) CsP



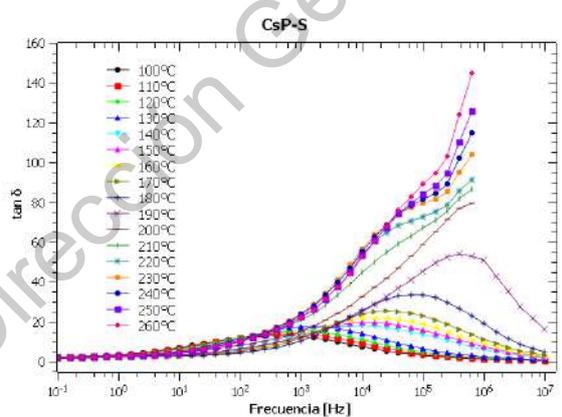
((b)) $CsP - Ba$



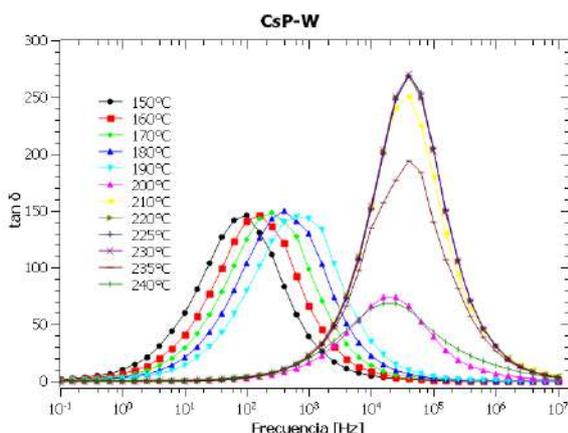
((c)) $CsP - Mo$



((d)) $CsP - Rb$



((e)) $CsP - S$



((f)) $CsP - W$

Figura 3.10: Diagrama de Bode para la $\tan\delta$ en un rango de temperatura de $150^{\circ}C$ a $240^{\circ}C$, para todas las muestras estudiadas.

En la figura (3.10) se muestra el comportamiento de la $\tan\delta$ contra la frecuencia, en un rango de temperaturas de 150°C a 240°C , para todas las muestras estudiadas. La $\tan\delta$ esta definida por la ecuación (2.23) y se puede ver esquemáticamente en la figura (2.7).

Se observa un máximo en las curvas a cada temperatura reportada, y cambia abruptamente a altas frecuencia a medida que aumenta la temperatura. al principio, un aumento de temperatura produce un crecimiento en la intensidad máxima, pero su intensidad disminuye cuando se alcanza la *temperatura de transición*, T_{sp} , la cual ocurre alrededor de los 200°C y 210°C , luego aumenta gradualmente con el aumento de la temperatura.

Se observa en las sales CsP , $\text{CsP} - \text{Ba}$, $\text{CsP} - \text{Mo}$, $\text{CsP} - \text{Rb}$ y $\text{CsP} - \text{W}$, figuras 3.10(a), 3.10(b), 3.10(c), 3.10(d) y 3.10(f), respectivamente. El cambio en los máximos indica la transición de fase a una fase súper protónica, que coincide con la fase estructural polimórfica. Esta transición surge en la mayoría de las muestras a excepción de $\text{CsP} - \text{S}$, esto se debe a que pudo haber ocurrido a temperaturas menores a los 150°C [20, 22, 44].

3.4.4. Resultados para el módulo de la impedancia ($|Z|$).

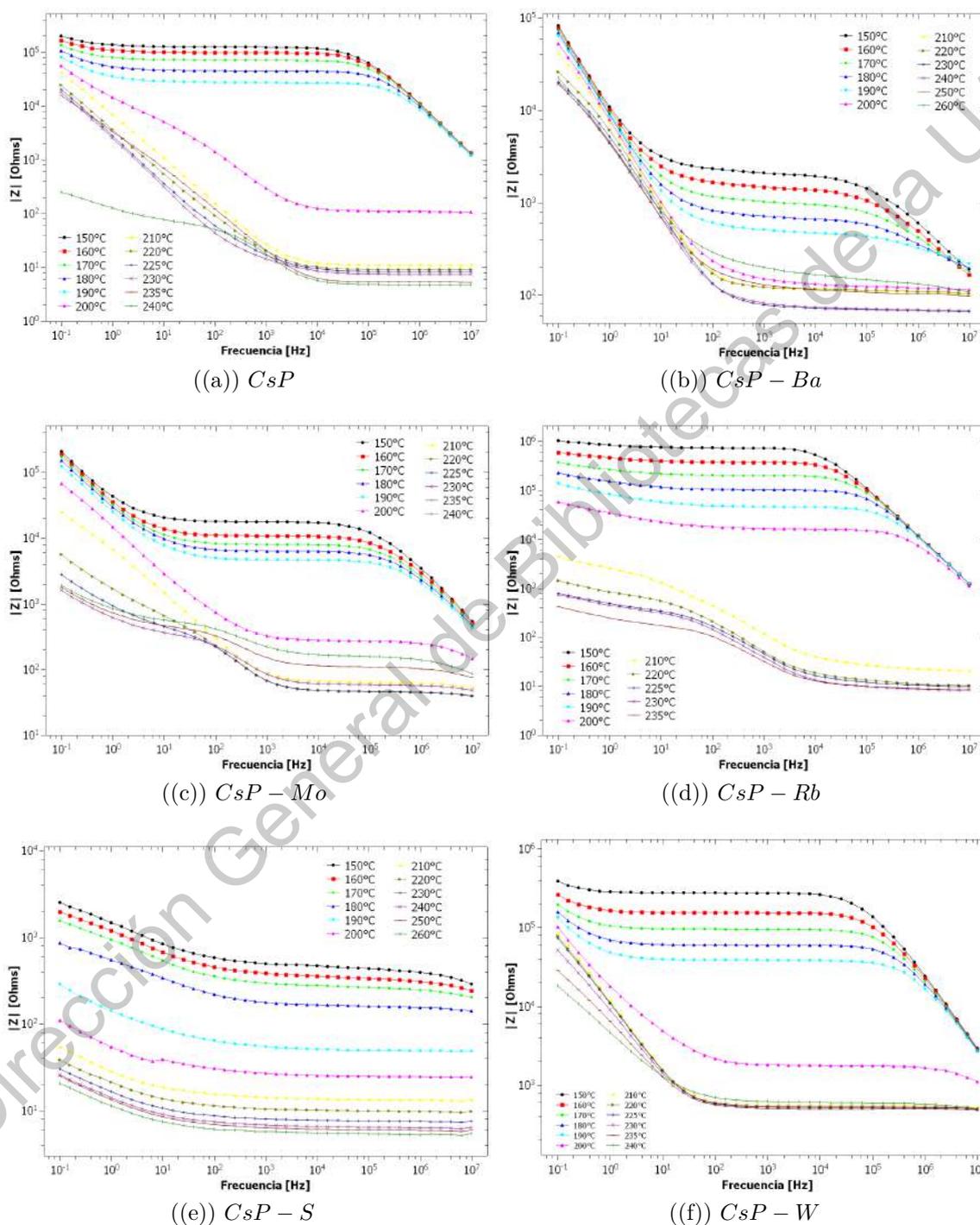


Figura 3.11: Diagrama de Bode para el módulo de la impedancia en un rango de temperatura de $150^{\circ}C$ a $240^{\circ}C$, para todas las muestras estudiadas.

En la figura (3.11) se muestra el comportamiento del módulo de la impedancia contra la frecuencia, en un rango de temperaturas de 150°C a 240°C , para todas las muestras estudiadas. La *impedancia* se definió, en el capítulo 2.8, como la medida de oposición que presenta un material o compuesto ante una corriente cuando se aplica una tensión.

Observamos que el comportamiento del módulo de la impedancia tiene una distinción entre temperaturas bajas (150°C a 190°C) y temperaturas altas (200°C a 240°C), lo cual se puede apreciar con claridad en las muestras CsP , $\text{CsP} - \text{Mo}$, $\text{CsP} - \text{Rb}$ y $\text{CsP} - \text{W}$, en las figuras 3.11(a), 3.11(c), 3.11(d) y 3.11(f), respectivamente. Este cambio de comportamiento se atribuye al cambio de fase súper protónica que ocurre alrededor de los 200°C y 210°C , en condiciones de atmósfera húmeda.

En el caso de la muestra $\text{CsP} - \text{Ba}$ (Figura 3.11(b)), dicho cambio en el comportamiento del módulo de la impedancia no está tan marcado como en las demás muestras pero aún así esta presente una ligera distinción entre bajas y altas temperaturas. Por el contrario, para la muestra $\text{CsP} - \text{S}$ (Figura 3.11(e)), no se muestra un cambio abrupto en el comportamiento del módulo de la impedancia debido a que dicho cambio de fase pudo haber ocurrido en temperaturas inferiores a los 150°C .

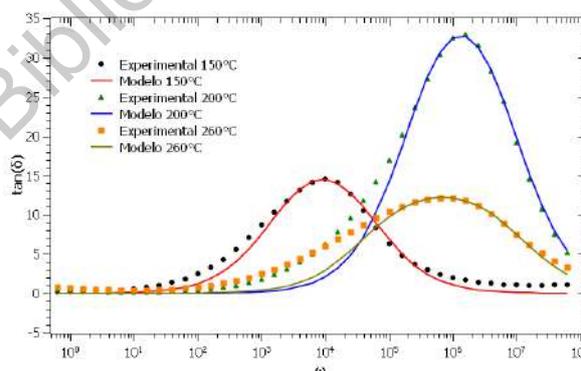
Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Capítulo 4

Análisis dieléctrico con el modelo de Debye y Cole-Cole.

Resumen.

El análisis del espectro dieléctrico se puede realizar con el ajuste de los datos experimentales, reportados en el capítulo 3, con los modelos teóricos de Debye y Cole-Cole, desarrollados en el capítulo 2.3.1 y 2.3.2, respectivamente. En el presente capítulo se redactan los resultados para los ajustes de los datos teóricos con los experimentales para la conductividad (σ), permitividad real (ϵ'), permitividad imaginaria (ϵ''), $\tan\delta$, impedancia real (Z') e impedancia imaginaria (Z''), para las muestras *CsP*, *CsP – Ba*, *CsP – Mo*, *CsP – Rb*, *CsP – S* y *CsP – W*. El ajuste de las medidas de espectro dieléctrico sirve como un medio para la identificación de los parámetros necesarios para el cálculo de la conductividad, difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cual, es el principal objetivo de este trabajo. Se muestran los resultados de los ajustes por muestra, haciendo la comparativa entre el modelo teórico de Debye y Cole-Cole, llegando a una conclusión que el modelo de Cole-Cole realiza mejores ajustes a los datos experimentales que el modelo de Debye.



4.1. Análisis dieléctrico para la muestra CsP .

4.1.1. Resultados para la conductividad (σ).

Se realizó el ajuste de datos experimentales de la conductividad, correspondientes al valor máximo en la $\tan\delta$ para cada frecuencia estudiada, con las ecuaciones (2.84) y (2.91) para encontrar parámetros como la *temperatura de transición* (T_c), la *entalpía de activación* (ΔH_a) y la *entropía de activación* (ΔS_a), dicho ajuste de datos se muestra en la figura (4.1).

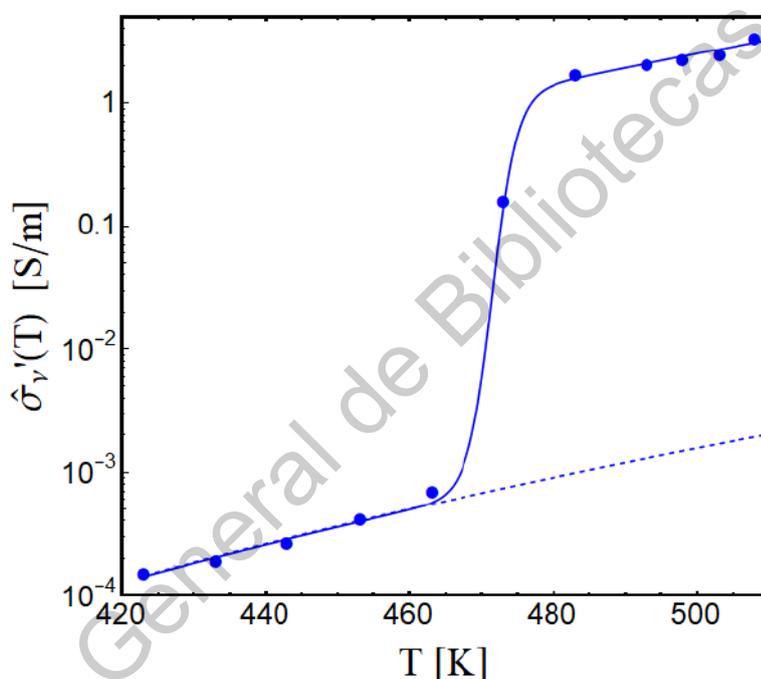


Figura 4.1: Ajuste de datos experimentales con el modelo propuesto por Santamaría-Holek para la muestra CsP a un rango de temperaturas de $150^\circ C$ y $240^\circ C$.

Como se observa en la figura (4.1) los ajustes que se realizaron ajustan perfectamente a los datos experimentales. Se observa en puntos azules el comportamiento de los valores experimentales de la conductividad, en línea azul punteada se muestra el comportamiento que tiene el modelo tipo Arrhenius y en línea azul sólida se muestra el comportamiento que tiene el modelo tipo Eyring. Los parámetros obtenidos se reportan en la tabla (4.1).

Cuadro 4.1: Parámetros obtenidos con la ley de Arrhenius y Eyring para la muestra *CsP*.

Parámetro	Valor
T_c	472.2 K
ΔH	6093 $Jmol^{-1}$
ΔS	29.45 $Jmol^{-1}K^{-1}$

La conductividad muestra un fenómeno de dispersión que obedece a un comportamiento descrito por la ley de Jonscher, como se explicó en el capítulo 2.4.1. Con ayuda de los datos experimentales y el modelo matemático propuesto por Jonscher, ecuación (2.87), se realizó el ajuste de los datos para la muestra *CsP* a unas temperaturas de $150^\circ C$, $180^\circ C$, $200^\circ C$ y $240^\circ C$, los resultados se muestran en la figura (4.2).

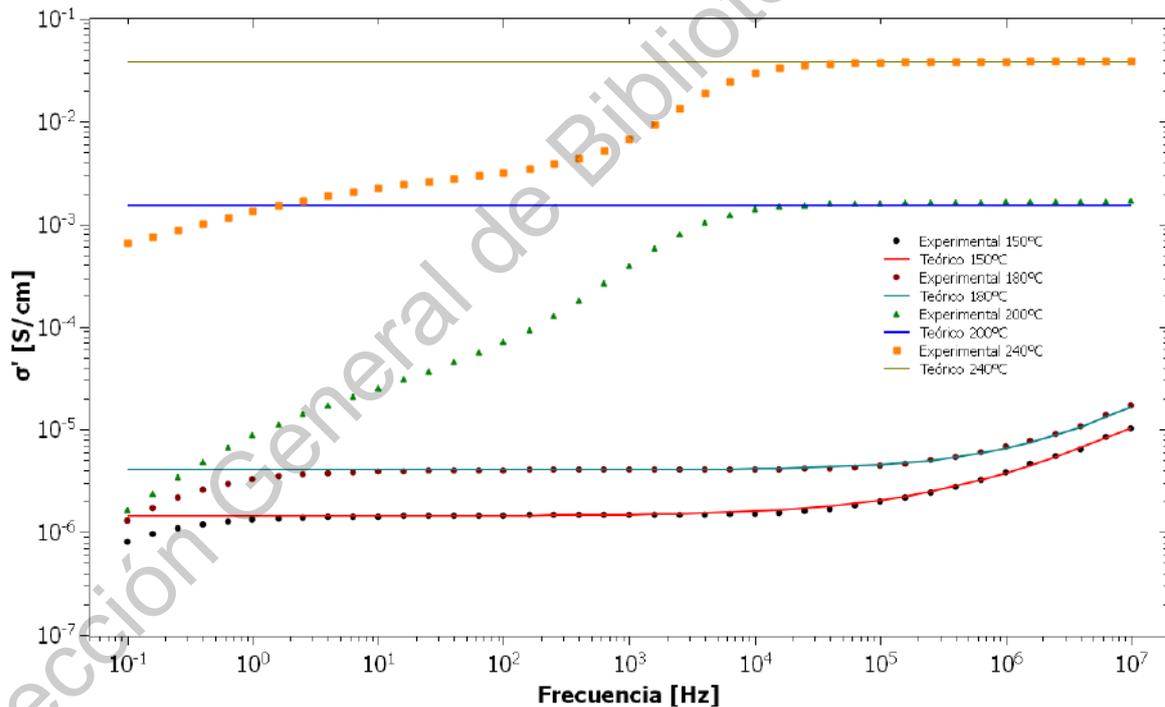


Figura 4.2: Ajuste de datos experimentales con el modelo propuesto por Jonscher para la muestra *CsP* a unas temperaturas de $150^\circ C$, $180^\circ C$, $200^\circ C$ y $240^\circ C$.

Los datos experimentales de la parte real de la conductividad se ajustaron con la Ley de Jonscher, los parámetros utilizados se muestran en la tabla (4.2). Se muestra en la figura (4.2) que solo para bajas temperaturas se observan tres regiones diferen-

tes. La región de polarización de electrodos (*EP*), la región donde se determina la conductividad σ_{dc} (meseta), y la región de una conductividad subdifusiva (*SD*).

Cuadro 4.2: Resultados obtenidos del ajuste de datos experimentales con la Ley de Jonscher para la muestra *CsP* a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $180^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Ley de Jonscher		
	$\sigma_{dc}[S/cm]$	A	m
150	$1.4499x10^{-6}$	$2.34x10^{-10}$	0.58
180	$4.0343x10^{-6}$	$4.38x10^{-11}$	0.70
200	$1.5431x10^{-3}$	0.00	0.00
240	$3.7993x10^{-2}$	0.00	0.00

En la tabla (4.2) se observa que todos los valores para el parámetro son mayores que 0.4, es decir, $m > 0.4$ para los ajustes que son a temperaturas bajas. Los valores obtenidos del ajuste en la región de alta frecuencia pueden deberse al movimiento de reorientación de los dipolos y más probable al movimiento de las cargas localizadas, que son dominantes sobre la conductividad σ_{dc} .

4.1.2. Resultados para la permitividad (ϵ).

La permitividad dieléctrica es un parámetro constitutivo de cualquier material dieléctrico, por lo que es la responsable del comportamiento de la materia ante la presencia de un campo eléctrico incidente, como se definió en el capítulo 2.2.2.

El ajuste de los datos experimentales con un modelo teórico es de suma importancia para el estudio del comportamiento dieléctrico del sistema, dicho comportamiento se define por un tiempo de relajación $\tau(\alpha)$ y una fuerza dieléctrica caracterizada por el parámetro $M(\alpha)$ que depende de la temperatura y las propiedades del material. Ambas cantidades también dependen de un parámetro dentro del proceso, el exponente α que entra en la expresión de la permitividad dieléctrica compleja para el caso del modelo de Cole-Cole, esta incorpora implícitamente el efecto de interacciones entre portadores de carga libre y caracteriza la difusión anómala ($\alpha < 1$) inducida por las interacciones mencionadas.

Los ajustes fueron realizados en Excel, con ayuda del comando Solver se hizo el ajuste por el método de mínimos cuadrados con el objetivo de minimizar el error total, siendo este la suma de los errores parciales.

Resultados para la parte real de la permitividad (ϵ').

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.34) y (2.63) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.

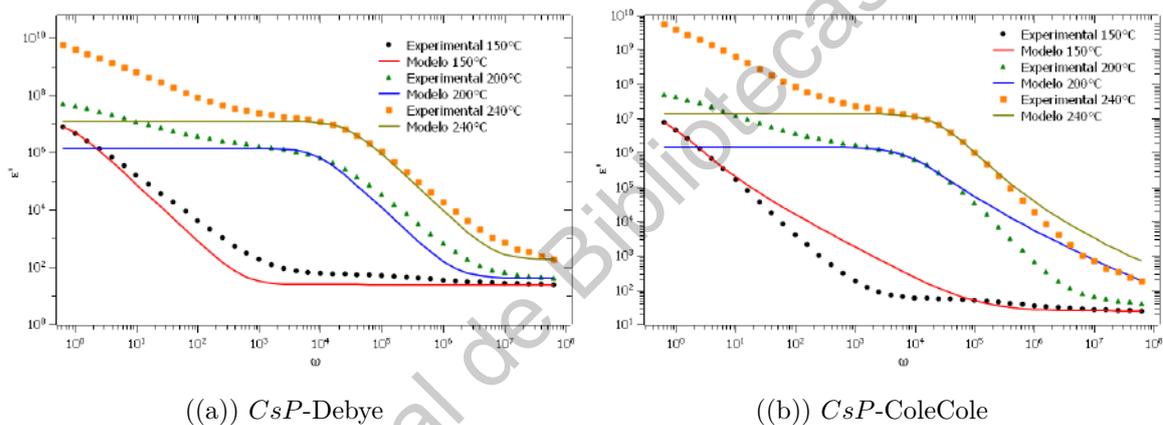


Figura 4.3: Ajuste de datos de la parte real de la permitividad para la muestra *CsP* a las temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.3) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$ para la muestra *CsP*. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.3(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.3(b)), se ajusta perfectamente la "cuenca", sin embargo, el ajuste para el comportamiento a frecuencias altas lo realiza mejor el modelo de Debye. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo

de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.3).

Cuadro 4.3: Resultados obtenidos del ajuste para la parte real de la permitividad con la muestra *CsP*.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$1.29x10^0$	$5.26x10^5$	1.00	$1.98x10^0$	$7.84x10^5$	$9.31x10^{-1}$
200	$1.08x10^{-4}$	$7.18x10^4$	1.00	$1.27x10^{-4}$	$3.59x10^4$	$8.59x10^{-1}$
240	$3.62x10^{-5}$	$7.18x10^4$	1.00	$4.20x10^{-5}$	$7.44x10^4$	$9.56x10^{-1}$

Resultados para la parte imaginaria de la permitividad (ϵ'').

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.35) y (2.64) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.

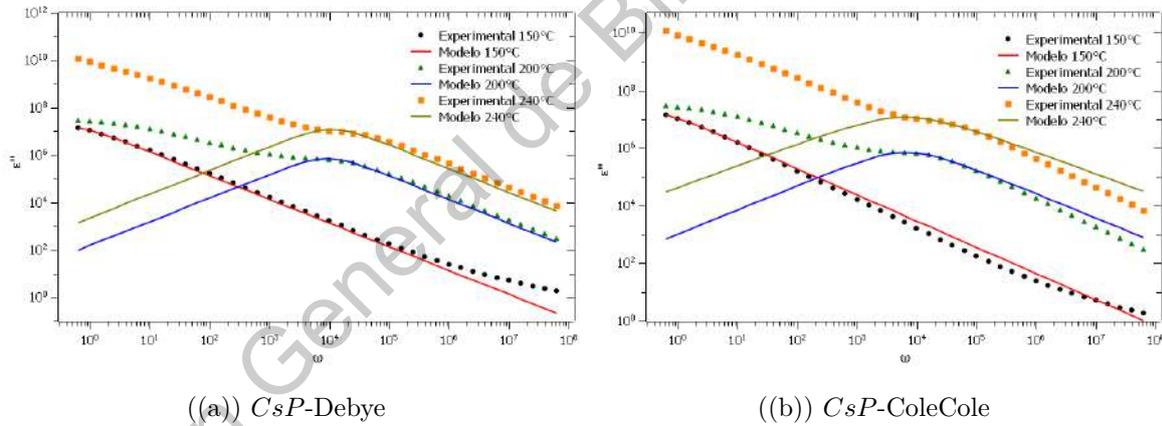


Figura 4.4: Ajuste de datos de la parte imaginaria de la permitividad para la muestra *CsP* a las temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.4) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$ para la muestra *CsP*. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.4(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.4(b)), se ajusta perfectamente la "cuenca", sin embargo, el ajuste para el comportamiento a frecuencias altas lo realiza mejor el modelo de Debye. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.4).

Cuadro 4.4: Resultados obtenidos del ajuste para la parte imaginaria de la permitividad con la muestra *CsP*.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	2.28×10^0	1.65×10^7	1.00	3.53×10^0	2.23×10^7	9.11×10^{-1}
200	1.07×10^{-4}	4.66×10^3	1.00	1.46×10^{-4}	5.89×10^3	8.44×10^{-1}
240	9.17×10^{-5}	3.47×10^3	1.00	1.53×10^{-4}	5.02×10^3	7.55×10^{-1}

4.1.3. Resultados para la $\tan\delta$.

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.51) y (2.76) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.

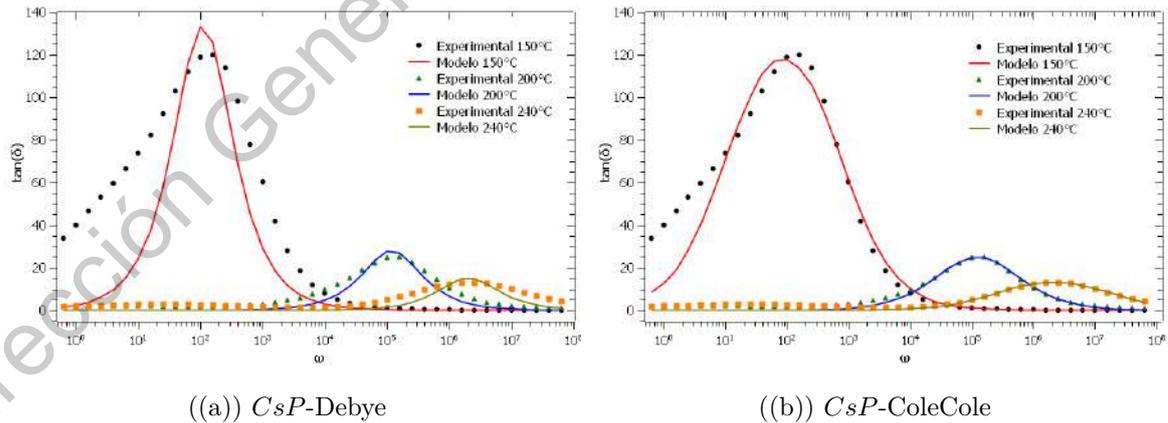


Figura 4.5: Ajuste de datos de la $\tan\delta$ para la muestra *CsP* a las temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.5) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctri-

ca a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$ para la muestra CsP . En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.5(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.5(b)), se ajusta perfectamente la curva, sin embargo, el ajuste lo realiza mejor el modelo del Cole-Cole. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.5).

Cuadro 4.5: Resultados obtenidos del ajuste para la $\tan\delta$ con la muestra CsP .

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$2.44x10^0$	$7.18x10^4$	1.00	$1.41x10^1$	$1.45x10^6$	$9.96x10^{-1}$
200	$4.74x10^{-4}$	$3.15x10^3$	1.00	$1.01x10^{-3}$	$1.37x10^4$	$9.85x10^{-1}$
240	$1.51x10^{-5}$	$9.46x10^2$	1.00	$7.22x10^{-5}$	$1.60x10^4$	$9.62x10^{-1}$

En la tabla (4.5) se muestra que $\alpha \lesssim 1$ en los ajustes con Cole-Cole. Esto significa que las interacciones están presentes pero no son dominantes en el proceso de transporte. También se observa que el tiempo de relajación τ_{EP} y el parámetro M , dependen de la temperatura.

4.2. Análisis dieléctrico para la muestra $CsP - Ba$.

4.2.1. Resultados para la conductividad (σ).

Se realizó el ajuste de datos experimentales de la conductividad, correspondientes al valor máximo en la $\tan\delta$ para cada frecuencia estudiada, con las ecuaciones (2.84) y (2.91) para encontrar parámetros como la *temperatura de transición* (T_c), la *entalpía de activación* (ΔH_a) y la *entropía de activación* (ΔS_a), dicho ajuste de datos se muestra en la figura (4.6).

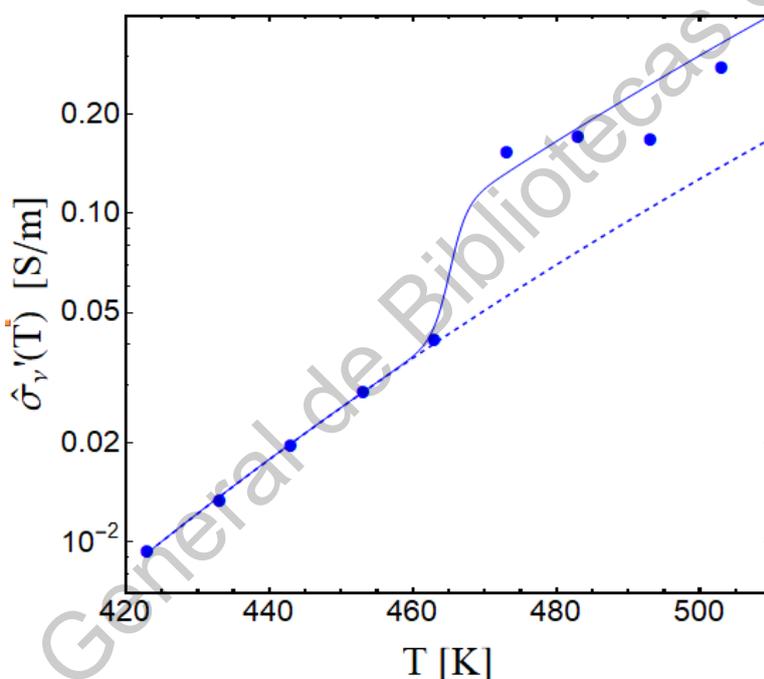


Figura 4.6: Ajuste de datos experimentales con el modelo propuesto por Santamaría-Holek para la muestra $CsP - Ba$ a un rango de temperaturas de $150^\circ C$ y $240^\circ C$.

Como se observa en la figura (4.6) los ajustes que se realizaron ajustan perfectamente a los datos experimentales. Se observa en puntos azules el comportamiento de los valores experimentales de la conductividad, en línea azul punteada se muestra el comportamiento que tiene el modelo tipo Arrhenius y en línea azul sólida se muestra el comportamiento que tiene el modelo tipo Eyring. Los parámetros obtenidos se reportan en la tabla (4.6).

Cuadro 4.6: Parámetros obtenidos con la ley de Arrhenius y Eyring para la muestra $CsP - Ba$.

Parámetro	Valor
T_c	465.2 K
ΔH	6750.9 $Jmol^{-1}$
ΔS	30.65 $Jmol^{-1}K^{-1}$

La conductividad muestra un fenómeno de dispersión que obedece a un comportamiento descrito por la ley de Jonscher, como se explicó en el capítulo 2.4.1. Con ayuda de los datos experimentales y el modelo matemático propuesto por Jonscher, ecuación (2.87), se realizó el ajuste de los datos para la muestra $CsP - Ba$ a unas temperaturas de $150^\circ C$, $180^\circ C$, $200^\circ C$ y $240^\circ C$, los resultados se muestran en la figura (4.7).

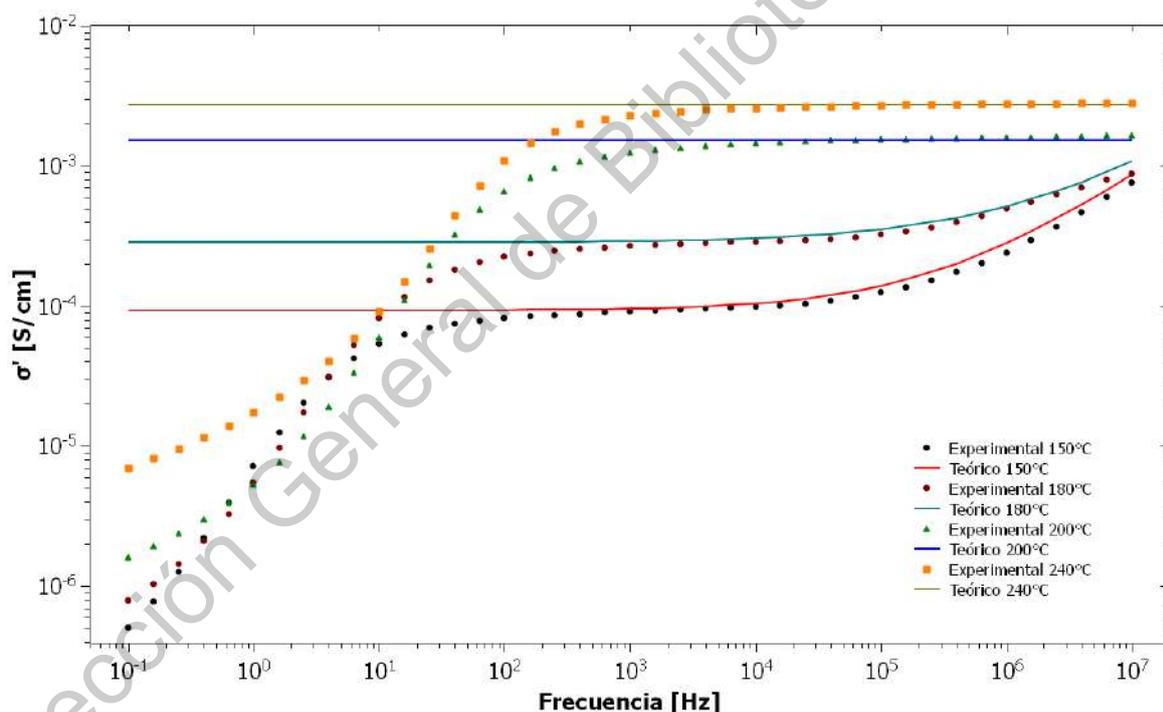


Figura 4.7: Ajuste de datos experimentales con el modelo propuesto por Jonscher para la muestra $CsP - Ba$ a unas temperaturas de $150^\circ C$, $180^\circ C$, $200^\circ C$ y $240^\circ C$.

Los datos experimentales de la parte real de la conductividad se ajustaron con la Ley de Jonscher, los parámetros utilizados se muestran en la tabla (4.7). Se muestra en la figura (4.7) que solo para bajas temperaturas se observan tres regiones diferen-

tes. La región de polarización de electrodos (*EP*), la región donde se determina la conductividad σ_{dc} (meseta), y la región de una conductividad subdifusiva (*SD*).

Cuadro 4.7: Resultados obtenidos del ajuste de datos experimentales con la Ley de Jonscher para la muestra *CsP – Ba* a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $180^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Ley de Jonscher		
	$\sigma_{dc}[S/cm]$	A	m
150	$9.3055x10^{-5}$	$1.34x10^{-8}$	0.61
180	$2.8456x10^{-4}$	$5.77x10^{-8}$	0.53
200	$1.5319x10^{-3}$	0.00	0.00
240	$2.7529x10^{-2}$	0.00	0.00

En la tabla (4.7) se observa que todos los valores para el parámetro son mayores que 0.4, es decir, $m > 0.4$ para los ajustes que son a temperaturas bajas. Los valores obtenidos del ajuste en la región de alta frecuencia pueden deberse al movimiento de reorientación de los dipolos y más probable al movimiento de las cargas localizadas, que son dominantes sobre la conductividad σ_{dc} .

4.2.2. Resultados para la permitividad (ε).

La permitividad dieléctrica es un parámetro constitutivo de cualquier material dieléctrico, por lo que es la responsable del comportamiento de la materia ante la presencia de un campo eléctrico incidente, como se definió en el capítulo 2.2.2.

El ajuste de los datos experimentales con un modelo teórico es de suma importancia para el estudio del comportamiento dieléctrico del sistema, dicho comportamiento se define por un tiempo de relajación $\tau(\alpha)$ y una fuerza dieléctrica caracterizada por el parámetro $M(\alpha)$ que depende de la temperatura y las propiedades del material. Ambas cantidades también dependen de un parámetro dentro del proceso, el exponente α que entra en la expresión de la permitividad dieléctrica compleja para el caso del modelo de Cole-Cole, esta incorpora implícitamente el efecto de interacciones entre portadores de carga libre y caracteriza la difusión anómala ($\alpha < 1$) inducida por las interacciones

mencionadas.

Los ajustes fueron realizados en Excel, con ayuda del comando Solver se hizo el ajuste por el método de mínimos cuadrados con el objetivo de minimizar el error total, siendo este la suma de los errores parciales.

Resultados para la parte real de la permitividad (ϵ').

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.34) y (2.63) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.

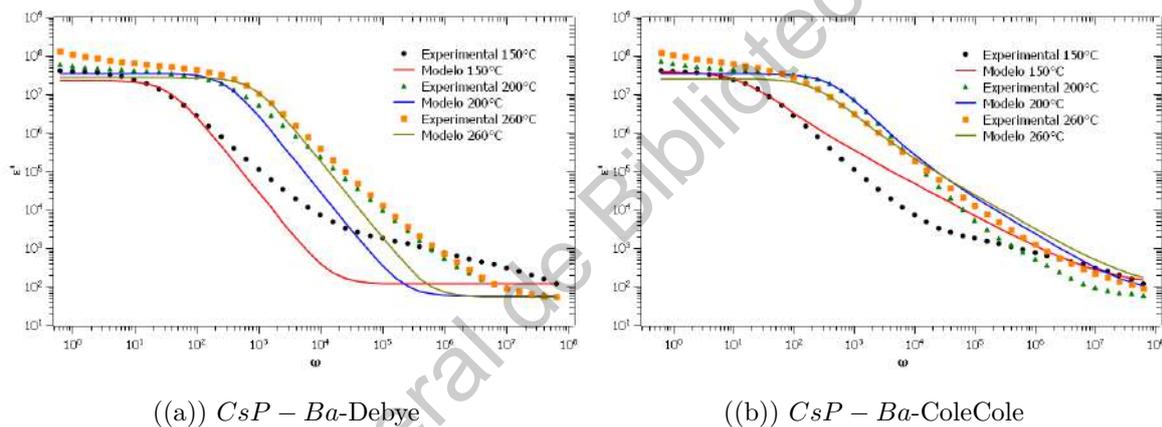


Figura 4.8: Ajuste de datos de la parte real de la permitividad para la muestra *CsP - Ba* a las temperaturas de 150°C , 200°C y 240°C . a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.8) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de 150°C , 200°C y 240°C para la muestra *CsP - Ba*. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.8(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.8(b)), se ajusta perfectamente la "cuenca", sin embargo, el ajuste para el comportamiento a frecuencias altas lo realiza mejor el modelo de Debye.

Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.8).

Cuadro 4.8: Resultados obtenidos del ajuste para la parte real de la permitividad con la muestra $CsP - Ba$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	1.29×10^0	1.88×10^5	1.00	6.80×10^{-2}	3.25×10^5	8.28×10^{-1}
200	1.08×10^{-4}	5.95×10^5	1.00	2.23×10^{-3}	5.91×10^5	9.40×10^{-1}
240	1.40×10^{-4}	4.89×10^5	1.00	1.93×10^{-3}	7.49×10^5	8.83×10^{-1}

Resultados para la parte imaginaria de la permitividad (ϵ'').

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.35) y (2.64) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.

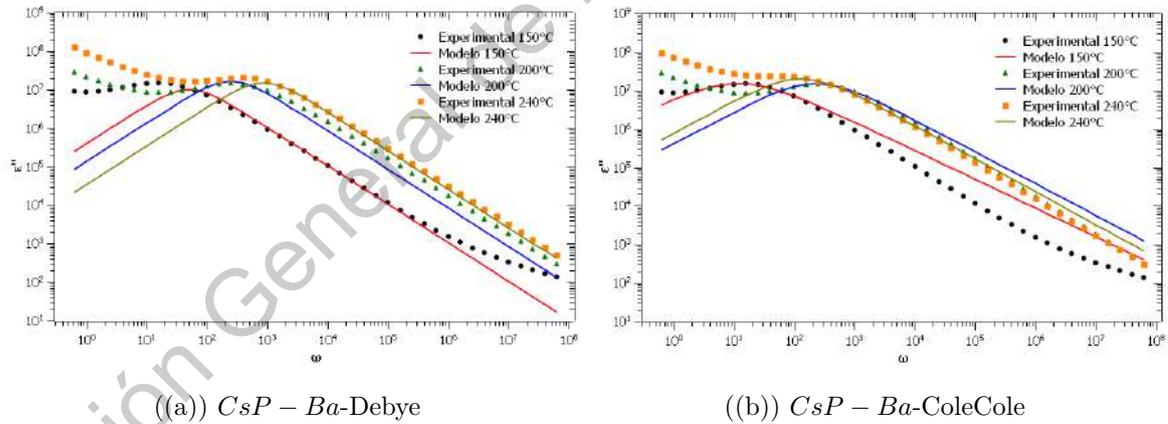


Figura 4.9: Ajuste de datos de la parte imaginaria de la permitividad para la muestra $CsP - Ba$ a las temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.9) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$ para la muestra $CsP - Ba$. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

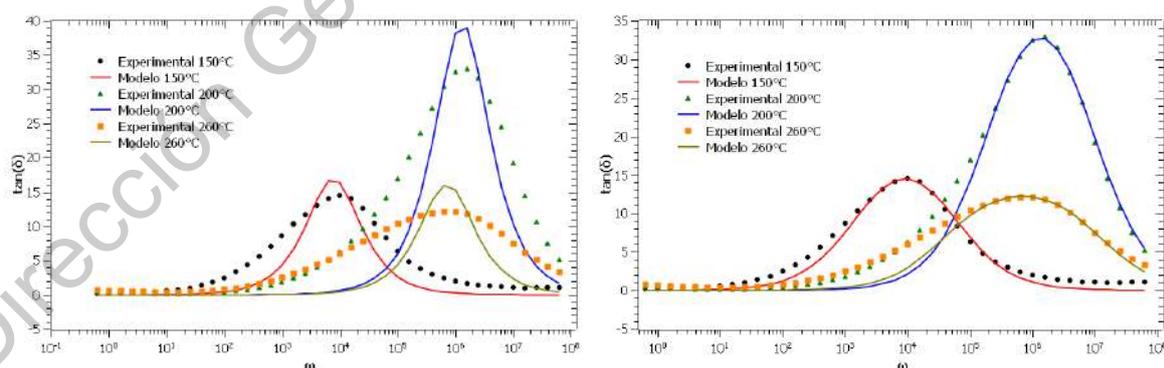
Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.9(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.9(b)), se ajusta perfectamente la "cuenca", sin embargo, el ajuste para el comportamiento a frecuencias altas lo realiza mejor el modelo de Debye. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.9).

Cuadro 4.9: Resultados obtenidos del ajuste para la parte imaginaria de la permitividad con la muestra $CsP - Ba$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$1.94x10^{-2}$	$1.49x10^5$	1.00	$8.35x10^{-2}$	$3.29x10^5$	$7.46x10^{-1}$
200	$3.98x10^{-3}$	$1.12x10^5$	1.00	$4.22x10^{-3}$	$1.31x10^5$	$8.27x10^{-1}$
240	$1.15x10^{-3}$	$5.91x10^4$	1.00	$1.90x10^{-3}$	$8.49x10^4$	$9.30x10^{-1}$

4.2.3. Resultados para la $\tan\delta$.

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.51) y (2.76) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.



((a)) $CsP - Ba$ -Debye

((b)) $CsP - Ba$ -ColeCole

Figura 4.10: Ajuste de datos de la $\tan\delta$ para la muestra $CsP - Ba$ a las temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.10) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$ para la muestra $CsP - Ba$. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.10(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.10(b)), se ajusta perfectamente la curva, sin embargo, el ajuste lo realiza mejor el modelo del Cole-Cole. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.10).

Cuadro 4.10: Resultados obtenidos del ajuste para la $\tan\delta$ con la muestra $CsP - Ba$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	4.83×10^{-3}	1.15×10^3	1.00	1.35×10^{-2}	1.13×10^4	9.68×10^{-1}
200	6.05×10^{-5}	6.29×10^3	1.00	2.24×10^{-4}	7.51×10^4	9.85×10^{-1}
240	6.03×10^{-5}	1.20×10^4	1.00	2.53×10^{-4}	2.05×10^5	9.89×10^{-1}

En la tabla (4.10) se muestra que $\alpha \lesssim 1$ en los ajustes con Cole-Cole. Esto significa que las interacciones están presentes pero no son dominantes en el proceso de transporte. También se observa que el tiempo de relajación τ_{EP} y el parámetro M , dependen de la temperatura.

4.3. Análisis dieléctrico para la muestra $CsP - Mo$.

4.3.1. Resultados para la conductividad (σ).

Se realizó el ajuste de datos experimentales de la conductividad, correspondientes al valor máximo en la $\tan\delta$ para cada frecuencia estudiada, con las ecuaciones (2.84) y (2.91) para encontrar parámetros como la *temperatura de transición* (T_c), la *entalpía de activación* (ΔH_a) y la *entropía de activación* (ΔS_a), dicho ajuste de datos se muestra en la figura (4.11).

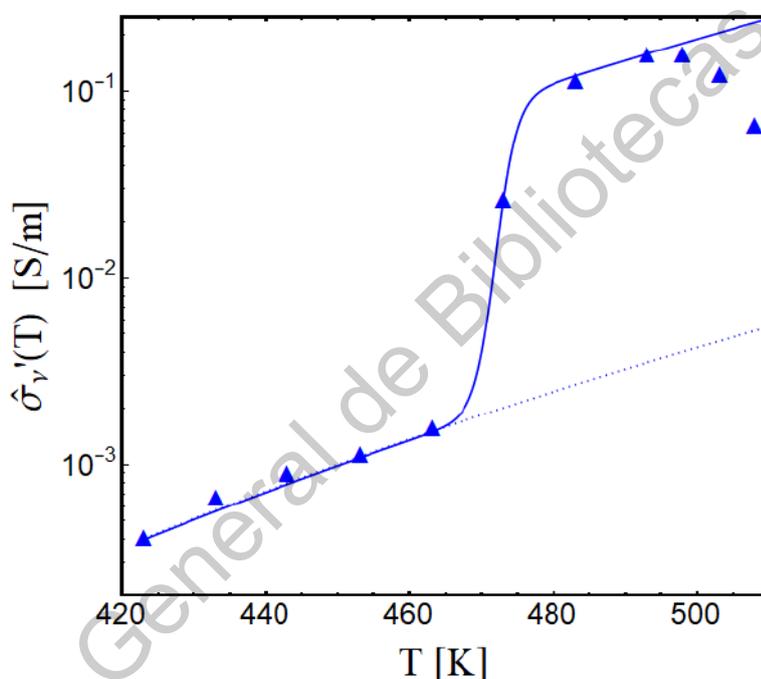


Figura 4.11: Ajuste de datos experimentales con el modelo propuesto por Santamaría-Holek para la muestra $CsP - Mo$ a un rango de temperaturas de $150^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$.

Como se observa en la figura (4.11) los ajustes que se realizaron ajustan perfectamente a los datos experimentales. Se observa en puntos azules el comportamiento de los valores experimentales de la conductividad, en línea azul punteada se muestra el comportamiento que tiene el modelo tipo Arrhenius y en línea azul sólida se muestra el comportamiento que tiene el modelo tipo Eyring. Los parámetros obtenidos se reportan en la tabla (4.11).

Cuadro 4.11: Parámetros obtenidos con la ley de Arrhenius y Eyring para la muestra $CsP - Mo$.

Parámetro	Valor
T_c	472.2 K
ΔH	6013.515 Jmol ⁻¹
ΔS	20.5 Jmol ⁻¹ K ⁻¹

La conductividad muestra un fenómeno de dispersión que obedece a un comportamiento descrito por la ley de Jonscher, como se explicó en el capítulo 2.4.1. Con ayuda de los datos experimentales y el modelo matemático propuesto por Jonscher, ecuación (2.87), se realizó el ajuste de los datos para la muestra $CsP - Mo$ a unas temperaturas de 150°C, 180°C, 200°C y 240°C, los resultados se muestran en la figura (4.7).

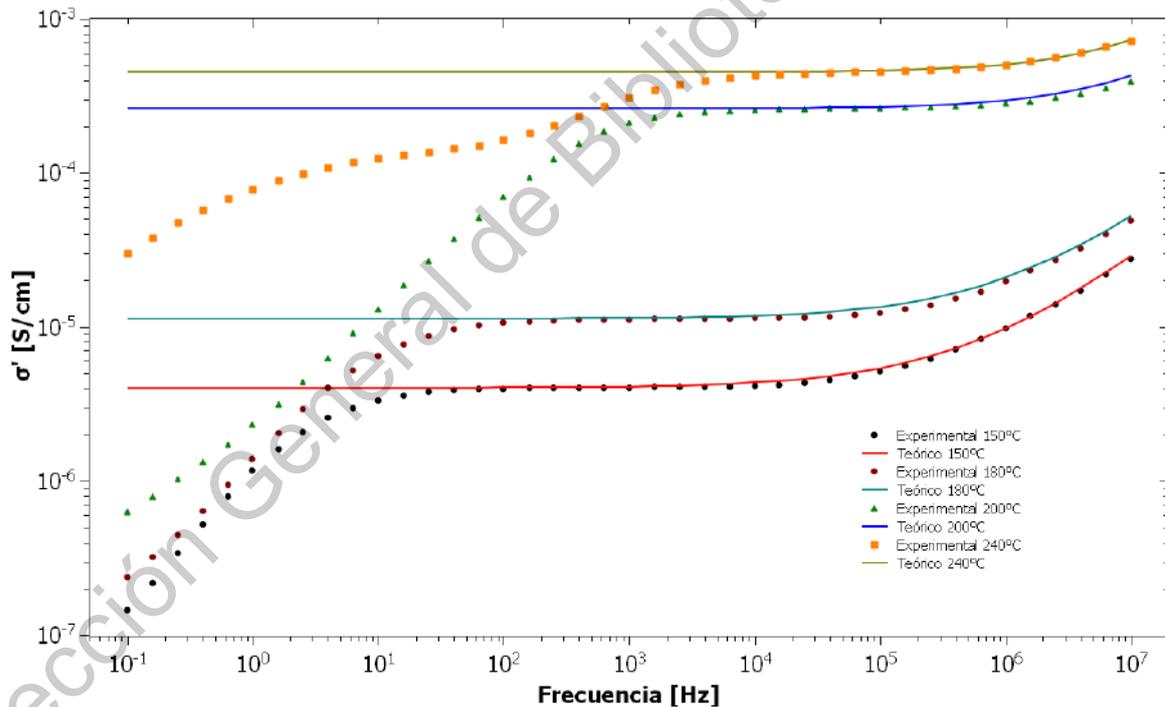


Figura 4.12: Ajuste de datos experimentales con el modelo propuesto por Jonscher para la muestra $CsP - Mo$ a unas temperaturas de 150°C, 180°C, 200°C y 240°C.

Los datos experimentales de la parte real de la conductividad se ajustaron con la Ley de Jonscher, los parámetros utilizados se muestran en la tabla (4.12). Se muestra en la figura (4.12) que solo para bajas temperaturas se observan tres regiones dife-

rentes. La región de polarización de electrodos (EP), la región donde se determina la conductividad σ_{dc} (meseta), y la región de una conductividad subdifusiva (SD).

Cuadro 4.12: Resultados obtenidos del ajuste de datos experimentales con la Ley de Jonscher para la muestra $CsP - Mo$ a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $180^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Ley de Jonscher		
	$\sigma_{dc}[S/cm]$	A	m
150	$4.0301x10^{-6}$	$3.00x10^{-10}$	0.63
180	$1.1283x10^{-5}$	$5.00x10^{-10}$	0.63
200	$2.6101x10^{-4}$	$7.00x10^{-10}$	0.69
240	$4.5057x10^{-4}$	$9.55x10^{-10}$	0.70

En la tabla (4.12) se observa que todos los valores para el parámetro son mayores que 0.4, es decir, $m > 0.4$ para los ajustes que son a temperaturas bajas. Los valores obtenidos del ajuste en la región de alta frecuencia pueden deberse al movimiento de reorientación de los dipolos y más probable al movimiento de las cargas localizadas, que son dominantes sobre la conductividad σ_{dc} .

4.3.2. Resultados para la permitividad (ϵ).

La permitividad dieléctrica es un parámetro constitutivo de cualquier material dieléctrico, por lo que es la responsable del comportamiento de la materia ante la presencia de un campo eléctrico incidente, como se definió en el capítulo 2.2.2.

El ajuste de los datos experimentales con un modelo teórico es de suma importancia para el estudio del comportamiento dieléctrico del sistema, dicho comportamiento se define por un tiempo de relajación $\tau(\alpha)$ y una fuerza dieléctrica caracterizada por el parámetro $M(\alpha)$ que depende de la temperatura y las propiedades del material. Ambas cantidades también dependen de un parámetro dentro del proceso, el exponente α que entra en la expresión de la permitividad dieléctrica compleja para el caso del modelo de Cole-Cole, esta incorpora implícitamente el efecto de interacciones entre portadores de carga libre y caracteriza la difusión anómala ($\alpha < 1$) inducida por las interacciones

mencionadas.

Los ajustes fueron realizados en Excel, con ayuda del comando Solver se hizo el ajuste por el método de mínimos cuadrados con el objetivo de minimizar el error total, siendo este la suma de los errores parciales.

Resultados para la parte real de la permitividad (ϵ').

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.34) y (2.63) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.

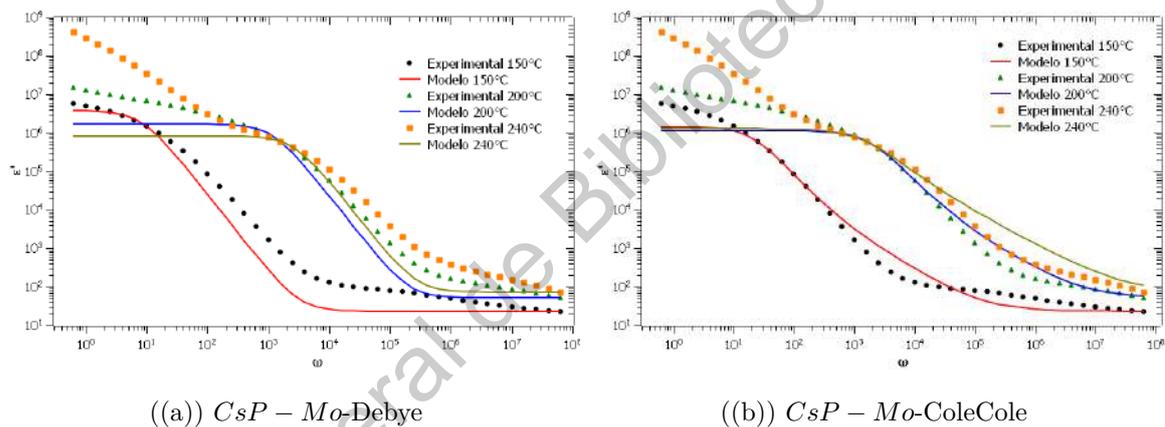


Figura 4.13: Ajuste de datos de la parte real de la permitividad para la muestra *CsP – Mo* a las temperaturas de 150°C , 200°C y 240°C . a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.13) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de 150°C , 200°C y 240°C para la muestra *CsP – Mo*. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.13(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.13(b)), se ajusta perfectamente la "cuenca", sin embargo, el ajuste para el comportamiento a frecuencias altas lo realiza mejor el modelo de

Debye. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.13).

Cuadro 4.13: Resultados obtenidos del ajuste para la parte real de la permitividad con la muestra $CsP - Mo$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$1.22x10^{-1}$	$1.60x10^5$	1.00	$4.91x10^{-2}$	$6.15x10^4$	$9.56x10^{-1}$
200	$8.59x10^{-4}$	$3.22x10^4$	1.00	$5.76x10^{-4}$	$2.16x10^4$	$9.41x10^{-1}$
240	$3.84x10^{-4}$	$1.12x10^4$	1.00	$7.07x10^{-4}$	$1.73x10^4$	$8.44x10^{-1}$

Resultados para la parte imaginaria de la permitividad (ϵ'').

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.35) y (2.64) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.

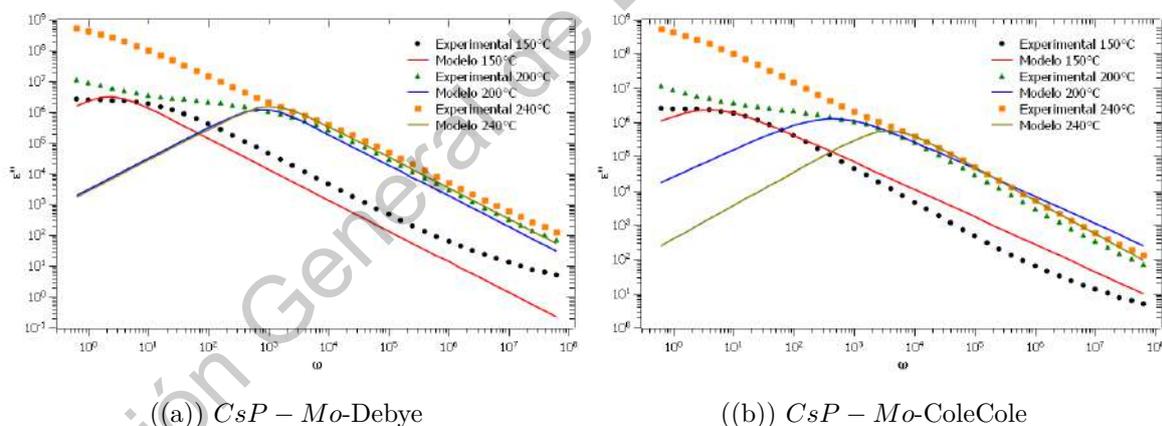


Figura 4.14: Ajuste de datos de la parte imaginaria de la permitividad para la muestra $CsP - Mo$ a las temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.14) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$ para la muestra $CsP - Mo$. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

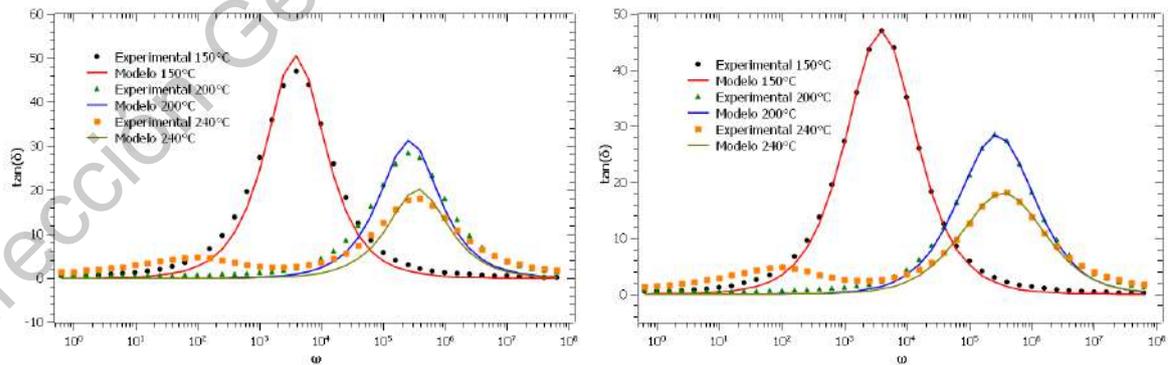
Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.14(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.14(b)), se ajusta perfectamente la "cuenca", sin embargo, el ajuste para el comportamiento a frecuencias altas lo realiza mejor el modelo de Debye. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.14).

Cuadro 4.14: Resultados obtenidos del ajuste para la parte imaginaria de la permitividad con la muestra $CsP - Mo$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	4.43×10^{-1}	1.23×10^6	1.00	2.51×10^{-1}	1.23×10^6	8.03×10^{-1}
200	1.28×10^{-3}	3.42×10^4	1.00	2.27×10^{-3}	5.00×10^4	8.00×10^{-1}
240	8.95×10^{-4}	2.34×10^4	1.00	2.65×10^{-4}	9.12×10^3	9.73×10^{-1}

4.3.3. Resultados para la $\tan\delta$.

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.51) y (2.76) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.



((a)) $CsP - Mo$ -Debye

((b)) $CsP - Mo$ -ColeCole

Figura 4.15: Ajuste de datos de la $\tan\delta$ para la muestra $CsP - Mo$ a las temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.15) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$ para la muestra $CsP - Mo$. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.15(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.15(b)), se ajusta perfectamente la curva, sin embargo, el ajuste lo realiza mejor el modelo del Cole-Cole. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.15).

Cuadro 4.15: Resultados obtenidos del ajuste para la $\tan\delta$ con la muestra $CsP - Mo$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$2.62x10^{-2}$	$1.02x10^4$	1.00	$3.54x10^{-2}$	$1.82x10^4$	$9.96x10^{-1}$
200	$2.35x10^{-4}$	$3.93x10^3$	1.00	$3.61x10^{-4}$	$9.05x10^3$	$9.91x10^{-1}$
240	$1.11x10^{-4}$	$1.64x10^3$	1.00	$2.35x10^{-4}$	$5.58x10^3$	$9.82x10^{-1}$

En la tabla (4.15) se muestra que $\alpha \lesssim 1$ en los ajustes con Cole-Cole. Esto significa que las interacciones están presentes pero no son dominantes en el proceso de transporte. También se observa que el tiempo de relajación τ_{EP} y el parámetro M , dependen de la temperatura.

4.4. Análisis dieléctrico para la muestra $CsP - Rb$.

4.4.1. Resultados para la conductividad (σ).

Se realizó el ajuste de datos experimentales de la conductividad, correspondientes al valor máximo en la $\tan\delta$ para cada frecuencia estudiada, con las ecuaciones (2.84) y (2.91) para encontrar parámetros como la *temperatura de transición* (T_c), la *entalpía de activación* (ΔH_a) y la *entropía de activación* (ΔS_a), dicho ajuste de datos se muestra en la figura (4.16).

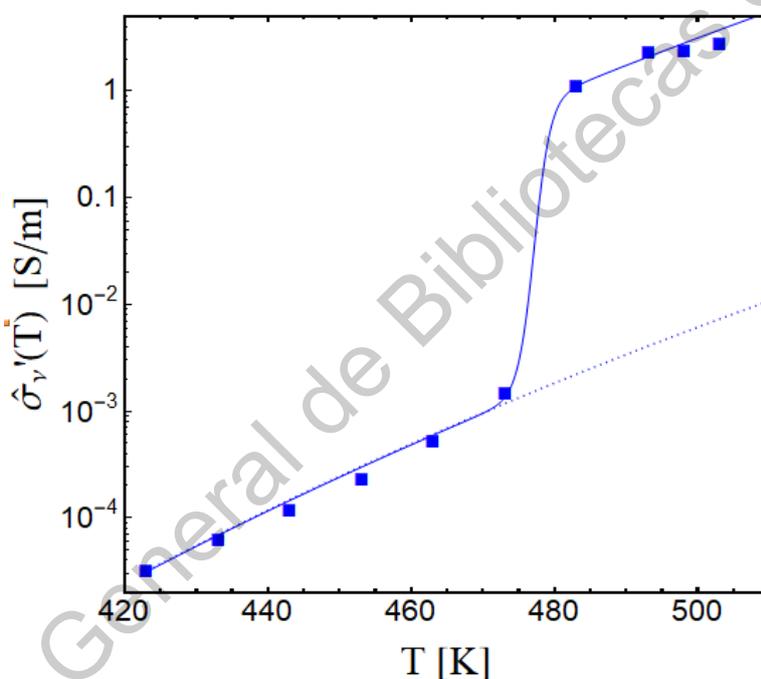


Figura 4.16: Ajuste de datos experimentales con el modelo propuesto por Santamaría-Holek para la muestra $CsP - Rb$ a un rango de temperaturas de $150^\circ C$ y $240^\circ C$.

Como se observa en la figura (4.16) los ajustes que se realizaron ajustan perfectamente a los datos experimentales. Se observa en puntos azules el comportamiento de los valores experimentales de la conductividad, en línea azul punteada se muestra el comportamiento que tiene el modelo tipo Arrhenius y en línea azul sólida se muestra el comportamiento que tiene el modelo tipo Eyring. Los parámetros obtenidos se reportan en la tabla (4.16).

Cuadro 4.16: Parámetros obtenidos con la ley de Arrhenius y Eyring para la muestra $CsP - Rb$.

Parámetro	Valor
T_c	477.7 K
ΔH	13999.86 Jmol ⁻¹
ΔS	43.95 Jmol ⁻¹ K ⁻¹

La conductividad muestra un fenómeno de dispersión que obedece a un comportamiento descrito por la ley de Jonscher, como se explicó en el capítulo 2.4.1. Con ayuda de los datos experimentales y el modelo matemático propuesto por Jonscher, ecuación (2.87), se realizó el ajuste de los datos para la muestra $CsP - Rb$ a unas temperaturas de 150°C, 180°C, 210°C y 235°C, los resultados se muestran en la figura (4.17).

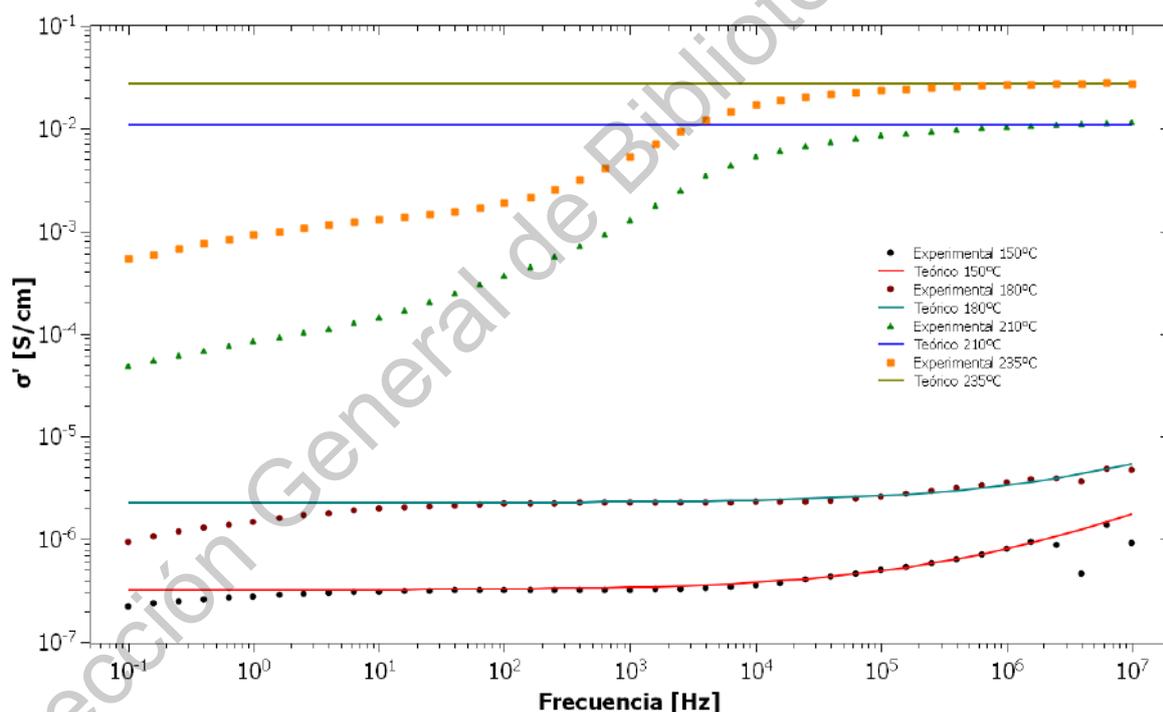


Figura 4.17: Ajuste de datos experimentales con el modelo propuesto por Jonscher para la muestra $CsP - Rb$ a unas temperaturas de 150°C, 180°C, 210°C y 235°C.

Los datos experimentales de la parte real de la conductividad se ajustaron con la Ley de Jonscher, los parámetros utilizados se muestran en la tabla (4.17). Se muestra en la figura (4.17) que solo para bajas temperaturas se observan tres regiones dife-

rentes. La región de polarización de electrodos (*EP*), la región donde se determina la conductividad σ_{dc} (meseta), y la región de una conductividad subdifusiva (*SD*).

Cuadro 4.17: Resultados obtenidos del ajuste de datos experimentales con la Ley de Jonscher para la muestra *CsP – Rb* a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $180^{\circ}C$, $210^{\circ}C$ y $235^{\circ}C$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Ley de Jonscher		
	$\sigma_{dc}[S/cm]$	A	m
150	$3.1996x10^{-7}$	$3.67x10^{-10}$	0.46
180	$2.2757x10^{-6}$	$6.78x10^{-10}$	0.47
210	$1.0919x10^{-2}$	0.00	0.00
235	$2.7545x10^{-2}$	0.00	0.00

En la tabla (4.2) se observa que todos los valores para el parámetro son mayores que 0.4, es decir, $m > 0.4$ para los ajustes que son a temperaturas bajas. Los valores obtenidos del ajuste en la región de alta frecuencia pueden deberse al movimiento de reorientación de los dipolos y más probable al movimiento de las cargas localizadas, que son dominantes sobre la conductividad σ_{dc} .

4.4.2. Resultados para la permitividad (ε).

La permitividad dieléctrica es un parámetro constitutivo de cualquier material dieléctrico, por lo que es la responsable del comportamiento de la materia ante la presencia de un campo eléctrico incidente, como se definió en el capítulo 2.2.2.

El ajuste de los datos experimentales con un modelo teórico es de suma importancia para el estudio del comportamiento dieléctrico del sistema, dicho comportamiento se define por un tiempo de relajación $\tau(\alpha)$ y una fuerza dieléctrica caracterizada por el parámetro $M(\alpha)$ que depende de la temperatura y las propiedades del material. Ambas cantidades también dependen de un parámetro dentro del proceso, el exponente α que entra en la expresión de la permitividad dieléctrica compleja para el caso del modelo de Cole-Cole, esta incorpora implícitamente el efecto de interacciones entre portadores de carga libre y caracteriza la difusión anómala ($\alpha < 1$) inducida por las interacciones

mencionadas.

Los ajustes fueron realizados en Excel, con ayuda del comando Solver se hizo el ajuste por el método de mínimos cuadrados con el objetivo de minimizar el error total, siendo este la suma de los errores parciales.

Resultados para la parte real de la permitividad (ϵ').

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.34) y (2.63) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.

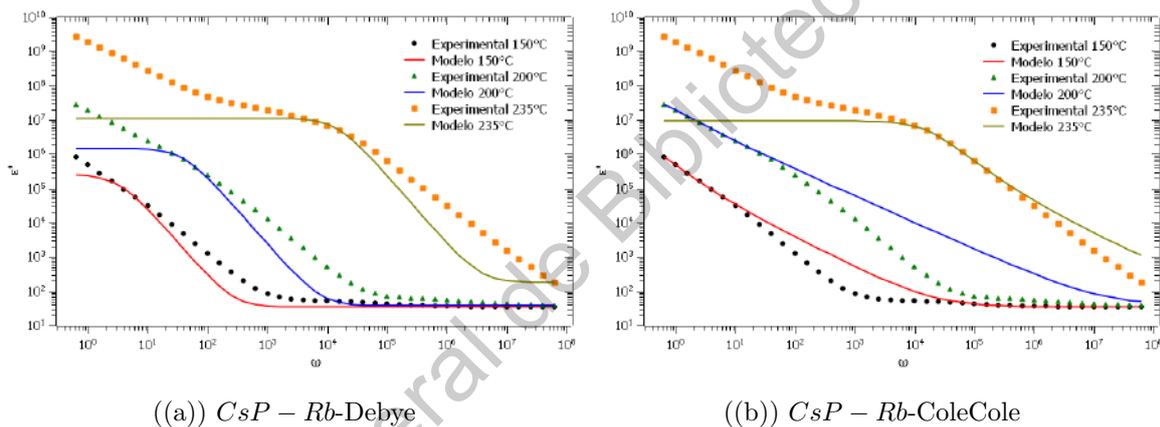


Figura 4.18: Ajuste de datos de la parte real de la permitividad para la muestra $CsP - Rb$ a las temperaturas de $150^\circ C$, $200^\circ C$ y $235^\circ C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.18) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^\circ C$, $200^\circ C$ y $235^\circ C$ para la muestra $CsP - Rb$. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.18(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.18(b)), se ajusta perfectamente la "cuenca", sin embargo, el ajuste para el comportamiento a frecuencias altas lo realiza mejor el modelo de

Debye. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.18).

Cuadro 4.18: Resultados obtenidos del ajuste para la parte real de la permitividad con la muestra $CsP - Rb$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$3.06x10^{-1}$	$7.48x10^3$	1.00	$3.97x10^0$	$1.21x10^5$	$8.84x10^{-1}$
200	$2.50x10^{-2}$	$3.92x10^4$	1.00	$3.50x10^0$	$2.63x10^6$	$7.77x10^{-1}$
235	$6.87x10^{-5}$	$6.27x10^4$	1.00	$5.82x10^{-5}$	$5.26x10^4$	$9.00x10^{-1}$

Resultados para la parte imaginaria de la permitividad (ϵ'').

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.35) y (2.64) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.

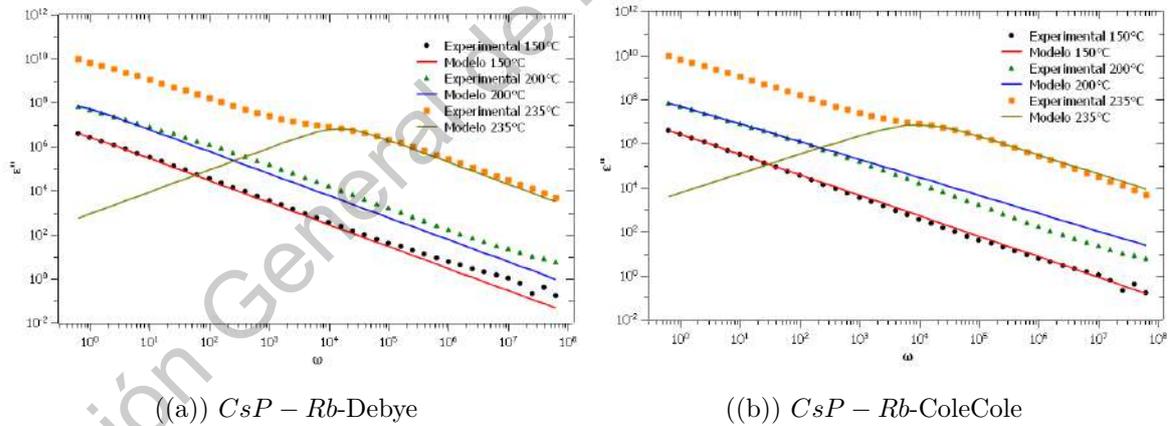


Figura 4.19: Ajuste de datos de la parte imaginaria de la permitividad para la muestra $CsP - Rb$ a las temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $235^{\circ}C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.19) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $235^{\circ}C$ para la muestra $CsP - Rb$. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

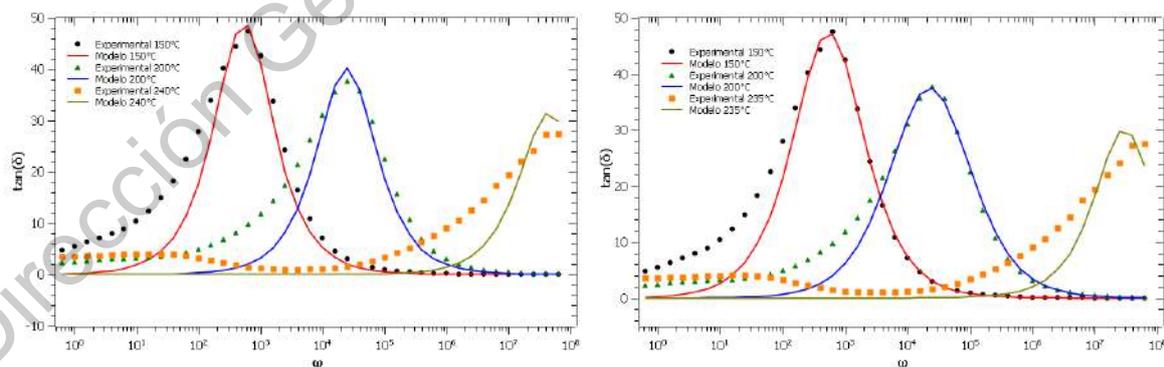
Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.19(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.19(b)), se ajusta perfectamente la "cuenca", sin embargo, el ajuste para el comportamiento a frecuencias altas lo realiza mejor el modelo de Debye. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.19).

Cuadro 4.19: Resultados obtenidos del ajuste para la parte imaginaria de la permitividad con la muestra $CsP - Rb$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	4.21×10^0	7.32×10^7	1.00	1.18×10^1	1.67×10^8	9.30×10^{-1}
200	2.40×10^0	2.47×10^7	1.00	1.05×10^1	6.58×10^7	8.16×10^{-1}
235	6.60×10^{-5}	2.64×10^3	1.00	1.03×10^{-4}	3.56×10^3	8.70×10^{-1}

4.4.3. Resultados para la $\tan\delta$.

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.51) y (2.76) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.



((a)) $CsP - Rb$ -Debye

((b)) $CsP - Rb$ -ColeCole

Figura 4.20: Ajuste de datos de la $\tan\delta$ para la muestra $CsP - Rb$ a las temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $235^{\circ}C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.20) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $235^{\circ}C$ para la muestra $CsP - Rb$. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.20(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.20(b)), se ajusta perfectamente la curva, sin embargo, el ajuste lo realiza mejor el modelo del Cole-Cole. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.20).

Cuadro 4.20: Resultados obtenidos del ajuste para la $\tan\delta$ con la muestra $CsP - Rb$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$1.83x10^{-1}$	$9.63x10^3$	1.00	$2.66x10^{-1}$	$1.99x10^4$	$9.96x10^{-1}$
200	$3.29x10^{-3}$	$6.50x10^3$	1.00	$6.79x10^{-3}$	$2.25x10^4$	$9.92x10^{-1}$
235	$1.42x10^{-6}$	$4.00x10^3$	1.00	$2.02x10^{-6}$	$3.67x10^3$	$1.00x10^0$

En la tabla (4.5) se muestra que $\alpha \lesssim 1$ en los ajustes con Cole-Cole. Esto significa que las interacciones están presentes pero no son dominantes en el proceso de transporte. También se observa que el tiempo de relajación τ_{EP} y el parámetro M , dependen de la temperatura.

4.5. Análisis dieléctrico para la muestra $CsP - S$.

4.5.1. Resultados para la conductividad (σ).

Se realizó el ajuste de datos experimentales de la conductividad, correspondientes al valor máximo en la $\tan\delta$ para cada frecuencia estudiada, con las ecuaciones (2.84) y (2.91) para encontrar parámetros como la *temperatura de transición* (T_c), la *entalpía de activación* (ΔH_a) y la *entropía de activación* (ΔS_a), dicho ajuste de datos se muestra en la figura (4.21).

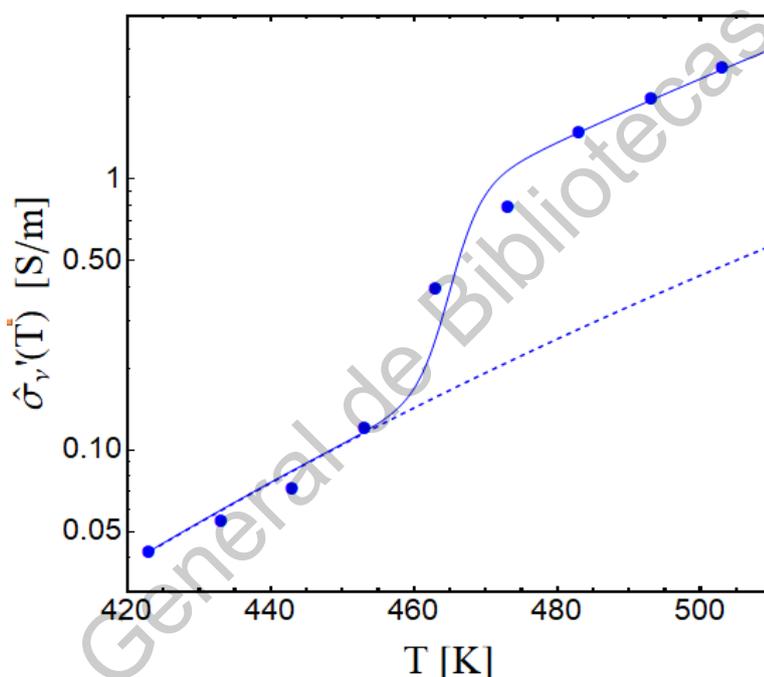


Figura 4.21: Ajuste de datos experimentales con el modelo propuesto por Santamaría-Holek para la muestra $CsP - S$ a un rango de temperaturas de $150^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$.

Como se observa en la figura (4.21) los ajustes que se realizaron ajustan perfectamente a los datos experimentales. Se observa en puntos azules el comportamiento de los valores experimentales de la conductividad, en línea azul punteada se muestra el comportamiento que tiene el modelo tipo Arrhenius y en línea azul sólida se muestra el comportamiento que tiene el modelo tipo Eyring. Los parámetros obtenidos se reportan en la tabla (4.21).

Cuadro 4.21: Parámetros obtenidos con la ley de Arrhenius y Eyring para la muestra $CsP - S$.

Parámetro	Valor
T_c	465.2 K
ΔH	6000.9 $Jmol^{-1}$
ΔS	32.25 $Jmol^{-1}K^{-1}$

La conductividad muestra un fenómeno de dispersión que obedece a un comportamiento descrito por la ley de Jonscher, como se explicó en el capítulo 2.4.1. Con ayuda de los datos experimentales y el modelo matemático propuesto por Jonscher, ecuación (2.87), se realizó el ajuste de los datos para la muestra $CsP - S$ a unas temperaturas de $150^\circ C$, $180^\circ C$, $200^\circ C$ y $240^\circ C$, los resultados se muestran en la figura (4.22).

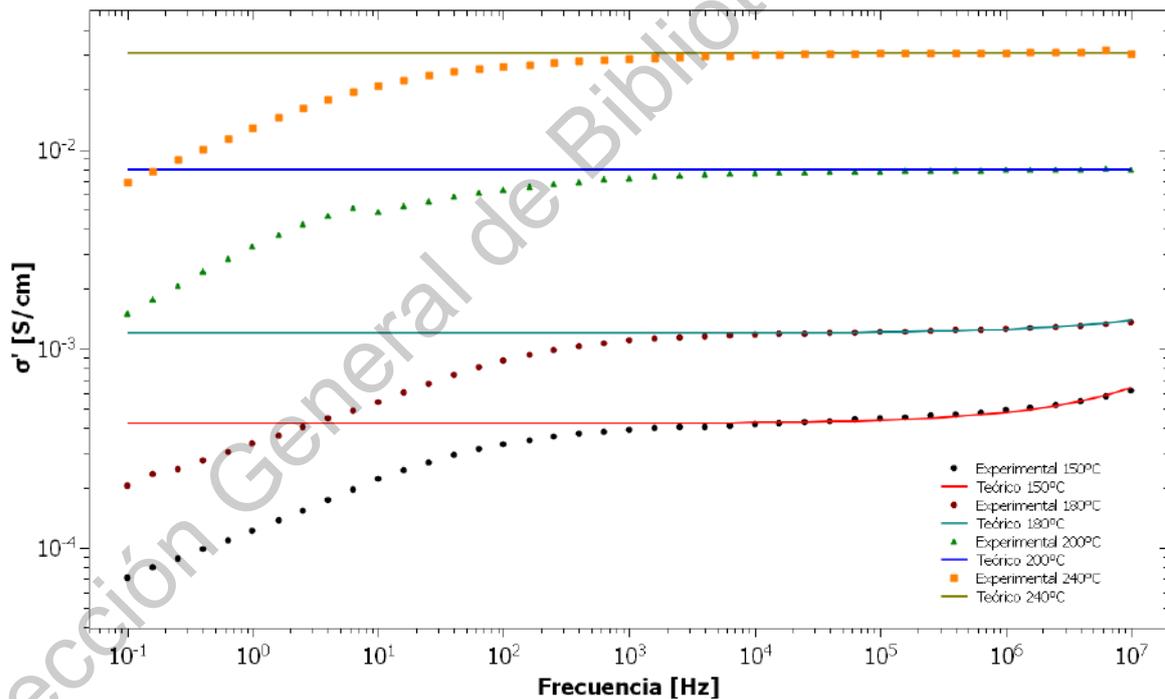


Figura 4.22: Ajuste de datos experimentales con el modelo propuesto por Jonscher para la muestra $CsP - S$ a unas temperaturas de $150^\circ C$, $180^\circ C$, $200^\circ C$ y $240^\circ C$.

Los datos experimentales de la parte real de la conductividad se ajustaron con la Ley de Jonscher, los parámetros utilizados se muestran en la tabla (4.22). Se muestra en la figura (4.22) que solo para bajas temperaturas se observan tres regiones dife-

rentes. La región de polarización de electrodos (EP), la región donde se determina la conductividad σ_{dc} (meseta), y la región de una conductividad subdifusiva (SD).

Cuadro 4.22: Resultados obtenidos del ajuste de datos experimentales con la Ley de Jonscher para la muestra $CsP - S$ a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $180^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Ley de Jonscher		
	$\sigma_{dc}[S/cm]$	A	m
150	4.2163×10^{-4}	7.67×10^{-9}	0.57
180	1.2013×10^{-3}	9.78×10^{-9}	0.50
200	7.9392×10^{-3}	0.00	0.00
240	3.0641×10^{-2}	0.00	0.00

En la tabla (4.22) se observa que todos los valores para el parámetro son mayores que 0.4, es decir, $m > 0.4$ para los ajustes que son a temperaturas bajas. Los valores obtenidos del ajuste en la región de alta frecuencia pueden deberse al movimiento de reorientación de los dipolos y más probable al movimiento de las cargas localizadas, que son dominantes sobre la conductividad σ_{dc} .

4.5.2. Resultados para la permitividad (ε).

La permitividad dieléctrica es un parámetro constitutivo de cualquier material dieléctrico, por lo que es la responsable del comportamiento de la materia ante la presencia de un campo eléctrico incidente, como se definió en el capítulo 2.2.2.

El ajuste de los datos experimentales con un modelo teórico es de suma importancia para el estudio del comportamiento dieléctrico del sistema, dicho comportamiento se define por un tiempo de relajación $\tau(\alpha)$ y una fuerza dieléctrica caracterizada por el parámetro $M(\alpha)$ que depende de la temperatura y las propiedades del material. Ambas cantidades también dependen de un parámetro dentro del proceso, el exponente α que entra en la expresión de la permitividad dieléctrica compleja para el caso del modelo de Cole-Cole, esta incorpora implícitamente el efecto de interacciones entre portadores de carga libre y caracteriza la difusión anómala ($\alpha < 1$) inducida por las interacciones

mencionadas.

Los ajustes fueron realizados en Excel, con ayuda del comando Solver se hizo el ajuste por el método de mínimos cuadrados con el objetivo de minimizar el error total, siendo este la suma de los errores parciales.

Resultados para la parte real de la permitividad (ε').

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.34) y (2.63) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.

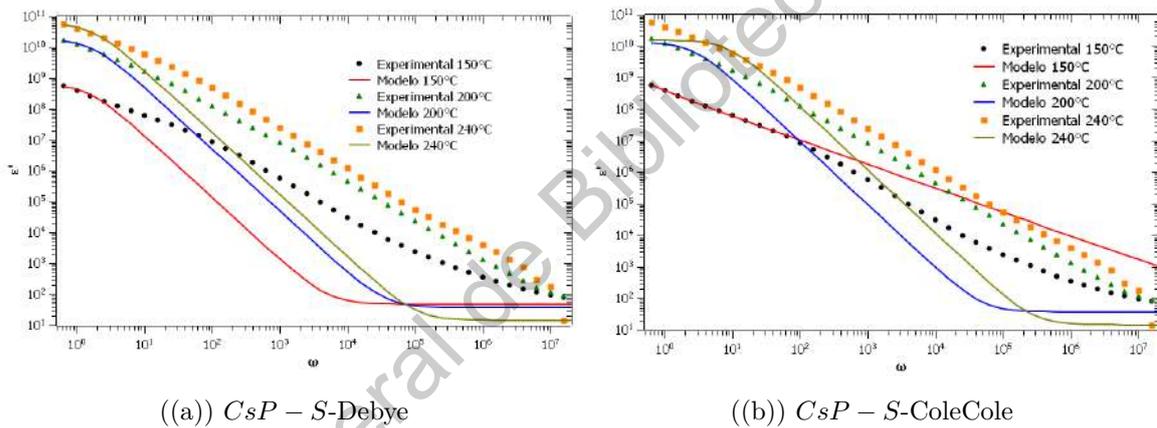


Figura 4.23: Ajuste de datos de la parte real de la permitividad para la muestra $CsP-S$ a las temperaturas de $150^\circ C$, $200^\circ C$ y $240^\circ C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.23) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^\circ C$, $200^\circ C$ y $240^\circ C$ para la muestra $CsP-S$. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.23(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.23(b)), se ajusta perfectamente la "cuenca", sin embargo, el ajuste para el comportamiento a frecuencias altas lo realiza mejor el modelo de

Debye. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.23).

Cuadro 4.23: Resultados obtenidos del ajuste para la parte real de la permitividad con la muestra $CsP - S$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$6.82x10^{-1}$	$1.31x10^7$	1.00	$3.09x10^1$	$2.58x10^8$	$7.60x10^{-1}$
200	$6.09x10^{-1}$	$4.92x10^8$	1.00	$3.73x10^{-1}$	$3.49x10^8$	$1.00x10^{-1}$
240	$5.90x10^{-1}$	$4.10x10^9$	1.00	$1.14x10^{-1}$	$1.08x10^9$	$1.00x10^{-1}$

Resultados para la parte imaginaria de la permitividad (ϵ'').

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.35) y (2.64) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.

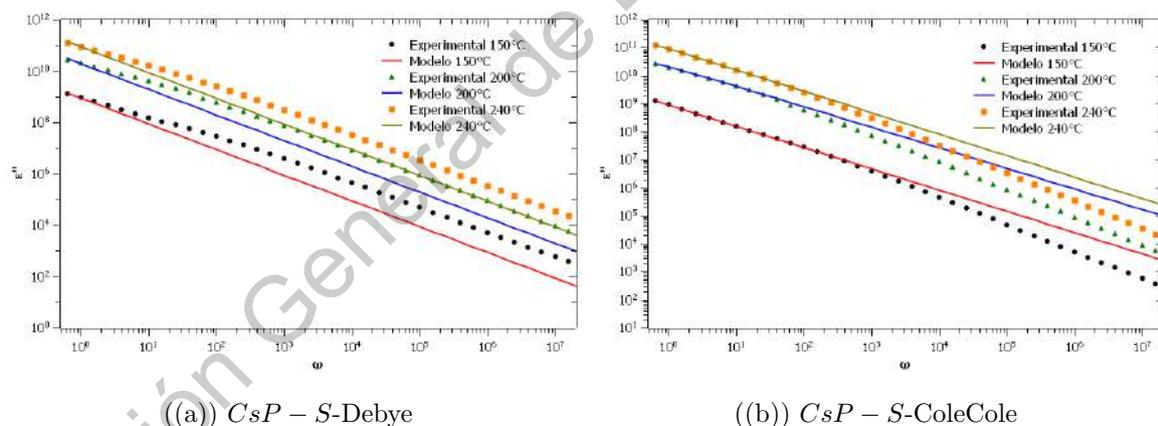


Figura 4.24: Ajuste de datos de la parte imaginaria de la permitividad para la muestra $CsP - S$ a las temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.24) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$ para la muestra $CsP - S$. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

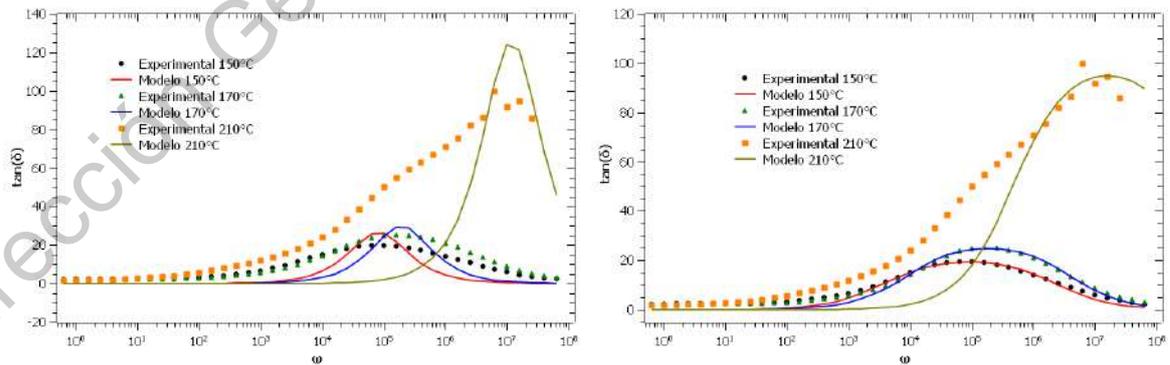
Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.24(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.24(b)), se ajusta perfectamente la "cuenca", sin embargo, el ajuste para el comportamiento a frecuencias altas lo realiza mejor el modelo de Debye. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.24).

Cuadro 4.24: Resultados obtenidos del ajuste para la parte imaginaria de la permitividad con la muestra $CsP - S$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$6.88x10^5$	$5.37x10^{12}$	1.00	$9.52x10^6$	$1.70x10^{12}$	$7.58x10^{-1}$
200	$1.20x10^4$	$1.62x10^{11}$	1.00	$1.56x10^1$	$1.31x10^8$	$7.34x10^{-1}$
240	$5.09x10^3$	$7.95x10^{10}$	1.00	$2.59x10^1$	$2.25x10^8$	$7.67x10^{-1}$

4.5.3. Resultados para la $\tan\delta$.

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.51) y (2.76) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.



((a)) $CsP - S$ -Debye

((b)) CsP -ColeCole

Figura 4.25: Ajuste de datos de la $\tan\delta$ para la muestra $CsP - S$ a las temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.25) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$ para la muestra $CsP - S$. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.25(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.25(b)), se ajusta perfectamente la curva, sin embargo, el ajuste lo realiza mejor el modelo del Cole-Cole. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.25).

Cuadro 4.25: Resultados obtenidos del ajuste para la $\tan\delta$ con la muestra $CsP - S$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$6.50x10^{-4}$	$2.83x10^3$	1.00	$6.47x10^{-3}$	$2.37x10^5$	$9.70x10^{-1}$
200	$4.27x10^{-5}$	$3.85x10^4$	1.00	$2.18x10^{-4}$	$7.31x10^5$	$9.94x10^{-1}$
240	$2.13x10^{-5}$	$6.33x10^4$	1.00	$2.13x10^{-5}$	$6.33x10^4$	$1.00x10^{-1}$

En la tabla (4.25) se muestra que $\alpha \lesssim 1$ en los ajustes con Cole-Cole. Esto significa que las interacciones están presentes pero no son dominantes en el proceso de transporte. También se observa que el tiempo de relajación τ_{EP} y el parámetro M , dependen de la temperatura.

4.6. Análisis dieléctrico para la muestra $CsP - W$.

4.6.1. Resultados para la conductividad (σ).

Se realizó el ajuste de datos experimentales de la conductividad, correspondientes al valor máximo en la $\tan\delta$ para cada frecuencia estudiada, con las ecuaciones (2.84) y (2.91) para encontrar parámetros como la *temperatura de transición* (T_c), la *entalpía de activación* (ΔH_a) y la *entropía de activación* (ΔS_a), dicho ajuste de datos se muestra en la figura (4.26).

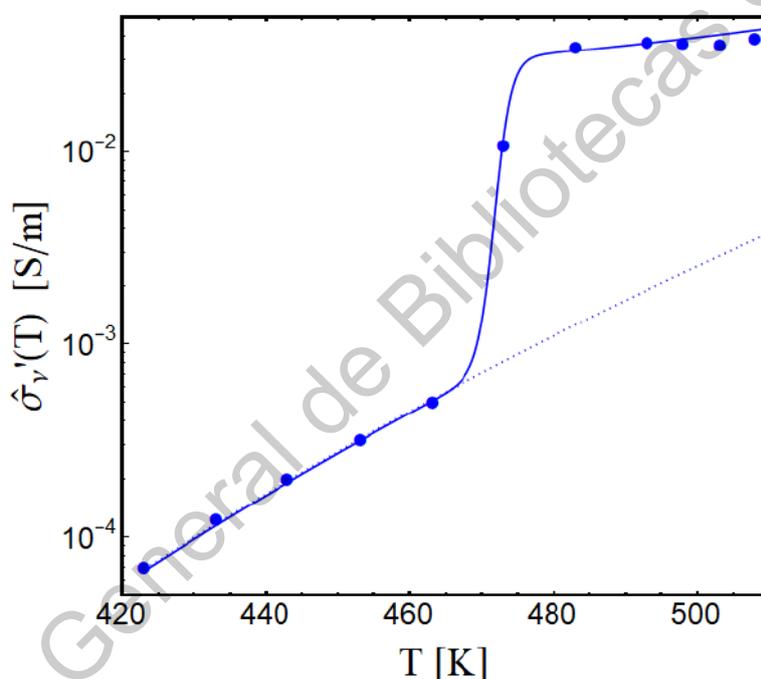


Figura 4.26: Ajuste de datos experimentales con el modelo propuesto por Santamaría-Holek para la muestra $CsP - W$ a un rango de temperaturas de $150^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$.

Como se observa en la figura (4.26) los ajustes que se realizaron ajustan perfectamente a los datos experimentales. Se observa en puntos azules el comportamiento de los valores experimentales de la conductividad, en línea azul punteada se muestra el comportamiento que tiene el modelo tipo Arrhenius y en línea azul sólida se muestra el comportamiento que tiene el modelo tipo Eyring. Los parámetros obtenidos se reportan en la tabla (4.26).

Cuadro 4.26: Parámetros obtenidos con la ley de Arrhenius y Eyring para la muestra $CsP - W$.

Parámetro	Valor
T_c	472.2 K
ΔH	9496.689 Jmol ⁻¹
ΔS	27.72 Jmol ⁻¹ K ⁻¹

La conductividad muestra un fenómeno de dispersión que obedece a un comportamiento descrito por la ley de Jonscher, como se explicó en el capítulo 2.4.1. Con ayuda de los datos experimentales y el modelo matemático propuesto por Jonscher, ecuación (2.87), se realizó el ajuste de los datos para la muestra $CsP - W$ a unas temperaturas de 150°C, 180°C, 200°C y 240°C, los resultados se muestran en la figura (4.27).

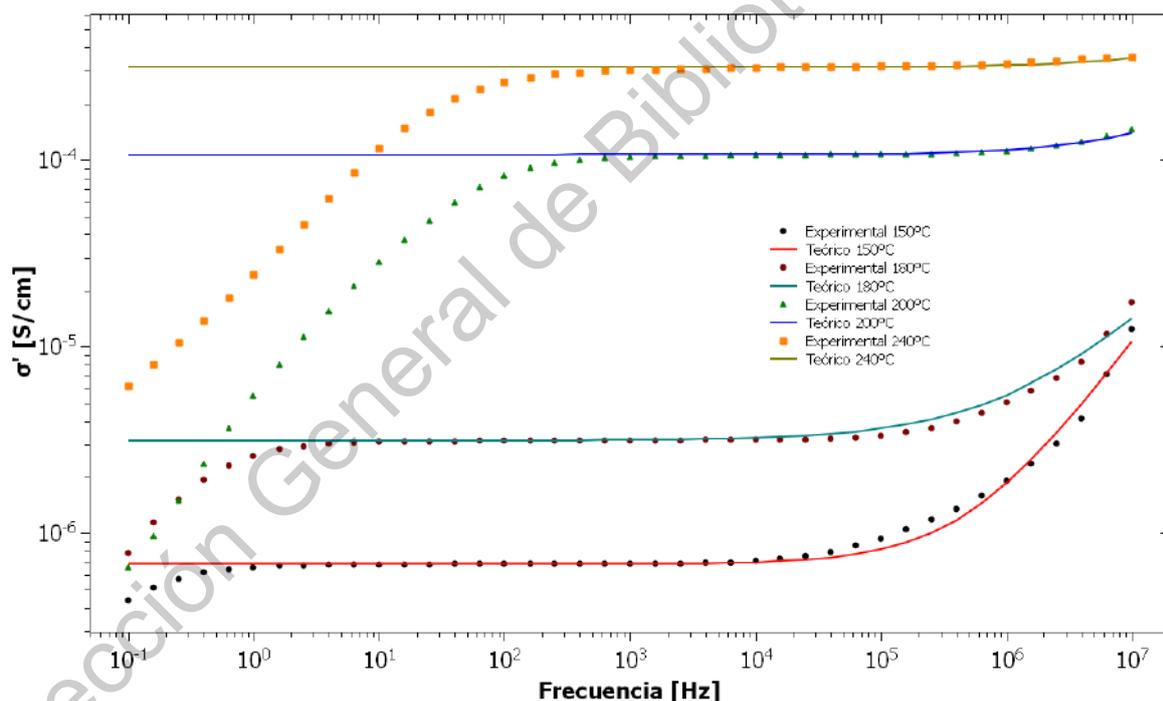


Figura 4.27: Ajuste de datos experimentales con el modelo propuesto por Jonscher para la muestra $CsP - W$ a unas temperaturas de 150°C, 180°C, 200°C y 240°C.

Los datos experimentales de la parte real de la conductividad se ajustaron con la Ley de Jonscher, los parámetros utilizados se muestran en la tabla (4.27). Se muestra en la figura (4.27) que solo para bajas temperaturas se observan tres regiones dife-

rentes. La región de polarización de electrodos (EP), la región donde se determina la conductividad σ_{dc} (meseta), y la región de una conductividad subdifusiva (SD).

Cuadro 4.27: Resultados obtenidos del ajuste de datos experimentales con la Ley de Jonscher para la muestra $CsP - W$ a unas temperaturas de $150^\circ C$, $180^\circ C$, $200^\circ C$ y $240^\circ C$.

Temperatura [$^\circ C$]	Parámetros ajustados Ley de Jonscher		
	$\sigma_{dc}[S/cm]$	A	m
150	6.8398×10^{-7}	5.59×10^{-13}	0.93
180	3.1422×10^{-6}	6.59×10^{-11}	0.67
200	1.0648×10^{-4}	9.59×10^{-11}	0.71
240	3.1454×10^{-4}	7.59×10^{-11}	0.73

En la tabla (4.27) se observa que todos los valores para el parámetro son mayores que 0.4, es decir, $m > 0.4$ para los ajustes que son a temperaturas bajas. Los valores obtenidos del ajuste en la región de alta frecuencia pueden deberse al movimiento de reorientación de los dipolos y más probable al movimiento de las cargas localizadas, que son dominantes sobre la conductividad σ_{dc} .

4.6.2. Resultados para la permitividad (ε).

La permitividad dieléctrica es un parámetro constitutivo de cualquier material dieléctrico, por lo que es la responsable del comportamiento de la materia ante la presencia de un campo eléctrico incidente, como se definió en el capítulo 2.2.2.

El ajuste de los datos experimentales con un modelo teórico es de suma importancia para el estudio del comportamiento dieléctrico del sistema, dicho comportamiento se define por un tiempo de relajación $\tau(\alpha)$ y una fuerza dieléctrica caracterizada por el parámetro $M(\alpha)$ que depende de la temperatura y las propiedades del material. Ambas cantidades también dependen de un parámetro dentro del proceso, el exponente α que entra en la expresión de la permitividad dieléctrica compleja para el caso del modelo de Cole-Cole, esta incorpora implícitamente el efecto de interacciones entre portadores de carga libre y caracteriza la difusión anómala ($\alpha < 1$) inducida por las interacciones

mencionadas.

Los ajustes fueron realizados en Excel, con ayuda del comando Solver se hizo el ajuste por el método de mínimos cuadrados con el objetivo de minimizar el error total, siendo este la suma de los errores parciales.

Resultados para la parte real de la permitividad (ϵ').

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.34) y (2.63) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.

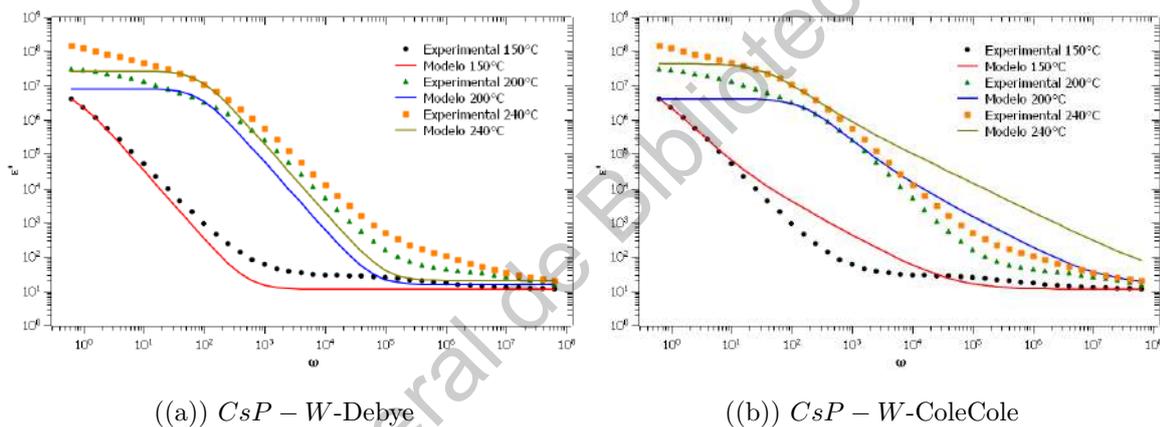


Figura 4.28: Ajuste de datos de la parte real de la permitividad para la muestra $CsP - W$ a las temperaturas de $150^\circ C$, $200^\circ C$ y $240^\circ C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.28) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^\circ C$, $200^\circ C$ y $240^\circ C$ para la muestra $CsP - W$. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.28(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.28(b)), se ajusta perfectamente la "cuenca", sin embargo, el ajuste para el comportamiento a frecuencias altas lo realiza mejor el modelo de

Debye. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.28).

Cuadro 4.28: Resultados obtenidos del ajuste para la parte real de la permitividad con la muestra $CsP - W$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	1.50×10^0	6.57×10^5	1.00	1.95×10^0	8.54×10^5	9.60×10^{-1}
200	1.17×10^{-2}	5.22×10^5	1.00	5.48×10^{-3}	2.65×10^5	9.24×10^{-1}
240	1.17×10^{-2}	1.29×10^6	1.00	2.39×10^{-2}	2.17×10^6	8.50×10^{-1}

Resultados para la parte imaginaria de la permitividad (ϵ'').

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.35) y (2.64) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.

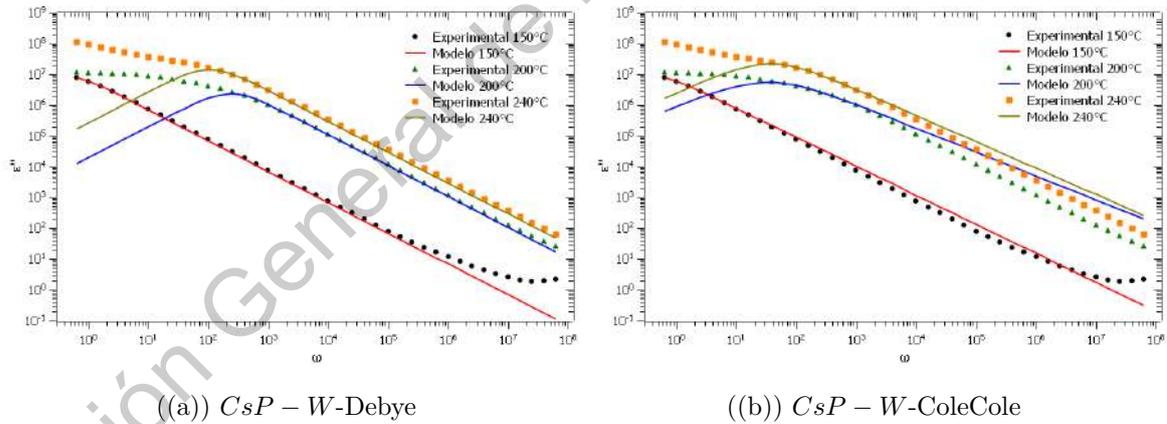


Figura 4.29: Ajuste de datos de la parte imaginaria de la permitividad para la muestra $CsP - W$ a las temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.29) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$ para la muestra $CsP - W$. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

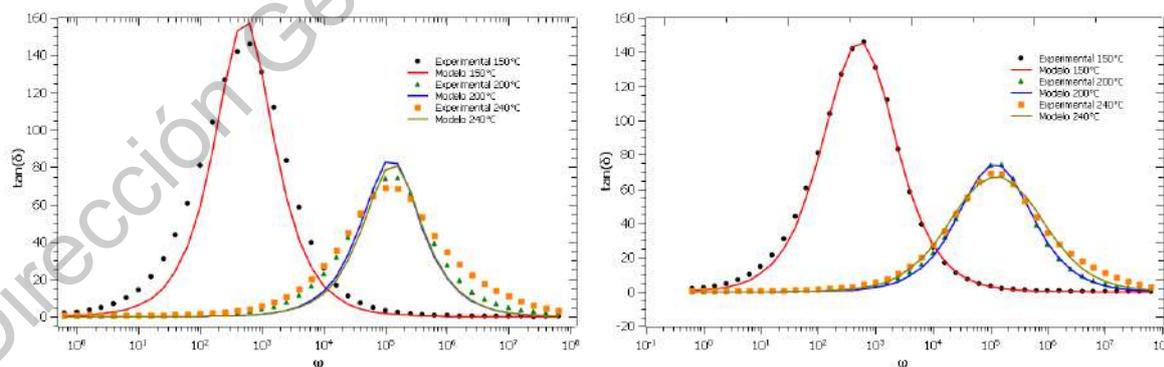
Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.29(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.29(b)), se ajusta perfectamente la "cuenca", sin embargo, el ajuste para el comportamiento a frecuencias altas lo realiza mejor el modelo de Debye. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.29).

Cuadro 4.29: Resultados obtenidos del ajuste para la parte imaginaria de la permitividad con la muestra $CsP - W$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$2.47x10^0$	$7.70x10^6$	1.00	$3.33x10^0$	$9.52x10^6$	$9.40x10^{-1}$
200	$4.24x10^{-3}$	$1.75x10^5$	1.00	$2.91x10^{-2}$	$5.91x10^5$	$7.77x10^{-1}$
240	$9.52x10^{-3}$	$4.40x10^5$	1.00	$2.67x10^{-2}$	$8.76x10^5$	$8.55x10^{-1}$

4.6.3. Resultados para la $\tan\delta$.

El ajuste de datos se realizó por el método de mínimos cuadrados, tomando como valores de referencia los datos experimentales y ocupando las ecuaciones (2.51) y (2.76) para los modelos de Debye y Cole-Cole, respectivamente.



((a)) $CsP - W$ -Debye

((b)) $CsP - W$ -ColeCole

Figura 4.30: Ajuste de datos de la $\tan\delta$ para la muestra $CsP - W$ a las temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$. a) Ajuste con el modelo de Debye. b) Ajuste con el modelo de Cole-Cole.

Se observa en la figura (4.30) el ajuste para la parte real de la permitividad dieléctrica a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$ para la muestra $CsP - W$. En puntos, triángulos y cuadrados se muestran los datos experimentales y en línea continua se muestran los ajustes realizados.

Tanto para el ajuste con el modelo de Debye (Figura 4.30(a)) como el ajuste con el modelo de Cole-Cole (Figura 4.30(b)), se ajusta perfectamente la curva, sin embargo, el ajuste lo realiza mejor el modelo del Cole-Cole. Con ayuda del ajuste se obtuvieron los parámetros necesarios para el posterior cálculo de la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, los cuales se reportan en la tabla (4.30).

Cuadro 4.30: Resultados obtenidos del ajuste para la $\tan\delta$ con la muestra $CsP - W$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	Parámetros ajustados Debye			Parámetros ajustados Cole-Cole		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$6.07x10^{-1}$	$1.01x10^5$	1.00	$1.09x10^0$	$3.23x10^5$	$9.98x10^{-1}$
200	$1.37x10^{-3}$	$2.85x10^4$	1.00	$2.47x10^{-3}$	$8.49x10^4$	$9.96x10^{-1}$
240	$1.24x10^{-3}$	$2.68x10^4$	1.00	$3.96x10^{-3}$	$2.35x10^5$	$9.93x10^{-1}$

En la tabla (4.30) se muestra que $\alpha \lesssim 1$ en los ajustes con Cole-Cole. Esto significa que las interacciones están presentes pero no son dominantes en el proceso de transporte. También se observa que el tiempo de relajación τ_{EP} y el parámetro M , dependen de la temperatura.

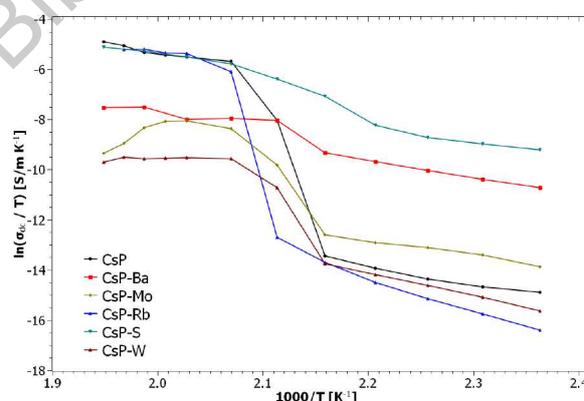
Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Capítulo 5

Resultados: conductividad, difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga.

Resumen.

Los electrolitos sólidos basados en fosfato de cesio son tecnológicamente relevantes por el rango de temperatura operativa, el cual varía entre 100°C y 300°C , se puede manifestar una transición de fase protónica a superprotónica dependiendo de su composición mixta. Se presenta una interpretación teórica de la dependencia de la temperatura sobre las propiedades de transporte observadas en las sales de CsH_2PO_4 dopadas a partir de datos de espectroscopía de impedancia, se analizan utilizando la polarización del electrodos (EP), y los modelos Debye, Cole-Cole y PCCP para el análisis dieléctrico. Se demuestra que las propiedades de transporte predichas por el modelo Cole-Cole son consistentes con las medidas de conductividad mientras que el modelo Debye muestra algunas inconsistencias. Se atribuye al hecho de la incorporación de las interacciones entre los portadores de carga en el modelo de Cole-Cole, el cual es mejor que el modelo de Debye.



Las ecuaciones (2.34, 2.35, 2.63, 2.64, 2.51, 2.76) fueron utilizadas para ajustar los datos experimentales de la parte real de la permitividad dieléctrica con el modelo de Debye, la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica con el modelo de Debye, la parte real de la permitividad dieléctrica con el modelo de Cole-Cole, la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica con el modelo de Cole-Cole, la $\tan\delta$ con el modelo de Debye y la $\tan\delta$ con el modelo de Cole-Cole, respectivamente.

El ajuste de datos experimentales con los modelos matemáticos tiene el objetivo de proporcionar la estimación de los parámetros M , τ_{EP} y α . Se utilizan los valores obtenidos del ajuste para la $\tan\delta$ con el modelo de Cole-Cole, ya que el modelo matemático se ajusta mejor a los datos experimentales, teniendo así, una estimación más certera de los parámetros buscados. Los valores obtenidos de los ajustes se representan en la tabla 5.1 para la $\tan\delta$ con el modelo de Cole-Cole para tres temperaturas específicas ($150^\circ C$, $200^\circ C$ y $240^\circ C$).

Cuadro 5.1: Resultados obtenidos de los parámetros M , τ_{EP} y α con del ajuste de datos experimentales con el modelo de Cole-Cole para la $\tan\delta$ para todas las muestras a unas temperaturas de $150^\circ C$, $200^\circ C$ y $240^\circ C$.

T [$^\circ C$]	<i>CsP</i>			<i>CsPBa</i>		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$3.53x10^0$	$2.23x10^7$	$9.11x10^{-1}$	$8.35x10^{-2}$	$3.29x10^5$	$7.46x10^{-1}$
200	$1.46x10^{-4}$	$5.89x10^3$	$8.44x10^{-1}$	$4.22x10^{-3}$	$1.31x10^5$	$8.27x10^{-1}$
240	$1.53x10^{-4}$	$5.02x10^3$	$7.55x10^{-1}$	$1.90x10^{-3}$	$8.49x10^4$	$9.30x10^{-1}$
T [$^\circ C$]	<i>CsPMo</i>			<i>CsPRb</i>		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$2.51x10^{-1}$	$1.23x10^6$	$8.03x10^{-1}$	$1.18x10^1$	$1.67x10^8$	$9.30x10^{-1}$
200	$2.27x10^{-3}$	$5.00x10^4$	$8.00x10^{-1}$	$1.05x10^1$	$6.58x10^7$	$8.16x10^{-1}$
240	$2.65x10^{-4}$	$9.12x10^3$	$9.73x10^{-1}$	$1.03x10^{-4}$	$3.56x10^3$	$8.70x10^{-1}$
T [$^\circ C$]	<i>CsPS</i>			<i>CsPW</i>		
	τ_{EP}	M	α	τ_{EP}	M	α
150	$9.52x10^6$	$1.70x10^{12}$	$7.58x10^{-1}$	$3.33x10^0$	$9.52x10^6$	$9.40x10^{-1}$
200	$1.56x10^1$	$1.31x10^8$	$7.34x10^{-1}$	$2.91x10^{-2}$	$5.91x10^5$	$7.77x10^{-1}$
240	$2.59x10^1$	$2.25x10^8$	$7.67x10^{-1}$	$2.67x10^{-2}$	$8.76x10^5$	$8.55x10^{-1}$

Se puede observar en la tabla 5.1 que $\alpha \leq 1$ para todas las muestras, esto debido a que se utiliza un modelo tipo Cole-Cole, el cual significa que las interacciones están presentes pero no son las dominantes en el proceso de transporte. Se establece que el tiempo de relajación (τ_{EP}) y el parámetro M , dependen de la temperatura.

5.1. Conductividad.

En la figura (3.6) se muestran los diagramas de Bode para la parte real de la conductividad en un rango de temperatura de $150^{\circ}C$ a $240^{\circ}C$ para las muestras estudiadas, es decir, se representan los datos experimentales de la conductividad en función de la frecuencia a varias temperaturas. La conductividad (σ') se caracteriza por una "meseta" o "plato" en el rango de altas frecuencias, su valor tiende a una constante correspondiente a la conductividad de corriente continua (σ_{dc}) de la muestra. La desviación de σ_{dc} en el espectro de la conductividad es atribuida al efecto de la polarización de electrodos (EP) resultante de los electrodos de bloqueo, producido por la acumulación de carga móvil, sólo para bajas temperaturas es posible observar tres regiones diferentes: la polarización de electrodos, el *plato* y la región de conductividad subdifusiva.

El análisis de la conductividad también exhibe un fenómeno de dispersión descrito por la ley de Jonscher, capítulo 2.4.1, la cual muestra como la conductividad es equivalente a la suma de la conductividad de corriente continua (σ_{dc}) y la conductividad de corriente alterna (σ_{ac}). Los datos de la conductividad fueron ajustados con la ecuación (2.87), los parámetros obtenidos de los parámetros se reportaron en el capítulo 4 para cada muestra estudiada, por lo que en la tabla 5.2 se muestra una recopilación de los datos obtenidos. Se muestra que para el parámetro m se obtiene resultados entre 0.50 y 0.93 para todas las muestras a bajas temperaturas, se puede observar que para altas temperaturas en las muestras CsP , $CsPBa$, $CsPRb$ y $CsPS$, el resultado obtenido para el parámetro m es de cero, lo cual corresponde a un tipo conductor iónico ideal. Los valores obtenidos del ajuste con la ley de Jonscher en la región de altas frecuencias pueden deberse al movimiento de reorientación de los dipolos y, más probablemente, al

movimiento de las cargas localizadas, las cuales son dominantes sobre la conductividad de corriente continua σ_{dc} .

Cuadro 5.2: Resultados obtenidos del ajuste de datos experimentales con la Ley de Jonscher para todas las muestras a unas temperaturas de $150^{\circ}C$, $180^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$.

T [$^{\circ}C$]	<i>CsP</i>			<i>CsPBa</i>		
	$\sigma_{dc}[S/cm]$	<i>A</i>	<i>m</i>	$\sigma_{dc}[S/cm]$	<i>A</i>	<i>m</i>
150	$1.4499x10^{-6}$	$2.34x10^{-10}$	0.58	$9.3055x10^{-5}$	$1.34x10^{-8}$	0.61
180	$4.0343x10^{-6}$	$4.38x10^{-11}$	0.70	$2.8456x10^{-4}$	$5.77x10^{-8}$	0.53
200	$1.5431x10^{-3}$	0.00	0.00	$1.5319x10^{-3}$	0.00	0.00
240	$3.7993x10^{-2}$	0.00	0.00	$2.7529x10^{-2}$	0.00	0.00
T [$^{\circ}C$]	<i>CsPMo</i>			<i>CsPRb</i>		
	$\sigma_{dc}[S/cm]$	<i>A</i>	<i>m</i>	$\sigma_{dc}[S/cm]$	<i>A</i>	<i>m</i>
150	$4.0301x10^{-6}$	$3.00x10^{-10}$	0.63	$3.1996x10^{-7}$	$3.67x10^{-10}$	0.46
180	$1.1283x10^{-5}$	$5.00x10^{-10}$	0.63	$2.2757x10^{-6}$	$6.78x10^{-10}$	0.47
200	$2.6101x10^{-4}$	$7.00x10^{-10}$	0.69	$1.0919x10^{-2}$	0.00	0.00
240	$4.5057x10^{-4}$	$9.55x10^{-10}$	0.70	$2.7545x10^{-2}$	0.00	0.00
T [$^{\circ}C$]	<i>CsPS</i>			<i>CsPW</i>		
	$\sigma_{dc}[S/cm]$	<i>A</i>	<i>m</i>	$\sigma_{dc}[S/cm]$	<i>A</i>	<i>m</i>
150	$4.2163x10^{-4}$	$7.67x10^{-9}$	0.57	$6.8398x10^{-7}$	$5.59x10^{-13}$	0.93
180	$1.2013x10^{-3}$	$9.78x10^{-9}$	0.50	$3.1422x10^{-6}$	$6.59x10^{-11}$	0.67
200	$7.9392x10^{-3}$	0.00	0.00	$1.0648x10^{-4}$	$9.59x10^{-11}$	0.71
240	$3.0641x10^{-2}$	0.00	0.00	$3.1454x10^{-4}$	$7.59x10^{-11}$	0.73

Una vez obtenidos los valores de conductividad de los diagramas de Bode, figura (3.6), se observa su variación con la temperatura en la tabla (5.3). Una descripción general de estos datos muestra un aumento, en varios órdenes de magnitud de la conductividad, asociado a una transición de fase iónica de baja conductividad (*fase protónica*) a una fase de alta conductividad (*fase superprotónica*).

Cuadro 5.3: Resultados obtenidos de la conductividad para todas la muestras en un rango de temperatura entre $150^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$.

T [$^{\circ}C$]	CsP $\sigma_{dc}[S/m]$	$CsPBa$ $\sigma_{dc}[S/m]$	$CsPMo$ $\sigma_{dc}[S/m]$	$CsPRb$ $\sigma_{dc}[S/m]$	$CsPS$ $\sigma_{dc}[S/m]$	$CsPW$ $\sigma_{dc}[S/m]$
150	$1.45 \cdot 10^{-04}$	$9.31 \cdot 10^{-03}$	$4.02 \cdot 10^{-04}$	$3.19 \cdot 10^{-05}$	$4.22 \cdot 10^{-02}$	$6.83 \cdot 10^{-05}$
160	$1.84 \cdot 10^{-04}$	$1.34 \cdot 10^{-02}$	$6.62 \cdot 10^{-04}$	$6.21 \cdot 10^{-05}$	$5.50 \cdot 10^{-02}$	$1.22 \cdot 10^{-04}$
170	$2.55 \cdot 10^{-04}$	$1.95 \cdot 10^{-02}$	$8.94 \cdot 10^{-04}$	$1.17 \cdot 10^{-04}$	$7.19 \cdot 10^{-02}$	$1.97 \cdot 10^{-04}$
180	$4.02 \cdot 10^{-04}$	$2.85 \cdot 10^{-02}$	$1.12 \cdot 10^{-03}$	$2.28 \cdot 10^{-04}$	$1.20 \cdot 10^{-01}$	$3.13 \cdot 10^{-04}$
190	$6.75 \cdot 10^{-04}$	$4.10 \cdot 10^{-02}$	$1.56 \cdot 10^{-03}$	$5.23 \cdot 10^{-04}$	$3.95 \cdot 10^{-01}$	$4.93 \cdot 10^{-04}$
200	$1.54 \cdot 10^{-01}$	$1.53 \cdot 10^{-01}$	$2.61 \cdot 10^{-02}$	$1.44 \cdot 10^{-03}$	$7.94 \cdot 10^{-01}$	$1.06 \cdot 10^{-02}$
210	$1.65 \cdot 10^{+00}$	$1.71 \cdot 10^{-01}$	$1.13 \cdot 10^{-01}$	$1.09 \cdot 10^{+00}$	$1.48 \cdot 10^{+00}$	$3.42 \cdot 10^{-02}$
220	$1.99 \cdot 10^{+00}$	$1.68 \cdot 10^{-01}$	$1.56 \cdot 10^{-01}$	$2.27 \cdot 10^{+00}$	$1.99 \cdot 10^{+00}$	$3.62 \cdot 10^{-02}$
225	$2.16 \cdot 10^{+00}$	—	$1.56 \cdot 10^{-01}$	$2.37 \cdot 10^{+00}$	—	$3.61 \cdot 10^{-02}$
230	$2.41 \cdot 10^{+00}$	$2.79 \cdot 10^{-01}$	$1.23 \cdot 10^{-01}$	$2.79 \cdot 10^{+00}$	$2.58 \cdot 10^{+00}$	$3.54 \cdot 10^{-02}$
235	$3.27 \cdot 10^{+00}$	—	$6.51 \cdot 10^{-02}$	$2.75 \cdot 10^{+00}$	—	$3.81 \cdot 10^{-02}$
240	$3.79 \cdot 10^{+00}$	$2.75 \cdot 10^{-01}$	$4.51 \cdot 10^{-02}$	—	$3.06 \cdot 10^{+00}$	$3.15 \cdot 10^{-02}$

Se pueden ejemplificar mejor los datos de la tabla 5.3 en la figura (5.1), en la que se muestra como la conductividad aumenta conforme la temperatura incrementa, existe un cambio abrupto en la conductividad cuando se alcanza una temperatura en específico, dicha temperatura se denomina la temperatura superprotónica (T_{SP}), siendo esta la temperatura a la que ocurre la transición de fase superprotónica. Esta temperatura es totalmente dependiente del dopante salino y, para estas muestras, se presenta en el rango de temperatura entre $200^{\circ}C$ y los $215^{\circ}C$ en condiciones de atmósfera húmeda para la mayoría de las muestras, con excepción de la muestra $CsP - S$ ya que ocurre a una temperatura menor ($\approx 141^{\circ}C$), dicha temperatura esta fuera del rango de medidas estudiadas.

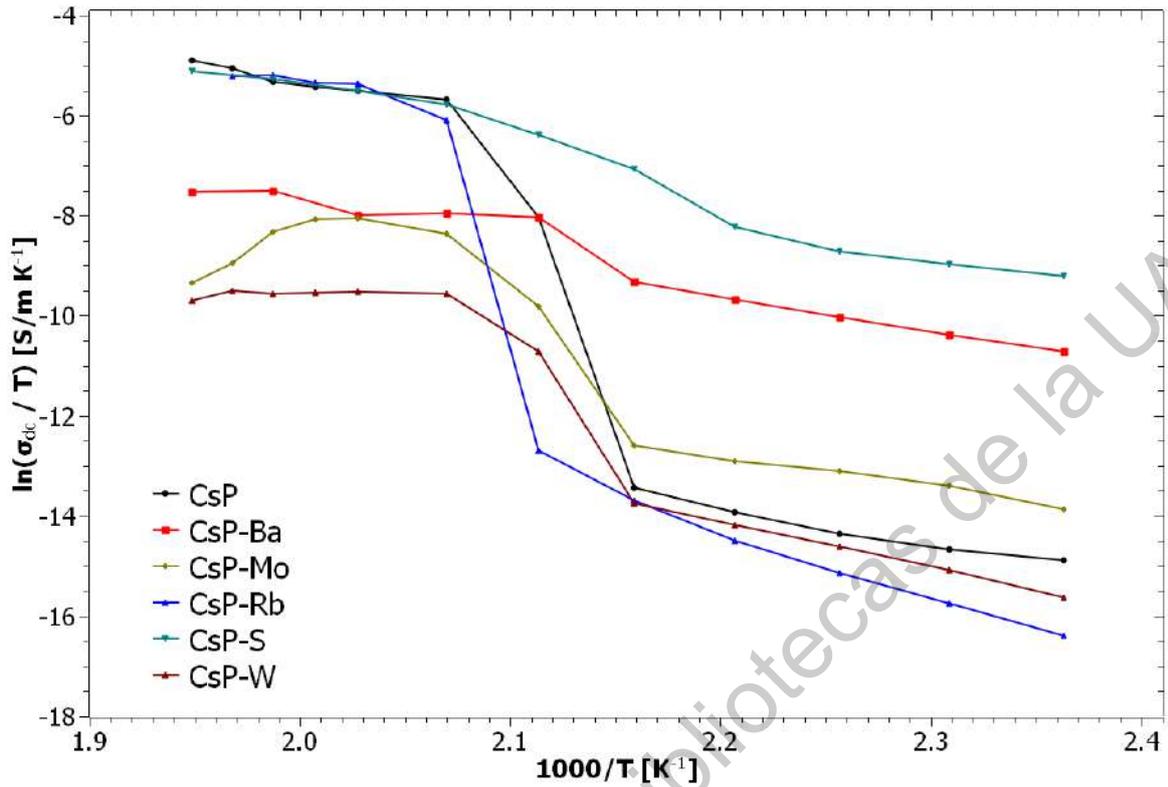


Figura 5.1: Análisis de $\ln(\sigma_{dc}/T)$ vs $1000/T$ para todas las muestras estudiadas en un rango de temperatura de $150^{\circ}C$ a $240^{\circ}C$.

Un análisis detallado de la figura 5.1 muestra un cambio en el comportamiento de la conductividad alrededor de los $200^{\circ}C$, para todas las muestras. Por ejemplo, para la muestra *CsP*, se observa un salto de la conductividad entre temperaturas bajas ($150^{\circ}C$ a $190^{\circ}C$) y temperaturas altas ($200^{\circ}C$ a $240^{\circ}C$) de aproximadamente 3 o 4 órdenes de magnitud. Para la muestra *CsP - Ba* se presenta un comportamiento diferente, teniendo una pequeña brecha entre valores de la conductividad a temperaturas altas y bajas, entre $190^{\circ}C$ y $200^{\circ}C$, lo que hace que este salto en la conductividad sea de aproximadamente un orden de magnitud. Para la muestra *CsP - Mo* se observa un salto en la conductividad de aproximadamente 2 o 3 órdenes de magnitud entre temperaturas bajas ($150^{\circ}C$ a $190^{\circ}C$) y temperaturas altas ($200^{\circ}C$ a $220^{\circ}C$), presenta un descenso en el valor de la conductividad en temperaturas altas (entre $220^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$), lo que ninguna otra muestra presenta. Para la muestra *CsP - Rb*, se observa un salto de la conductividad entre temperaturas bajas ($150^{\circ}C$ a $190^{\circ}C$) y temperaturas altas ($200^{\circ}C$

a $240^{\circ}C$) de aproximadamente 3 o 4 órdenes de magnitud. Para la muestra $CsP - S$ se presenta un comportamiento diferente, teniendo una pequeña brecha entre valores de la conductividad a temperaturas altas y bajas, entre $190^{\circ}C$ y $200^{\circ}C$, lo que hace que este salto en la conductividad sea de aproximadamente un orden de magnitud. Para la muestra $CsP - W$, se observa un salto en la conductividad de aproximadamente 2 o 3 órdenes de magnitud entre temperaturas bajas ($150^{\circ}C$ a $190^{\circ}C$) y temperaturas altas ($200^{\circ}C$ a $220^{\circ}C$).

Estas diferencias en el comportamiento de la variación de la conductividad se deben a la presencia de una transición de fase protónica a superprotónica, la cual está caracterizada por el salto de la conductividad en una cierta región de temperatura, donde la conductividad del protón aumenta en unos 3 o 4 órdenes de magnitud. De acuerdo con los resultados obtenidos, se afirma que los valores de la conductividad corresponden a la transición de fase protónica a superprotónica en el régimen de calentamiento, debido a que se inicia el estudio experimental a partir de los $150^{\circ}C$ concluyendo en los $240^{\circ}C$, pasando así la temperatura a la que ocurre el cambio de fase superprotónico.

Para continuar con el análisis de la conductividad, se utiliza la teoría de Eyring, capítulo 2.4.2, donde se analiza la variación de la conductividad como función de la temperatura respecto a la ecuación (2.91). El cálculo de la entalpía de activación (ΔH_a) se obtiene de la pendiente de la gráfica $\ln(\sigma_{dc}/T)$ vs $1000/T$, dicha pendiente se obtiene con la ecuación (2.88), la entropía de activación (ΔS_a) se estima a partir de la intersección con el eje y de la figura 5.1, es decir, con el eje de $\ln(\sigma_{dc}/T)$. En la estimación de la entropía y entalpía C_0 se considera igual a uno y es el mismo para la fase protónica y superprotónica. Los valores de estas cantidades se muestran en la tabla 5.4.

Cuadro 5.4: Resultados para la conductividad con la teoría de Eyring.

Muestra	T_c [K]	ΔH_a [J/mol]	ΔS_a [J/mol · K]
<i>CsP</i>	472.2	6093.00	29.45
<i>CsP – Ba</i>	465.2	6750.90	30.65
<i>CsP – Mo</i>	472.7	6013.51	20.50
<i>CsP – Rb</i>	477.7	1399.86	43.95
<i>CsP – S</i>	465.2	6000.90	32.25
<i>CsP – W</i>	472.5	9496.68	27.72

Se observa en los datos observados, tabla (5.4), una temperatura de corte a la cual ocurre la transición de fase superprotónica, esto se debe a un cambio de las restricciones entrópicas asociadas a la estructura del material. Los resultados son consistentes a los reportados por Santamaría-Holek et al [43].

5.2. Difusividad.

El cálculo de la difusividad, D , se determinó con el modelo de Klein (ecuación 2.95) utilizando los parámetros obtenidos con el modelo de Debye y Cole-Cole, con el modelo de Santamaría (ecuación 2.96) y con el modelo de MacDonald-Trukhan (ecuación 2.98), utilizando los parámetros M , τ_{EP} y α obtenidos con el modelo de Cole-Cole reportados en la tabla 5.1. Los valores para la difusividad se reportan en la figura 5.2.

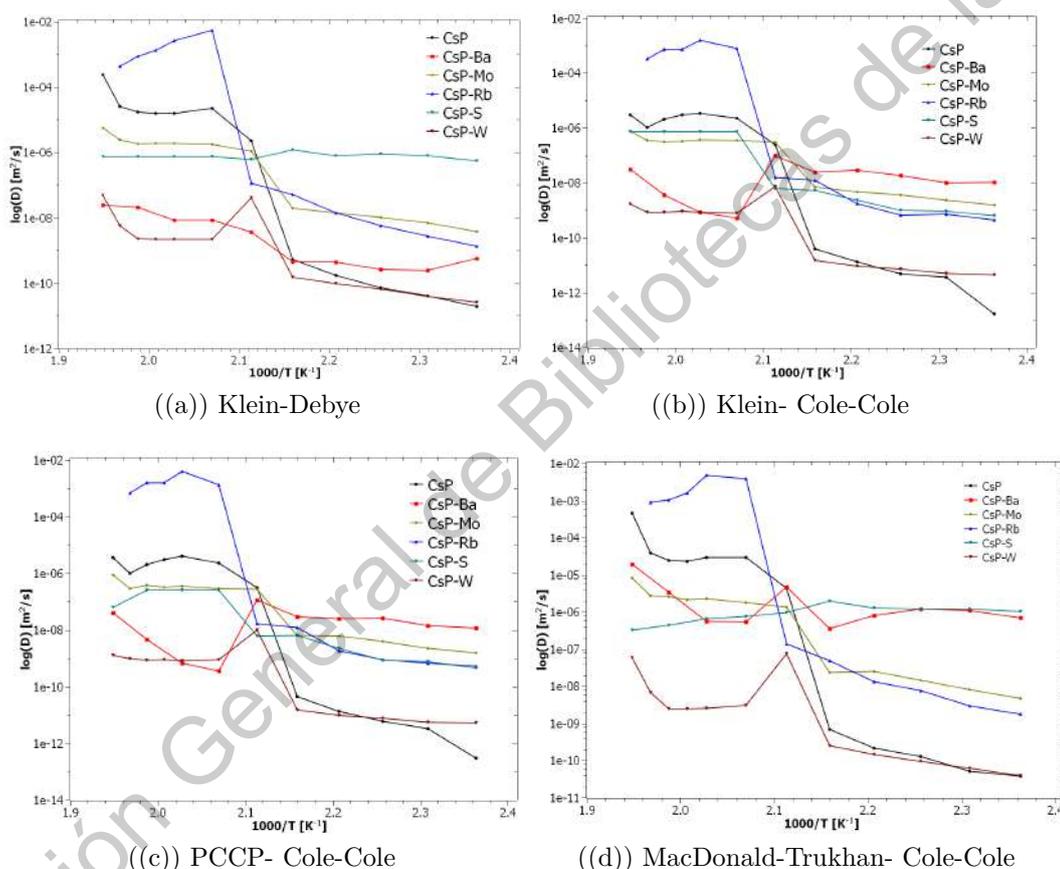


Figura 5.2: Comparativa del análisis de $\ln(D)$ vs $1000/T$ con el modelo de Klein con datos de Debye y Cole-Cole, el modelo de PCCP y el modelo de MacDonald-Trukhan con datos de Cole-Cole, para todas las muestras estudiadas. a) Resultados con el modelo de Klein con datos de Debye. b) Resultados con el modelo de Klein con datos de Cole-Cole. c) Resultados con el modelo de PCCP con datos de Cole-Cole. d) Resultados con el modelo de MacDonald-Trukhan con datos de Cole-Cole.

La figura (5.2(a)) corresponde al modelo de Klein utilizando los parámetros obtenidos en el ajuste de Debye para la $\tan\delta$; la figura (5.2(b)) corresponde al modelo de

Klein utilizando los parámetros obtenidos en el ajuste de Cole-Cole para la $\tan\delta$; la figura (5.2(c)) corresponde al modelo de Santamaría utilizando los parámetros obtenidos en el ajuste de Cole-Cole para la $\tan\delta$ y la figura (5.2(d)) corresponde al modelo de MacDonald Trukhan utilizando los parámetros obtenidos en el ajuste de Cole-Cole para la $\tan\delta$, todos como función de la temperatura. Se aprecia que la difusividad tiene un comportamiento similar a la conductividad, visto en al de la figura (5.1).

La difusividad aumenta a medida que aumenta la temperatura, se aprecia un cambio abrupto en el comportamiento de la difusividad en torno a los 200°C para todas las muestras con todos los modelos utilizados, excepto para $CsP-S$. Probablemente esta relacionado con el cambio de fase superprotónica, la cual ocurre en un rango de temperatura entre los 200°C y 210°C .

En el caso de la muestra CsP , esta transición de fase superprotónica se debe al cambio de cristalinidad de la sal, donde en la fase protónica de baja temperatura el coeficiente de difusión es alrededor de $10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ a 150°C , en cambio, en la fase superprotónica de alta temperatura el coeficiente de difusión es alrededor de $10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$ a 220°C .

Este cambio estructural se explica considerando que, a temperatura ambiente, existe una red donde los oxianiones PO_4^{-3} se enlazan a través de enlaces $O-H\cdots O$ formando capas de $H_2(PO_4)^-$, el Cs se sitúa entre estas capas. Cuando la temperatura aumenta, se produce una reorientación de los oxianiones, dando así una fase cúbica. La conductividad protónica de CsP a altas temperaturas tiene lugar siguiendo dos mecanismos diferentes y competitivos: difusión (transporte de vehículos) y mecanismo de Grotthuss. En el primero, el salto rápido de protones va seguido de un lento reposicionamiento de los oxianiones, mientras que en el segundo no es necesaria la reorientación del grupo PO_4 . A altas temperaturas, se favorece la reorientación del tetraedro PO_4 (el proceso más lento), lo que se traduce en una mejora del coeficiente de difusión de los protones.

Se obtienen resultados similares para las otras sales ($CsP-Ba$, $CsP-Mo$, $CsP-Rb$ y $CsP-W$), mostrados en la tabla 5.5, en la muestra de $CsP-S$ el coeficiente de difusión es muy alto, alrededor de $10^{-6}m^2/s$, esto se debe a que ya se encuentra en la fase superprotónica. Por otro lado, también observamos en la figura (5.2) una disminución de la difusividad para la muestra de $CsP-Rb$ a alta temperatura. Esto puede deberse a que el transporte de protones a través de poros confinados está más fuertemente influenciado por la disposición espacial de las moléculas en este material que en los demás. Esta disposición puede ser determinada por la fase cristalográfica correspondiente, sugiriendo la presencia de fuerzas de origen geométrico dependientes de la temperatura que actúan sobre los portadores de carga a lo largo de la dirección de transporte fuertemente en el rango de temperaturas donde la cristalinidad está cambiando.

Comparando las figuras (5.2(a), 5.2(b), 5.2(c), 5.2(d)) y la tabla 5.5, se aprecia el efecto en el cambio de la difusividad con el correcto uso de los parámetros obtenidos en los ajustes con los modelos de Debye y Cole-Cole. El modelo de Klein con los parámetros de Debye (figura 5.2(a)) muestra fuertes diferencias con el modelo de Klein con los parámetros de Cole-Cole (figura 5.2(b)) en la región de altas temperaturas. Comparando el modelo de Klein, el modelo de Santamaría y el modelo de MacDonald Trukhan, se puede observar que los valores son menores en los modelos de Klein y Santamaría, que en los valores de MacDonald Trukhan, sin embargo, los valores de la difusividad están sobre estimados.

Cuadro 5.5: Resultados obtenidos de la difusividad (D) para todas las muestras con unas temperatura de $150^{\circ}C$, $190^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$.

T [$^{\circ}C$]	CsP			
	$D[m^2/s]$ Fig.(5.2(a))	$D[m^2/s]$ Fig.(5.2(b))	$D[m^2/s]$ Fig.(5.2(c))	$D[m^2/s]$ Fig.(5.2(d))
150	$1.95x10^{-11}$	$1.67x10^{-13}$	$3.00x10^{-13}$	$3.86x10^{-11}$
190	$5.21x10^{-10}$	$3.93x10^{-11}$	$4.53x10^{-11}$	$6.91x10^{-10}$
200	$2.29x10^{-06}$	$2.46x10^{-07}$	$3.11x10^{-07}$	$4.34x10^{-06}$
240	$2.40x10^{-04}$	$2.96x10^{-06}$	$3.49x10^{-06}$	$4.66x10^{-04}$
T [$^{\circ}C$]	$CsP - Ba$			
150	$5.64x10^{-10}$	$1.06x10^{-08}$	$1.15x10^{-08}$	$7.10x10^{-07}$
190	$4.46x10^{-10}$	$2.43x10^{-08}$	$2.97x10^{-08}$	$3.54x10^{-07}$
200	$3.69x10^{-09}$	$9.68x10^{-08}$	$1.15x10^{-07}$	$4.74x10^{-06}$
240	$2.39x10^{-08}$	$3.13x10^{-08}$	$4.09x10^{-08}$	$1.95x10^{-05}$
T [$^{\circ}C$]	$CsP - Mo$			
150	$3.73x10^{-09}$	$1.55x10^{-09}$	$1.58x10^{-09}$	$4.78x10^{-09}$
190	$1.93x10^{-08}$	$6.93x10^{-09}$	$6.38x10^{-09}$	$2.39x10^{-08}$
200	$1.08x10^{-06}$	$3.06x10^{-07}$	$2.79x10^{-07}$	$1.35x10^{-06}$
240	$5.53x10^{-06}$	$7.64x10^{-07}$	$8.78x10^{-07}$	$8.35x10^{-06}$
T [$^{\circ}C$]	$CsP - Rb$			
150	$1.36x10^{-09}$	$4.55x10^{-10}$	$5.28x10^{-10}$	$1.76x10^{-09}$
190	$5.12x10^{-08}$	$1.26x10^{-08}$	$1.19x10^{-08}$	$4.96x10^{-08}$
200	$1.12x10^{-07}$	$1.57x10^{-08}$	$1.70x10^{-08}$	$1.40x10^{-07}$
235	$4.22x10^{-04}$	$3.24x10^{-04}$	$6.80x10^{-04}$	$9.08x10^{-04}$
T [$^{\circ}C$]	$CsP - S$			
150	$5.44x10^{-07}$	$6.53x10^{-10}$	$4.49x10^{-10}$	$1.05x10^{-06}$
190	$1.20x10^{-06}$	$5.27x10^{-09}$	$6.48x10^{-09}$	$1.99x10^{-06}$
200	$6.08x10^{-07}$	$6.28x10^{-09}$	$6.07x10^{-09}$	$9.81x10^{-07}$
240	$7.42x10^{-07}$	$7.42x10^{-07}$	$6.26x10^{-08}$	$3.27x10^{-07}$
T [$^{\circ}C$]	$CsP - W$			
150	$2.54x10^{-11}$	$4.42x10^{-12}$	$5.27x10^{-12}$	$3.94x10^{-11}$
190	$1.49x10^{-10}$	$1.48x10^{-11}$	$1.51x10^{-11}$	$2.52x10^{-10}$
200	$4.00x10^{-08}$	$7.45x10^{-09}$	$9.74x10^{-09}$	$7.50x10^{-08}$
240	$4.70x10^{-08}$	$1.68x10^{-09}$	$1.31x10^{-09}$	$5.90x10^{-08}$

5.3. Movilidad.

El cálculo de la movilidad, μ , se determinó con el modelo de Klein (ecuación 2.104) utilizando los parámetros obtenidos con el modelo de Debye y Cole-Cole y con el modelo de Santamaría (ecuación 2.105), utilizando los parámetros M , τ_{EP} y α obtenidos con el modelo de Cole-Cole reportados en la tabla 5.1. Los valores para la movilidad se reportan en la figura 5.3.

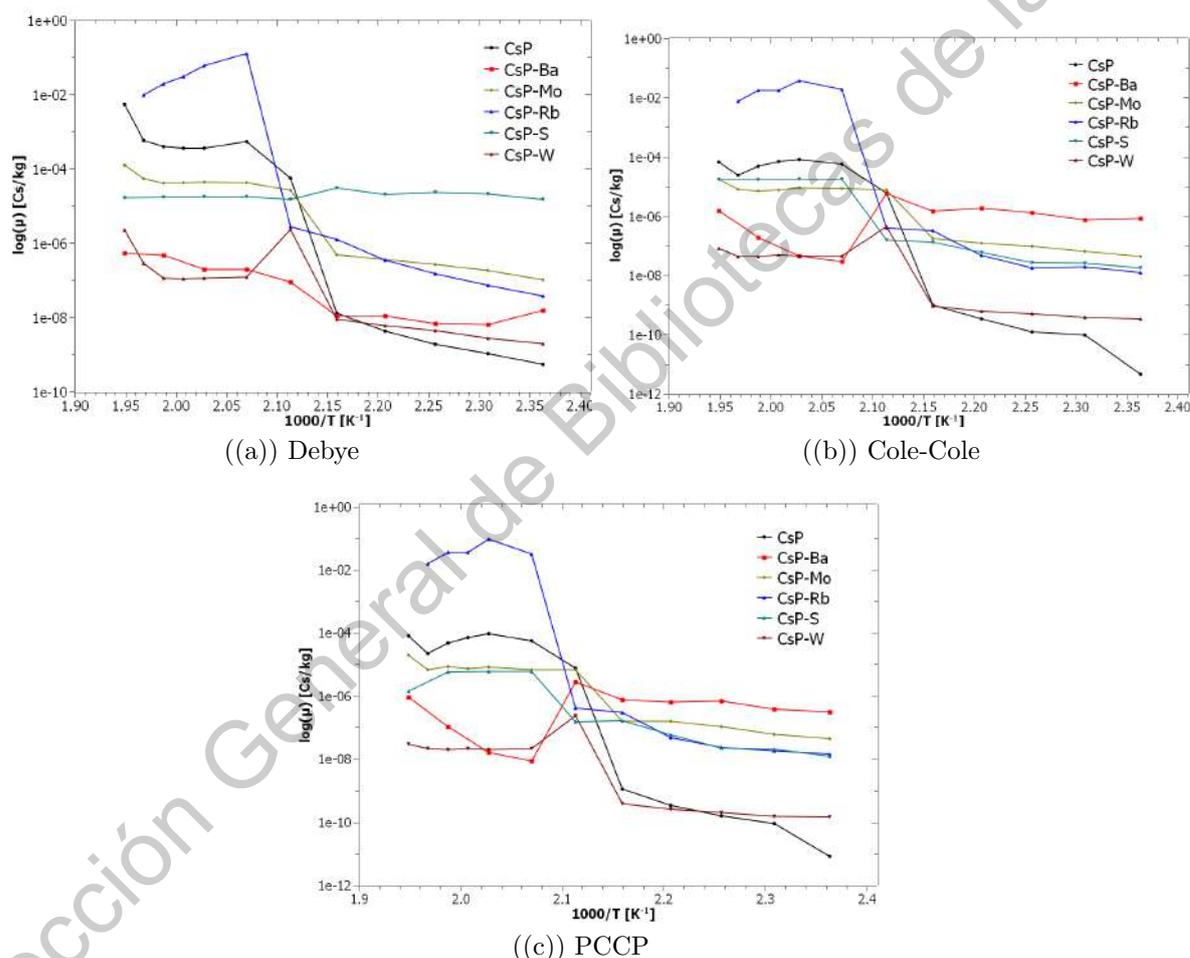


Figura 5.3: Comparativa del análisis de $\ln(\mu)$ vs $1000/T$ con el modelo de Debye, el modelo de Cole-Cole y el modelo de PCCP, para todas las muestras estudiadas. a) Resultados con el modelo de Debye. b) Resultados con el modelo de Cole-Cole. c) Resultados con el modelo de PCCP.

La figura (5.3(a)) corresponde al modelo de Klein utilizando los parámetros obtenidos en el ajuste de Debye para la $\tan\delta$; la figura (5.3(b)) corresponde al modelo de

Klein utilizando los parámetros obtenidos en el ajuste de Cole-Cole para la $\tan\delta$ y la figura (5.3(c)) corresponde al modelo de Santamaría utilizando los parámetros obtenidos en el ajuste de Cole-Cole para la $\tan\delta$, todos como función de la temperatura.

A partir de los resultados mostrados en la figura (5.3) se observa que la movilidad es constante en la fase protónica, es decir, en la fase de baja temperatura, teniendo un valor variable entre $8.25 \times 10^{-12} \text{Cs/kg}$ y $3.01 \times 10^{-5} \text{Cs/kg}$. Se puede observar en el comportamiento de las muestras que se presenta un aumento de la movilidad alrededor de los 200°C y 210°C , lo cual puede estar relacionado a la reorientación de los cristales. En temperaturas mayores de 210°C se presenta un comportamiento similar a la fase de baja temperatura, aumentando para todas las muestras en la fase cúbica de alta temperatura.

Los valores mostrados en la figura (5.3) se representan en la tabla 5.6, observando la variación de la movilidad en función de la temperatura. Por ejemplo, observa que, para la muestra *CsP*, se tienen diferencias entre los valores obtenidos, siendo parecidos los modelos de Klein con los parámetros de Cole-Cole con el modelo de Santamaría utilizando los parámetros de Cole-Cole, en cambio, el modelo de Klein con los parámetros de Debye obtiene resultados menores a los otros modelos, se aprecia en el comportamiento de la movilidad que tiene un aumento alrededor de los 190°C y los 200°C .

Además, se afirma en la figura (5.3) que los valores para la movilidad son muy diferentes con los modelos de Klein y Santamaría con los parámetros de Cole-Cole en comparación con el modelo de Klein con los parámetros de Debye. El comportamiento en todo el rango de temperatura depende fuertemente de la descripción correcta de la dispersión de los datos dieléctricos, mejor capturados por el modelo Cole-Cole.

Cuadro 5.6: Resultados obtenidos de la movilidad (μ) para todas las muestras con unas temperatura de $150^{\circ}C$, $190^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$.

T [$^{\circ}C$]	<i>CsP</i>			<i>CsP – Ba</i>		
	$\mu[C^s/kg]$ Fig.(5.3(a))	$\mu[C^s/kg]$ Fig.(5.3(b))	$\mu[C^s/kg]$ Fig.(5.3(c))	$\mu[C^s/kg]$ Fig.(5.3(a))	$\mu[C^s/kg]$ Fig.(5.3(b))	$\mu[C^s/kg]$ Fig.(5.3(c))
150	$5.36x10^{-10}$	$4.58x10^{-12}$	$8.25x10^{-12}$	$1.55x10^{-08}$	$8.23x10^{-07}$	$3.15x10^{-07}$
190	$1.31x10^{-08}$	$9.86x10^{-10}$	$1.14x10^{-09}$	$1.12x10^{-08}$	$1.48x10^{-06}$	$7.45x10^{-07}$
200	$5.62x10^{-05}$	$6.06x10^{-06}$	$7.66x10^{-06}$	$8.92x10^{-08}$	$5.62x10^{-06}$	$2.81x10^{-06}$
240	$5.42x10^{-03}$	$6.71x10^{-05}$	$7.92x10^{-05}$	$5.40x10^{-07}$	$1.52x10^{-06}$	$9.24x10^{-07}$
T [$^{\circ}C$]	<i>CsP – Mo</i>			<i>CsP – Rb</i>		
150	$1.02x10^{-07}$	$4.26x10^{-08}$	$4.34x10^{-08}$	$3.74x10^{-08}$	$1.25x10^{-08}$	$1.45x10^{-08}$
190	$4.83x10^{-07}$	$1.74x10^{-07}$	$1.60x10^{-07}$	$1.28x10^{-06}$	$3.15x10^{-07}$	$2.98x10^{-07}$
200	$2.66x10^{-05}$	$7.50x10^{-06}$	$6.84x10^{-06}$	$2.76x10^{-06}$	$3.85x10^{-07}$	$4.18x10^{-07}$
240	$1.25x10^{-04}$	$1.73x10^{-05}$	$1.99x10^{-05}$	$9.64x10^{-03}$	$7.41x10^{-03}$	$1.55x10^{-02}$
T [$^{\circ}C$]	<i>CsP – S</i>			<i>CsP – W</i>		
150	$1.49x10^{-05}$	$1.79x10^{-08}$	$1.23x10^{-08}$	$1.96x10^{-09}$	$3.42x10^{-10}$	$1.45x10^{-10}$
190	$3.01x10^{-05}$	$1.32x10^{-07}$	$1.62x10^{-07}$	$9.11x10^{-09}$	$9.03x10^{-10}$	$3.78x10^{-10}$
200	$1.49x10^{-05}$	$1.54x10^{-07}$	$1.49x10^{-07}$	$2.32x10^{-06}$	$4.32x10^{-07}$	$2.39x10^{-07}$
240	$1.68x10^{-05}$	$1.68x10^{-05}$	$1.42x10^{-06}$	$2.27x10^{-06}$	$8.13x10^{-08}$	$2.97x10^{-08}$

5.4. Densidad de portadores de carga.

El cálculo de la densidad de portadores de carga, n , se determinó con el modelo de Klein (ecuación 2.99) utilizando los parámetros obtenidos con el modelo de Debye y Cole-Cole y con el modelo de Santamaría (ecuación 2.100), utilizando los parámetros M , τ_{EP} y α obtenidos con el modelo de Cole-Cole reportados en la tabla 5.1. Los valores para la densidad de portadores de carga se reportan en la figura 5.4.

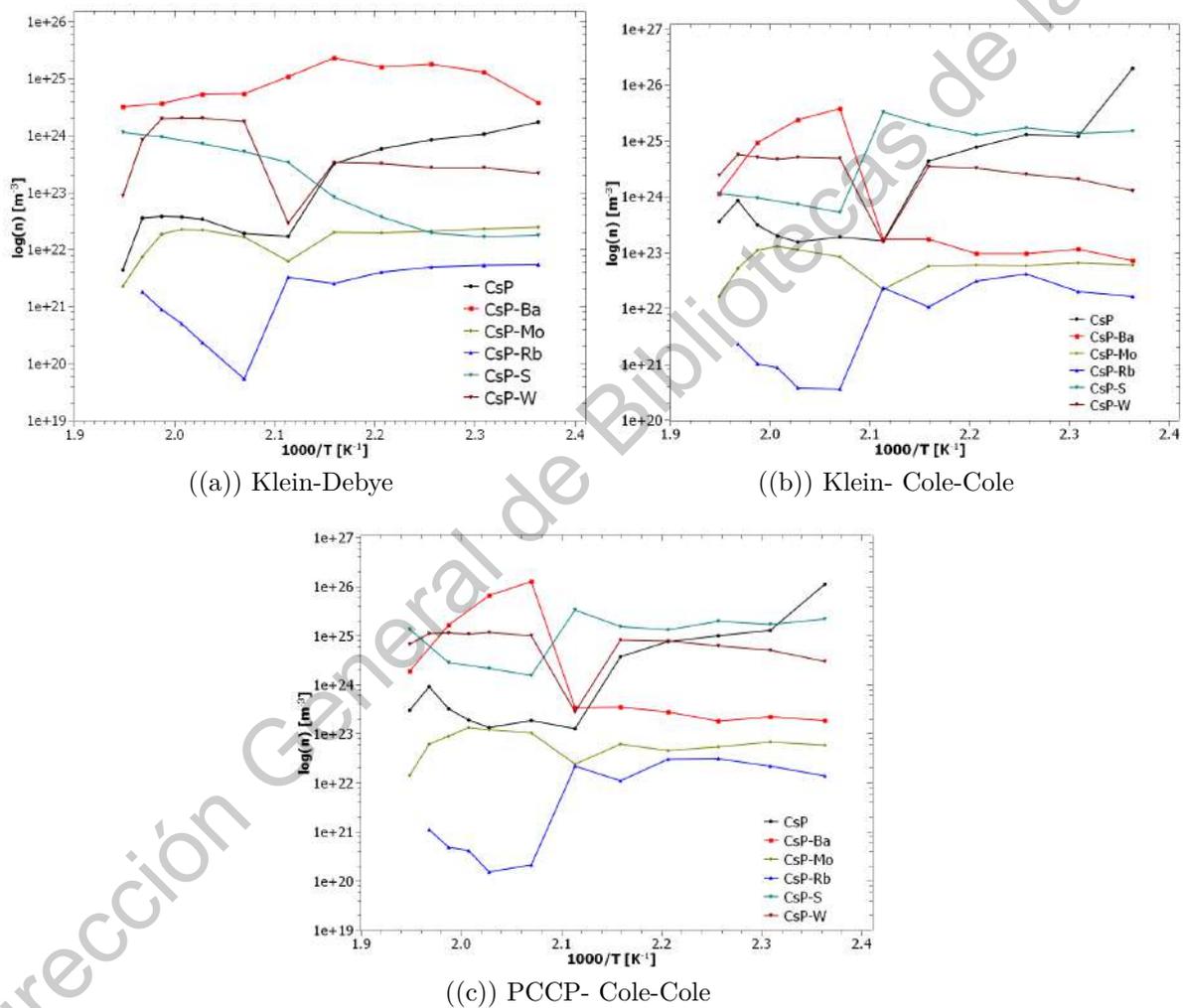


Figura 5.4: Comparativa del análisis de $\ln(n)$ vs $1000/T$ con el modelo de Debye, el modelo de Cole-Cole y el modelo de PCCP, para todas las muestras estudiadas. a) Resultados con el modelo de Debye. b) Resultados con el modelo de Cole-Cole. c) Resultados con el modelo de PCCP.

La figura (5.4(a)) corresponde al modelo de Klein utilizando los parámetros obte-

nidos en el ajuste de Debye para la $\tan\delta$; la figura (5.4(b)) corresponde al modelo de Klein utilizando los parámetros obtenidos en el ajuste de Cole-Cole para la $\tan\delta$ y la figura (5.4(c)) corresponde al modelo de Santamaría utilizando los parámetros obtenidos en el ajuste de Cole-Cole para la $\tan\delta$, todos como función de la temperatura.

A partir de los resultados mostrados en la figura (5.4) se observa que la densidad de portadores de carga es constante en la fase protónica, es decir, en la fase de baja temperatura, teniendo un valor variable entre $1.52 \times 10^{20} m^{-3}$ y $6.55 \times 10^{25} m^{-3}$. Se puede observar en el comportamiento de las muestras que se presenta una disminución de la densidad de portadores de carga alrededor de los $200^\circ C$ y $210^\circ C$, lo cual puede estar relacionado a la reorientación de los cristales. En temperaturas mayores de $210^\circ C$ se presenta un comportamiento similar a la fase de baja temperatura, aumentando para todas las muestras en la fase cúbica de alta temperatura.

Los valores mostrados en la figura (5.4) se representan en la tabla 5.7, observando la variación de la densidad de portadores de carga en función de la temperatura. Por ejemplo, observa que, para la muestra *CsP*, se tienen diferencias entre los valores obtenidos, siendo parecidos los modelos de Klein con los parámetros de Cole-Cole con el modelo de Santamaría utilizando los parámetros de Cole-Cole, en cambio, el modelo de Klein con los parámetros de Debye obtiene resultados menores a los otros modelos, se aprecia en el comportamiento de la densidad de portadores de carga que tiene una disminución alrededor de los $190^\circ C$ y los $200^\circ C$.

Además, se comprueba en la figura (5.4) que los valores para la densidad de portadores de carga son muy diferentes con los modelos de Klein y Santamaría con los parámetros de Cole-Cole en comparación con el modelo de Klein con los parámetros de Debye. El comportamiento en todo el rango de temperatura depende fuertemente de la descripción correcta de la dispersión de los datos dieléctricos, mejor capturados por el modelo Cole-Cole.

Cuadro 5.7: Resultados obtenidos de la densidad de portadores de carga (n) para todas las muestras con una temperatura de $150^{\circ}C$, $190^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $240^{\circ}C$.

T [$^{\circ}C$]	CsP			$CsP - Ba$		
	$n[m^{-3}]$ Fig.(5.4(a))	$n[m^{-3}]$ Fig.(5.4(b))	$n[m^{-3}]$ Fig.(5.4(c))	$n[m^{-3}]$ Fig.(5.4(a))	$n[m^{-3}]$ Fig.(5.4(b))	$n[m^{-3}]$ Fig.(5.4(c))
150	$1.69x10^{+24}$	$1.97x10^{+26}$	$1.10x10^{+26}$	$3.75x10^{+24}$	$7.05x10^{+22}$	$1.84x10^{+23}$
190	$3.23x10^{+23}$	$4.28x10^{+24}$	$3.72x10^{+24}$	$2.29x10^{+25}$	$1.73x10^{+23}$	$3.44x10^{+23}$
200	$1.71x10^{+22}$	$1.59x10^{+23}$	$1.26x10^{+23}$	$1.07x10^{+25}$	$1.70x10^{+23}$	$3.40x10^{+23}$
240	$4.37x10^{+21}$	$3.53x10^{+23}$	$2.99x10^{+23}$	$3.18x10^{+24}$	$1.13x10^{+24}$	$1.86x10^{+24}$
T [$^{\circ}C$]	$CsP - Mo$			$CsP - Rb$		
150	$2.46x10^{+22}$	$5.91x10^{+22}$	$5.79x10^{+22}$	$5.34x10^{+21}$	$1.60x10^{+22}$	$1.38x10^{+22}$
190	$2.01x10^{+22}$	$5.59x10^{+22}$	$6.07x10^{+22}$	$2.54x10^{+21}$	$1.04x10^{+22}$	$1.09x10^{+22}$
200	$6.13x10^{+21}$	$2.17x10^{+22}$	$2.38x10^{+22}$	$3.27x10^{+21}$	$2.34x10^{+22}$	$2.16x10^{+22}$
240	$2.25x10^{+21}$	$1.63x10^{+22}$	$1.42x10^{+22}$	$1.78x10^{+21}$	$2.32x10^{+21}$	$1.11x10^{+21}$
T [$^{\circ}C$]	$CsP - S$			$CsP - W$		
150	$1.76x10^{+22}$	$1.47x10^{+25}$	$2.14x10^{+25}$	$2.17x10^{+23}$	$1.25x10^{+24}$	$2.95x10^{+24}$
190	$8.19x10^{+22}$	$1.87x10^{+25}$	$1.52x10^{+25}$	$3.38x10^{+23}$	$3.41x10^{+24}$	$8.16x10^{+24}$
200	$3.32x10^{+23}$	$3.22x10^{+25}$	$3.33x10^{+25}$	$2.86x10^{+22}$	$1.54x10^{+23}$	$2.78x10^{+23}$
240	$1.14x10^{+24}$	$1.14x10^{+24}$	$1.35x10^{+25}$	$8.65x10^{+22}$	$2.41x10^{+24}$	$6.61x10^{+24}$

Capítulo 6

Resumen y conclusiones de la Tesis.

En este trabajo se asentaron las bases para entender el comportamiento de ciertas sales mixtas basadas en CsH_2PO_4 bajo condiciones de atmósfera húmeda frente a experimentos de espectroscopía dieléctrica, se analizó el comportamiento de las propiedades de transporte como la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga, además, se analizó el comportamiento conductivo de dichas muestras.

Las sales $CsP - Ba$, $CsP - Mo$, $CsP - Rb$ y $CsP - W$ se obtuvieron mediante la sustitución parcial de Cesio Cs por Bario (Ba), Molibdeno (Mo) Rubidio (Rb) y Wolframio (W), respectivamente; la sal $CSP - S$ se produjo utilizando concentraciones adecuadas de Cs_2SO_4 y CsH_2PO_4 . En las muestras se observa una transición de fase superprotónica y morfológica, en una región de alta temperatura en el rango de $190^\circ C$ a $210^\circ C$, donde la conductividad aumenta 3 o 4 órdenes de magnitud.

A partir de la ecuación propuesta por Santamaría-Holek, ecuación 2.91:

$$\hat{\sigma}_\nu \propto \sigma'_{\nu,0} T \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\Delta S_m}{k_B}\right)$$

se calculó la energía de activación, la entropía de activación y entalpía de activación, los valores obtenidos son inferiores a los correspondientes en la fase de baja temperatura, es decir, la fase protónica, en donde se relaciona este comportamiento con el efecto de cambio en la estructura morfológica, además del comportamiento de la conductividad.

Se utilizó el modelo de la polarización de electrodos propuesto por Klein et al. [28], con una descripción para la constante dieléctrica del tipo Cole-Cole, para ajustar los datos experimentales de la espectroscopía de impedancia para la $\tan\delta$, ecuación 2.76:

$$\tan\delta = \frac{(\omega\tau)^\alpha \sin(\frac{\pi\alpha}{2})}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2}) + \frac{1}{M}(\omega\tau)^{2\alpha}}$$

con los modelos teóricos de Klein y Santamaría-Holek et al [44], obteniendo la difusividad, movilidad y densidad de portadores de carga.

Modelos propuestos por Klein et al. [28]. Ecs. 2.95, 2.104, 2.99

Modelos propuestos por Santamaría et al. [44]. Ecs. 2.96, 2.105, 2.100

$$D = \frac{L^2}{4M\tau_{EP}}$$

$$D = \frac{L^2\omega_{max}^{\tan\delta}}{4M^{1+\frac{1}{2\alpha}}}$$

$$\mu = \frac{qL^2}{4M\tau_{EP}k_B T}$$

$$\mu = \frac{qL^2}{4Mk_B T} \frac{\omega_{max}^{\tan\delta}}{M^{\frac{1}{2\alpha}}}$$

$$n_0 = \frac{\sigma_{dc}}{q\mu}$$

$$n = \frac{4k_B T \sigma_{dc} M^{1+\frac{1}{2\alpha}}}{L^2 q^2 \omega_{max}^{\tan\delta}}$$

También se considero el modelo propuesto para la constante dieléctrica del tipo Debye, ecuación 2.51:

$$\tan(\delta) = \frac{\omega\tau_{EP}}{1 + \frac{1}{M}\omega^2\tau_{EP}^2}$$

con el objetivo de comparar los diferentes esquemas, llegando a la conclusión que se obtienen valores más fiables con el modelo de Cole-cole ya que incorpora las interacciones del sistema.

Para la muestra $CsH_2PO_4 \rightarrow (CsP)$ se observa un salto de la conductividad de 3 o 4 órdenes de magnitud entre la región de bajas frecuencias ($150^\circ C$ a $190^\circ C$) y altas temperaturas ($200^\circ C$ a $240^\circ C$), presenta una temperatura de corte (T_c) de $199^\circ C$, la

cual es donde ocurre la transición de fase protónica a superprotónica. Respecto a la difusividad, muestra un aumento en su comportamiento conforme aumenta la temperatura, se presenta un salto de la difusividad en la temperatura de corte al igual que la movilidad. El comportamiento de la densidad de portadores de carga disminuye con el aumento de la temperatura lo que se relaciona con la reorientación de los cristales, de manera similar, ocurre en al región de la temperatura de corte.

Para la muestra $CsBaH_2PO_4 \rightarrow (CsP - Ba)$ se observa una brecha muy pequeña entre la región de bajas frecuencias ($150^\circ C$ a $190^\circ C$) y altas temperaturas ($200^\circ C$ a $240^\circ C$), lo que hace que el salto de la conductividad sea de un solo orden de magnitud, presenta una temperatura de corte (T_c) de $192^\circ C$. Respecto a la difusividad y movilidad, muestran un comportamiento similar a la conductividad, es decir, no existe un cambio abrupto como en otras muestras sino que el cambio el ligero, alrededor de un orden de magnitud. El comportamiento de la densidad de portadores de carga incrementa con el aumento de la temperatura lo que se relaciona con la reorientación de los cristales, de manera similar, ocurre en al región de la temperatura de corte.

Para la muestra $CsH_2PMoO_4 \rightarrow (CsP - Mo)$ se observa un salto de la conductividad de 3 o 4 órdenes de magnitud entre la región de bajas frecuencias ($150^\circ C$ a $190^\circ C$) y altas temperaturas ($200^\circ C$ a $240^\circ C$), presenta una temperatura de corte (T_c) de $199^\circ C$, la cual es donde ocurre la transición de fase protónica a superprotónica. Respecto a la difusividad, muestra un aumento en su comportamiento conforme aumenta la temperatura, se presenta un salto de la difusividad en la temperatura de corte al igual que la movilidad. El comportamiento de la densidad de portadores de carga disminuye de manera considerable en la temperatura de corte, pero tiene un aumento en su comportamiento conforme incrementa la temperatura.

Para la muestra $CsRbH_2PO_4 \rightarrow (CsP - Rb)$ se observa un salto de la conductividad de 4 órdenes de magnitud entre la región de bajas frecuencias ($150^\circ C$ a $190^\circ C$) y

altas temperaturas (200°C a 240°C), presenta una temperatura de corte (T_c) de 204°C , la cual es donde ocurre la transición de fase protónica a superprotónica. Respecto a la difusividad y movilidad, muestran un aumento en su comportamiento conforme aumenta la temperatura, se presenta un salto cerca de la región de la temperatura de corte; en la región de altas temperaturas, el comportamiento de la difusividad y movilidad tiene una disminución, lo que puede relacionarse a que el transporte de protones a través de poros confinados está más fuertemente influenciado por la disposición espacial de las moléculas de ese material. El comportamiento de la densidad de portadores de carga disminuye con el aumento de la temperatura lo que se relaciona con la reorientación de los cristales, de manera similar, ocurre en la región de la temperatura de corte.

Para la muestra $CsP - S$ se observa una brecha muy pequeña entre la región de bajas frecuencias (150°C a 190°C) y altas temperaturas (200°C a 240°C), lo que hace que el salto de la conductividad sea de un solo orden de magnitud, lo que se atribuye a que la muestra ya se encuentra en la fase superprotónica, lo que puede inferir que la transición de fase ocurrió en un rango de temperaturas menor al estudiado; presenta una temperatura de corte (T_c) de 192°C . Respecto a la difusividad y movilidad, muestran un comportamiento similar a la conductividad, es decir, no existe un cambio abrupto como en otras muestras sino que el cambio es ligero, alrededor de un orden de magnitud. El comportamiento de la densidad de portadores de carga incrementa con el aumento de la temperatura para el modelo de Klein con los parámetros de Debye, pero disminuye con los modelos de Klein y Santamaría-Holek con los parámetros de Cole-Cole, con la que se puede observar que los ajustes con de Cole-Cole presentan mayor confiabilidad a lo largo del trabajo.

Para la muestra $CsH_2PWO_4 \rightarrow (CsP - W)$ se observa un salto de la conductividad de 2 o 3 órdenes de magnitud entre la región de bajas frecuencias (150°C a 190°C) y altas temperaturas (200°C a 240°C), presenta una temperatura de corte (T_c) de 200°C , la cual es donde ocurre la transición de fase protónica a superprotónica. Res-

pecto a la difusividad y movilidad, muestra un aumento en su comportamiento cerca de la temperatura de corte, pero posterior a eso tiene una disminución en su comportamiento, se alcanza a ver una distinción entre la región de bajas temperaturas con la región de altas temperaturas, caracterizado por el pico cerca de la temperatura de corte. El comportamiento de la densidad de portadores de carga disminuye de manera considerable en la temperatura de corte, pero tiene un aumento en su comportamiento conforme incrementa la temperatura.

Con la realización de este trabajo, se puede concluir que los valores calculados para la difusividad y densidad de portadores de carga muestran variaciones con la temperatura, dicho comportamiento es similar a lo observado en la conductividad. La magnitud de este cambio depende directamente del dopante salino, siendo muy importante en el caso de las muestras CsP y $csP - Rb$. De manera contraria, observamos pequeño cambios en las muestras $CsP - S$ y $CsP - Ba$ en el que se presentan saltos en el comportamiento de aproximadamente un orden de magnitud. La influencia de ciertas variables puede limitar el funcionamiento de los polímeros que utilizan los electrolitos sólidos, en el caso de este trabajo, la humedad y la temperatura son variables importantes que contribuyen directamente a las propiedades conductivas y de transporte, lo cual se observa en los resultados reportados. Este trabajo se puede complementar con el aumento de las variables que contribuyen al comportamiento del sistema, dichas variables pueden ser la presión, porosidad del sistema, entre otras.

Este trabajo proporciona una forma de determinar las propiedades de transporte para analizar y diseñar electrolitos sólidos heterogéneos para su uso en dispositivos electroquímicos, incluidas las pilas de combustible y los supercondensadores.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Bibliografía

- [1] I.N. Bagryantseva y V.G. Ponomareva. “Transport and structural properties of $(1 - X)CsHSO_{4-x}KH_2PO_4$ mixed compounds”. En: *Solid State Ionics* 225 (mayo de 2011), 250–254. DOI: [10.1016/j.ssi.2012.02.032](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.032).
- [2] T. Bandara y col. “Mobile charge carrier concentration and mobility of a polymer electrolyte containing PEO and Pr4N I using electrical and dielectric measurements”. En: *Solid State Ionics* 189 (mayo de 2011), 6368. DOI: [10.1016/j.ssi.2011.03.004](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.03.004).
- [3] A. Baranov y col. “Frequency Dielectric Dispersion In The Ferroelectric And Superionic Phases Of Csh2 Po4”. En: *Ferroelectrics* 81 (mayo de 1988), págs. 183-186. DOI: [10.1080/00150198808008840](https://doi.org/10.1080/00150198808008840).
- [4] A.I. Baranov y col. “Fast proton transport in crystals with a dynamically disordered hydrogen bond network”. En: *Solid State Ionics* 36 (nov. de 1989), 279282. DOI: [10.1016/0167-2738\(89\)90191-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90191-4).
- [5] Bratríz García Baños. “Estudio y optimización de sensores de microondas para la caracterización y monitorización de materiales en procesos industriales”. Tesis doct. Universidad Politécnica de Valencia, 2011.
- [6] Dane Boysen y Sossina Haile. “Conductivity of Potassium and Rubidium Dihydrogen Phosphates at High Temperature and Pressure”. En: *Chemistry of Materials - CHEM MATER* 16 (ene. de 2004). DOI: [10.1021/cm034954a](https://doi.org/10.1021/cm034954a).
- [7] Dane Boysen y col. “High-Performance Solid Acid Fuel Cells Through Humidity Stabilization”. En: *Science (New York, N.Y.)* 303 (feb. de 2004), págs. 68-70. DOI: [10.1126/science.1090920](https://doi.org/10.1126/science.1090920).
- [8] Wiesława Bronowska. “Comment on ”Does the structural superionic phase transition at 231°C in CsH2PO4 really not exist”[J. Chem. Phys. 110, 4847 (1999)]”. En: *Chemical Physics - CHEM PHYS* 114 (ene. de 2001), págs. 611-612. DOI: [10.1063/1.1328043](https://doi.org/10.1063/1.1328043).
- [9] R. Coelho. “Sur la relaxation d’une charge déspace”. En: *Journal of Electrostatics* 18 (ene. de 1983). DOI: [10.1051/rphysap:01983001803013700](https://doi.org/10.1051/rphysap:01983001803013700).
- [10] Kenneth Cole y Robert Cole. “Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics”. En: *The Journal of Chemical Physics* 9 (abr. de 1941), págs. 341-351. DOI: [10.1063/1.1750906](https://doi.org/10.1063/1.1750906).

-
- [11] Aldo Ledesma Durán. “Difusión y adsorción en un poro catalítico de forma irregular usando la aproximación de Fick-Jacobs.” Tesis doct. Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [12] H. Eyring. “The Activated Complex in Chemical Reactions”. En: *J. Chem. Phys.* 3 (nov. de 1934), págs. 107-115. DOI: [10.1063/1.1749604](https://doi.org/10.1063/1.1749604).
- [13] Adolf Fick. “Ueber Diffusion”. En: *Annalen der Physik* 170.1 (1855), págs. 59-86. DOI: [10.1002/andp.18551700105](https://doi.org/10.1002/andp.18551700105).
- [14] Daniel Fragiadakis y col. “Molecular mobility and Li⁺ conduction in polyether copolymer ionomers based on poly(ethylene oxide)”. En: *The Journal of chemical physics* 130 (mar. de 2009), pág. 064907. DOI: [10.1063/1.3063659](https://doi.org/10.1063/1.3063659).
- [15] Daniel Fragiadakis y col. “Molecular Mobility, Ion Mobility, and Mobile Ion Concentration in Poly(ethylene oxide)-Based Polyurethane Ionomers”. En: *Macromolecules* 41.15 (2008), págs. 5723-5728. DOI: [10.1021/ma800263b](https://doi.org/10.1021/ma800263b). eprint: <https://doi.org/10.1021/ma800263b>. URL: <https://doi.org/10.1021/ma800263b>.
- [16] Abel Garcia-Bernabé y col. “Ionic transport on composite polymers containing covalently attached and absorbed ionic liquid fragments”. En: *Electrochimica Acta* 213 (ago. de 2016). DOI: [10.1016/j.electacta.2016.08.018](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.018).
- [17] Novocontrol Technologies GmbH y Co. KG. *Temperature Control Systems*. 2020.
- [18] Antonio Fernández González. *Propiedades dieléctricas de los materiales del sector metalúrgico para su posterior aplicación en microondas*. 2014.
- [19] David Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Jun. de 2017. ISBN: 9781108420419. DOI: [10.1017/9781108333511](https://doi.org/10.1017/9781108333511).
- [20] Sossina Haile. “Entropy Evaluation of the Superprotonic Phase of $CsHSO_4$: Pauling’s Ice Rules Adjusted for Systems Containing Disordered Hydrogen-Bonded Tetrahedra”. En: *Chemistry of Materials - CHEM MATER* 19 (ene. de 2007), págs. 270-279. DOI: [10.1021/cm062070w](https://doi.org/10.1021/cm062070w).
- [21] Sossina Haile y col. “Solid acid proton conductors: From laboratory curiosities to fuel cell electrolytes”. En: *Faraday discussions* 134 (feb. de 2007), 17-39; discussion 103. DOI: [10.1039/B604311A](https://doi.org/10.1039/B604311A).
- [22] Sossina Haile y col. “Solid acid proton conductors: From laboratory curiosities to fuel cell electrolytes”. En: *Faraday discussions* 134 (feb. de 2007), 17-39; discussion 103. DOI: [10.1039/B604311A](https://doi.org/10.1039/B604311A).
- [23] Bryan Hirschorn y col. “Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters”. En: *Electrochimica Acta* 55 (ago. de 2010), págs. 6218-6227. DOI: [10.1016/j.electacta.2009.10.065](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065).
- [24] Rudolf Holze. “Impedance spectroscopy [E. Barsoukov and J.R. Macdonald (Eds.)]” En: *Journal of Solid State Electrochemistry* 12 (mayo de 2008), págs. 651-653. DOI: [10.1007/s10008-007-0260-1](https://doi.org/10.1007/s10008-007-0260-1).
- [25] A.K. Jonscher. *Dielectric Relaxation in Solids*. Chelsea Dielectrics Press, 1983. ISBN: 9780950871103.
-

-
- [26] A.K. Jonscher. “The universal dielectric response”. En: vol. 6. Nov. de 1990, págs. 23-40. DOI: [10.1109/CEIDP.1990.201316](https://doi.org/10.1109/CEIDP.1990.201316).
- [27] A.K. Jonscher. *Universal relaxation law: a sequel to Dielectric relaxation in solids*. Chelsea Dielectrics Press, 1996. ISBN: 9780950871127.
- [28] Robert J. Klein y col. “Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy: Ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes”. En: *The Journal of Chemical Physics* 124.14 (2006), pág. 144903. DOI: [10.1063/1.2186638](https://doi.org/10.1063/1.2186638). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.2186638>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2186638>.
- [29] T. Komura S.; Ohta. *Non-Equilibrium Soft Matter Physics (Series in Soft Condensed Matter)*. World Scientific Publishing Company; London U.K., 2012. ISBN: 9814360627.
- [30] Jörg Kärger, Douglas Ruthven y Doros Theodorou. “Diffusion in Nanoporous Materials”. En: *Diffusion in Nanoporous Materials* (abr. de 2012). DOI: [10.1002/9783527651276](https://doi.org/10.1002/9783527651276).
- [31] Kwang-Sei Lee. “Hidden nature of the high-temperature phase transitions in crystals of KH_2PO_4 TYPE : Is it a physical change ?” En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids - J PHYS CHEM SOLIDS* 57 (ene. de 1996), págs. 333-342.
- [32] Mary Louie y col. “Phase transformation and hysteresis behavior in $Cs_{1-x}Rb_xH_2PO_4$ ”. En: *Solid State Ionics* 181 (feb. de 2010), 173–179. DOI: [10.1016/j.ssi.2008.11.014](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.11.014).
- [33] James Macdonald. “Theory of ac Space-Charge Polarization Effects in Photoconductors, Semiconductors, and Electrolytes”. En: *Physical Review - PHYS REV X* 92 (oct. de 1953), págs. 4-17. DOI: [10.1103/PhysRev.92.4](https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.4).
- [34] Antoni Munar y col. “Ionic conductivity and diffusion coefficients of lithium salt polymer electrolytes measured with dielectric spectroscopy”. En: *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (ago. de 2011), 3064–3069. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2011.04.012](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.04.012).
- [35] Song-yul Oh y col. “Mechanochemically synthesized CsH_2PO_4 – $H_3PW_{12}O_{40}$ composites as proton-conducting electrolytes for fuel cell systems in a dry atmosphere”. En: *Science and Technology of Advanced Materials* 12 (mayo de 2011), pág. 034402. DOI: [10.1088/1468-6996/12/3/034402](https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/3/034402).
- [36] Ever Ortiz, R.A. Vargas y B.-E Mellander. “On the high-temperature phase transitions of CsH_2PO_4 : A polymorphic transition. A transition to a superprotonic conducting phase.” En: *The Journal of Chemical Physics* 110 (mar. de 1999), págs. 4847-4853. DOI: [10.1063/1.478371](https://doi.org/10.1063/1.478371).
- [37] Ever Ortiz, R.A. Vargas y B.-E Mellander. “On the high-temperature phase transitions of some KDP-family compounds: A structural phase transition. A transition to a bulk-high proton conducting phase.” En: *Solid State Ionics* 125 (oct. de 1999), págs. 177-185. DOI: [10.1016/S0167-2738\(99\)00173-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00173-3).
-

-
- [38] Junichiro Otomo y col. "Proton Conduction of CsH₂PO₄ and its Composite with Silica in Dry and Humid Atmospheres". En: *Solid State Ionics* 156 (ene. de 2003), págs. 357-369. DOI: [10.1016/S0167-2738\(02\)00746-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00746-4).
- [39] Internationa Union of Pure y Applied Chemistry. *Mobility*. 2020.
- [40] John Reitz, Frederick Milford y Robert Christy. "Foundations of Electromagnetic Theory (4th Edition)". En: *Physics Today* 14 (ene. de 1961). DOI: [10.1063/1.3057476](https://doi.org/10.1063/1.3057476).
- [41] Zail Omán Rodríguez Moré y col. *Estudio de la permitividad dieléctrica compleja en ron y sus mezclas, etanol y agua a frecuencias de microondas usando prueba coaxial*. 2019.
- [42] J Sangoro y col. "Charge transport and mass transport in imidazolium-based ionic liquids". En: *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* 77 (mayo de 2008), pág. 051202. DOI: [10.1103/PhysRevE.77.051202](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.051202).
- [43] Ivan Santamaria Holek y col. "Entropic restrictions control the electric conductance of superprotonic ionic solids". En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 22 (nov. de 2019). DOI: [10.1039/C9CP05486C](https://doi.org/10.1039/C9CP05486C).
- [44] Ivan Santamaria Holek y col. "Temperature Dependence of Anomalous Protonic and Superprotonic Transport Properties in Mixed Salts Based on CsH₂PO₄". En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (mayo de 2019). DOI: [10.1039/C8CP07472K](https://doi.org/10.1039/C8CP07472K).
- [45] J Scully, D Silverman y Martin Kendig. *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*. Ene. de 1993. DOI: [10.1520/STP1188-EB](https://doi.org/10.1520/STP1188-EB).
- [46] Anatoli Serghei y col. "Electrode polarization and charge transport at solid interfaces". En: *Phys. Rev. B* 80 (nov. de 2009). DOI: [10.1103/PhysRevB.80.184301](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.184301).
- [47] Laszlo Solymar y D. Walsh. *Lectures on the Electrical Properties of Material*. Vol. 39. Dic. de 1993. DOI: [10.1119/1.1987989](https://doi.org/10.1119/1.1987989).
- [48] Torben Sørensen y Vicente Compañ. "Complex permittivity of a conducting, dielectric layer containing arbitrary binary Nernst–Planck electrolytes with applications to polymer films and cellulose acetate membranes". En: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (dic. de 1995), págs. 4235-4250. DOI: [10.1039/FT9959104235](https://doi.org/10.1039/FT9959104235).
- [49] Yangyang Wang y col. "Decoupling of Ionic Transport from Segmental Relaxation in Polymer Electrolytes". En: *Physical review letters* 108 (feb. de 2012), pág. 088303. DOI: [10.1103/PhysRevLett.108.088303](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.088303).
- [50] Yangyang Wang y col. "Examination of methods to determine free-ion diffusivity and number density from analysis of electrode polarization". En: *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* 87 (abr. de 2013), pág. 042308. DOI: [10.1103/PhysRevE.87.042308](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.042308).
-

-
- [51] Michael Wübbenhorst y J. Turnhout. “Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling”. En: *Journal of Non-Crystalline Solids* 305 (dic. de 2012), págs. 40-49. DOI: [10.1016/S0022-3093\(02\)01086-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01086-4).
- [52] Carlos León Yebra. “Relajación de la conductividad eléctrica en conductores iónicos cristalinos.” Tesis doct. Universidad Complutense de Madrid, 1997.
- [53] H.D. Young y col. *Física universitaria con física moderna 12ED. Volumen II*. Física universitaria v. 2. Pearson Educación, 2009. ISBN: 9786074423044. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=dYpHuQAACAAJ>.

Dirección General de Bibliotecas de la UNQ