

Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y una técnica de análisis

ALFONSO HUANOSTA TERA*

*Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México*

Apartado postal 70-360, 04510 Coyoacán, D.F., México

Recibido el 21 de noviembre de 1991; aceptado el 5 de marzo de 1992

RESUMEN. El descubrimiento y posterior desarrollo de materiales conductores de iones ha convertido el tema de la conductividad iónica en una de las áreas clásicas de la física-química. Esto ha provocado también un gran interés tecnológico en una amplia gama de materiales cerámicos, debido a su gran potencial de uso en dispositivos tales como, baterías, sensores, . . . etc. En el proceso de caracterización de estos electrolitos sólidos, o conductores superiónicos como también se les ha llamado, se han implementado técnicas y otras han cobrado auge, tal es el caso de la técnica de espectroscopía de impedancias.

La espectroscopía de impedancias se ha convertido en un valioso instrumento en el estudio y comprensión de sistemas conductores de iones. Una de las ventajas de esta técnica es que los datos experimentales pueden analizarse utilizando un modelo de circuitos equivalentes. Los elementos del circuito equivalente representan los diversos procesos involucrados en el fenómeno de conducción. En esta nota se describen algunas características sobresalientes de los electrolitos sólidos, algunas aplicaciones y los principios de la técnica de espectroscopía de impedancias.

ABSTRACT. Since the discovery of ionic conductors the interest in exploring for new materials in which the conduction of the electrical current is practically exclusively caused by ions is considerable. The interest to understand the ionic conductivity phenomena is increasing and even becoming a broad interdisciplinary field involving physics and chemistry. Technological applications of a wide variety of ceramic ionic conductors are now possible in several electrochemical devices. The current procedures to investigate the electrical behaviour of solid electrolytes are becoming important, particularly impedance spectroscopy.

Impedance spectroscopy appears as a powerful method of characterizing many of the electrical properties of new materials. One of the first advantages in the use of this method is that ideally the analysis of the charge transport processes in a material can be made using an equivalent circuit comprised of ideal resistors and capacitors. Some characteristics and applications of ionic conductors and the impedance spectroscopy technique are briefly reviewed.

PACS: 72.80.-r; 66.30.Jt

I. INTRODUCCIÓN

1.1. El principio

Algunos materiales cerámicos se conocen desde hace mucho tiempo, pero fue hasta los años 30 de este siglo que los materiales cerámicos comenzaron a estudiarse sistemáticamente.

*El autor es estudiante del programa de doctorado del CICESE.

La estructura del LiNbO_3 fue descrita por Zachariasen en 1928. A partir de entonces el interés por conocer y estudiar los sistemas cerámicos ha crecido. Las últimas tres décadas han contemplado una verdadera explosión en el número de compuestos cerámicos obtenidos en los laboratorios, por medio de síntesis de estado sólido. Muy interesantes han resultado ser aquellos sistemas cerámicos susceptibles de modificar alguna o algunas de sus propiedades físicas o químicas cuando se incorporan a sus estructuras cristalinas diversos iones. Actualmente se conoce una serie de compuestos cerámicos capaces de conducir iones a través de su estructura, esto es, sólidos formados por una red rígida de iones a través de la cual otros iones pueden migrar [1,2,3,4].

A estos compuestos se les conoce ahora, genéricamente, como electrolitos sólidos o conductores superiónicos. Estos sistemas, conductores de iones, incluyen aquellos materiales en los cuales la existencia de defectos de la red, o de estructuras de canales, permiten que los iones fluyan rápidamente a través de ellos.

1.2. La Historia

En la década de los 60, Yao y Kummer reportaron que un compuesto cerámico no estequiométrico conocido como sodio- β -alúmina podía alcanzar una conductividad comparable a la del NaCl (0.1 molar) acuoso [$1.1 \times 10^{-2} (\text{Ohm-cm})^{-1}$], a temperatura ambiente. Ellos aseguraron que los portadores de carga eran iones Na^+ . Se puede decir que esto marcó el inicio de una verdadera revolución tecnológica en el diseño y construcción de baterías a base de electrolitos sólidos [5]. En la búsqueda de materiales conductores de iones útiles en la construcción de baterías se han encontrado numerosos problemas, uno de los principales es que los conductores de iones con frecuencia también conducen electrones y esto es incompatible con una de las condiciones que debe llenar toda batería: que la rapidez de auto-descarga sea muy pequeña. Cuando el componente de conductividad electrónica es alto, la rapidez de auto-descarga aumenta.

Las características que debe llenar un material susceptible de utilizarse como electrolito sólido son: elevada conductividad iónica, muy baja conductividad electrónica y estabilidad hacia los electrodos a la temperatura de uso.

Han pasado muchos años y ahora se conoce una serie de compuestos que están siendo utilizados como electrolitos sólidos, y más aun, el estudio de la conductividad iónica en materiales sólidos es, hoy en día, una de las áreas clásicas de la química, física, ciencia de materiales y aun ingeniería.

1.3. Usos, posibilidades y dificultades

De la misma forma como el número de electrolitos sólidos aumentó en años recientes, así mismo las posibilidades de uso de estos materiales se ha diversificado, en el área de la electroquímica principalmente. Pueden usarse en baterías primarias o secundarias (recargables), sensores, bombas de gas, reactores electroquímicos, supercapacitores, síntesis de nuevos materiales por intercambio de iones [6], carátulas luminosas de estado sólido (*displays*)... etc.

También en dispositivos ópticos es posible encontrar aplicaciones de estos materiales, pues la inserción de pequeñas cantidades de iones en el compuesto apropiado puede inducir modificaciones importantes en sus propiedades ópticas [7].

Por una parte, la variedad de electrolitos sólidos conocidos ahora incluye compuestos en los que los portadores de carga son iones de H, Ag, Cu, Li, F, Na, K, Al, entre otros. Pero por otra parte existen problemas, respecto a la fenomenología involucrada en el proceso de conducción, que no están totalmente resueltos. Por ejemplo, se hacen esfuerzos para comprender la naturaleza del movimiento individual y colectivo de los iones dentro del sólido. También se busca entender cómo pueden estar relacionadas la energía de activación para el movimiento de los iones y la estructura del electrolito.

2. MODELOS DE FRENKEL Y SHOTTKY

En el estudio de los electrolitos sólidos resulta particularmente interesante la caracterización de estructura cristalina, de enlace iónico y de movimiento de iones a través de la estructura. En la actualidad para hacer este tipo de estudios es posible usar técnicas como difracción de rayos-X y de neutrones, resonancia magnética nuclear, difusión y mediciones de conductividad, espectroscopía Raman y de infrarrojo, entre otras.

Además de la necesidad de utilizar diversas técnicas de investigación, como las mencionadas, es indispensable contar con modelos físico-matemáticos que permitan avanzar en la descripción fenomenológica de los procesos involucrados.

Los iones portadores de carga en un conductor iónico podrán viajar a través del sólido si satisfacen al menos dos condiciones: a) que puedan ganar suficiente energía para salvar barreras de potencial que les impidan moverse; b) que dispongan de conjuntos de sitios energéticamente equivalentes interconectados formando canales de transporte a través de sólidos.

Frenkel y Schottky [8] desarrollaron los modelos para hacer una descripción microscópica clásica de la forma en que los iones de la red, saltando entre sitios vacantes o sitios intersticiales, pueden dar como resultado migración iónica de largo alcance en una red cristalina. Los modelos se conocen como: por vacancias, por intersticiales y por intersticialidad.

El modelo de vacancias involucra el movimiento de una vacancia, a través de la red, por saltos sucesivos del ion en dirección opuesta al movimiento de las vacancias. En el esquema de intersticiales un ión se mueve a través de una serie de sitios intersticiales. Por su parte, el mecanismo de intersticialidad involucra un movimiento cooperativo, en el cual un ion de la red salta hacia un sitio intersticial y otro ion intersticial llena la vacancia generada. Esto se ilustra en la Fig. 1. Este es, por cierto, un modelo sencillo pero permite explicaciones consistentes en muchos casos.

Un mecanismo de conducción iónica particularmente interesante lo presenta la estructura de la β -alúmina. Se dice que éste es un conductor bidimensional porque los iones de sodio, (Na^+) migran en forma prácticamente libre en planos de conducción localizados entre bloques de espinela (Fig. 2). Estos planos contienen un mayor número de sitios disponibles para el Na^+ , que los Na^+ existentes y esto favorece el transporte iónico [9]. La espinela es una estructura cristalina que se presenta en forma de "bloques", su fórmula

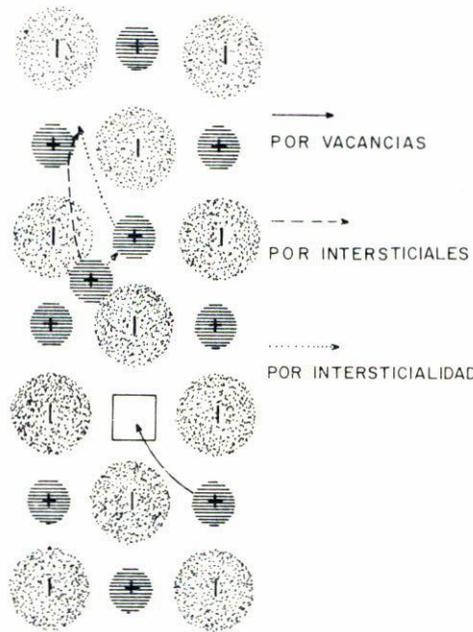


FIGURA 1. Aquí se ilustran los tres mecanismos clásicos para conductividad iónica en sólidos cristalinos [8]. En esta figura la flecha con línea continua indica el movimiento del ion hacia la vacancia. La línea de trazos describe el movimiento del ion de un sitio intersticial a otro del mismo tipo. La trayectoria punteada más larga es la que seguiría un ion de la red hasta un sitio intersticial, la trayectoria corta indica como otro ion intersticial ocupa la vacancia generada.

química general es AB_2O_3 . Los bloques de espinela son cuatro capas de óxido, en las cuales las capas de óxido están en una secuencia de apilamiento *abca*. Los bloques están separados por capas deficientes en oxígeno, en las cuales está el Na^+ , éstas constituyen en realidad los planos de conducción. La celda unitaria es hexagonal con $a = 5.6$ y $c = 22.5$ amstrongs.

Para todos estos mecanismos la conductividad ionica, σ , puede describirse por una ecuación de Arrhenius (σ o σT) = $\sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, donde σ_0 puede estar relacionada con cantidades que involucran carga ionica, concentración de iones móviles, frecuencia de intento y distancia de salto.

De esta breve discusión se desprende que para que un sólido tenga alta conductividad iónica a temperaturas mucho más bajas que su punto de fusión debe satisfacer tres requisitos: i) alta concentración de portadores de carga potenciales; ii) elevada concentración de vacancias o sitios intersticiales; iii) la energía de activación requerida para que los iones salten de sitio a sitio de la red debe ser pequeña. La conductividad iónica es muy sensible al valor de E_a , consecuentemente la condición (iii) resulta ser la más difícil de llenar.

Experimentalmente se ha encontrado que muchos sistemas cerámicos muestran una dependencia de la conductividad respecto a la temperatura que satisface la ecuación de Arrhenius. De cualquier forma, un problema central en la teoría de la conductividad de electrolitos sólidos es la identificación de los principales factores que influncian la energía de activación aparente, E_a . Es decir, la energía de activación que se mide experimen-

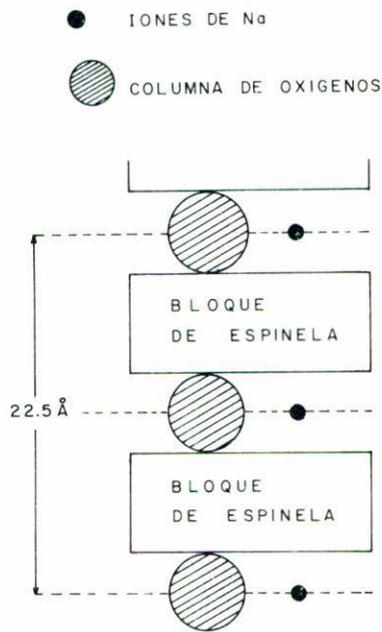


FIGURA 2. Esquema de un conductor bidimensional [9].

talmente y que puede estar formada por términos de entropía y energía relacionados con la creación y proceso de saltos de los portadores de carga móviles. En el caso de conductores por defectos la energía de activación ha sido desdoblada [9] en términos que representan la creación y migración de defectos puntuales. La cuestión, en este caso, es si esta aproximación puede extenderse realísimamente a conductores iónicos en los cuales el movimiento de los iones es altamente cooperativo o correlacionado.

3. ALGUNAS APLICACIONES DE LOS ELECTROLITOS SÓLIDOS

Como se mencionó antes, existen diversas aplicaciones de los electrolitos sólidos. Aquí se describirán someramente algunos de ellos.

3.1. La pila Na/ β -alúmina/S

Esta pila usa dos líquidos como reactantes, Na y S, a 300–350°C, separados por el electrolito sólido β -alúmina. La β -alúmina es químicamente estable al Na y al S, conduce por iones y prácticamente no participan electrones en el proceso de conducción. En la Fig. 3 se muestra el diagrama de fases y la pila del sistema de Na/ β -alúmina/S. Al inicio de la descarga, mientras los productos de descarga están en la región de inmiscibilidad de líquidos, el voltaje es de 2.08 V y cae gradualmente hasta 1.78 V y se comienza a obtener Na_2S_2 precipitado. En esta etapa se considera que la pila alcanza su estado descargado. Estas pilas tienen una densidad de potencia teórica de 760W h/kg. La pila Na/ β -alúmina/S puede considerarse como una pila de alta temperatura. Otras pilas en desarrollo son

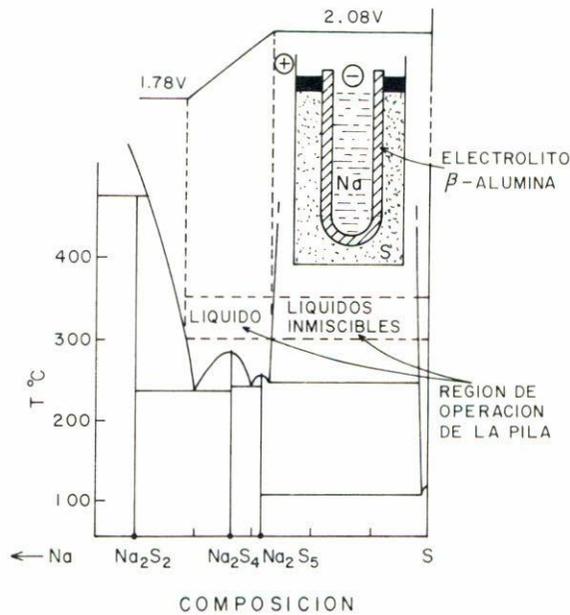


FIGURA 3. Diagrama de fases [6] y pila del sistema Na/ β -alúmina/S.

aquellas que emplean compuestos poliméricos, compuestos de Li y compuestos de plata como electrolitos sólidos.

3.2. Sensores de oxígeno

Los sensores de oxígeno son importantes en múltiples aplicaciones para determinar contenido de oxígeno en gases y líquidos. Estos sensores son utilizados, por ejemplo, para determinar la cantidad de oxígeno disuelto en metales fundidos. En la interface electrodo/electrolito un átomo metálico de uno de los electrodos podría ser oxidado a ion metálico el cual entra al electrolito, utilizándolo como medio de transporte, para migrar hacia el otro electrodo. El flujo de iones a través del electrolito se balancea por flujo de electrones en el circuito externo, provocando una diferencia de potencial medible entre los dos electrodos. En la Fig. 4, se muestra el mecanismo bajo el cual opera un sensor, el potencial generado entre los electrodos, V , es una función del cociente de las presiones parciales de oxígeno en los dos compartimientos:

$$V \propto \ln \frac{p'O_2}{pO_2}$$

Esta ecuación puede correlacionarse con la concentración de oxígeno a determinar.

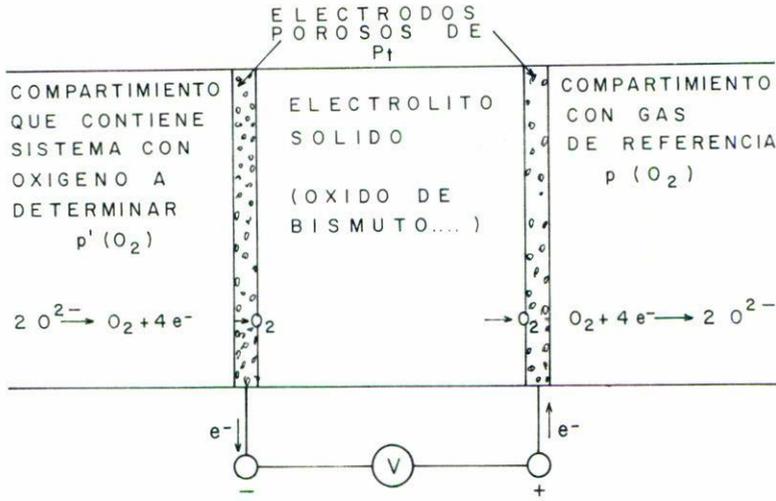


FIGURA 4. Ilustración esquemática del funcionamiento de un sensor a base de electrolitos sólidos.

3.3. Bombas de oxígeno

El mismo principio utilizado por los sensores de oxígeno puede usarse en las bombas de oxígeno. Si los dos electrodos se cortocircuitan, entonces el oxígeno puede bombearse de un compartimiento a otro.

3.4. Reactores electroquímicos

En este caso opera el mismo principio descrito en la Sec. 3.2, aquí ocurre una oxidación parcial electroquímica de hidrocarburos (gas natural) para obtener productos industrialmente útiles, tales como CH_3OH y C_2H_4 . Otras aplicaciones pueden encontrarse en las Refs. [5,6].

4. ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIAS

4.1. Planteamiento del problema

En la caracterización de procesos de transporte en los electrolitos sólidos está ganando terreno la técnica conocida como espectroscopía de impedancias. Quizá el aspecto más atractivo de esta técnica como instrumento para investigar propiedades eléctricas y electroquímicas de sistemas sólidos, y aun líquidos, es la conexión directa que frecuentemente existe entre el comportamiento de un sistema real y el comportamiento de un modelo idealizado de circuitos consistentes de componentes eléctricos discretos. El investigador sólo tiene que comparar los datos experimentales, en términos de impedancias, por ejemplo, con las curvas teóricas generadas por el o los circuitos equivalentes elegidos para representar los procesos físicos que tengan lugar en el sistema que se está investigando [10,11,12,13,14].

El modelo no intenta una descripción exacta del movimiento individual de los portadores de carga, sin embargo los parámetros manejados en el modelo podrían ser considerados como promedios de los parámetros que se manejan en un modelo microscópico.

La síntesis de nuevos electrolitos sólidos, particularmente cerámicos, se hace por técnicas de estado sólido y generalmente se obtienen en forma de microcristales. Para ser utilizados en dispositivos, estos materiales deben ser conformados a través de técnicas de sinterizado y moldeado. Cualquiera que sea la forma final del material electrolítico, éste estará constituido por un apiñamiento de granos en contacto unos con otros. Caracterizar eléctricamente el material implica conocer las propiedades de conducción de los granos pero también de las fronteras de grano, las cuales pueden jugar un papel importante en el comportamiento eléctrico global del material. Normalmente la respuesta eléctrica de los granos y las fronteras exhiben diferente dependencia de la frecuencia, para una temperatura dada. Esta circunstancia se aprovecha ventajosamente utilizando el método de análisis de espectroscopía de impedancias, pues es posible determinar las propiedades de conducción eléctrica de los granos y las fronteras de grano de manera paralela pero independiente [11,15].

4.2 Modelaje

El principio básico de la técnica de espectroscopía de impedancias descansa en el análisis de la respuesta eléctrica del sistema frente a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. El intervalo de frecuencia que llega a usarse en estos estudios puede ser muy amplio (10^{-3} – 10^{12} Hz), dependiendo del interés particular. Esta es una razón de peso para utilizar esta técnica como un poderoso instrumento de investigación [16].

Una vez que un electrolito sólido ha sido conformado como paralelepípedo o como pastilla, entonces es necesario colocarle, en caras planas opuestas, algún material que funcione como electrodo, puede ser plata, oro, platino, etc., dependiendo de características propias de cada material. La configuración final sería entonces electrodo/electrolito/electrodo.

En el esquema de circuitos equivalentes, un electrolito sólido policristalino puede modelarse pensando en que una resistencia (R) representa una trayectoria de conducción, bien a través de los granos o a través de las fronteras de grano. Así, una resistencia (R) en particular podría explicar la conductividad del cristal o bien alguna transición química y/o cristalográfica. Elementos capacitivos (C) e inductivos (L) se asocian generalmente a regiones de polarización de carga espacial y también con absorción específica y procesos de electrocristalización en los electrodos [17].

Un ejemplo sencillo de modelaje se muestra en la Fig. 5. En este caso supondremos que se trata de un conductor iónico policristalino sinterizado en forma de pastilla y con electrodos en sus caras planas. Es posible imaginar a la pastilla policristalina como formada por un apilamiento de barras como la que se muestra en la última figura [11].

Cada barrita puede tener un número elevado de granos (g) isotrópicos y homogéneos y fronteras de grano (fg). Una suposición que se hará aquí es que las fronteras de granos poseen una resistencia muy elevada al paso de los iones y que los electrodos no conducen portadores de carga iónicos. En la práctica estas dos condiciones no representan una restricción fuerte para el modelo. En el primer caso es posible darse cuenta a partir de información experimental si las fronteras permiten o no el paso de portadores de carga, y

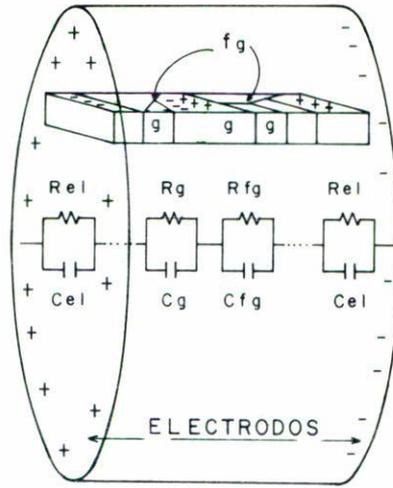


FIGURA 5. Representación de un electrolito sólido sinterizado en forma de pastilla. En el esquema se muestra una barra formada por microgranos y fronteras de grano, también se observa un circuito equivalente para la barra.

en el segundo basta elegir adecuadamente el material de los electrodos para que éstos se comporten como bloqueadores efectivos de cargas eléctricas.

Aplicar una diferencia de potencial en los electrodos de la pastilla debe tener el efecto de provocar migración de cargas en el interior de los granos. La acumulación de carga en la vecindad cercana a las fronteras de grano hace pensar en un sistema de dipolos orientados. Esto se aprecia también en la Fig. 5.

Para completar el modelaje sólo resta construir el circuito equivalente. En esta etapa es importante tener una idea clara de los procesos físicos que estén ocurriendo, esto ayudará a utilizar las combinaciones de elementos eléctricos, y las interconexiones de combinaciones, que mejor simulen el comportamiento experimental del electrolito sólido. En nuestro ejemplo, R_g describiría una trayectoria de conducción en los granos y debe combinarse en paralelo con C_g , que describe la polarización del mismo grano, porque estos elementos son físicamente inseparables. Con las fronteras de grano ocurre algo semejante, R_{fg} y C_{fg} van en paralelo. Pero granos y fronteras de grano son "vecinos", entonces los circuitos RC que los describen deben conectarse en serie, como en la Fig. 5. Esta línea de razonamiento conducirá finalmente al diseño completo del circuito equivalente. En este caso se ha considerado que no se requieren elementos inductivos en el circuito equivalente.

4.3. Circuitos eléctricos

La solución de un problema que involucra voltajes y corrientes dependientes del tiempo puede convertirse en un problema algebraico engorroso, éste se puede simplificar un poco si se expresa el voltaje y la corriente alternos en términos de números complejos.

Un esquema aceptable de presentar y procesar información experimental de carácter eléctrico es el formalismo de impedancias complejas, aunque existen otras posibilidades, equivalentes en principio, como son los formalismos de admitancias complejas, Y^* , per-

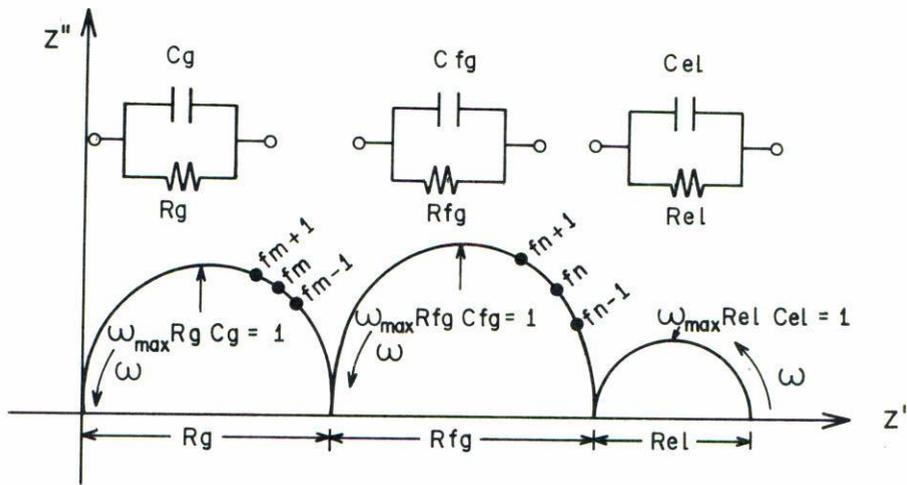


FIGURA 6. Semicírculos generados por tres mallas RC en paralelo combinados en serie.

mitividad compleja, ϵ^* , y módulo complejo, M^* [18], donde $Y^* = (Z^*)^{-1}$, $M^* = j\omega\epsilon_0 Z^*$ y $\epsilon^* = -jY^*/\omega\epsilon_0$, ϵ_0 es la permitividad del vacío y ω la frecuencia angular. El concepto de impedancia eléctrica fue introducido por Oliver Heaviside alrededor de 1880 y fue desarrollado posteriormente en forma de representación compleja por A.E. Kennelly y C.P. Steinmets. El concepto de impedancia es un concepto más general que el de resistencia debido a que la impedancia toma en cuenta diferencias de fase entre voltaje y corriente, cuando éstas tienen un carácter periódico.

Para un sistema puramente resistivo con un voltaje V aplicado y la corriente i resultante vienen relacionados simplemente por $R = v/i$. Pero si el voltaje es de la forma $V(t) = Vm \sin(\omega t)$, donde $\omega = 2\pi f$, f la frecuencia de la señal, y se aplica a un sistema no puramente resistivo, entonces resultará una corriente estacionaria $i(t) = Im \sin(\omega t + \theta)$. θ representaría la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente. Convencionalmente se define la impedancia como $Z(\omega) = V(t)/i(t)$, con $|Z(\omega)| = Vm/Im$ y ángulo de fase $\theta(\omega)$. En términos complejos la impedancia se define como $Z(\omega) = Z' + jZ'' = |Z(\omega)| \exp(j\theta)$, con $\theta = \tan^{-1} |Z''/Z'|$, $|Z(\omega)| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$ y $\exp(j\theta) = \cos \theta + j \sin \theta$. Este es el esquema matemático más conveniente para el análisis de circuitos eléctricos (aquí $j = (-1)^{1/2}$).

En este lenguaje es fácil ahora escribir una ecuación para la impedancia total del modelo electrodo/electrolito/electrodo elaborado en la Sec. 4.2 e ilustrado en la Fig. 6:

$$Z^* = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{fg}}{1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2} + \frac{R_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} - j \left[\frac{\omega C_g R_g^2}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{\omega R_{fg}^2 C_{fg}}{1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2} + \frac{\omega R_{el}^2 C_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} \right].$$

Esta ecuación define idealmente una superposición de tres semicircunferencias en el plano complejo (Z' , Z''). Los radios de los semicírculos y la separación de sus centros depende

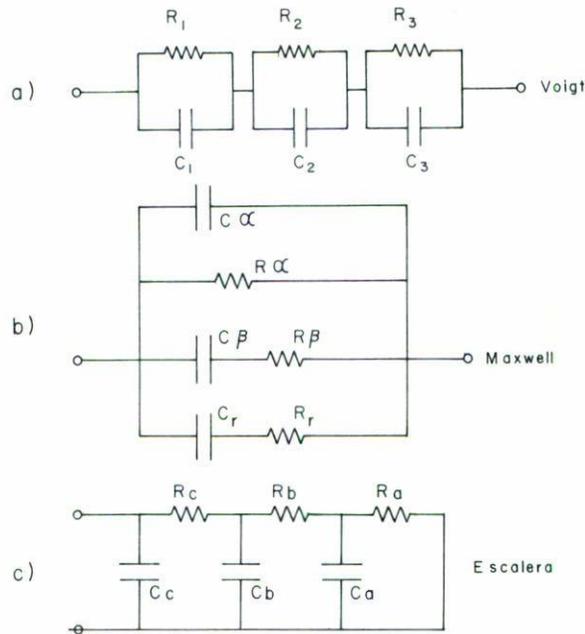


FIGURA 7. Circuitos equivalentes que producen el mismo valor de la impedancia con valores apropiados de los elementos RC .

de los valores de los parámetros R y C involucrados. Esta combinación de tres mallas RC en paralelo conectadas en serie surgió de consideraciones físicas relativamente simples.

Recurriendo exclusivamente a la teoría de circuitos eléctricos es posible encontrar otras combinaciones de los elementos RC que produzcan el mismo valor de la impedancia total del sistema. La Fig. 7 muestra tres circuitos que producirían la misma impedancia a todas las frecuencias. Estos modelos son matemáticamente equivalentes con una selección apropiada de valores de los parámetros RC involucrados.

El problema surge cuando se requiere de interpretación o predicción respecto al proceso físico en cuestión, en este caso lo recomendable es no perder de vista la física del problema. En la práctica se ha encontrado que cuando se elige el modelo de Maxwell, Fig. 7b, conviene realizar el cálculo de parámetros usando el plano de admitancias complejas, en tanto que si se elige el modelo de Voigt, Fig. 7a, resulta de mayor utilidad el empleo del plano de impedancias complejas.

4.4. Cálculo de parámetros

La respuesta eléctrica del sistema electrodo/electrolito/electrodo, esquematizada en la Fig. 6, mostraría un comportamiento un tanto ideal, pues los centros de los semicírculos están sobre el eje real, Z' , de la impedancia; no hay deformación de las curvas y la resolución entre los tres semicírculos es perfecta. En la práctica esto no sucede, es muy difícil encontrar sistemas conductores de iones que exhiban un comportamiento ideal. La aplicación de esta técnica, sin embargo, ha rendido buenos resultados en un gran número de casos, de aquí su aceptación prácticamente generalizada [17].

Para ilustrar la extracción de parámetros se usará el mismo sistema de la Sec. 4.2. De la Fig. 6 es evidente que las resistencias R_g , R_{fg} y R_{el} pueden calcularse simplemente como el valor de la intersección de los correspondientes semicírculos con el eje Z' . Los puntos máximos de cada semicírculo satisfacen la relación $\omega_{\max}RC = 1$, donde R es justamente el diámetro del semicírculo, entonces C puede conocerse para cada caso. El valor de C determina el elemento del sistema del cual proviene cada semicírculo en particular [19], pF para los granos nF para las fronteras de grano y μF para los electrodos. Con los valores de R calculados generalmente en función de la temperatura se pueden construir gráficas $\log(R^{-1})$ vs $1/T$, esquema de Arrhenius, para obtener valores de la energía de activación para conducción E_a . Mediante gráficas C vs T es posible investigar posible comportamiento ferroeléctrico, por ejemplo, en materiales susceptibles de presentar ferroelectricidad [19,20].

Manejando gráficas de $\log[Z'(\omega)]^{-1}$ vs. $\log f$, puede conocerse el componente d.c. de la conductividad y de la región de bajas frecuencias de estas mismas gráficas es posible determinar si el tipo de portadores de carga son realmente iones [21]. Las componentes real e imaginaria de la impedancia, por ejemplo, graficadas contra la frecuencia pueden revelar comportamientos característicos de los materiales en intervalos particulares del espectro de frecuencias.

Otro ejemplo, la conductividad de un conductor iónico está determinado por la concentración de iones móviles y por la rapidez con que los portadores saltan de sitio en sitio de la red, usando esta técnica es posible calcular la "rapidez de salto" y estimar la concentración de iones móviles [22,23,24].

En resumen, una combinación adecuada del manejo de los parámetros que se vayan obteniendo en la aplicación de esta técnica puede tener alcances en ocasiones insospechados [25,26,27].

5. COMENTARIOS FINALES

El interés en el manejo de la técnica de espectroscopía de impedancias es creciente y parece destinada a jugar un papel destacado en la caracterización de materiales susceptibles de usarse en los campos de la electroquímica y ciencia de materiales en general.

Se ha hecho énfasis en que el análisis de la respuesta eléctrica de electrolitos sólidos puede hacerse, en principio, en términos de circuitos equivalentes con elementos dependientes de la frecuencia. Estos elementos estarán relacionados a fenómenos de migración cooperativa de portadores de carga en el material. Incidentalmente, este rearrreglo interno asociado a la traslación de cargas relajará el campo eléctrico aplicado y esto puede aprovecharse para investigar procesos de relajación en los materiales.

También se ha hecho notar que el comportamiento eléctrico de un electrolito sólido podría describirse matemáticamente por funciones de la forma $A^* = B(\omega^n) + jC(\omega^n)$, cuya complejidad final dependerá de la respuesta experimental del sistema físico en cuestión y de la habilidad que se tenga para elegir el circuito equivalente adecuado. Las bondades de esta técnica son innegables, pero deben reconocerse sus limitaciones. Después de todo, los modelos siempre conllevan simplificaciones de problemas frecuentemente muy complejos,

consecuentemente no puede evitarse la posibilidad de incertidumbre en las conclusiones que se alcancen ni posibles ambigüedades en la interpretación.

Por último, una gran cantidad de materiales conductores de iones se ha sintetizado e investigado. Aunque no todos han podido ser utilizados en alguna aplicación, por una u otra razón, todo el trabajo de investigación realizado ha permitido avances sustanciales en la comprensión de los fenómenos químico-físicos involucrados. Se reconocen los problemas, por supuesto, pero es de esperarse que éstos vayan encontrando solución paulatinamente.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Fís. Esteban Amano T. sus sugerencias y apoyo técnico.

REFERENCIAS

1. R.D. Shannon, B.E. Taylor and T. Berzins, *Electrochimica Acta* **22** (1977) 783.
2. Robert A. Huggins, *Electrochimica Acta* **22** (1977) 773.
3. E.C. Subbarao (ed.), *Solid electrolytes and their applications*, Plenum Press, New York (1980).
4. Anthony R. West, *Solid State Chemistry and its applications*, John Wiley & Sons. EUA (1984).
5. C. Julien, *Materials Science and Engineering* **B6** (1990) 9.
6. Anthony R. West, *J. Mater. Chem.* **1** (1991) 157.
7. M.E. Villafuerte-Castrejón, A. R. West and J. Rubio O., *Radiation Effects and Defects in Solids* **114** (1990) 175.
8. Gregory C. Farrington and Jacqueline L. Briant, *Science* **204** (1979) 1371.
9. M.D. Ingram and C. A. Vincent, *Chem. Br.*, March (1984) 235.
10. J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657.
11. Hsiu-Fung Cheng, *J. Appl. Phys.* **56** (6) (1984) 1831.
12. K.S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 341.
13. J.T.S. Irvine and A. R. West, A. Huanosta and R. Valenzuela, *Proceedings ICF-5* (1989) India 221.
14. K. Pathmanathan, L. A. Dissado, R. M. Hill, *J. Mater. Sci.* **20** (1985) 3716.
15. P.G. Bruce and A. R. West, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* **130** (1983) 662.
16. A.K. Jonscher, *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 2037.
17. J. Ross MacDonald (ed.), *Impedance spectroscopy*, John & Sons (1987).
18. I.M. Hodge, M. D. Ingram and A. R. West, *J. Electroanal. Chem.* **74** (1976) 125.
19. John T.S. Irvine, Dereck C. Sinclair and Anthony R. West, *Advanced Materials* **2** (1990) 132.
20. A. Huanosta and A. R. West, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 5386.
21. Catherine C. Hunter, Malcom D. Ingram, Anthony R. West, *J. Mater. Sci. Letters* **1** (1982) 522.
22. D.P. Almond, G. K. Duncan, A.R. West, *Solid St. Ionics* **8** (1983) 159.
23. D.P. Almond, C.C. Hunter, A.R. West, *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 3236.
24. D.P. Almond, G.K. Duncan and A.R. West, *J. Non-Crystalline Solids* **74** (1985) 285.
25. D.C. Sinclair and A. R. West, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 13486.
26. A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solid*, Chelsea Dielectrics, London (1983).
27. J.T.S. Irvine, E. Amano and R. Valenzuela, *Mat. Sci. Eng. A* **133** (1991) 140.