

Características térmico-estructurales de goetitas desordenadas y sus propiedades eléctricas determinadas por espectroscopía de impedancias

JOSÉ RAÚL CORREA REINA, DORA CANETTI DE LAS CUEVAS,
NELSON ÁLVAREZ ALVELAIZ

*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química
Universidad de la Habana
Ciudad Habana 10400, Cuba*

Y

ALFONSO HUANOSTA TERA

*Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado postal 70-360, 04510 Coyoacán, D.F., México*

Recibido el 24 de noviembre de 1995; aceptado el 6 de mayo de 1996

RESUMEN. Se sintetizaron goetitas a partir de sulfato de hierro (III) y NaOH a temperatura ambiente con un posterior tratamiento con vapor en KOH 1 mol/l a diferentes intervalos de tiempo. Se caracterizaron las goetitas preparadas mediante técnicas de ATD, espectroscopía IR, difracción de rayos X y espectroscopía ac. A distintos tiempos de tratamiento con vapor se obtuvieron los oxihidróxidos con diferente grado de cristalinidad, estos resultados y su incidencia en las propiedades estudiadas en este trabajo se correlacionan por las diferentes técnicas empleadas. El óxido de hierro obtenido por la deshidratación de la goetita mantiene la estructura de defectos hasta una temperatura entre 575 y 725°C. Se muestran las características eléctricas de los óxidos y su relación con la cristalinidad y el contenido de silicio. Se usó la técnica de espectroscopía de impedancias en la caracterización de las propiedades eléctricas. Para facilitar el cálculo de los parámetros eléctricos se utilizaron circuitos equivalentes.

ABSTRACT. Iron (III) oxyhydroxides were synthesized from solutions of iron (III) sulfate and sodium hydroxide at room temperature followed by treatments with steam in KOH at different times. Oxyhydroxides were characterized by thermal analysis, IR spectroscopy, X-ray diffraction and electrical measurements. Iron oxyhydroxides with different degree of crystallinity were obtained from different treatment times with steam whose results were related by the above techniques. The iron (III) oxide obtained maintains his defective structure up to a temperature between 575 to 725°C. Electrical characteristics of the oxides are shown and their relationship to the crystallinity and the silicon content. In order to characterize the electrical properties the technique of impedance spectroscopy was used. Equivalent circuits were used to facilitate the calculation of electrical parameters.

PACS: 61.43; 72.20

1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos e hidróxidos de hierro encuentran aplicación en la industria (pigmentos, catálisis, sensores de gases, materiales magnéticos, etc.), por esta razón se investigan extensamente los métodos para su preparación y caracterización. La vía de síntesis de estos materiales determina sus propiedades físicas y éstas a su vez influyen en su uso posterior. La obtención de un óxido de hierro con propiedades magnéticas adecuadas implica la atención estricta de la morfología de las partículas, así, por ejemplo, el material de partida para la obtención de partículas aciculares de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es el $\alpha\text{-FeOOH}$ sintético [1], el cual puede ser obtenido en forma cristalina acicular.

La literatura muestra que se pueden precisar las condiciones de síntesis para obtener las variedades aisladas o mezclas de los oxihidróxidos de hierro (III) [2-5] y controlar la morfología y tamaño de las partículas. Entre los factores más importantes para lograr una u otra variedad se pueden mencionar los siguientes: pH de precipitación, temperatura, presencia de impurezas que favorecen o inhiben la formación de una u otra especie, procedimiento de oxidación del hierro (II) o, si se parte de una sal de hierro (III), las proporciones hierro/hidróxido y tiempo de envejecimiento.

La cristalinidad es un parámetro de interés en la síntesis de los oxihidróxidos de hierro (III). Es conocido que cuando se obtiene óxido de hierro hidratado en frío el precipitado no presenta muestras de cristalinidad. Este material es termodinámicamente inestable y se le ha denominado ferrihidrita [6].

Para obtener la fase cristalina se deja envejecer el precipitado, proceso que se acelera al aumentar la temperatura. Feitknecht [7] reporta que este precipitado se deja en KOH y con agitación, mientras que otra variante es pasar corriente de vapor de agua a la disolución alcalina [8]. Kasuaki [9] estudió el crecimiento de partículas $\alpha\text{-FeOOH}$ en medio alcalino (NaOH) 1 mol/l a 200°C durante 5 h. Wei You-Du [10] encontró que la fase $\delta\text{-FeOOH}$ se transforma en $\alpha\text{-FeOOH}$ cerca de los 97°C, lo cual fue estudiado mediante DRX, espectroscopía Mossbauer y ATD.

Un trabajo más completo en este sentido lo han hecho Cornell y colaboradores [11]. Ellos encontraron que en disoluciones alcalinas la ferrihidrita u óxido de hierro hidratado ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) se transforma en goetita y/o hematita. A temperaturas entre 70-100°C se puede encontrar un intervalo de pH óptimo para evitar la formación de hematita como subproducto de esta transformación. A la temperatura de 70°C aparece un intervalo de pH entre 11 y 14 para el cual se forma sólo goetita; sin embargo, la morfología de las partículas puede variar entre acicular, maclas junto a goetita acicular y goetita acicular entrecruzada (formando parejas de cristales). Solamente a pH entre 12 y 13 y entre 13.5 y 14 se puede obtener la goetita acicular.

Respecto a la presencia de elementos extraños hay que tener en cuenta al silicio [12]. A 70°C la proporción de la hematita junto a la goetita aumenta al aumentar la concentración de silicato desde 0 hasta 1×10^{-4} mol/l y a partir de 5×10^{-4} mol/l de esta impureza ya no se transforma la ferrihidrita u oxihidróxido pseudoamorfo en goetita ni en hematita; o sea, actúa como inhibidor de esta transformación. El intervalo de pH 11-14 para la cual se puede obtener goetita a partir del material amorfo se comprime cada vez más hacia la zona de pH igual a 14 al aumentar la concentración de silicato.

En este trabajo se reportan los resultados de la síntesis del óxido de hierro por des-

hidratación de la goetita, complementando el estudio con una investigación de la dependencia del grado de cristalinidad en función del tiempo de envejecimiento. También se reportan las propiedades eléctricas de los compuestos en un amplio intervalo de temperaturas.

La caracterización de los productos de síntesis se realizó por técnicas de análisis térmico (ATD), espectroscopía de infrarrojo (IR), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de impedancias.

2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

Para la precipitación del oxihidróxido amorfo se tomaron 700 ml de una disolución de sulfato de hierro (III) 0.6 mol/l, se adicionó una solución acuosa de NaOH 1 mol/l hasta pH igual a 13 gota a gota con un flujo de 4.6 ml/min y a una velocidad de agitación de 100 r.p.m. Se dejó en reposo 4 horas a una temperatura igual a 20°C y se agitó en un recipiente de plástico 140 horas a 50°C, se filtró por gravedad y se lavó el precipitado hasta ausencia de iones sulfato. Esto se determinó mediante un ensayo universal a base de cloruro de bario, el procedimiento consiste en agregar el reactivo a porciones pequeñas del precipitado hasta que ya no apareció precipitado de BaSO₄ en las pruebas practicadas. Posteriormente se secó a 80°C en estufa durante dos horas. Se pesaron 52 g del producto, el cual denominaremos muestra F en lo sucesivo. Para obtener las muestras más cristalinas se pesaron 20 g de F, se mezclaron con 150 ml de KOH de concentración 1 mol/l, se hizo pasar corriente de vapor y se tomaron porciones a las 2, 4, 8 y 16 horas (F2H, F4H, F8H Y F16H). Después se filtraron por gravedad y se lavaron con agua destilada caliente hasta un valor de pH aproximado a 7 medido con papel indicador universal. Los precipitados así obtenidos se secaron en una estufa a 50°C y 80°C durante dos horas.

Para la espectroscopía IR se utilizó un SPECORD 75 IR entre 4000 y 400 cm⁻¹ y 2% de muestra en pastillas de KBr. El ATD y TG se realizó en un equipo DERIVATOGRAPH Q-1500D. Las condiciones de registro fueron iguales para todos los casos: un gramo de muestra, crisol de porcelana, registro al aire, temperatura máxima 1000°C, velocidad de calentamiento 10°C/min, sensibilidad en TG 500 μV, DTG 500 μV, ATD 100 μV. Los difractogramas se registraron en un equipo DRON 3, con radiación Kα de Co a 36 kV y 4 mA.

El contenido de silicio en las muestras se determinó mediante análisis espectral de emisión (AEE) el cual se llevó a cabo en un espectrógrafo PGS-2 Karl Zeiss con red de difracción de 1300 cortes/mm; tiempo de exposición de 60 s; fuente de excitación: Arco de corriente directa UBI-2 a 10 A.

Para la determinación de las propiedades eléctricas las muestras se conformaron en pastillas de un espesor aproximado de 0.9 mm y se colocaron electrodos de oro, en las caras planas de las pastillas, con pasta de oro (ORGANOGOLD). Para endurecer la pasta se introdujeron las muestras en un horno de atmósfera libre a 650°C durante 2 horas. Las muestras se colocaron una a una en un horno vertical sujetas con alambre de Pt. Se colocó un termopar a una distancia no mayor de cuatro milímetros de las muestras, para registrar adecuadamente la temperatura experimental. Se usó un puente de impedancias HP 4192 A para obtener la información de carácter eléctrico. El intervalo de frecuencias

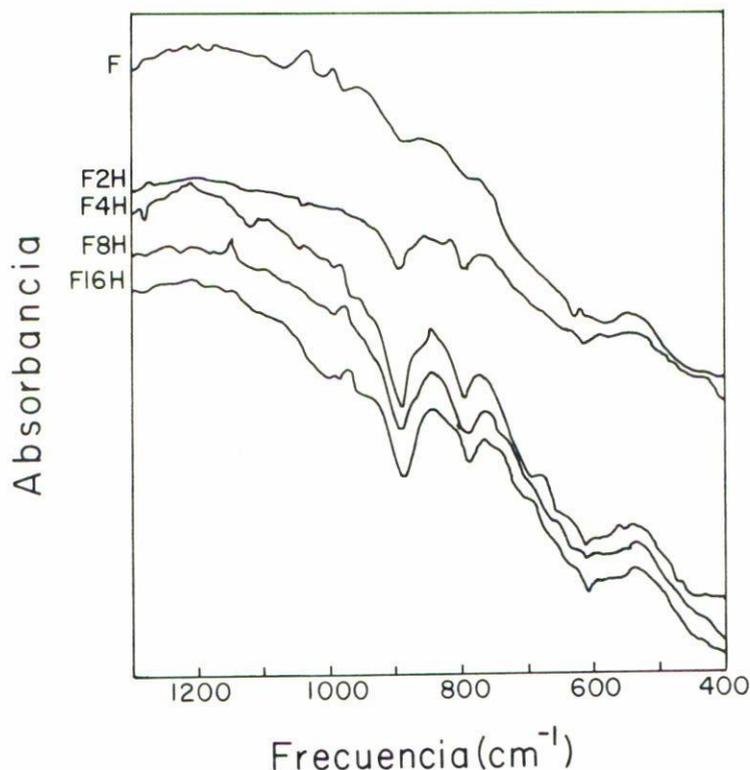


FIGURA 1. Comparación de los espectros IR de las muestras tratadas respecto a la F.

utilizado fue de 5 Hz a 13 MHz. El potencial aplicado fue de 1 V en todos los casos. Estos experimentos se hicieron en el intervalo de 200 a 770°C. Las mediciones se hicieron a intervalos de 30°C, dejando pasar alrededor de 80 minutos entre mediciones, a fin de garantizar estabilidad térmica en las muestras.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro IR de la muestra no tratada con vapor en medio alcalino (F) no presenta bandas desarrolladas en la zona donde aparecen las bandas típicas de la cristalinidad de la goetita [13]. En la Fig. 1 se comparan los espectros infrarrojos de las muestras tratadas con vapor a diferentes tiempos respecto a la muestra F. Se observa que a partir de las dos horas de tratamiento aparecen las bandas que son características de la variedad α -FeOOH, y luego de 4 horas ya no hay variación significativa de la intensidad de las bandas entre 750 y 1000 cm^{-1} .

Para las muestras tratadas con vapor a 4, 8 y 16 horas se obtuvieron los difractogramas en iguales condiciones de registro. El patrón de difracción de la muestra F16H coincide con el encontrado en la JCPDS para la goetita. El análisis por DRX mostró la inexistencia de fases extrañas. En la Tabla I se enlistan los valores de distancias interplanares e intensidades relativas.

TABLA I. Resultados por DRX de la muestra F16H.

Patrón JCPDS 2-0281			Muestra F16H		
d (Å)	I/I_0	hkl	d (Å)	I/I_0	hkl
4.18	100	110	4.13	100	110
3.38	10	120	3.38	10	120
2.69	30	130	2.68	60	130
2.58	8	021	2.56	20	021
2.49	16	040	2.49	15	040
2.45	25	111	2.44	100	111
2.25	10	121	2.24	40	121
2.19	20	140	2.18	40	140
1.79	8	211	1.79	10	211
1.72	20	221	1.71	60	221
1.69	10	240	1.69	10	240
1.60	6	231	1.60	8	231
1.56	16	160	1.55	40	160
1.50	10	250	1.50	20	250
1.45	10	061	1.45	10	061

En la Fig. 2 se grafica la variación de las intensidades relativas de los picos 110, 130, 021, 040 y 111 de las muestras F4H, F8H y F16H. Se puede apreciar que al aumentar el tiempo de tratamiento se incrementa la intensidad máxima de cada pico. También se calculó, por el método de Bartram [14], el tamaño promedio de los cristalitos (300 y 350 Å). Esto concuerda con lo reportado [2] para partículas de alfa oxihidróxido de hierro (III).

Los termogramas de las muestras F y F16H aparecen en la Fig. 3. Se observa en ambos casos que en la curva ATD ocurre un efecto endotérmico agudo, el cual se desdobra en uno grande y otro pequeño como un hombro, a este último se le asocia la deshidratación del oxihidróxido, pues las curvas termogravimétricas reflejan una pérdida de masa del 10.1% para esa transición. A temperaturas mayores presentan otro pequeño efecto exotérmico, el cual no involucra variación de masa. En la muestra F16H este exoeffecto se ha corrido a temperaturas mayores y su área se reduce considerablemente. En la Fig. 4 se visualiza la variación de la temperatura del máximo en el efecto exotérmico de la descomposición térmica y la relación entre el área del pico por masa de muestra inicial, en el crisol, a diferentes tiempos de tratamiento con vapor. Como se aprecia existe un ligero aumento de la temperatura del pico exotérmico y una disminución lineal del área de dicho exoeffecto.

El contenido de silicio determinado por AEE varía apreciablemente de una muestra a otra. En la Tabla II se reportan los valores de la concentración de este elemento en las muestras escogidas.

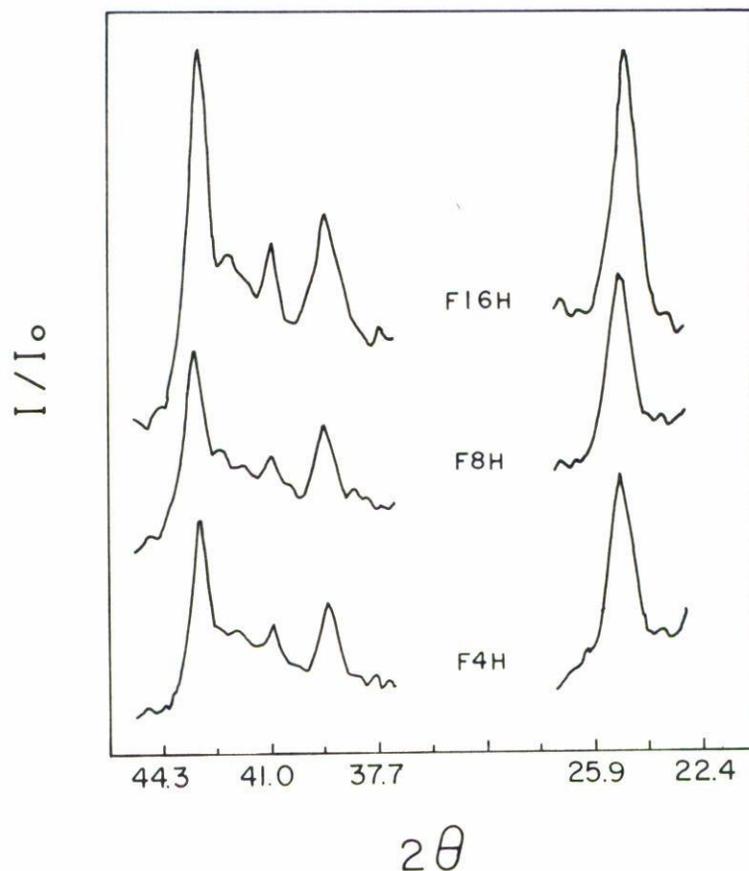


FIGURA 2. Variación de las intensidades relativas de los picos 110, 130, 021, 040 y 111 en el patrón de difracción de rayos X. (De izquierda a derecha.)

TABLA II. Valores de la concentración de silicio.

Muestra	Por ciento
F	7.7×10^{-3}
F2H	9.6×10^{-2}
F16H	$> 10^{-1}$

En cuanto a la determinación de las propiedades eléctricas, primero se utilizó el plano de impedancias para graficar la información experimental. A través de estas gráficas se obtuvieron los valores numéricos de los parámetros eléctricos.

Vale la pena hacer notar que las curvas experimentales en el plano Z'' vs. Z' siempre consistieron de un solo semicírculo. Aunque a temperaturas cercanas a 700°C el semicírculo tiende a desaparecer en la región de altas frecuencias. En muchos materiales cerámicos este comportamiento es natural, más aún, frecuentemente se forma un segundo y hasta un tercer semicírculo en la región de bajas frecuencias, al aumentar la temperatura [15]. En nuestro caso no se observó la aparición de más de un semicírculo. Este hecho es importante

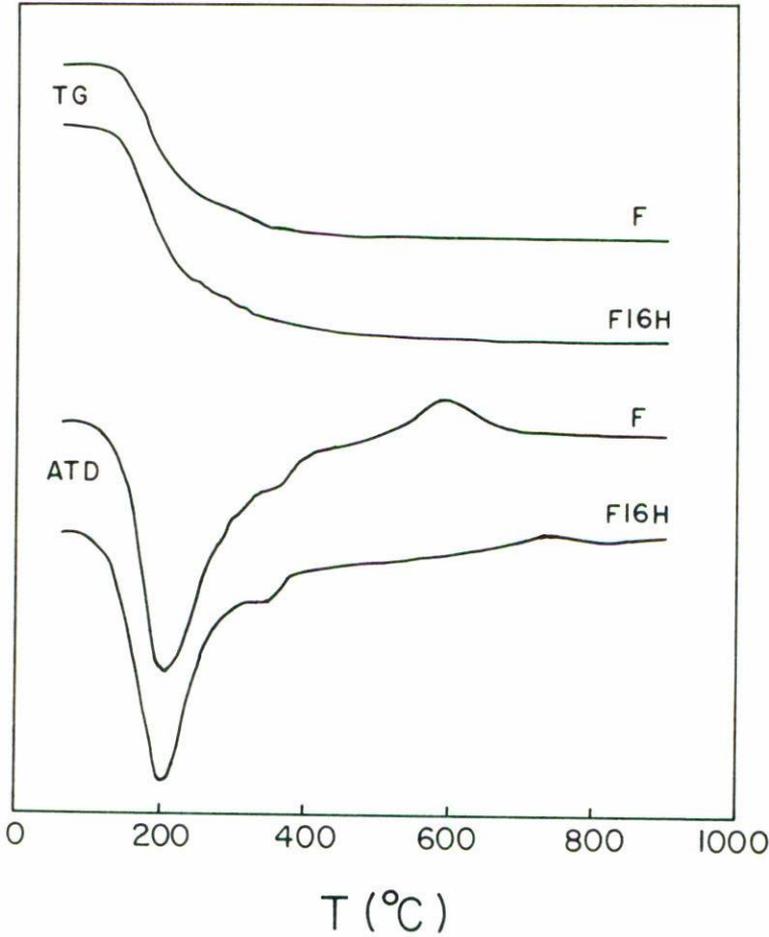


FIGURA 3. Termogramas de las muestras F y F16H.

porque permite formular un modelo, en términos de circuitos equivalentes, en forma muy simple. El modelo utilizado consistió en un circuito RC en paralelo. R y C son elementos discretos que están directamente ligados a la impedancia (Z) del sistema a través de

$$Z = R \left[\frac{1}{1 + (\omega RC)^2} - \frac{j\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right], \tag{1}$$

donde $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ y f es la frecuencia instantánea.

El cálculo de R y C se hizo utilizando las gráficas de impedancias. Los valores de R se obtuvieron como el punto de intersección entre el eje real de la impedancia y la curva experimental en la región de bajas frecuencias. El modelo propuesto garantiza que la relación $2\pi f_{\max} RC = 1$ se cumple. Entonces, es posible calcular C , una vez conociendo f_{\max} y R , para cada caso.

En la Fig. 5 se muestra un conjunto de curvas típicas en el plano de impedancias. Aquí se muestra el cambio que sufre la respuesta eléctrica de la muestra F16H en función de la temperatura. En esta figura se ha incluido el circuito RC propuesto y una curva

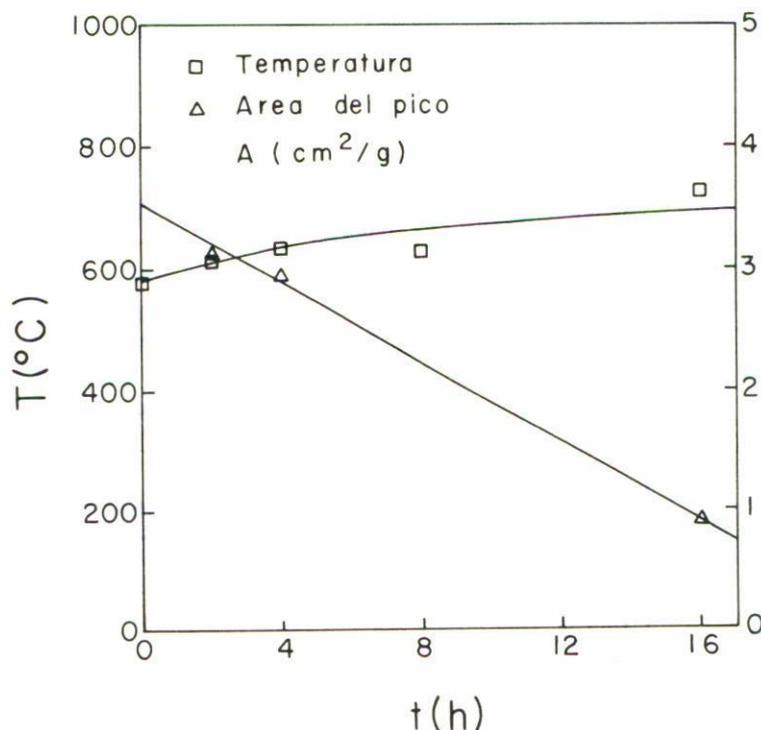


FIGURA 4. Variación de la temperatura del máximo en el exoelectro (ATD) y relación entre el área del pico por masa de muestra inicial a diferentes tiempos de tratamiento.

generada por computadora para el caso de la muestra F16H, a 317°C. La curva continua se generó utilizando la expresión matemática (1) para Z . La curva teórica correspondería al comportamiento ideal de Debye. También se incluye una pequeña gráfica experimental, insertada en la parte superior derecha, aquí ha desaparecido el semicírculo. Se discutirá más tarde que la respuesta eléctrica, a temperaturas elevadas, está dominada por un componente de conductividad dc.

Los datos experimentales exhiben cierto grado de desviación respecto al modelo propuesto, esto puede observarse para 317°C en la Fig. 5. Esta desviación es normal si se reconoce que el sistema físico bajo estudio no es un sistema ideal. Es poco probable encontrar ejemplos de sistemas físicos reales que se comporten idealmente. La razón es que todo sistema real sufre, en mayor o menor medida, pérdidas dieléctricas. En este artículo no es nuestro interés esclarecer los mecanismos de pérdidas dieléctricas que ocurran en los óxidos estudiados.

Con los valores R se calculó la conductividad ($\sigma = f.g./R$, f.g. es un factor geométrico) en función de la temperatura, graficando los valores en el esquema $\log \sigma$ vs. $1000/T$. El resultado se muestra en la Fig. 6. El comportamiento es típicamente de Arrhenius, en dos intervalos de temperatura, para cada caso. El cambio de pendiente se aprecia alrededor de 360°C. En esta figura únicamente se incluyen los resultados correspondientes a las muestras F4H y F16H. Los portadores de carga, responsables de la conducción eléctrica, deben ser electrones debido a que las gráficas de impedancias no muestran evidencias de

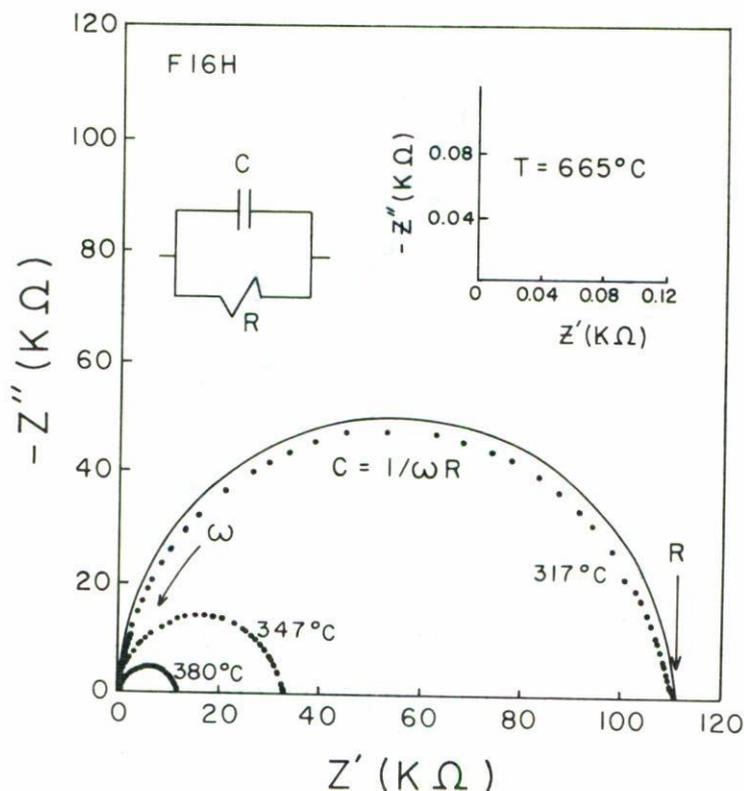


FIGURA 5. Comportamiento experimental, en el plano de impedancias, típico de las muestras estudiadas. En esta figura se muestran gráficas correspondientes a la muestra F16H, a diferentes temperaturas. Se muestra el circuito equivalente utilizado en el análisis. La curva continua fue generada a través de la Ec. (1).

polarización a los electrodos, lo cual indicaría la presencia de cargas masivas, es decir, iones.

En general, la magnitud de la conductividad puede ubicarse entre 10^{-7} y 10^{-2} $(\Omega\text{-cm})^{-1}$, para las muestras analizadas, esto significa que estos óxidos pueden considerarse como semiconductores. Las muestras con menor grado de cristalinidad inicial exhiben mayores valores de conductividad. La diferencia en los valores de conductividad calculados no alcanza una década, en escala logarítmica, entre muestra y muestra.

Es interesante observar que, arriba de los $360^\circ C$, la rapidez con que aumenta la conductividad, en función de T , no sigue la misma tendencia observada debajo de esa temperatura. Esta disminución relativa en la conductividad se explica en términos de un cambio cristalográfico en las muestras. Es decir, las muestras sufren una recristalización que conduce a la formación de una estructura más estable y con menor cantidad de defectos. La disminución de defectos estructurales trae como consecuencia una disminución en el valor total de la conductividad.

Las energías de activación asociadas al proceso de conducción eléctrica están en el intervalo $1.1 < E_a < 1.3$ eV debajo de $360^\circ C$, y $0.88 < E_a < 0.96$ eV a temperaturas mayores.

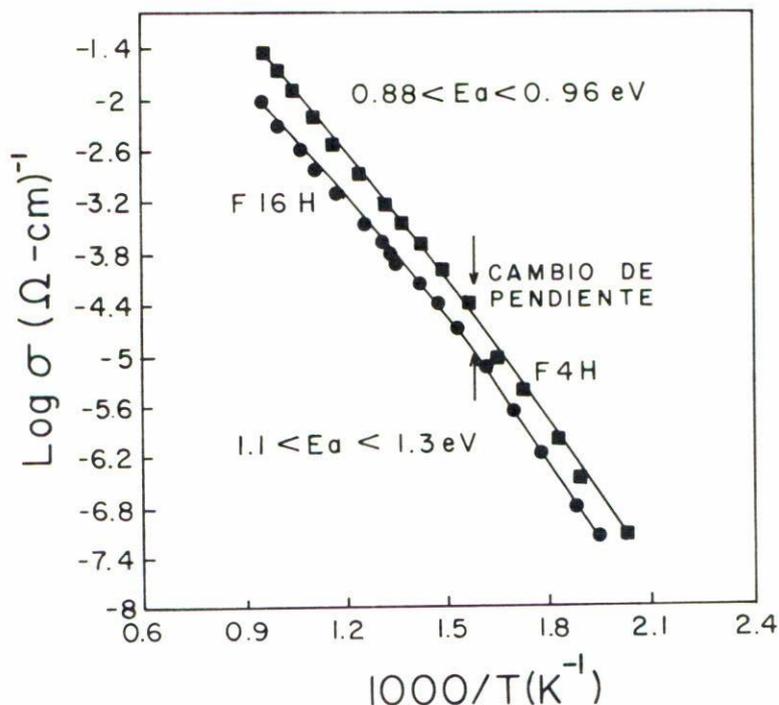


FIGURA 6. Dependencia de la conductividad en función de la temperatura. Se muestra un cambio de pendiente alrededor de 360°C .

Estos resultados están en concordancia con la interpretación de las curvas ATD de la Fig. 3. El "pico" de recristalización puede observarse a 363°C , aproximadamente. Conviene hacer ahora un comentario respecto al mecanismo que explica los resultados exhibidos en las Figs. 3 y 4. El efecto exotérmico que se obtiene en el ATD se asocia a una recristalización del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que se obtiene como producto de la deshidratación de la goetita, que pasa de un estado menos cristalino desordenado a un estado cristalino más ordenado. El hecho de que aumente la temperatura máxima del pico así como que ocurra una minimización de su área nos demuestra que la hematita que se obtiene es cada vez más estable, presenta una menor proporción de defectos estructurales y el proceso involucra menor cantidad de calor. Para una goetita bien cristalizada este exoeffecto no debe aparecer [16].

Los valores de C obtenidos del máximo de las gráficas de impedancias son del orden de 25–30 pF, lo cual indica que el semicírculo experimental en el plano de impedancias describe el comportamiento eléctrico de los granos cristalinos. Valores de C del orden de pF son característicos de la respuesta eléctrica de granos cristalinos, en tanto que valores de C del orden de nF indicarían que la respuesta corresponde a fronteras de grano [17].

La aparición en el espectro IR de bandas más intensas en orden creciente para las muestras en la zona entre $400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ es debido a estados intermedios de cristalinidad y esto es compatible con lo encontrado por DRX y ATD.

En los difractogramas la intensidad máxima para cada pico se hace mayor, lo cual evidencia que la cristalinidad se incrementa en correspondencia con el tiempo de tratamiento.

El silicio se introduce en la red cristalina del α -FeOOH, pues este elemento tiene una fuerte preferencia a la coordinación tetraédrica. Esta coordinación con cuatro átomos de oxígeno está permitida en la subred del oxígeno de la estructura de la goetita, que es hexagonal compacta con todos los sitios tetraédricos libres.

La razón de que la energía de activación para conducción disminuya al ocurrir la recristalización en cada muestra puede estar relacionado con la pérdida de las tensiones de la red, como se evidencia de las gráficas ATD y de DRX. Aparentemente el silicio está influyendo en el valor de la conductividad a cada temperatura. Este elemento tiene preferencia por ubicarse en los sitios tetraédricos de la red del óxido de hierro (III) y, por el mayor valor relativo de su electronegatividad respecto a la del hierro, puede actuar como centro de trampas profundas de electrones, haciendo posible la disminución del número efectivo de portadores de carga.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha establecido que el tratamiento térmico de la ferrihidrita con vapor conduce a la formación de la fase α -FeOOH cristalina y que se pueden obtener estados intermedios de cristalinidad variando el tiempo de envejecimiento.

Como resultado de la descomposición térmica se obtiene un óxido de hierro (III), cuya cantidad de defectos es proporcional a la de la goetita que le da origen.

El hecho de que la respuesta eléctrica de las muestras estudiadas haya mostrado la presencia de un solo semicírculo, en el plano de impedancias, nos lleva a concluir que las fronteras de grano no desempeñan un papel determinante en el proceso de conducción eléctrica en estos materiales.

Utilizando los valores de capacitancia calculados se obtuvo la constante dieléctrica de los materiales, $C = (\text{f.g.})C/e_0$, f.g. es un factor geométrico característico de cada muestra y $e_0 = 0.08854$ pF/cm. La constante dieléctrica es del orden de 70-85, dependiendo de la temperatura. Los valores más grandes de constante dieléctrica ocurren a bajas temperaturas.

Se ha propuesto [18] que una expresión de la forma

$$\sigma(\omega) = \sigma(O) + A\omega^s \quad (2)$$

describe la conductividad en función de la frecuencia y que la conducción ac y dc son, en realidad, producidos por un mecanismo común. La conclusión, enunciada en el apartado anterior, de que a temperaturas elevadas el fenómeno de conducción está controlado por un componente de corriente dc, fue obtenida de la Fig. 7 en donde se muestran gráficas de la parte real de la admitancia (Y') para la muestra F16H. En la figura se ha graficado $\log Y'(\omega)$ en lugar de $\sigma(\omega)$, ya que $Y'(\omega) \propto \sigma(\omega)$. A 317°C la curva muestra una región, debajo de 1 KHz, prácticamente independiente de la frecuencia. Enseguida, arriba de 1 KHz, el comportamiento es marcadamente exponencial respecto a ω . Esta descripción corresponde al comportamiento enunciado en la Ec. (2). En nuestro caso, al aumentar la temperatura se va perdiendo la dependencia de ω hacia la región de altas frecuencias y, al final, solamente queda la componente independiente de la frecuencia. Éste es, básicamente, un componente de conductividad dc.

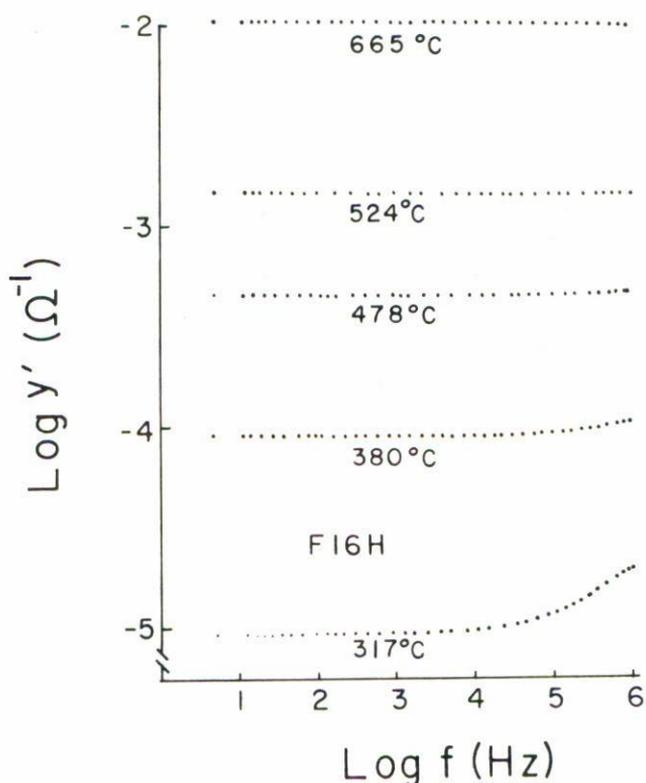


FIGURA 7. Comportamiento ac de conductividad. Aquí se grafica la admitancia en función de la frecuencia.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la M.Sc. Mayra Hernández Sánchez y al Fís. Esteban Amano T. sus opiniones, comentarios y apoyo técnico.

REFERENCIAS

1. G. Bate, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 2447.
2. R. Knight, R. Sylva, *J. Inorganic Nucl. Chem.* **36** (1974) 591.
3. J. Dousma, P. De Brwyn, *J. Colloid Interface Sc.* **64** (1978) 154.
4. R.T. Bonard, *XIV Congreso Latinoamericano de Química*, Memoria I (1981) 561.
5. M. Lorenz, G. Kemple, *J. Signalauz Mater* **12** (1984) 269.
6. R.M. Cornell, R. Giovanoli, W. Schneider, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **46** (1989) 115.
7. W. Feitknecht, A. Wytlenbach, *4th Int. Symp. Reactivity of Solids*, Editado por De Boer, Elsevier, Hol. (1960) p 234.
8. G. Brauer, *Química Inorgánica Preparativa*, Editorial Reverté, España (1958) p. 901.
9. A. Kasuaki, *Osaka Kogyo Gijutsu.* **30** (1979) 161.
10. D. You-Wei, *Wu Li Hsueh Pao.* **28** (1979) 773.
11. R.M. Cornell, R. Giovanoli, *Clays and Clay Minerals* **33** (1985) 424.
12. R.M. Cornell, R. Giovanoli, P.W. Schindler, *Clays and Clay Minerals* **35** (1987) 21.

13. I. Pliusnina, *Infraskrasnie Spectry Mineraloy*, Editorial MGU, URSS (1977) p. 173.
14. S. Bartram, *Handbook of X-Rays*, McGraw-Hill, USA, (1967) p. 17-2, 17-7.
15. P.G. Bruce, A.R. West, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 662.
16. D. Canetti, J.C. Llópiz, *Revista CNIC, Ciencias Químicas* **18** (1987) 87.
17. Jonh T.S. Irvine, Derek C. Sinclair and Anthony R. West, *Adv. Mater.* **2** (1990) 132.
18. Jeppe C. Dyre, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 2456.