

Modelamiento del salto del inverso de la resistencia del electrolito sólido NaI-AgI



Revista EIA
ISSN 1794-1237
e-ISSN 2463-0950
Año XIX/ Volumen 19/ Edición N.38
Junio-Diciembre de 2022
Reia3803 pp. 1-10

Publicación científica semestral
Universidad EIA, Envigado, Colombia

HERNANDO CORREA¹

✉ DIEGO PEÑA LARA²

Daniel Suescún Díaz³

1. Universidad del Quindío
2. Universidad del Valle
3. Universidad Surcolombiana

PARA CITAR ESTE ARTÍCULO / TO REFERENCE THIS ARTICLE /

Correa, H.; Peña Lara, D.; Suescún Díaz, D. (2022).
Modelamiento del salto del inverso de la resistencia del electrolito sólido NaI-AgI
Revista EIA, 19(38), Reia3803.
pp. 1-10. <https://doi.org/10.24050/reia.v19i38.1517>

✉ Autor de correspondencia:

Peña Lara, D. (Diego):
Ph. D. Universidad del Valle
Correo electrónico:
diego.pena@correounivalle.edu.co

Recibido: 14-04-2021
Aceptado: 25-04-2022
Disponible online: 01-06-2022

Resumen

El electrolito sólido yoduro de plata (AgI) es muy estudiado porque presenta una alta conductividad cuando pasa de la fase metaestable (β -AgI) a la fase superiónica (α -AgI) a 420 K. Utilizando la configuración de dos electrodos de plata paralelos y un impedancímetro se midió la resistencia eléctrica del electrolito sólido yoduro de sodio (NaI) con el AgI. Al adicionar el NaI al AgI se encontró que se estabilizó la transición de la fase β a la fase α del AgI, al incrementarse la temperatura desde la temperatura ambiente hasta los 480 K. La conductividad iónica en la transición aumentó un orden de magnitud tanto en el proceso de calentamiento como de enfriamiento (fueron tres sucesivas corridas), mostrándose una estabilización en la temperatura de transición. Para simular el salto en la temperatura de transición, se consideró un modelo fenomenológico basado en una densidad de energía libre, siendo la concentración de defectos en equilibrio (n) el parámetro de orden e interpretándolo como el inverso de la resistencia R . En este trabajo se reporta tres sucesivas corridas de calentamiento y enfriamiento donde el salto en la conductividad es ajustado por un modelo propuesto con tres parámetros de ajuste: la relación de frecuencias del ion intersticial y del fonón representado por Γ , la fracción entre la energía de activación para promover un ion a una posición intersticial y la energía de interacción atractiva del par de Frenkel, dada por x , y el número posible de posiciones intersticiales por celda o γ . Los datos experimentales del salto de la conductividad se ajustaron muy bien al modelo propuesto.

Palabras clave: Transición de fases, Yoduro de plata, Yoduro de sodio, Conductividad iónica, Electrolito sólido, Modelo fenomenológico, Parámetro de orden, Par de Frenkel, Densidad de portadores, Temperatura de transición

Analysis and perspectives of anaerobic treatment and the use of biological sludge in Latin America

Abstract

The solid electrolyte silver iodide (AgI) is widely studied for its high conductivity when the transition from the metastable phase (β -AgI) to the superionic phase (α -AgI) occurs at 420 K. The electrical resistance was measured of the solid electrolyte sodium iodide (NaI) to AgI, using the configuration of two parallel silver electrodes and an impedance meter. When NaI is added to AgI, the $\beta \rightarrow \alpha$ phase transition of AgI is stabilized by increasing the temperature from room temperature to 480 K. The ionic conductivity at the transition increased by one order of magnitude in both the heating and cooling process (there were three successive runs), showing stabilization in the transition temperature. To simulate the transition temperature jump, a phenomenological model based on a free energy density was considered, with the equilibrium defect concentration (n) being the order parameter and interpreting this as the inverse of the resistance R . In this paper we report three successive heating and cooling runs where the jump in conductivity is fitted by a proposed model with three fitting parameters: the ratio of interstitial ion and phonon frequencies represented by Γ , the fraction between the activation energy to promote an ion to an interstitial position and the attractive interaction energy of the Frenkel pair, given by x , and the possible number of interstitial positions per cell or γ . Experimental data of the conductivity jump show that the proposed model fits well.

Key Words: Phase transition, Silver iodide, Sodium iodide, Ionic conductivity, Solid electrolyte, Phenomenological model, Orden parameter, Frenkel pair, Carrier density, Transition temperature

1. Introducción

Cuando el electrolito está en la fase sólida, constituyen una categoría especial de material, denominado electrólito sólido y ha mostrado una inmensa promesa tecnológica en el desarrollo de dispositivos electroquímicos como sensores, baterías de tipo I y II (regulares y recargables, respectivamente), pilas de combustible, supercapacitores, entre otros Rickert (1978); Sola, Rotstein, y Bazán (2002); Kurzweil (2009); Owens, Scrosati, y Reale (2009); Siraj (2012); Chandra A. (2014).

El yoduro de plata (AgI) es un electrólito sólido que presenta una alta conductividad y por eso es el prototipo de los conductores iónicos sólidos más estudiados Chandra S. (1981); Iwahara (2001; Niu, et al (2018); Vivas, I., García, y Frechero (2019); Brenner, et al. (2020). Presenta una transición de fases donde hay presencia de un calor latente, un incremento abrupto en la conductividad iónica, hay cambios en la simetría de la red, en síntesis, son características de una transición de primer orden. La temperatura de transición se da a 420 K, teniendo una fase tipo wurzita en la fase conductora iónica, denominada β -AgI, y una fase bcc en la fase superiónica, donde los cationes de plata pueden estar en los 42 sitios vacantes, comprobados por estudios de neutrones y rayos X Burley (1963); Seok y Oxtoby (1997); Robb Harrison, y Whittaker (2002); Binner, et al. (2006); Babanly, et al. (2012) La conductividad iónica (σ_i) aumenta abruptamente de 10^{-4} S/cm hasta 1.3 S/cm y presenta un orden cristalino de largo alcance. Desde el punto de vista teórico, la transición se puede explicar por el concepto de defectos en la

red, introducido independientemente por Frenkel, Schottky y Wagner, quienes en principio lo aplicaron a los sólidos iónicos normales Sunandana (2016). El mecanismo convencional se basa en que el ion Ag^+ , salta de un sitio a otro Madden, O'Sullivan, y Chiarotti (1992); Hull (2004) lo que ha conllevado que σ_i obedezca un comportamiento tipo Arrhenius.

En este trabajo, se reporta el modelamiento del salto del inverso de la resistencia (transición de fases de primer orden) del electrolito sólido superiónico NaI-AgI. El parámetro de orden es el número de portadores los cuales son inversamente proporcional a resistencia.

2. Materiales y métodos

El electrolito sólido NaI-AgI que se utilizó para las mediciones eléctricas fue preparado mediante la reacción de estado sólido convencional. Para la caracterización eléctrica de las muestras se utilizó la configuración de dos electrodos de plata paralelos usando un impedancímetro HP 4274A, en una atmósfera inerte de N_2 . La caracterización térmica se realizó en el rango de temperaturas entre de 350 K – 480 K y se confirmó que en esta transición no hay histéresis durante los sucesivos ciclos de calentamiento y enfriamiento que se llevaron a cabo.

3. Aspectos teóricos de la conducción iónica

Un cristal iónico es un arreglo de iones lo suficientemente estable para definir una red de posiciones iónicas, denominadas sitios reticulares. Los movimientos de la vibración térmica de los iones se dan alrededor de los retículos. En la tabla 1, se ilustra algunas características de los conductores electrónicos e iónicos Agrawal y Gupta (1999).

Tabla 1. Algunas características de los conductores electrónicos e iónicos, donde σ es la conductividad, μ la movilidad y n es la concentración de portadores. Datos reportados a 27 °C [tomado de Chandra S., (1981)].

Material		σ (S/cm)	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	n (cm^{-3})
Conductores electrónicos	Metales	$\sim 10^6$	$\sim 10^2$	$\sim 10^{22}$
	Semiconductores	$\sim (10^{-5} - \sim 10^0)$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{12}$
Conductores iónicos	Sólidos superiónicos	$\sim (10^{-1} - \sim 10^{-4})$	$\leq 10^0$	$\leq 10^{22}$
	Sólidos iónicos normales	$\sim (10^{-5} - \sim 10^{-10})$		
	Sólidos iónicos pobres	$\leq 10^{-10}$		

El tiempo medio de permanencia de un ion en un sitio es muy grande comparado con el tiempo de las vibraciones reticulares. La migración de los iones relativa a la red es grande comparada con el espaciamiento interatómico. Los iones sólo pueden moverse a través de los defectos en el cristal.

En equilibrio térmico, se debe dar la condición que los sitios vacíos y los ocupados deben ser energéticamente equivalentes. Los iones móviles no deben ser masivos, por la necesidad de poder saltar con facilidad a las posiciones vecinas y, por tanto, el sistema debe percolar. El salto de iones a posiciones vecinas (“movilidad”) viene dada por una probabilidad activada térmicamente. A una temperatura dada T , el número de iones saltando en distintas direcciones del espacio es estadísticamente el mismo, con lo que no se produce un desplazamiento neto de carga. En presencia de un campo eléctrico externo se favorecen los saltos de iones en la dirección del campo eléctrico. En los conductores iónicos la conductividad electrónica es menor que la iónica.

Generalmente un sólo tipo de ion transporta la carga, catión o anión, dependiendo de su menor radio iónico relativo a la red, p. ej. Ag^+ para el AgI y RbAg_4I_5 ; F^- para el PbF_2 y AF_2 ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$). Los sólidos que conducen la electricidad tanto por iones como por electrones (o huecos), se denominan conductores mixtos Riess (2003; Lin, et al. (2014).

Para explicar los cambios en la conductividad como función de T , se introducen modelos fenomenológicos Huberman (1974); Rice, Strässler, y Toombs (1974); Eckold, et al. (1975); Welch y Dienes (1977); Boyce y Huberman (1979); Kumar, et al. (2000); Tomaev, Tveryanovich, y Bal'makov (2012) con algunos parámetros, los cuales se deben ajustar e interpretar, generalmente utilizando el principio variacional. En estos modelos puntualizan la importancia de la interacción entre los defectos y logran explicar que las transiciones de fases se deben principalmente al cambio en el número de portadores de carga.

Los defectos cristalinos son cualquier región de un cristal donde el arreglo microscópico de iones difiere drásticamente del cristal perfecto. Pueden ser superficiales, lineales o puntuales. En este trabajo interesan los puntuales, los cuales se clasifican en defectos de Schottky o vacancias.

3.1 Modelos fenomenológicos

Modelos fenomenológicos se basan en parámetros de ajuste, los cuales se deben interpretar físicamente y calcular a partir de la minimización de una función adecuada para el sistema que puede ser la energía libre. Estos modelos difieren en el tipo de interacción asociado al sistema estudiado.

En el caso presente, un modelo donde se tiene en cuenta la interacción atractiva entre el ion intersticial y la vacancia (par de Frenkel), la formación de los intersticios, el término de entropía y la interacción entre las vibraciones del ion intersticial localizado con la red (fonones) se debe a Huberman [Huberman (1974)]. La función de energía libre se plantea como:

$$\mathcal{F}[n_i, T] = \mathcal{F}_0 - U_i n_i - U n_i^2 + 2k_B T \left(n_i \ln[n_i] + (1 - n_i) \ln[1 - n_i] + \frac{3}{2} n_i \ln[\Gamma] \right) \quad (1)$$

siendo U_i la energía de activación para promover un ion a una posición intersticial, U la energía de interacción atractiva del par de Frenkel y $\Gamma = \omega'/\omega$ la relación de frecuencias del ion intersticial ω' y del fonón ω . La ecuación (1) describe un cristal perfectamente ordenado en $T = 0$ tal que $U_i > U$.

La concentración de equilibrio de defectos del par de Frenkel se obtiene minimizando $F[n_i]$ con respecto a n_i :

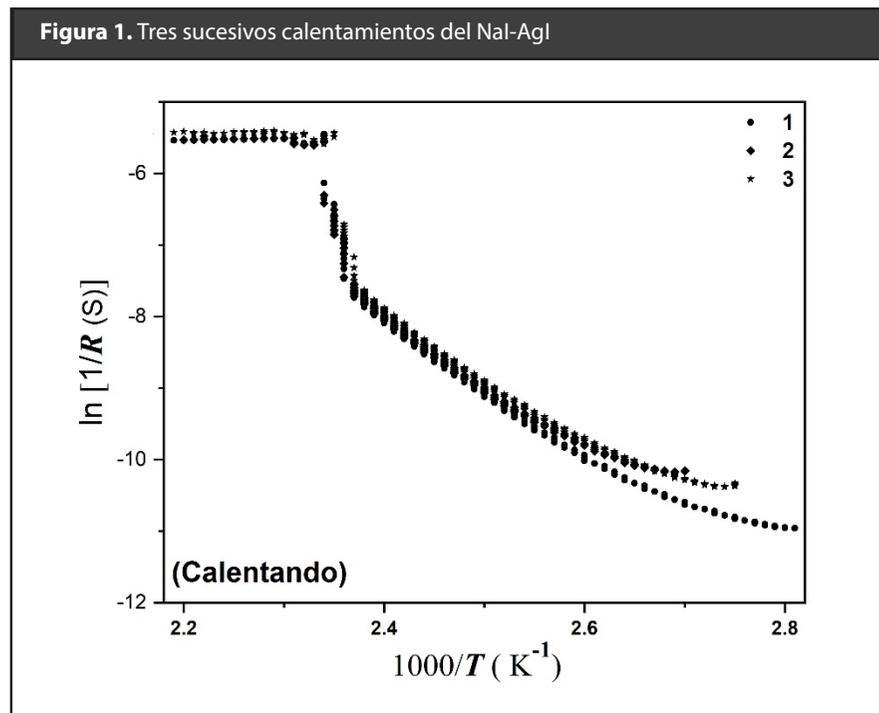
$$\frac{\partial \mathcal{F}[n_i]}{\partial n_i} = 0 \tag{2}$$

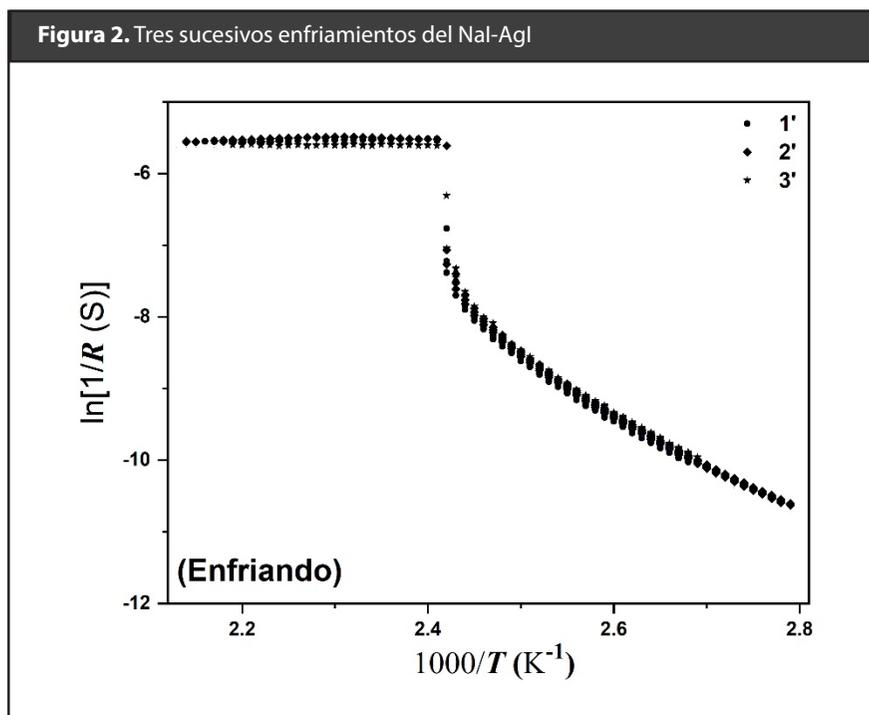
lo cual da una ecuación trascendental para $n_i [T]$:

$$n_i [T] = \frac{1}{\Gamma^{3/2} \exp \left[\frac{1}{2} \beta (n_i - 2U n_i [T]) \right] + 1} \tag{3}$$

4. Resultados y discusiones

En las figuras 1 y 2 se ilustran tres sucesivos barridos en los procesos de calentamiento y enfriamiento, respectivamente, del sistema NaI-AgI, donde se muestran gráficos tipo Arrhenius de la resistencia al variar (subiendo y bajando) la temperatura en el rango de 350 K – 480 K. También se observa en estas figuras un cambio de un orden de magnitud en la conductividad a la temperatura de transición de 420 K. En los sucesivos procesos de aumentar y disminuir la temperatura, no se observan fenómenos de histéresis. La adición del NaI al Ag I muestra evidencias que se estabiliza la temperatura de transición.





Asumiendo que la movilidad μ es independiente de la temperatura T (en primera aproximación) y de acuerdo con la expresión (Subbarao, 1980)

$$\sigma[T] = qn[T]\mu[T] \quad (4)$$

la conductividad dependerá fuertemente de la densidad de portadores iónicos $n[T]$, en otras palabras, será $n[T]$ la causa principal del comportamiento anómalo en los electrólitos sólidos a una temperatura de transición T_c .

La resistencia se puede expresar como

$$R = R_0 \exp[-\beta E_a] \quad (4)$$

como $R_0 \sim 1/n$, por tanto:

$$\frac{R_{\max}}{R_{\min}} = \frac{n_{\min}}{n_{\max}} \quad (5)$$

siendo R_{\max} la resistencia antes de la transición durante el calentamiento.

Para simular el comportamiento anómalo de $\sigma[T]$, se propuso el modelo fenomenológico:

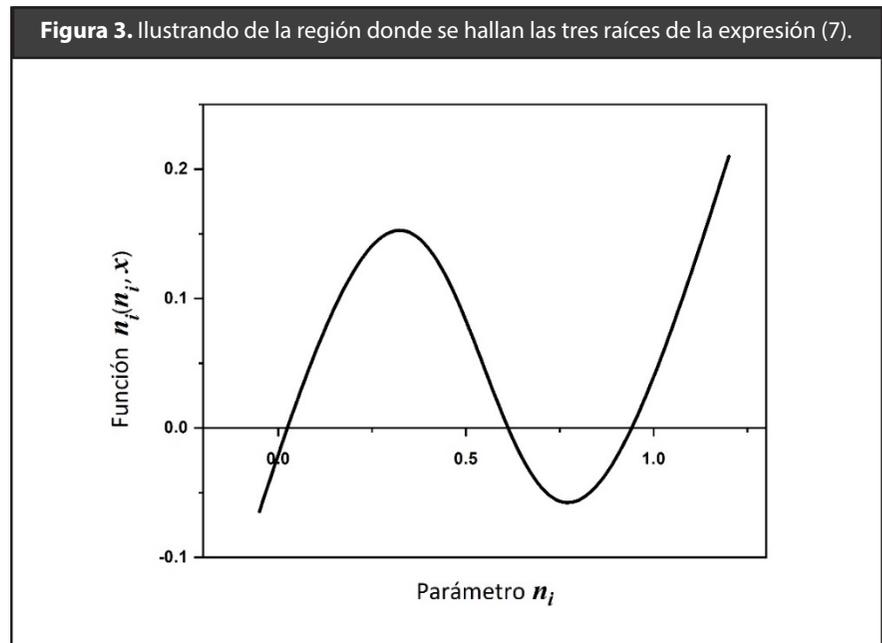
$$\mathcal{F}[n_i, T] = U_i n_i - U n_i^2 + k_B T (-2n_i \ln[\gamma] + n_i \ln[n_i] 2(1 - n_i) \ln[1 - n_i] + 3n_i \ln[\Gamma]) \quad (6)$$

donde γ es el número posible de posiciones intersticiales por celda.

Minimizando $\partial F/(\partial n_i) = 0$, se obtiene:

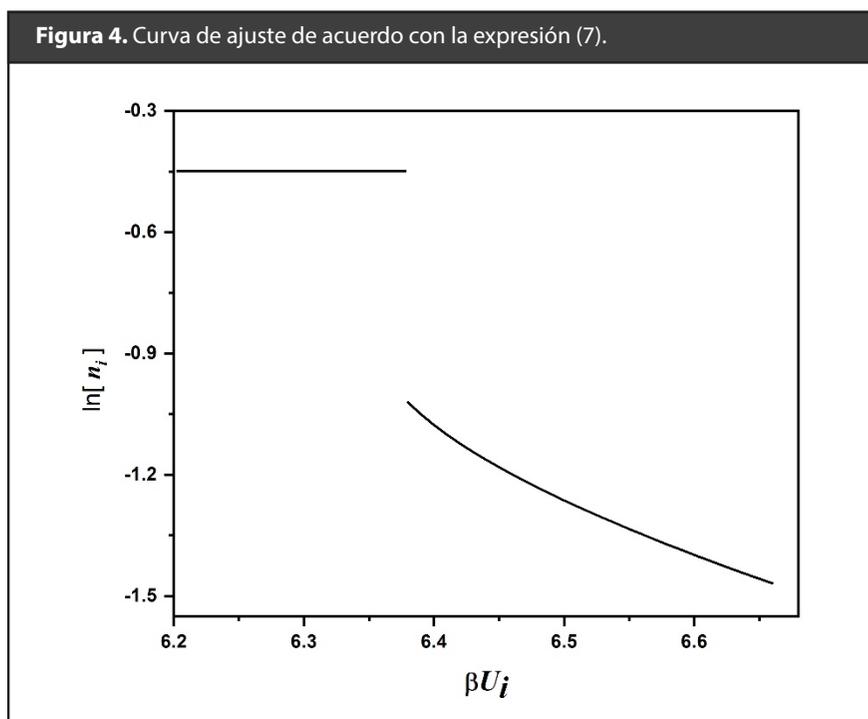
$$n_i[n_i, x] = \frac{\sqrt{\gamma}}{\Gamma^{3/2} \exp[0,5\tau(1 - 2 n_i[T]/x)] + \sqrt{\gamma}} \quad (7)$$

donde los parámetros $\tau = \beta U_i x = U_i/U$ y $\beta = 1/(k_B T)$ (k_B la constante de Boltzmann). La expresión (7) tiene tres soluciones y las regiones donde se hallan éstas se ilustran en la figura 3.



Con base en las regiones para diferentes valores constantes de los parámetros involucrados (Γ , x y γ), y utilizando el método de Newton-Raphson (Süli & Mayers, 2003) se soluciona la expresión (7). La densidad de energía (6) presenta dos valores (mínimos), se evalúan las dos raíces en la expresión (6) y cuando se observa un cambio de un mínimo a otro mínimo, se encuentra la transición de fases. Se calcula la razón de los dos valores de la función (6) y se compara con la razón de los valores experimentales. En el caso que la diferencia sea menor que cierto valor de tolerancia dada, se graban los valores de los parámetros, pero si la razón es mayor, se precede a modificar cualquiera de los tres parámetros. Se encontró que el parámetro γ cambia significativamente durante el calentamiento, mientras para el enfriamiento este parámetro tiende a ser constante.

La figura 4 muestra el salto asociado a la conductividad en el sistema NaI-AgI donde el comportamiento no sigue la curva experimental ya que nuestro interés es el salto de la conductividad. Puede notarse que la región después de la temperatura de transición es constante debido a que, en esta región, la dinámica del mecanismo de conducción no es por saltos, en otras palabras, en esta región puede presentarse que todas las correlaciones entre los iones son importantes o que el potencial entre los iones sea diferente o podemos asumir que es muy bajo porque todos los iones se mueven libremente.



5. Conclusiones

En este trabajo se mostró que el salto observado en la conductividad del sistema AgI-NaI a 420 K, durante los sucesivos barridos de calentamiento se simuló con base en un modelo de defectos reticulares. En este modelo se propone una función de densidad de energía libre usando el mínimo número de parámetros de ajuste.

Este modelo fenomenológico predice que la anomalía es una transición de primer orden porque el parámetro de orden, que es la densidad en el número de portadores iónicos, presenta una discontinuidad abrupta.

La energía de activación U_i asociada a esta anomalía, en particular para los siguientes valores de los parámetros $\Gamma = 2.81$; $x = 0.77$ y $\gamma = 5.49$, es del orden de 0.3 eV y no varía mucho al variar el parámetro de ajuste γ . Este orden de energía corresponde con los datos reportados en la literatura.

Referencias bibliográficas

- Agrawal, R., y Gupta, R. (1999). Review Superionic solids: composite electrolyte phase -an overview. *J. Mat. Scie.*, 34, 1131–1162. doi:10.1023/A:1004598902146
- Babanly, M. B., Mashadieva, L. F., Aliev, Z. S., Shevelkov, A. V., y Yusibov, Y. A. (2012). Phase diagram and thermodynamic properties of compounds of the AgI-TlI-I system. *J. Alloys Comp.*, 524, 38-45. doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.051
- Binner, J. G., Dimitrakis, G., Price, D., y Vaidhyanathan, B. (2006). Hysteresis in the β - α phase transition in silver iodide. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 84, 409–412. doi:10.1007/s10973-005-7154-1
- Boyce, J. B., y Huberman, B. A. (1979). Superionic conductors: Transitions, structures, dynamics. *Phys. Rep.*, 51(4), 189-265. doi:10.1016/0370-1573(79)90067-X
- Brenner, T. M., Gehrman, C., Korobko, R., Livneh, T., Egger, D. A., y Yaffe, O. (2020). Anharmonic host-lattice dynamics enable fast ion conduction in superionic AgI. *Phys. Rev. Mat.*, 4, 115402 (7 pp). doi:10.1103/PhysRevMaterials.4.115402
- Burley, G. (1963). Polymorphism of silver iodide. *American mineralogist*. 48, 1266–1276. Retrieved from <https://pubs.geoscienceworld.org/ammin/article-pdf/48/11-12/1266/4254546/am-1963-1266.pdf>
- Chandra, A. (2014). Ion conduction in crystalline superionic solids and its applications. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 66, 30905 (21 pp). doi:10.1051/epjap/2014130569
- Chandra, S. (1981). *Superionics Solids*. Amsterdam: North-Holland.
- Eckold, G., Funke, K., Kalus, J., y Lechner, R. E. (1975). Cation motion in α -silver iodide. *Phys. Lett. A*, 55(2), 125-126. doi:10.1016/0375-9601(75)90152-8
- Huberman, A. (1974). Cooperative Phenomena in Solid Electrolytes. *Phys. Rev. Lett.*, 32, 1000–1002. doi:https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.32.1000
- Hull, S. (2004). Superionics: crystal structures and conduction processes. *Rep. Prog. Phys.*, 67, 1233–1314. doi:10.1088/0034-4885/67/7/R05
- Iwahara, H. (2001). Conducting Materials: Solid-ionic and Super-ionic. In K. Jürgen (Ed.). Elsevier. doi:10.1016/B0-08-043152-6/00269-2
- Kumar, P. S., Kini, N. S., Umarji, A. M., y Sunandana, C. S. (2000). Disorder, phonons and superionic conductivity in silver iodide. In B. V. Chowdari, *Solid State Ionics; Materials and Devices* (pp. 121-124). Singapore: World Scientific. doi:10.1142/9789812791979_0016
- Kurzweil, P. (2009). Capacitors, Electrostatic Solid-State Capacitors. In J. Garche, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (pp. 600-606). Amsterdam: Elsevier. doi:10.1016/B978-044452745-5.00351-8
- Lin, Y., Fang, S., Su, D., Brinkman, K. S., y Chen, F. (2014). Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic–electronic conductors. *Nature Communications*, 6, 1-9. doi:10.1038/ncomms7824
- Madden, P. A., O'Sullivan, K. F., y Chiarotti, G. (1992). Ordering of the silver ions in α -AgI: A mechanism for the α - β phase transition. *Phys. Rev. B*, 45(18), 10206–10212. doi:10.1103/PhysRevB.45.10206
- Niu, H., Jing, Y., Sun, Y., y Aluru, N. R. (2018). Ab initio based interionic potential for silver iodide. *Sol. State Ionics*, 325, 102–111. doi:10.1016/j.ssi.2018.07.027
- Owens, B., Scrosati, B., y Reale, P. (2009). Primary batteries –Nonaqueous systems, solid-state: silver–iodine. In J. Garche, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (pp. 120-128). Amsterdam. doi:10.1016/B978-044452745-5.00118-0
- Rice, M., Strässler, S., y Toombs, G. (1974). Superionic Conductors: Theory of the Phase Transition to the Cation Disordered State. *Phys. Rev. Lett.*, 32, 596–599. doi:10.1103/PhysRevLett.32.596
- Rickert, H. (1978). Solid ionic conductors: principles and applications. *Angew Chem Int Ed Engl*, 17, 37–46. doi:10.1002/anie.197800371
- Riess, I. (2003). Mixed ionic–electronic conductors—material properties and applications. *Solid State Ionics*, 157(1), 1-17. doi:10.1016/S0167-2738(02)00182-0

- Robb, G. R., Harrison, A., y Whittaker, A. G. (2002). Temperature-resolved, in-situ powder X-ray diffraction of silver iodide under microwave irradiation. *Phys. Chem. Comm.*, 5, 135-137. doi:10.1039/B207258K
- Seok, C., y Oxtoby, D. W. (1997). Phase transitions in AgI. *Phy. Rev. B*, 56, 11485-11492. doi:10.1103/PhysRevB.56.11485
- Siraj, K. (2012). Past, present and future of superionic conductors. *Int. J. Nano Mater. Sci.*, 1, 1-20. Retrieved from www.ModernScientificPress.com/Journals/ijnanos.aspx
- Sola, M., Rotstein, H., y Bazán, J. (2002). The Ag(s)/AgI(s)/graphite solid cell as iodine sensor: speed of response and use of Cs-doped AgI as elecgtrolyte. *J. Sol. Stat. Electrochem.*, 6, 279 -283. doi:10.1007/s100080100234
- Subbarao, E. (1980). *Solid Electrolytes and Their Application*. New York: Springer US. doi:10.1007/978-1-4613-3081-3
- Süli, E., y Mayers, D. F. (2003). *An Introduction to Numerical Analysis*. Cambridge: Cambridge University Press. Retrieved from www.cambridge.org/9780521810265
- Sunandana, C. (2016). *Introduction to solid state ionics: phenomenology and applications*. New York: CRC Press, Taylor & Francis.
- Tomaev, V. V., Tveryanovich, Y. S., y Bal'makov, M. D. (2012). Structural changes in silver iodide upon mechanochemical treatment. *Glass Phys. and Chem.*, 38, 155-161. doi:10.1134/S1087659612010166
- Vivas, I., E., García, A., y Frechero, M. A. (2019). Anion-cation dynamic cooperation in a paradigmatic ionic conductor around its superionic transition. *Physica A*, 523, 75-86. doi:10.1016/j.physa.2019.02.034
- Welch, D., y Dienes, G. (1977). Phenomenological and microscopic models of sublattice disorder in ionic crystals -I Phenomenological models. *J. Phys. Chem. Solids*, 38, 311-317. doi:10.1016/0022-3697(77)90108-1