



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

FENÓMENOS DE TRANSPORTE DE CARGA EN SISTEMAS
VÍTREOS FORMADOS A PARTIR DE ÓXIDOS

EVANGELINA C. CARDILLO

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2012

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química durante el período comprendido entre el 1 de abril de 2008 y el 16 de diciembre de 2011, bajo la dirección del Dr. Rubén A. Montani y la Dra. Marisa A. Frechero.

Bioq. Evangelina C. Cardillo



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../....., mereciendo la calificación de (.....)

Resumen

Se estudió el efecto del óxido modificador Na_2O sobre la estructura de vidrios de óxido de vanadio, molibdeno y telurio que responden a la fórmula general: $x\text{M}_2\text{O}$ ($1 - x$) [$0.5 \text{V}_2\text{O}_5$ 0.5MoO_3]. 2TeO_2 y su influencia en el transporte iónico de carga eléctrica, en un amplio rango de temperatura y composición.

El objetivo fundamental de este trabajo fue vincular los resultados experimentales obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), con los fenómenos de transporte de carga iónica puestos en evidencia por la Espectroscopía de Impedancia.

En particular se focalizó la atención en los efectos que tienen en la “estructura” de la matriz vítrea los diferentes cationes de los óxidos modificadores utilizados (Na^+ , Ag^+ y Li^+) de acuerdo con su naturaleza, carga y tamaño; y cómo, estas características, influyen en el comportamiento eléctrico, en la temperatura de transición vítrea y en la densidad.

Los resultados obtenidos confirman la existencia de una transición desde un régimen de conducción predominantemente electrónica cuando x tiende a 0.0 a un régimen de conducción predominantemente iónica cuando x tiende a 1.0. Esta transición está caracterizada por un profundo mínimo de varios órdenes de magnitud en una isoterma de conductividad.

El análisis calorimétrico de barrido (realizado sobre la matriz vítrea en estudio modificada con Na_2O , Li_2O y Ag_2O), permitió establecer una correlación entre la temperatura de transición vítrea y la entalpía asociada al proceso de relajación estructural. Asimismo, la entalpía de relajación, entendida como una medida de la estabilidad de la matriz, pone de manifiesto una mayor influencia de la diferente naturaleza de los cationes modificadores (entendida a partir de su configuración electrónica) más que únicamente con el radio del catión modificador.

Abstract

We have studied the effect of the Na₂O as modifier oxide on the structure of vanadium tellurite glasses of the formula $xM_2O (1 - x) [0.5 V_2O_5 0.5 MoO_3] \cdot 2TeO_2$ and, its influence on the ionic transport, in a wide range of temperature and compositions.

The essential aim of our work was to relate the experimental results of this vitreous system, obtained by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC), X Ray Diffraction and Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR) with the ionic transport phenomena made evident from Impedance Spectroscopy.

In particular, we have focused on the effects on the “glassy matrix structure” with M= Na, Ag and Li, according to their nature, charge and size and, we have studied how those characteristics are reflected in the electrical behaviour, the vitreous transition and density.

Our results confirm the existence of a transition from a mainly electronic conductive regime when $x = 0.0$ to a mainly ionic conductive regime when $x = 1.0$. This transition is characterised by a deep minimum in the electrical conductivity isotherm.

We have established the correlation between the glass transition temperature and the enthalpy of structural relaxation process (by scanning calorimetric análisis) performed on the glassy matrix modified with Na₂O, Li₂O and Ag₂O. Furthermore, the analysis of enthalpy of structural relaxation -as a measured of matrix stability- makes clear that there is a greater influence of the modifier cation nature due to its electronic configuration, than the modifier cation radius.

Agradecimientos

- A mis Directores de Tesis, el Dr. Rubén Montani y la Dra. Marisa Frechero, por la oportunidad que me brindaron para realizar esta tesis, por sus consejos académicos y por el apoyo incondicional que me brindaron durante estos años.
- Un merecido reconocimiento al personal de la Universidad Nacional del Sur y, en particular, del Departamento de Química, por el buen trato que me han brindado y por haberme ayudado a crecer día a día dentro del ámbito universitario.
- Especial agradecimiento a mis amigos y a mis compañeros de trabajo, porque han sabido estar y aligerar el arduo trabajo de esta tesis.
- No puedo dejar de agradecer al CONICET y a la Agencia Nacional de Ciencia y Tecnología por su financiamiento.
- A mis padres, por ser en todo momento el ejemplo que me inspira y me guía.
- A mi esposo, por su cariño y apoyo incondicional. Y a mi bebe, Olivia.

A la memoria de mi mamá, Liliana

Indice

CAPÍTULO 1

<i>Presentación del Problema y Objetivos.....</i>	1
---	---

CAPÍTULO 2

<i>Introducción.....</i>	3
2.1- Estado Vítreo. Definición.....	5
2.2- Descripción del Estado Vítreo.....	7
2.3- Transición Vítreo.....	11
2.4- Vidrios de óxido de telurio	13
Bibliografía.....	16

CAPÍTULO 3

<i>Preparación de Muestras.....</i>	17
-------------------------------------	----

CAPÍTULO 4

Difracción de Rayos X. Espectroscopía FTIR. Densidad

4.1- Difracción de Rayos X.....	20
4.1.1- Introducción.....	20
4.1.2- Procedimiento Experimental.....	23
4.1.3- Resultados y Discusión.....	23

4.2- Espectroscopía de Infrarrojo.....	26
4.2.1- Introducción.....	26
4.2.2- Procedimiento Experimental.....	30
4.2.3- Resultados y Discusión.....	31
4.3- Densidad.....	37
4.1.1- Introducción.....	37
4.1.2- Procedimiento Experimental.....	38
4.1.3- Resultados y Discusión.....	38
Bibliografía.....	44

CAPÍTULO 5

Estudio Calorimétrico

5.1- Introducción.....	45
5.1.1- Aspectos Fenomenológicos.....	45
5.1.1.1- Temperatura de Transición Vítrea.....	45
5.1.2- Aspectos Termodinámicos.....	47
5.1.2.1- Teorías de la Transición Vítrea.....	47
5.1.2.1.1- Teoría del Volumen Libre de Turnbull y Cohen....	48
5.1.2.1.2- Teoría de las relajaciones cooperativas – Adam y Gibbs.....	50
5.1.2.2- La paradoja de Kauzmann.....	52
5.1.2.3- El Proceso de Relajación Estructural.....	56

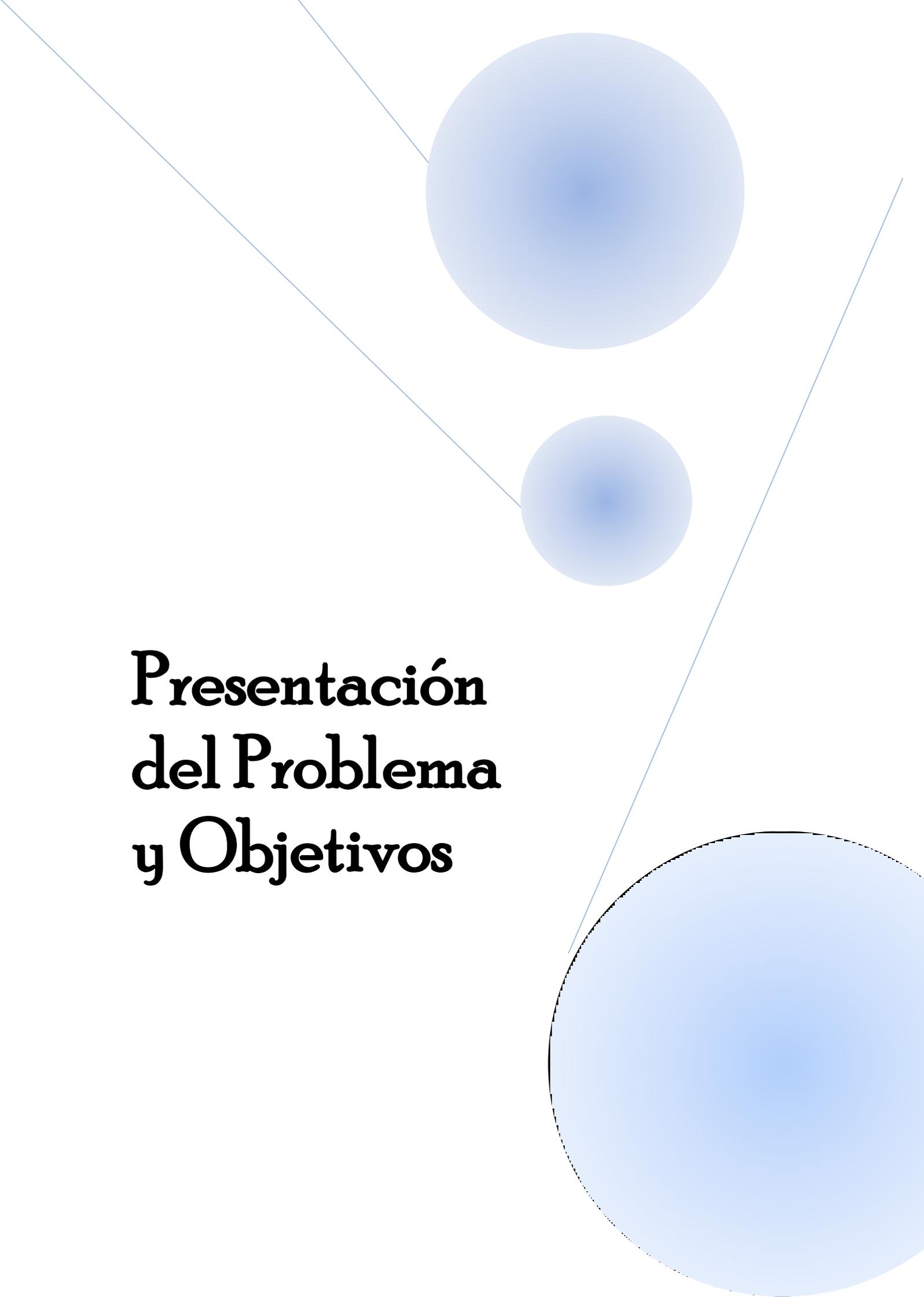
5.1.3- Técnicas Experimentales.....	61
5.2- Registros Calorimétricos.....	64
5.2.1- Procedimiento Experimental.....	64
Primera Parte	
Resultados y Discusión.....	64
Segunda Parte	
Resultados y Discusión.....	70
Bibliografía.....	93

CAPÍTULO 6

Determinación de la Conductividad

6.1- Introducción.....	94
6.1.1- Mecanismos de Transporte de Carga en Vidrios.....	94
6.1.1.1- Conductividad Iónica.....	95
6.1.1.1.A- Teoría del Electrolito Débil.....	97
6.1.1.1.B- El Modelo de Anderson-Stuart.....	98
6.1.1.1.C- Modelo del Sendero.....	100
6.1.1.1.D- Teoría de las interacciones iónicas.....	102
6.1.1.1.E- Efecto de correlación iónica y Modelo de Defectos.....	105
6.1.1.2- Conductividad Electrónica.....	106
6.1.1.2.A- Bandas de Conducción.....	107

6.1.1.2.B- Conductión fono-asistida.....	108
6.1.1.2.C- Conductión por proximidad al nivel de Fermi.....	108
6.1.1.2.D- Vidrios de óxidos de metales de transición- Mecanismo del salto del polarón (Polaron Hopping).....	109 111
6.1.2- Teoría de la Impedancia Compleja.....	119
6.2- Procedimiento Experimental.....	119
6.2.1- Preparación e muestras para las medidas de conductividad.....	120
6.2.2- Medición y condiciones experimentales utilizadas.....	120
6.2.3- Cálculo de la conductividad.....	121
6.3- Resultados y Discusión.....	132
Bibliografía.....	
 CAPÍTULO 7	
Conclusiones Finales	135

The image features an abstract graphic design with three blue circles of varying sizes and two thin blue lines. One line starts from the top left and passes through the center of the top and middle circles. Another line starts from the top right and passes through the center of the bottom circle. The circles are semi-transparent with a radial gradient from light to dark blue. The text is positioned on the left side of the page.

Presentación del Problema y Objetivos

1- Presentación del Problema y Objetivos

Los electrolitos sólidos son materiales que presentan valores excepcionalmente altos de conductividad iónica, debido a la difusión de una especie iónica a través de una matriz formada por contraiones inmóviles. Estos materiales tienen varias ventajas sobre los electrolitos líquidos convencionales y con frecuencia exhiben una mayor estabilidad química y electroquímica, lo que resulta en una reducción de los problemas en su aplicación tecnológica, como por ejemplo la seguridad en las baterías.

Entre los electrolitos sólidos, los vidrios de óxidos de telurio tienen interés tecnológico debido a su bajo punto de fusión y por carecer de propiedades higroscópicas (limitación característica de fosfatos y boratos). Otras características de importancia son su alta densidad, alto índice de refracción y buen carácter de transmisor infrarrojo. Con el desarrollo actual de dispositivos miniaturizados, los vidrios de óxido de telurio se han utilizado como componentes en cabezales de lectores magnéticos.

En los sistemas vítreos formados a partir de óxido de telurio, el TeO_2 es el denominado “óxido formador”, por ser capaz de formar una matriz vítrea soporte. La incorporación de óxidos de metales de transición, tales como V_2O_5 y MoO_3 , es responsable de la conducción electrónica debido a la coexistencia de dos estados de oxidación posibles para el metal de transición. La incorporación de óxidos como Na_2O , Li_2O y Ag_2O (denominados “óxidos modificadores”) provoca la aparición de la conductividad iónica, debido fundamentalmente a la movilidad del catión metálico

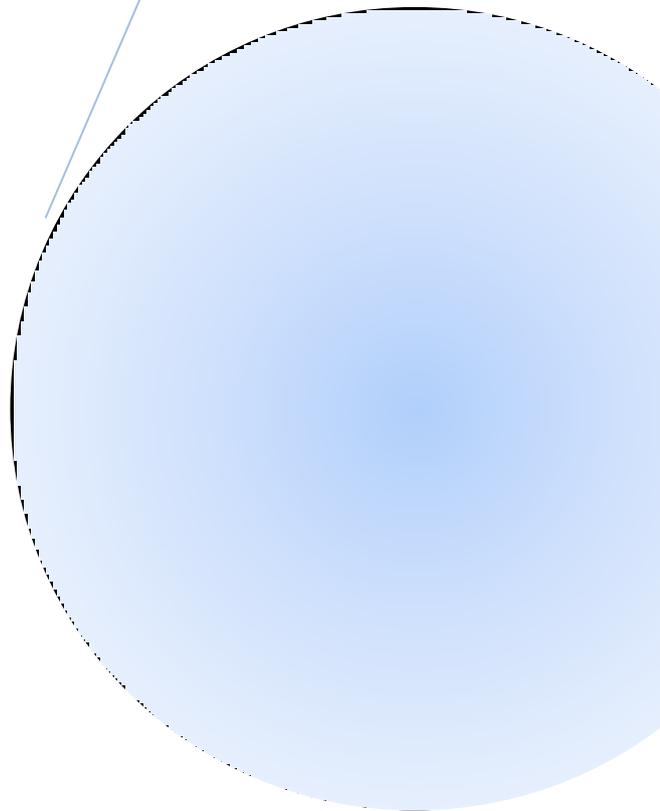
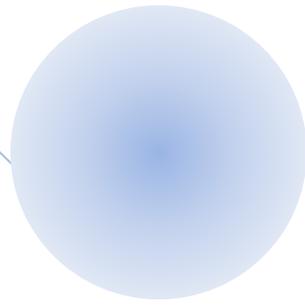
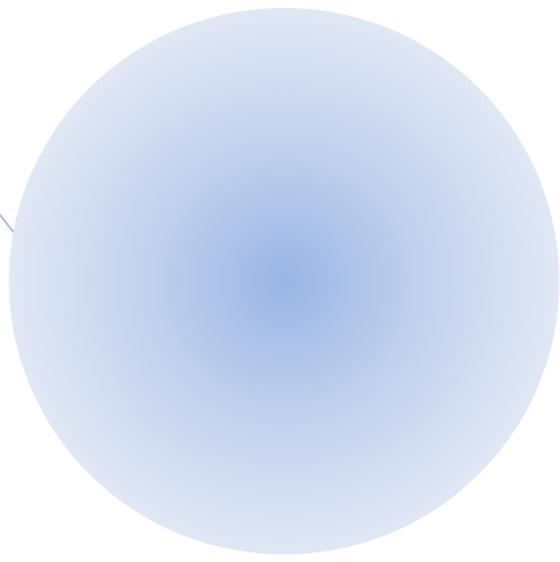
A partir del estudio de la conductividad eléctrica en vidrios de composición **$x\text{Na}_2\text{O} (1-x) [0.5 \text{V}_2\text{O}_5 \ 0.5 \text{MoO}_3] \ 2 \text{TeO}_2$** , se observa que se comportan como conductores mixtos (iónicos y electrónicos). Efectivamente, cuando se incrementa paulatinamente la fracción molar x del óxido modificador se pasa de un régimen de conductividad predominantemente electrónica (característico de los óxidos de metales de transición), a otro de conductividad predominantemente iónica cuando x es mayor que 0.5. Además, si se considera una isoterma de conductividad vs. x se observa que la misma presenta un punto crítico en el cual el valor de la conductividad total del sistema alcanza un mínimo varios órdenes de magnitud inferior al que corresponde ya sea a $x = 0.0$ ó $x = 1.0$. Este fenómeno se ha observado en trabajos de nuestro grupo previos a esta tesis, en los que se ha estudiado el comportamiento eléctrico de la

matriz vítrea $\{[0.5 V_2O_5 0.5 MoO_3] 2 TeO_2\}$ modificada con Li_2O y Ag_2O ; se verifica que la composición donde se alcanza el punto de inflexión en la isoterma de conductividad resulta dependiente de la naturaleza del óxido modificador.

Por lo tanto, en virtud de lo dicho hasta el momento el objetivo general del presente trabajo es proporcionar información estructural que permita establecer una correlación entre los fenómenos de transporte iónico presentes y la estructura de la matriz vítrea en vidrios de fórmula: $x Na_2O (1-x) [0.5 V_2O_5 0.5 MoO_3] 2 TeO_2$. En particular, analizamos los efectos estructurales que tienen los diferentes cationes monovalentes, como Na^+ , Li^+ y Ag^+ , sobre la matriz vítrea de acuerdo con su naturaleza, carga y tamaño, y cómo estas características se reflejan en el comportamiento eléctrico, en la temperatura de transición vítrea y en la densidad.

Estimamos además la entropía configuracional cuando a la matriz vítrea $\{[0.5 V_2O_5 0.5 MoO_3] 2 TeO_2\}$ es modificada con los cationes mencionados. Estos cationes tienen la misma carga, pero diferente tamaño y configuración electrónica. Así como fue demostrado en trabajos previos que la naturaleza del catión es lo que define las propiedades eléctricas del vidrio, en este trabajo se pretende mostrar que el salto en la C_p y la T_g , también está relacionado con la naturaleza del catión.

Introducción



2- Introducción

Entre los sistemas desordenados de la naturaleza, los vidrios resultan ser los materiales más fascinantes. Los vidrios naturales existen desde que se consolidó la corteza terrestre, y la mayor parte de ellos corresponde a distintas variedades de rocas volcánicas formadas a partir del magma, las cuales, bajo las condiciones en las que se produjo su enfriamiento, no llegaron a cristalizar en especies minerales definidas.

A lo largo de la milenaria historia de la Humanidad, el vidrio fue incorporándose a la cultura de los pueblos, al principio formando parte de sus manifestaciones artísticas, y más tarde contribuyendo a engrosar el acervo de sus conocimientos científicos y tecnológicos. Los primeros objetos de vidrio producidos por el hombre fueron encontrados en Egipto aproximadamente 3000 a.C. Sin embargo, los métodos de manufactura ya habían sido descubiertos en la Mesopotamia cerca del 4500 a.C., esencialmente constituidos por óxidos de sodio, calcio y silicio. Su industrialización florece en Egipto doce siglos a.C. El vidrio soplado, probablemente invento de los Fenicios, estimuló el arte occidental y modificó su precio de comercialización. Esta nueva técnica incrementó satisfactoriamente el uso del vidrio para propósitos prácticos, y alcanzó la perfección por los romanos, en todas sus colonias.

Mucho más tarde, durante el siglo XVI, comienza en Francia el control oficial de la industria del vidrio; finalizando el siglo XVIII con una revolución industrial en virtud de los descubrimientos químicos que reemplazan los componentes naturales por los sintéticos.

Uno de los primeros en estudiar estos materiales en forma básica fue Justus Von Liebig, quien inventó en 1856 el espejo de plata. También cerca de 1824, Michael Faraday comenzó su trabajo en electrolisis y conductividad en metales fundidos a vidrio. Y alrededor de 1850 Heinrich Buff estudia la conductividad y electrólisis de vidrios.

El estudio sistemático de las propiedades físicas de los vidrios comienza en 1884 con Warburg, a partir de cuyos resultados se supo que los vidrios formados por óxidos que contienen iones de metales alcalinos actúan esencialmente como electrolitos sólidos. Hacia 1920, se introduce en Gran Bretaña el concepto de "sólido no cristalino". Los estudios de Tammann, hacia 1930, confirman este punto de vista

dirigiendo su investigación del “estado vítreo” como un estado de agregación de la materia.

En la actualidad, la ciencia del vidrio abarca diversos aspectos considerados en la ciencia de los materiales y necesita un conocimiento profundo en varios campos de la física, la química y la mecánica. Los vidrios metálicos, obtenidos por enfriamiento rápido de aleaciones fundidas, se han desarrollado velozmente por sus interesantes propiedades y son usados en numerosos dispositivos electrónicos, especialmente en audio y video. Los vidrios cerámicos y compositos, como precursores, muestran destacados progresos en la ingeniería.

En función de esto, surge un especial interés por las propiedades físicas de estos sistemas, adquiriendo un rol preponderante el transporte de carga eléctrica.

En general, se puede considerar la corriente eléctrica como el resultado del movimiento de portadores de carga a través de un material. Dichos portadores pueden ser iones (conductividad iónica) o electrones y/o huecos (conductividad electrónica). Más aún, ambos tipos de conducción pueden manifestarse simultáneamente (conductividad mixta).

Los vidrios que tienen en su composición óxidos de metales de transición (como el V_2O_5), presentan conductividad electrónica debido a la coexistencia de dos estados de oxidación posibles. La conductividad iónica depende de la incorporación de “óxidos modificadores” (en nuestro caso, Na_2O , Li_2O u Ag_2O) debido principalmente a la movilidad del catión metálico. Estos materiales se comportan entonces como conductores mixtos (iónicos – electrónicos) y tienen potenciales aplicaciones como cátodos en fuentes de energía electroquímica o ventanas inteligentes. Desde el punto de vista de la investigación básica, el atractivo de los conductores mixtos radica en que exhiben propiedades eléctricas como electrolitos sólidos y como semiconductores. Por lo tanto, el conocimiento acerca de los mecanismos de transporte iónico y electrónico, tanto como la posible correlación entre ellos, todavía es un problema abierto.

La gran variedad de modelos y escenarios propuestos ponen de manifiesto la incertidumbre que rodea aún hoy al conocimiento del mecanismo de transporte primario. Sin embargo, está claro que la discusión de cualquier mecanismo de

migración iónica (y electrónica) en los vidrios no puede separarse de la estructura de la matriz vítrea.

Las propiedades de los materiales están condicionadas por la naturaleza química de sus componentes y por el ordenamiento que guardan entre si sus constituyentes. Por lo tanto, del conocimiento que se posea de su estructura dependerán en gran parte las posibilidades de aplicación y, en definitiva, la utilidad de un material. El Modelo del Retículo al Azar, propuesto por Zachariasen¹ parte de la base de que la rigidez mecánica de un vidrio resulta, dentro de un amplio intervalo de temperaturas, semejante a la que presenta un sólido cristalino de la misma composición química. Asimismo, la diferencia entre el contenido energético que le corresponde a una sustancia en estado cristalino y en forma vítrea es muy pequeña, lo que hace suponer que en ambos casos estén constituidas por las mismas unidades estructurales, y que las fuerzas de enlace que unen a sus elementos constituyentes sean de una intensidad muy parecida. Sin embargo no existe un ordenamiento geométrico riguroso, lo que conduce a la idea de un extenso retículo distorsionado, en el que los átomos deben disponerse sin la periodicidad y la simetría característica de los cristales, aunque guardando una cierta distribución impuesta por las condiciones límites de estabilidad de sus enlaces interatómicos. Así pues, en opinión de Zachariasen, la diferencia fundamental entre una misma sustancia en estado cristalino y en estado vítreo no radica en la forma de sus unidades poliédricas de coordinación, sino en su orientación relativa².

2.1- Estado Vítreo. Definición

Las especiales características estructurales de los vidrios, intermedias entre las de los sólidos cristalinos y los líquidos; y las peculiaridades de su estado físico, su complejidad y heterogeneidad química y la diversidad de sus aplicaciones tecnológicas, impiden enunciar una definición que compagine las exigencias fisicoquímicas conceptuales con la naturaleza del estado vítreo y sus propiedades.

¹ Zachariasen, W. (1932). J. Amer. Ceram. Soc. 54 - 3841

² Jose Maria Fernandez Navarro. (2003). “El Vidrio” – Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio – España

Desde un punto de vista operacional, podría decirse que “un vidrio es obtenido por el congelamiento rápido de un líquido sin cristalización”. Esta definición está restringida sólo a vidrios obtenidos por “quenching”. Sin embargo, se pueden obtener vidrios por deposición en fase vapor, mediante el procedimiento sol-gel de soluciones o por irradiación de neutrones en fases cristalinas, entre otros procedimientos.

Por otra parte, una definición estructural señalaría que “un vidrio es un sólido no cristalino”. Entonces, desde este punto de vista, un sólido no cristalino, un sólido amorfo y un vidrio son sinónimos.

Sin embargo, ninguna de estas definiciones es completamente satisfactoria. La definición estructural es demasiado general, ya que no todos los sólidos amorfos son necesariamente vidrios. La definición operacional no es útil si se desconoce el método de obtención.

La mayoría de los vidrios tradicionales son inorgánicos y no metálicos. Pero en la actualidad se utiliza un gran número de vidrios orgánicos, y los vidrios metálicos se vuelven más comunes a medida que pasan los años. Por lo que la naturaleza química de los materiales tampoco puede ser utilizada para definir un vidrio.

Todos los vidrios obtenidos hasta la fecha, comparten dos características comunes. Primero, ningún vidrio tiene un ordenamiento atómico periódico a largo alcance. Y aún más importante, todos los vidrios exhiben una *transición vítrea* dependiente del tiempo, que ocurre a lo largo de un rango de temperaturas conocido como región de la transición vítrea. En este contexto, un vidrio puede ser definido como “un sólido no cristalino que carece por completo de un ordenamiento atómico periódico a largo alcance, y que exhibe el fenómeno de transición vítrea” y por lo tanto, el correspondiente estado físico es denominado estado vítreo. Cualquier material, inorgánico, orgánico o metálico, obtenido mediante cualquier técnica, que exhibe una región de transición vítrea es un vidrio³

Esta definición no impone ninguna restricción relativa a la manera en la cual fue obtenido el material. Sin embargo, el acentuar este criterio permite diferenciarlo de aquellos materiales amorfos que no pueden ser considerados vidrios.

³ Shelby, J.E. (2005). “Introduction to Glass Science and Technology”. The Royal Society of Chemistry. 2nd Edition

2.2- Descripción del estado vítreo

Bajo la amplia denominación genérica de vidrios o de materiales vítreos se incluye una gran diversidad de sustancias que, aunque a temperatura ambiente tienen la apariencia de sólidos que le proporciona su rigidez mecánica y su fragilidad, no pueden considerarse estrictamente como tales, ya que carecen de la estructura cristalina que caracteriza y define a este estado.

Los vidrios son esencialmente “sólidos no cristalinos” obtenidos por el congelamiento de líquidos superenfriados. Sin embargo, el congelamiento de un líquido no es el único método para obtener sólidos no cristalinos. Un material puede obtenerse en estado vítreo a partir de sustancias que se hallen en cualquiera de los tres estados de agregación: sólido, líquido o gaseoso, siempre que el procedimiento empleado lleve a la formación de una estructura desordenada que reúna las características de una fase vítrea. Cada vez es más frecuente recurrir a procesos de deposición física en fase vapor por volatilización en vacío o a la deposición química de sustancias reactivas en fase gaseosa. Sin embargo, los procedimientos más comunes para la preparación de vidrios parten de sistemas líquidos. En general, se trata de fundidos obtenidos por reacción a alta temperatura que se enfrían controladamente para evitar su cristalización (“*quenching*”). Otra variante consiste en someter la fase líquida a procesos de hidrólisis, policondensación y calentamiento posterior (procedimiento sol-gel). La obtención de vidrios a partir de sólidos cristalinos constituye un caso particular, y ocurre cuando la estructura cristalina se distorsiona o destruye por efecto de fuertes impactos mecánicos, producidos por implantación iónica o por bombardeo con determinadas radiaciones. En función de esto, la mayoría de los científicos utilizan el término “vidrio” para abarcar a todos los sólidos no cristalinos, que muestran transición vítrea, independientemente del método utilizado para su preparación.

El fundido de la gran mayoría de los elementos y compuestos minerales es un líquido de relativa baja viscosidad. Con el enfriamiento, tales líquidos cristalizan rápidamente en su punto de congelamiento, aún si la velocidad de enfriamiento es elevada.

Sin embargo, hay sustancias que al fundir dan líquidos con viscosidades elevadas, del orden de 10^5 - 10^7 kg.m⁻¹.s⁻¹. Si tales líquidos se mantienen ligeramente

por debajo del punto de congelamiento, tendrán una tendencia a cristalizar lentamente porque la fase cristalina es termodinámicamente más estable que el líquido superenfriado. La viscosidad del líquido aumenta progresivamente cuando la temperatura va disminuyendo, hasta hacerse lo suficientemente elevada y alcanzar un producto sólido. Es entonces cuando el líquido solidifica sin cristalizar y comúnmente se dice haber obtenido un “vidrio”. Esta descripción corresponde a la definición fenomenológica de un vidrio, inicialmente reservada para materiales inorgánicos y para ciertos líquidos orgánicos.

Es un hecho bien conocido que la composición química, en los sistemas vítreos en general, no puede ser expresada por una fórmula simple. En los vidrios, la celda unidad es infinitamente grande y en consecuencia no hay restricciones con respecto al número de átomos químicamente diferentes (siempre que se mantenga la neutralidad eléctrica a través de toda la estructura).

El ordenamiento atómico de los vidrios es diferente al de los materiales cristalinos y carece de la regularidad a largo alcance, tal como se puede ver en la FIGURA 2.1. Sin embargo, hay evidencia experimental de un ordenamiento de corto alcance, el cual corresponde al ordenamiento mutuo de los vecinos próximos a un átomo dado y que varía de acuerdo al sitio del átomo considerado. En los vidrios los átomos están unidos entre sí por fuerzas esencialmente iguales a las de los cristales, y se encuentran oscilando sobre posiciones de equilibrio definitivas. Como en los cristales, los átomos en los vidrios pueden formar amplias redes tridimensionales; sin embargo, estas redes no son periódicas y simétricas. Tampoco son completamente al azar, debido al hecho de que las distancias internucleares no se encuentran por debajo de los valores mínimos esperados. Aunque los átomos o moléculas en un líquido sean capaces de realizar desplazamientos relativamente importantes, los desplazamientos en un vidrio están restringidos a vibraciones térmicas alrededor de posiciones fijas. Como una primera aproximación, la estructura de un vidrio puede ser considerada como la de un “líquido congelado” donde sus unidades constitutivas han perdido la habilidad de modificar sus respectivas configuraciones.

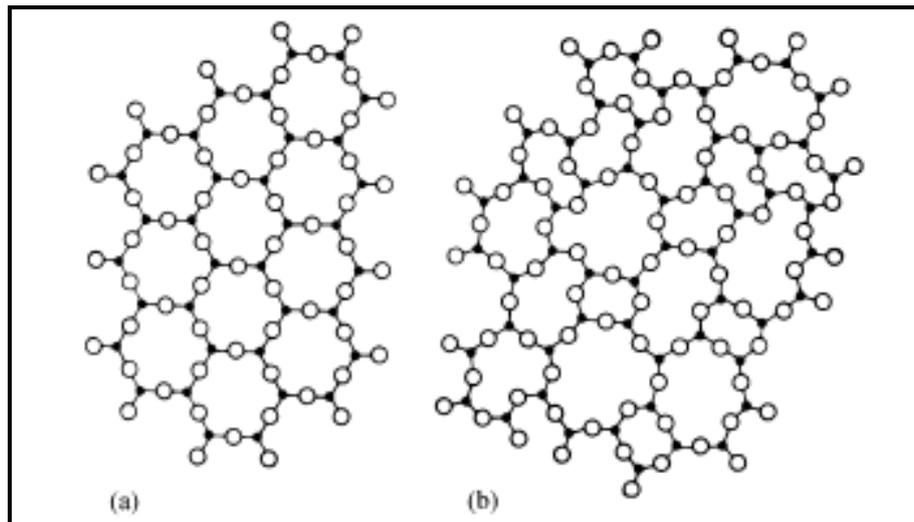


Figura 2.1. Esquema bidimensional del arreglo atómico de a) un cristal y b) un vidrio

Al mismo tiempo que el ordenamiento estructural de corto alcance garantiza la reproducibilidad de las propiedades de los vidrios, el desorden de las unidades elementales constituyentes va asociado a una libertad de la que se ven privadas las estructuras de los sólidos por las restricciones que les impone su simetría cristalina. Dicha libertad se manifiesta en nuevas configuraciones locales que proporcionan al estado vítreo propiedades especiales.

Las propiedades macroscópicas de los vidrios, tales como la transmisión óptica, la absorción y refracción de la luz, la expansión térmica, etc., se observan igualmente en todas las direcciones, siempre y cuando el vidrio este libre de estrés y tensión. El carácter isotrópico de los vidrios es una consecuencia natural de la ausencia de simetría de la matriz vítrea.

Dado que existe una gran diversidad de sustancias capaces de vitrificar, sea un polímero orgánico, un metal o una sal fundida, es obvio que no hay una relación entre naturaleza química y vitrificación.

De acuerdo con Goldschmidt, para óxidos simples de fórmula general A_mO_n existe una relación entre la habilidad para formar vidrios y el tamaño relativo de los átomos de A y de oxígeno. Los óxidos formadores de vidrio son aquellos para los cuales la relación entre radios iónicos R_a/R_o es de aproximadamente 0,2-0,4. A partir

de consideraciones geométricas simples, este rango corresponde a arreglos tetraédricos de átomos de oxígeno alrededor del átomo A. Por lo que de acuerdo a Goldschmidt, un prerrequisito para la formación de vidrios es la configuración tetraédrica de los óxidos. No obstante, cabe señalar que en los óxidos formadores de vidrio los enlaces anión-cation están lejos de ser puramente iónicos.

Dado que las propiedades mecánicas y la densidad de los vidrios de óxidos son similares a las de los cristales correspondientes, las distancias interatómicas y las fuerzas interatómicas deberían ser similares. Según Zachariasen, una condición para la vitrificación es que la sustancia pueda formar una red tridimensional amplia, sin periodicidad, con un contenido energético comparable con el de la correspondiente estructura cristalina⁴. Zachariasen postuló una serie de cuatro reglas empíricas que un óxido formador de vidrio debería cumplir:

- Ningún átomo de oxígeno debe estar unido a más de dos átomos de A.
- El número de átomos de oxígeno alrededor de A debe ser pequeño (3 ó 4)
- Los poliedros de oxígeno comparten esquinas entre si, ni bordes, ni caras.
- Se deben compartir al menos tres esquinas de cada poliedro.

A pesar de que las hipótesis de Zachariasen han sido mayormente aceptadas, presentan limitaciones importantes. Por ejemplo, a pesar de que en la mayoría de los óxidos formadores de vidrio el número de coordinación del oxígeno es 2, en vidrios binarios de la forma $Tl_2O-B_2O_3$ el número de coordinación del oxígeno es 3. El número de coordinación del silicio, el fósforo y el boro en los vidrios es 4, 3 y 4 respectivamente. Sin embargo, el número de coordinación del Te en vidrios de la forma $PbO-TeO_2$ es 6 con respecto al oxígeno⁵.

La habilidad de una sustancia para vitrificar no depende de ninguna propiedad física o química. Actualmente esta aceptado que casi cualquier sustancia, si es enfriada suficientemente rápido, se podría obtener en estado vítreo. Por lo tanto, mediante este método, la capacidad para vitrificar dependerá fundamentalmente de la rapidez a la cual el líquido es enfriado, es decir, del modo de "quenching".

En condiciones de enfriamiento extremadamente lentas, ningún material forma un vidrio. Sin embargo, todo material puede ser vitrificado si su líquido se enfría

⁴ Zachariasen, W. (1932). J. Amer. Ceram. Soc. 54, 3841

⁵ Paul, A. (1990). "Chemistry of Glasses". Chapman and Hall. 2nd Edition.

suficientemente rápido. En todos los casos, la velocidad de enfriamiento depende de numerosos factores (coeficiente de difusión térmica, transferencia de calor por radiación, forma geométrica, condiciones de la superficie), pero la dependencia más importante es con el volumen de muestra. Experimentalmente, es necesario definir con precisión las condiciones de vitrificación y, en particular, la masa de producto en cuestión.

2.3- Transición vítrea

Un vidrio, cuyo ordenamiento atómico carece de periodicidad a largo alcance, es un material termodinámicamente metaestable que permanece sin transformarse en su estado más estable debido al impedimento al ordenamiento atómico durante el proceso de formación vítrea⁶.

Teniendo en cuenta que los átomos en el vidrio son todos estructuralmente no equivalentes, la energía requerida para separar a un átomo de la red será diferente para cada átomo individual. Con el incremento de la temperatura se podría esperar obtener un aumento en el número de átomos separados, y entonces la ruptura de la red sería un continuo más que un fenómeno abrupto. Aunque naturalmente también podría ocurrir la migración de átomos separados a una dada temperatura. Por lo tanto, con esta migración de átomos se hace imposible decir a qué temperatura un vidrio pasa de su forma sólida al estado líquido (temperatura de transición vítrea). Como se mencionó anteriormente en este capítulo, una de las maneras clásicas de obtener un vidrio consiste en el enfriamiento de un líquido de forma tan rápida que no pueda ocurrir la cristalización. A medida que la temperatura disminuye, el incremento continuo de la viscosidad resulta en un congelamiento progresivo del líquido hasta su solidificación final⁷. En este contexto, la temperatura de transición vítrea (T_g) se define como la temperatura a la cual la viscosidad es de 10^{13} poise.

Como se verá en detalle en el capítulo 5, cuando un líquido que se encuentra a temperaturas elevadas es enfriado pueden ocurrir dos fenómenos: o bien el líquido puede cristalizar al alcanzar la Temperatura de Fusión (T_m) o se evita la cristalización y el líquido pasa a un estado “sobre enfriado” para temperaturas inferiores a T_m . Si se

⁶ Yamane, M., Asahara, Y. “Glasses for Photonics”. Cambridge University Press.

⁷ Zarzycki, J. (1991). “Glasses and the vitreous state”. Cambridge University Press.

sigue este proceso en una gráfica de una variable termodinámica (por ejemplo, el volumen específico) en función de la temperatura, el proceso de cristalización muestra un abrupto cambio en el volumen a T_m , mientras que la formación del vidrio es caracterizada por una extensión de la curva del líquido que pasa la temperatura de fusión sin una discontinuidad. La ruptura en la curva de enfriamiento, marca el pasaje de un líquido sobre enfriado a un vidrio [FIGURA 2.2].

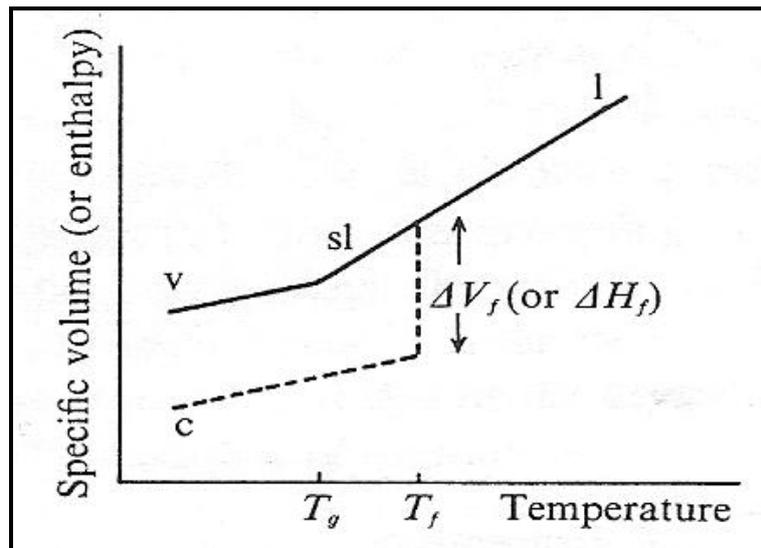


Figura 2.2: Variación del volumen específico (o la entalpía) con la temperatura (l: líquido, s.l: líquido sobreenfriado, c: cristal, v: vidrio)

Dado que la transición vítrea ocurre como resultado del incremento de la viscosidad y este incremento depende de la velocidad de enfriamiento, a presión constante, la posición de la temperatura de transición T_g no está fija como ocurre en el caso de T_m , aunque la composición química sea la misma. Un enfriamiento lento, da suficiente tiempo al líquido para alterar su ordenamiento atómico local y conseguir el mínimo de energía libre para la correspondiente temperatura. Mientras que un enfriamiento rápido, provoca un incremento en la viscosidad que es demasiado rápido para el ordenamiento atómico local, resultando en una transición a vidrio a temperaturas mayores [FIGURA 2.3].

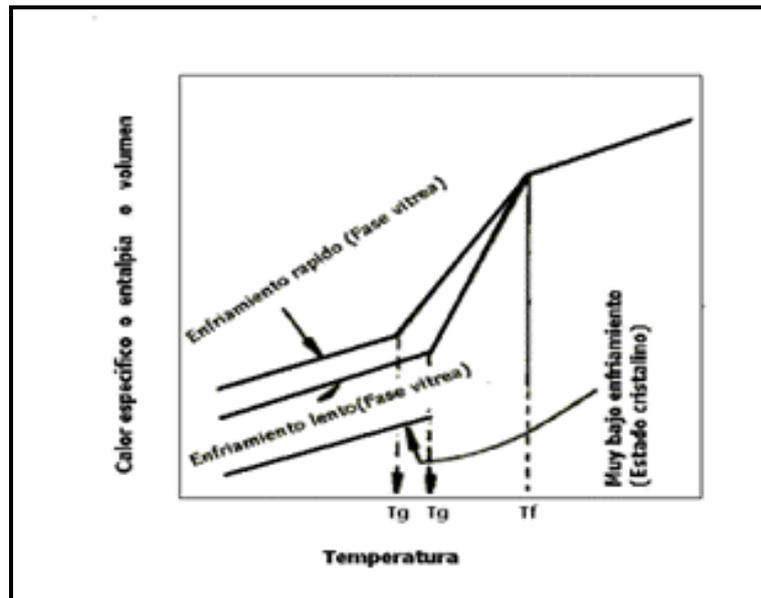


Figura 2.3.: Influencia de la velocidad de enfriamiento en T_g

2.4- Vidrios de óxido de telurio

Una de las mayores aplicaciones avizorada para los vidrios de óxidos de metales de transición es como electrodos sólidos en dispositivos electroquímicos. Esto es porque ellos exhiben conductividad mixta y pueden contener cantidades variables de cationes variando el estado de oxidación del metal de transición. De acuerdo a Levy y Souquet⁸, en las matrices vítreas se pueden introducir fácilmente diferentes cationes metálicos. Otra ventaja de los electrodos vítreos es que la movilidad iónica es generalmente mayor que en las correspondientes estructuras cristalinas, disminuyendo los tiempos de respuesta, lo cual implica que –por ejemplo- la celda puede cargarse y descargarse rápidamente.

Los vidrios que contienen óxido de telurio como formador de red poseen muchas propiedades físicas interesantes, tales como bajo punto de fusión, alta durabilidad química, alto índice de refracción y buena transmisión infrarroja, que los

⁸ Levy, M., Souquet, J.L. (1989). Mater. Chem. And Phys. 23, 171

hace atractivos no sólo desde el punto de vista de la investigación básica, sino también para aplicaciones prácticas⁹.

La estructura y las propiedades de esta clase de vidrios son fuertemente dependientes de la naturaleza y la concentración de los óxidos constituyentes. En sistemas vítreos normales, los átomos modificadores causan la ruptura de la matriz. En vidrios de telurio, sin embargo, los átomos modificadores causan la modificación de las unidades estructurales básicas.

Se han realizado numerosos trabajos para analizar las unidades estructurales de vidrios de telurio binarios, mediante los cuales se han encontrado bipirámides trigonales $[\text{TeO}_4]$ y pirámides trigonales $[\text{TeO}_3]$, tanto en cristales como en vidrios.

Un par de electrones libres ocupa un sitio ecuatorial de los orbitales híbridos sp^3d del Te en las unidades de $[\text{TeO}_4]$ y también en la punta de los orbitales híbridos sp^3 de las unidades de $[\text{TeO}_3]$. Las uniones Te-O axiales de las unidades de $[\text{TeO}_4]$ son ligeramente más largas que las uniones ecuatoriales. Cuando se agrega un óxido modificador a la muestra, los puentes Te-O-Te se rompen, acompañados por la formación de sitios de oxígenos no puente. Pero también se incrementa la fracción de unidades $[\text{TeO}_3]$ a expensas de las unidades de $[\text{TeO}_4]$ ¹⁰.

A escala atómica, la estructura de un vidrio de óxido es compleja. La mayoría de los autores continúa usando la matriz aleatoria continua de Zachariasen con el fin de racionalizar un orden de corto alcance bien definido. Sin embargo, sabemos que cuando se habla de difusión iónica es más importante estudiar el orden de mediano alcance, porque los iones móviles de la matriz interactúan.

Se han reportado un gran número de estudios sobre conductividad iónica en vidrios de óxidos alcalinos. Sin embargo, hasta el momento, no ha surgido un consenso claro sobre el o los procesos de conducción iónica. Particularmente, los vidrios de telurio y plata, tienen iones plata móviles que son monovalentes como los iones alcalinos, pero con mayor movilidad y conductividad. Estos vidrios exhiben una transición estructural desde bipirámides trigonales de TeO_4 a pirámides trigonales de TeO_3 , a medida que se incrementa el contenido de plata. Este efecto no depende sólo del contenido de óxido de plata; sino que también es importante la naturaleza del óxido

⁹ Graves, N.G., Ngai, K.L. (1995). *Physical Review B* 52 (9) 6358-6379

¹⁰ Rada, S., Neumann, M., Culea, T. (2010). *Solid State Ionics* 181, 1164-1169

modificador. Por ejemplo, para el mismo contenido de Na_2O , Li_2O y Ag_2O , los poliedros de telurio predominantes son diferentes. Por lo tanto, el resultado de la conductividad eléctrica también depende de la concentración del óxido modificador y de su naturaleza.

Bajo la luz de estos hechos, uno de los objetivos de este trabajo consiste en poner de manifiesto la influencia en el proceso de conductividad eléctrica cuando se incorporan iones sodio en la matriz de telurio, comparando con el efecto producido por los iones litio y plata, y poniendo énfasis en comprender la relación existente entre la conductividad eléctrica y el tamaño y configuración electrónica de estos iones portadores de carga.

En pocas palabras y de acuerdo con lo mencionado anteriormente en este capítulo, los sistemas vítreos formados a partir de óxidos de vanadio y óxidos de telurio presentan un marcado interés como conductores mixtos cuando éstos son modificados con óxido de sodio, óxido de litio u óxido de plata. Por otra parte, la comparación de las propiedades eléctricas de los sistemas vítreos obtenidos a partir de los correspondientes óxidos permite considerar un mecanismo de conducción para ellos. Y la interpretación de sus propiedades estructurales lleva a determinar parámetros importantes que deben ser tenidos en cuenta con el objeto de modificar el comportamiento eléctrico de estos materiales, dada su potencial aplicación tecnológica.

BIBLIOGRAFÍA

Bunde, A., Funke, K., Ingram, M.D. (1998). Solid State Ionics 105, 1-13

Chowdari B.V.R., Pramoda Kumari, P. (1998). Solid State Ionics 113-115, 665-675

Gaskell, P.H. (1997). Journal of Non-Crystalline Solids 222, 1-12

Jayasinghe, G.D.L.K., Dissanayake, M.A.K.L., Careem, M.A., Souquet, J.L. (1997). Solid State Ionics 93, 291-295

Jose Maria Fernandez Navarro. (2003). "El Vidrio". Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. España,

Montani, R.A., Frechero, M.A. (2003). Solid State Ionics 158, 327-332

Paul, A. (1990). "Chemistry of Glasses". Chapman and Hall. 2nd Edition.

Rada, S., Neumann, M., Culea, T. (2010). Solid State Ionics 181, 1164-1169

Shelby, J.E. (2005). "Introduction to Glass Science and Technology". The Royal Society of Chemistry. 2nd Edition

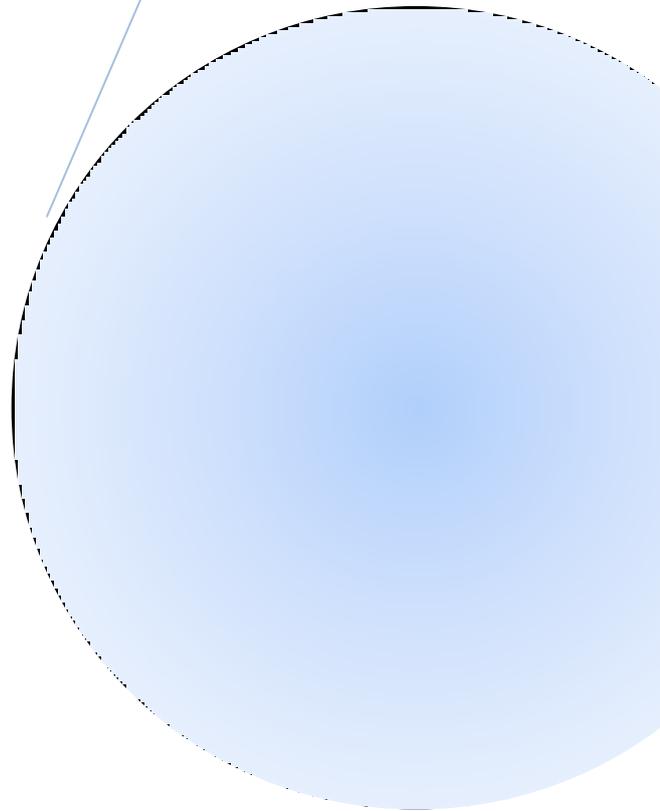
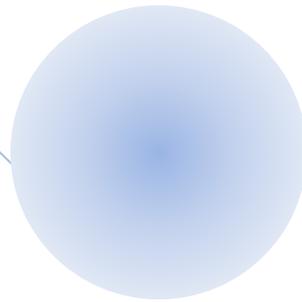
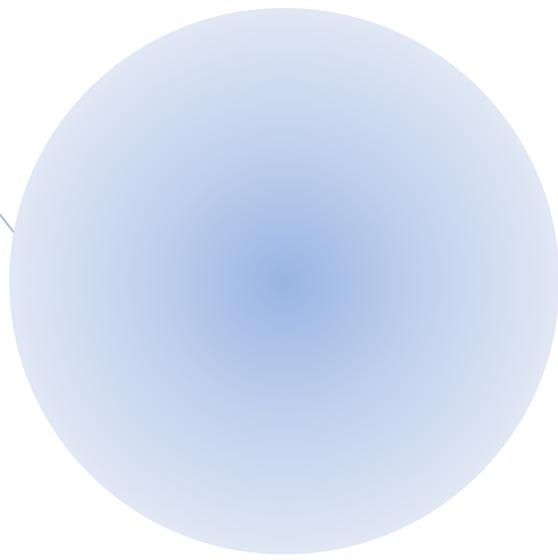
Varshneya, A.K. (1994). "Fundamentals of Inorganic Glasses". Academic Press, Inc.

Yamane, M., Asahara, Y. "Glasses for Photonics". Cambridge University Press.

Zachariasen, W. (1932). J. Amer. Ceram. Soc. 54, 3841

Zarzycki. J. (1991). "Glasses and the vitreous state". Cambridge University Press.

Preparación de Muestras



3- Preparación de Muestras

Para la preparación de las muestras del sistema estudiado, $x \text{Na}_2\text{O} (1-x)[0.5 \text{V}_2\text{O}_5 0.5 \text{MoO}_3].2\text{TeO}_2$ (en los siguientes capítulos, sistema NaVMoTe), se pesan los constituyentes de cada composición (óxidos de vanadio, molibdeno y telurio; y carbonato de sodio), a la cuarta cifra decimal en las cantidades apropiadas para preparar aproximadamente 10 gramos de cada muestra. Para ello se utilizan reactivos de grado analítico (aproximadamente 99,7% de pureza).

En todos los casos los componentes utilizados se pulverizan en mortero de ágata, y luego se mezclan por agitación mecánica hasta obtener una mezcla uniforme.

A continuación, la mezcla obtenida se coloca en un crisol de platino y es llevada a la mufla a 1070 K por un espacio de 30 minutos. Previamente, se la somete a un calentamiento en mechero con el objeto de producir la correspondiente descarboxilación, ya que se utiliza carbonato de sodio anhidro como reactivo de partida para el correspondiente óxido.

El fundido obtenido se vuelca dentro de un cilindro de aluminio de 11 mm de diámetro, precalentado a 473K sobre un plato calefactor protegido con papel de aluminio. Y se lo deja durante aproximadamente 2 horas en estas condiciones a fin de minimizar las tensiones mecánicas residuales que pudieran producirse durante la síntesis. [FIGURAS 3.1 y 3.2]

Los vidrios obtenidos varían en la tonalidad del marrón en todo el rango de concentraciones estudiado.[FIGURA 3.3]



Figura 3.1. El fundido es volcado dentro de un cilindro de aluminio de 11 mm de diámetro.



Figura 3.2. El cilindro de aluminio es precalentado sobre un plato calefactor.



Figura 3.3. Los vidrios obtenidos son de color marrón, en todo el rango de composiciones

Los difractogramas de rayos X de aquellas composiciones con concentración de catión elevada ($x > 0,7$), presentaron picos agudos a intensos, que indicaban la presencia de formaciones cristalinas. Por lo tanto, se modificaron algunos aspectos en la preparación de las muestras, a fin de poder asegurar la formación de muestras amorfas:

- Mufla a 1270K. El crisol de platino con la muestra se lleva a la mufla durante 45 min. A los 30 min. se agita ligeramente el crisol, sin retirar de la mufla.
- El molde de aluminio protegido con papel aluminio, se precalienta en el plato calefactor a 373K, durante 1 hora
- Una vez que se vuelca el fundido dentro del molde de aluminio, el plato calefactor solo queda encendido durante 30 min.

Una vez a temperatura ambiente, el cilindro obtenido es cortado con una sierra de disco diamantado a fin de obtener discos de 0,6 a 1,3 mm de espesor, cuidando que la uniformidad de los mismos no varíe en $\pm 0,05$ mm.



Figura 3.4. Los cilindros obtenidos se cortan a fin de obtener discos de 0,6 a 1,3 mm de espesor.

Cada pastilla así obtenida se pule con papel de lija fina, para eliminar todas las rugosidades visibles en la superficie.

Una vez obtenidas las muestras del sistema en estudio, se coloca una porción en un mortero de ágata y se pulveriza hasta obtener un fino polvo impalpable, necesario para las técnicas de Difracción de Rayos X en polvo, Espectroscopía de Infrarrojo y Calorimetría Diferencial de Barrido.

Para obtener los espectros de IR de las composiciones de las muestras preparadas y de los óxidos puros, se preparan dispersiones de cada muestra en Nujol, con la misma relación “masa de muestra/volumen de Nujol”, y se registraron sus espectros IR a temperatura ambiente, utilizando ventanas de KBr en un espectrofotómetro Nicolet (FTIR), en el rango de 2000 a 400 cm^{-1}

Para realizar las medidas de conductividad, se pulen los discos obtenidos de cada muestra, hasta obtener una superficie lisa y un espesor de entre 0.6 y 1.3 mm. A continuación, se limpian ambas caras y se pintan con pintura de plata para establecer los contactos de los electrodos. Luego se ubica en el soporte de un horno termostático y se conectan los electrodos de referencia y sensor al impedancímetro.

A decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes and three thin blue lines. One line connects the top-left edge of the largest circle to the top-left edge of the medium circle. Another line connects the top-left edge of the medium circle to the top-left edge of the smallest circle. A third line starts from the top-right edge of the largest circle and extends towards the bottom-right corner of the page.

**Difracción de Rayos X.
Espectroscopía FTIR.
Densidad.**

4.1- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

4.1.1- Introducción

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más potente y comúnmente utilizadas para la caracterización y el análisis estructural de compuestos o fases cristalinas. Sus características principales son consecuencia de ser una “sonda” electromagnética de la materia, con una longitud de onda de magnitud muy parecida al espaciado interplanar de los sólidos (típicamente del orden de unos pocos Å). Por ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libres de carga, interactúan con la materia de una forma “suave”, lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva.

La generación de RX se produce cuando un haz continuo de electrones es acelerado por un campo eléctrico, el cual impacta sobre un metal que usualmente es cobre. Los electrones incidentes tienen suficiente energía para excitar algunos electrones 1s. Los electrones de los orbitales exteriores (2p ó 3p), tienden a ocupar las vacancias y, como consecuencia, la energía involucrada en la transición aparece en forma de rayos X característicos. La transición 2p → 1s es denominada transición K_{α} y la transición 3p → 1s se denomina K_{β} . El primer tipo es el más frecuente (y de mayor intensidad), por lo tanto es el más usado experimentalmente.

Cuando un cristal es mayor que unos cientos de celdas unidad en cada dirección, una interferencia apreciable se presenta sólo en la vecindad de las direcciones dadas por la ecuación de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad (4.1.1)$$

siendo d_{hkl} la distancia entre planos (hkl) de la red cristalina, θ es el ángulo de Bragg y λ la longitud de onda de los rayos X, tal como se muestra esquemáticamente en la FIGURA 4.1.1.A.

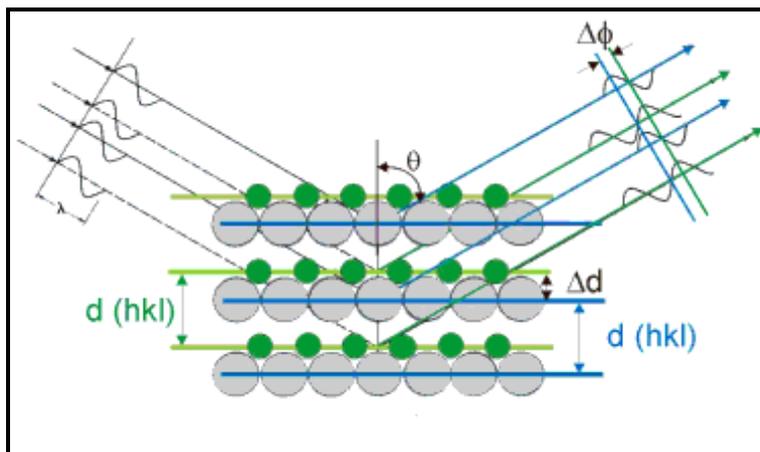
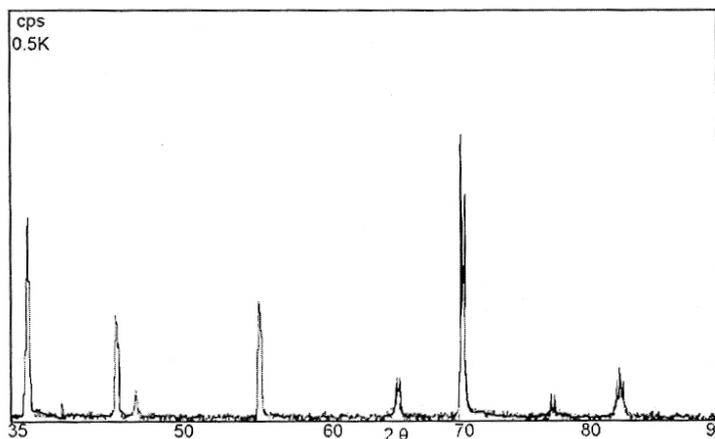


Figura 4.1.1.A. Representación esquemática para la interpretación de la Ley de Bragg.

En un material policristalino irradiado con rayos X, el ángulo formado entre el haz difractado y el haz incidente es 2θ . El difractograma de rayos X es un gráfico de la intensidad de difracción observada en función del ángulo de Bragg, θ . Dependiendo de las condiciones de interferencia, cada plano de átomos produce una serie de n reflexiones. Cada compuesto tiene su propio conjunto característico de valores d_{hkl} e intensidades, las cuales pueden ser usadas para su identificación^{1,2}.



Un análisis detallado del perfil del patrón de difracción lleva a la ecuación de Scherrer, quien demostró que la dimensión media, D , de los pequeños cristales que componen un polvo está relacionada con el ensanchamiento de la difracción pura de rayos X, B , por la ecuación:

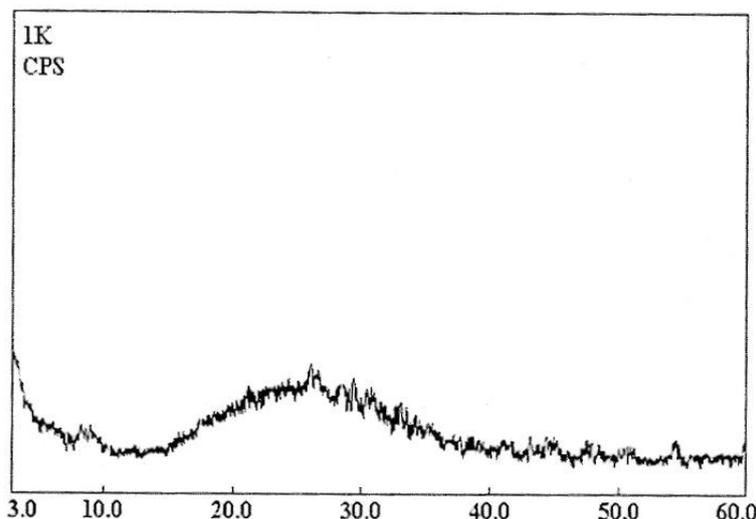
¹ Ladd, M., Palmer, R. (2003). Structure Determination by X-ray Crystallography. Kluwer Academic. New York. USA

² Lifshin, E. (1999). X-ray Characterization of Materials. Wiley. VCH

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (4.1.2)$$

donde: **K** es una constante próxima a 1, relacionada a la forma del cristal y de cómo D y B estén definidos. **B** es el ancho puro de la reflexión del polvo, libre de todo ensanchamiento debido al método experimental (de acuerdo al autor, puede tomarse el ancho a la mitad de la altura o el ancho integral)

La aparición de bandas anchas en los difractogramas de rayos X obtenidos en los vidrios es consecuencia de que éstos no cuentan con un ordenamiento reticular. Sus iones constituyentes se hallan irregularmente dispuestos formando una estructura más o menos distorsionada, debido a que bajo las condiciones de enfriamiento en que tuvo lugar su formación, no pudieron ordenarse con la regularidad geométrica de un cristal.



Los pioneros en estudiar la relación “cristalino/amorfo” en fibras fueron Hermans y Weidinger³ y el método consiste en separar la fracción cristalina de la proporcionalidad con respecto al área integrada del ensanchamiento de la línea de base por encima de la fracción correspondiente a la dispersión dada por la fase amorfa⁴.

Mediante esta técnica se puede descartar la formación de estructuras cristalinas, caracterizando un sólido como amorfo a aquél cuyo difractograma está libre de señales agudas e intensas y, por otra parte, interpretar el ensanchamiento de la línea de base como

³ Hermans, A., Weidinger, J. (1948). J. Appl. Phys. 19, 491

⁴ Klug, H., Alexander, L. (1967). X-Ray Diffraction Procedures. For Polycrystalline and amorphous materials. Ed. John Wiley and Sons, inc.

un grado del estado amorfo de la muestra permitiendo anticipar la existencia de microrregiones “ordenadas”.

4.1.2- Procedimiento Experimental

Para el análisis la muestra se muele en un mortero hasta obtener un polvo fino homogéneo. De esta forma, la gran cantidad de pequeños cristales está orientada en todas las direcciones posibles y, cuando el rayo X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan con la ley de Bragg para la reflexión en todos los espacios interplanares posibles.

El resultado de este análisis es un difractograma, en donde se registran los picos máximos de difracción del compuesto.

Una vez obtenidas las muestras del sistema NaVMoTe como se describió en el Capítulo 3, se colocó una porción en un mortero de ágata y se pulverizó hasta obtener un polvo fino, necesario para la técnica utilizada (Difracción de Rayos X en polvo). A continuación se analizaron en un difractómetro de Rayos X, PHILIPS PW 1710 con ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito. En todos los casos, los difractogramas fueron obtenidos a temperatura ambiente, y con un ángulo de barrido (2θ) de entre 3° y 60° .

4.1.3- Resultados y Discusión

La FIGURA 4.1.3.A muestra los difractogramas obtenidos para cada composición del sistema NaVMoTe.

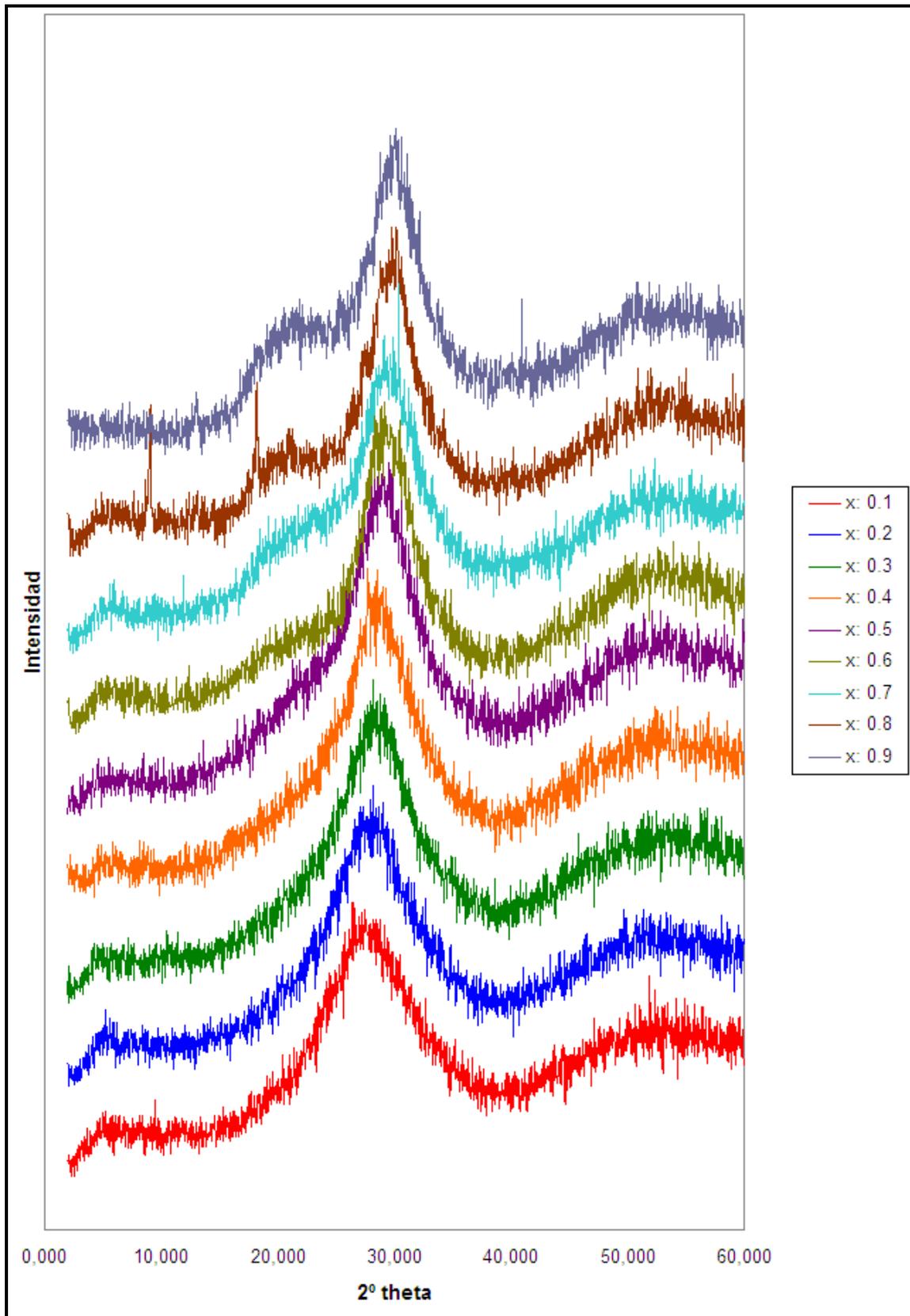


Figura 4.1.3.A.: Difractogramas comparados del sistema $x\text{Na}_2\text{O} (1-x) [0.5\text{V}_2\text{O}_5 0.5 \text{MoO}_3] \cdot 2\text{TeO}_2$

Se puede observar que en todos los casos los difractogramas presentan una deformación de la línea de base, y que carecen de la presencia de señales agudas e intensas. Este hecho permite descartar la formación de estructuras cristalinas y confirma el carácter amorfo de los sólidos obtenidos. De esto surge que, en todos los casos, las muestras se pudieron clasificar dentro de la categoría de vidrios.

4.2- ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

4.2.1- Introducción

La espectroscopía de infrarrojo es un tipo de espectroscopía de absorción, que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético.

Las matrices vítreas tienen un cierto número de frecuencias de vibración características, que corresponden a los niveles de energía de la molécula, y que están determinados por la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, las masas atómicas de los átomos constituyentes, los arreglos geométricos que se establecen entre ellos y, posiblemente, el acoplamiento vibracional. Las vibraciones modifican los momentos dipolares eléctricos conduciendo a la absorción de ondas electromagnéticas en un rango de $10000-100\text{ cm}^{-1}$, las cuales corresponden al dominio de la espectroscopía infrarroja.

Cuando la luz pasa a través de materiales transparentes a esta radiación, el campo eléctrico asociado provoca vibraciones locales de las cargas electrónicas. Estos osciladores electrónicos funcionan como dipolos emisores produciendo una dispersión de la misma frecuencia que la radiación incidente (dispersión Rayleigh). Si se produce un acoplamiento entre el vector de polarizabilidad electrónica y el modo de vibración del material, la energía de los fonones puede incrementarse (o disminuirse) por la interacción con el cuanto de energía vibracional. Esto se conoce como efecto Raman y las líneas son desplazadas con respecto a la línea de Rayleigh (Stokes y anti-Stokes) en una cantidad que se corresponde con las energías de los diferentes modos vibracionales.

Los desplazamientos químicos cubren el mismo rango de frecuencias del espectro IR y de este modo ambas espectroscopías son complementarias. Sin embargo, dado que las reglas de selección no son las mismas, ciertos modos vibracionales aparecen en una u otra.

Frecuentemente, la interpretación de los espectros de vidrios es hecha por comparación con los resultados obtenidos de los correspondientes materiales cristalinos. Además, el rango de frecuencia de grupos de determinado número de coordinación de una serie de compuestos cristalinos puede ser usado para determinar el número de coordinación de cierto catión en un vidrio. De todos modos, es importante señalar que este tipo de análisis debe hacerse con precaución, en razón de los probables acoplamientos de

diferentes grupos de coordinación y por el carácter difuso de las bandas de absorción, especialmente a bajas frecuencias, reduciendo la sensibilidad del método.

El método más comúnmente utilizado consiste en el incremento progresivo en la modificación de la composición de una serie de vidrios. La evolución de las bandas, la aparición de nuevas bandas, etc., son comparadas con hipotéticas modificaciones de la matriz base ⁵. Los espectros infrarrojos de los vidrios no difieren significativamente respecto a los de las correspondientes fases cristalinas. Esto significa que no hay cambios significativos en el orden de corto alcance. El ordenamiento aleatorio de la matriz y la falta de un orden de largo alcance en los vidrios, son las causas del ensanchamiento observado en las bandas.

Por varias décadas las estructuras y propiedades de las formas cristalinas del TeO₂ y los vidrios con bases de TeO₂, binarios y ternarios, han sido investigados usando técnicas de espectroscopía de infrarrojo y Raman, como herramienta principal o complementaria ^{6,7}.

Bajo condiciones de “*quenching*” usuales, la formación de vidrios a partir de TeO₂ puro resulta muy difícil y se necesita de la adición de otros compuestos que permitan estabilizar la matriz. Un par de electrones aislados ocupa un sitio ecuatorial en los orbitales híbridos sp³d del Te en las unidades [TeO₄] y también el vértice de los orbitales híbridos sp³ del Te en las unidades [TeO₃]. Las fuerzas repulsivas en esta zona obstaculizan el movimiento de los poliedros en el espacio durante el enfriamiento del fundido. En composiciones binarias, el efecto de este par de electrones libres está limitado por la introducción de nuevas unidades estructurales que son compatibles con los poliedros de [TeO₄].

Los enlaces Te-O axiales en las unidades [TeO₄] son ligeramente más largos que los enlaces ecuatoriales. Varios estudios adicionales en vidrios de telurio, dan cierta información para sitios adicionales de O a distancias mayores que estos enlaces Te-O, y que se sabe que forman estructuras cristalinas. Siempre que se cumplan ciertas pautas, la introducción de un segundo componente en los vidrios de TeO₂ favorece la vitrificación. Una de las condiciones, es que las nuevas unidades estructurales deben introducirse de manera tal que sean superadas todas las fuerzas de repulsión en la zona ocupada por el par de electrones libre de las bipirámides de TeO₄. El otro requerimiento, es la transformación parcial de las

⁵ Zarzycki, J. (1991). Glasses and the Vitreous State, capítulo 5. Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, Great Britain,

⁶ Dimitriev Y., Ivanova Y., Dimitrova M., Lefterova E.D., Angelov, P.V. (2000). Mater. Sci. Lett. 19, 1513-1516

⁷ Dimitriev, Y., Dimitrov, V.D., Arnadouv, M. (1983). J. Mater. Sci. 18, 1353

unidades TeO_4 a unidades TeO_3 , o la creación de uniones no puente. La introducción de óxidos modificadores, como el V_2O_5 y el MoO_3 , mejora la obtención de vidrios homogéneos en un amplio rango de concentraciones. En estos casos, se rompen los puentes Te-O-Te de la red y se forman sitios de oxígenos no puente. Y, a la par, se incrementa la fracción de $[\text{TeO}_3]$ a expensa de las unidades $[\text{TeO}_4]$.

Las bandas en los espectros IR del TeO_2 cristalino fueron asignados de acuerdo a puntos de simetría c_{2v} : $\nu^s\text{TeO}_{\text{eq}} = 780\text{cm}^{-1}$, $\nu^{\text{as}}\text{TeO}_{\text{eq}} = 714\text{cm}^{-1}$, $\nu^{\text{as}}\text{TeO}_{\text{ax}} = 665\text{cm}^{-1}$, $\nu^s\text{TeO}_{\text{ax}} = 635\text{cm}^{-1}$.

Para estos vidrios los espectros están dominados por fuertes bandas producidas por la vibración de unidades estructurales básicas de TeO_4 y TeO_3 , y por poliedros de ciertos modificadores como el MoO_3 y el V_2O_5 .

La estructura vítrea depende fuertemente de los componentes MoO_3 y TeO_2 . La presencia de una banda ancha e intensa centrada e 670 cm^{-1} (con un hombro a 630 cm^{-1}) y una banda débil a 793 cm^{-1} indica una estructura construida básicamente por grupos TeO_3 ligeramente distorsionados, con una menor proporción de grupos TeO_4 .

Hasta donde se conoce, el óxido modificador de la red MoO_3 en las concentraciones utilizadas en este trabajo, se encuentra presente como poliedros de MoO_4 y produce absorciones IR alrededor de los $850\text{-}790\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, estas bandas no se pueden asignar en el espectro porque se encuentran enmascaradas por absorciones más fuertes de los TeO_x y VO_4 .

De acuerdo con los resultados obtenidos por Dimitriev et al.^{8,9} y Krasowski et al.¹⁰, las bandas intermedias que aparecen a 943 y 870 cm^{-1} pueden ser asignadas a vibraciones simétricas y antisimétricas de dos uniones V-O no puente de poliedros VO_4 distorsionados. Por otra parte, en el extremo superior de la banda en 793 cm^{-1} aparece un hombro ancho y débil centrado en 820 cm^{-1} , que es asignado al estiramiento asimétrico de puentes V-O-V formados por dos grupos VO_4 conectados en el vértice. Esta observación, sugiere que el vanadio no se mezcla homogéneamente en la estructura del TeO_2 de la misma forma que lo hace el MoO_3 .

⁸ Dimitriev, Y., Dimitrov, V.D., Arnadouv, M. (1983). J. Mater. Sci. 18, 1353

⁹ Dimitriev, Y., Dimitrov, V.D., Arnadouv, M. (1979). J. Mater. Sci. 14, 723

¹⁰ Krasowski, J.E. Garbarczyk, M. Wasiucioneck. (2000). Phys. Stat. Soli. A 181, 157

A partir de resultados obtenidos con anterioridad a este trabajo¹¹, se sabe que la adición progresiva de Ag₂O en cantidades de entre x: 0.1 y x: 0.4 modifica gradualmente los espectros de IR, como puede verse por: a) la fuerte reducción de la intensidad de la banda en 943 cm⁻¹ y la desaparición de la banda en 820 cm⁻¹; b) la disminución en la intensidad de la absorción a 878 cm⁻¹; y c) el ligero desplazamiento a bajas frecuencias de las bandas centradas en 670 y 793 cm⁻¹.

La intensidad de la banda en 943 cm⁻¹ refleja principalmente la reducción en la proporción de V₂O₅ a medida que se incrementa la cantidad de Ag₂O. Más aún, la banda se mueve a frecuencias menores y al mismo tiempo desaparece la banda a 820 cm⁻¹, sugiriendo una ruptura selectiva de los puentes V-O-V. El cuadro completo, indicaría que los cationes plata interactúan principalmente con los grupos VO₄ de la estructura. La banda a 870 cm⁻¹, dada principalmente por la vibración de los grupos VO₄, permanece prácticamente inalterada en los primeros miembros de la serie, porque mientras que la cantidad de modificador comienza a bajar, empieza a crecer otra banda centrada a 850 cm⁻¹, que se debe al estiramiento de uniones Te-O no puente.

El desplazamiento a bajas frecuencias (sin cambios en la intensidad) de las bandas a 670 y 793 cm⁻¹, se puede explicar considerando que debido a la reducción en la proporción de modificadores de V₂O₅ y MoO₃, la estructura vítrea se vuelve rica en poliedros de TeO₄.

Los espectros IR de las mezclas con composiciones de Ag₂O desde x: 0.5 a 1.0 cambian ampliamente, especialmente para las mezclas más ricas de Ag₂O. Los grupos VO₄ prácticamente desaparecen en la estructura vítrea desde x: 0.5 a x: 0.8. Simultáneamente, la banda centrada a 653 cm⁻¹ se mueve a 622 cm⁻¹ y se agudiza, indicando el continuo incremento en la proporción de grupos TeO₄ en la estructura del vidrio.

El espectro de la mezcla con x: 0.9, con una banda aguda e intensa centrada a 774 cm⁻¹ es muy similar al obtenido con el TeO₂ cristalino y otros cristales de telurio. Esto significaría que la concentración de V-Mo probablemente ya no sea suficiente para sostener la estructura del vidrio, y en consecuencia, la mezcla cristalice parcialmente.

Cuando el óxido metálico es el óxido de litio, el efecto en los espectros IR no es tan pronunciado, y la separación en dos zonas no es tan evidente como en el caso del óxido de plata. Por comparación de los espectros y la intensidad de las bandas asignadas a los

¹¹ Frechero, M.A., Quinzani, O.V., Pettigrosso, R.S., Villar, M., Montani, R.A. (2007). *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, 2919-2925

grupos TeO_3 y TeO_4 , parece que los vidrios a base de litio tienen en mayor proporción grupos TeO_3 .

4.2.2- Procedimiento Experimental

Para obtener los espectros de IR de las composiciones de las muestras preparadas y de los óxidos puros, los mismos se pulverizaron previamente en un mortero de ágata hasta obtener un fino polvo impalpable. Luego se prepararon dispersiones de cada muestra en Nujol, con la misma relación “masa de muestra/volumen de Nujol”, y se registraron sus espectros IR a temperatura ambiente, utilizando ventanas de KBr en un espectrofotómetro Nicolet (FTIR), en el rango de 2000 a 400 cm^{-1}

4.2.3- Resultados y Discusión

A continuación, se presentan los espectros experimentales obtenidos para el sistema NaVMoTe.

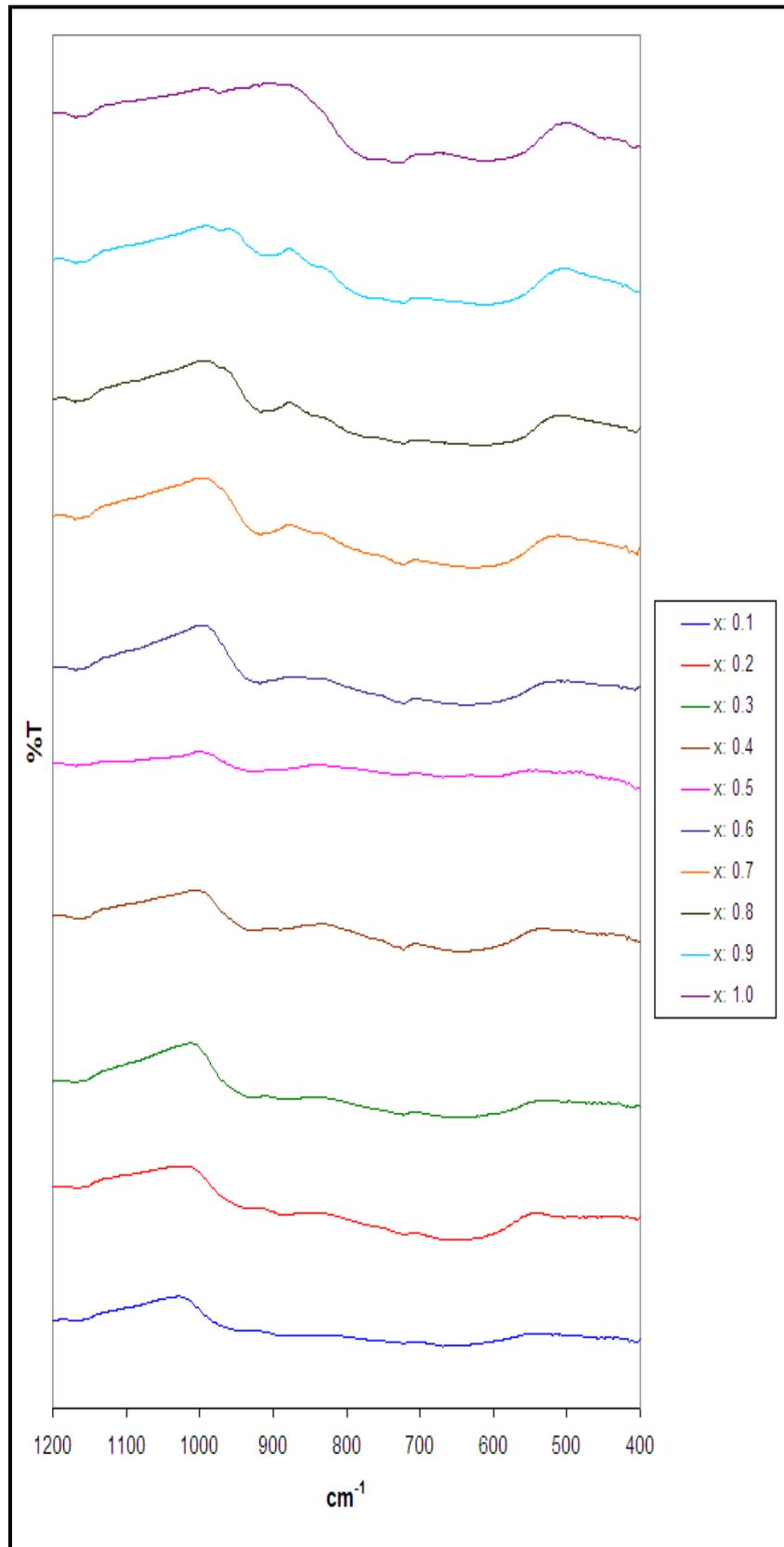


Figura 4.2.3.A.: Espectros experimentales obtenidos para el sistema $x\text{Na}_2\text{O} (1-x) [0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5 \text{MoO}_3] \cdot 2\text{TeO}_2$

La tabla (4.2.3.A) presenta las bandas más importantes en la interpretación de los espectros del sistema NaVMoTe. Las tablas (4.2.3.B) y (4.2.3.C) (cuyos datos fueron extraídos de trabajos previos¹²) muestra las bandas más importantes de los sistemas $x\text{Ag}_2\text{O} (1-x)[0.5 \text{V}_2\text{O}_5 \ 0.5 \ \text{MoO}_3].2\text{TeO}_2$ y $x\text{Li}_2\text{O} (1-x)[0.5 \ \text{V}_2\text{O}_5 \ 0.5 \ \text{MoO}_3].2\text{TeO}_2$ (nombrados en adelante como sistemas AgVMoTe y LiVMoTe), necesarias para poder efectuar un análisis comparativo con el sistema NaVMoTe, objeto de este trabajo.

x	TeO ₃ (cm ⁻¹)	V-O no puente (cm ⁻¹)	V-O puente (cm ⁻¹)	TeO ₄ (cm ⁻¹)
0.1	653	936	888	769
0.2	658	933	888	770
0.3	646	931	887	771
0.4	643	929	890	768
0.5	658	931	892	-
0.6	635	918	-	769
0.7	630	917	-	772
0.8	615	916	-	770
0.9	618	915	-	768
1.0	616	-	-	769

Tabla 4.2.3.A. Sistema $x \text{Na}_2\text{O} (1-x) [0.5\text{V}_2\text{O}_5 \ 0.5\text{MoO}_3].2\text{TeO}_2$

¹² M. A. Frechero. (2004). Relación entre conductividad eléctrica y estructura en vidrios a base de óxidos. Tesis Doctoral. UNS

x	TeO ₃ (cm ⁻¹)	V-O no puente (cm ⁻¹)	V-O puente (cm ⁻¹)	TeO ₄ (cm ⁻¹)
0.0	670	943	868	793-768
0.1	661	932	871	796-769
0.2	661	929	865	773-719
0.3	662	919	863	773-720
0.4	660	920	854	761-719
0.5	653	907	850	763-720
0.6	653	891	851	763-720
0.7	620	878	845	740
0.8	622	845	846	727
0.9	621	886-847	847	701
1.0	619	-	-	772-719

Tabla 4.2.3.B. Sistema $x \text{Ag}_2\text{O} (1-x) [0.5\text{V}_2\text{O}_5 \ 0.5\text{MoO}_3].2\text{TeO}_2$

x	TeO ₃ (cm ⁻¹)	V-O no puente (cm ⁻¹)	V-O puente (cm ⁻¹)	TeO ₄ (cm ⁻¹)
0.0	650	942	871	-
0.1	659	939	878	764
0.2	645	936	874	774
0.3	648	934	884	771
0.4	656	924	877	750
0.5	648	909	-	797
0.6	640	916	-	777
0.7	630	909	-	767
0.8	630	904	-	760
0.9	617	898	-	769
1.0	617	-	-	785

Tabla 4.2.3.C. Sistema $x \text{Li}_2\text{O} (1-x) [0.5\text{V}_2\text{O}_5 \ 0.5\text{MoO}_3].2\text{TeO}_2$

Asignación de las bandas más importantes del sistema NaVMoTe:

- Banda ancha e intensa centrada en 670 cm^{-1} (con un hombro a 630 cm^{-1}), y una banda débil a 793 cm^{-1} . Estas bandas indican estructuras construidas básicamente por grupos TeO_3 ligeramente distorsionados, con una menor proporción de grupos TeO_4 .
- Bandas en 930 y 888 cm^{-1} . Según los resultados de Dimitriev et al.¹³ y Krasowski et al.¹⁴ estas bandas pueden ser asignadas a las vibraciones simétrica y antisimétrica de dos uniones no puente V-O de poliedros de VO_4 distorsionados. Los puentes V-O-V en las cadenas $(\text{VO}_3)_n$ sugieren que éstos no se mezclan homogéneamente en la matriz del TeO_2 como lo hace el óxido de molibdeno.
- Escasa definición de la absorción encima de 820 cm^{-1} . Vibraciones dispersas de grupos MoO_4 que estabilizan la estructura del TeO_2 ¹⁵

Composiciones x: 0.0 a x: 0.5,

- La intensidad de la banda a 888 cm^{-1} refleja principalmente la reducción en la proporción de V_2O_5 a medida que se incrementa la cantidad de Na_2O en los vidrios. La reducción de la intensidad de la banda centrada en 888 cm^{-1} , sumado al aumento en la intensidad de la banda centrada a 930 cm^{-1} (con un ligero efecto batocrómico), sugiere una ruptura selectiva de los puentes V-O-V. Esto sugiere que los cationes sodio interactúan principalmente con los grupos VO_4 de la estructura.

Composiciones x: 0.6 a x: 0.9,

- La rápida reducción de la intensidad de la banda a 888 cm^{-1} , indica que los grupos VO_4 prácticamente desaparecen de la estructura vítrea.
- La banda centrada a 650 cm^{-1} se desplaza a 615 cm^{-1} , haciéndose más aguda. Esto indicaría el incremento en la proporción de grupos TeO_4 presente en la estructura de los vidrios.

Cuando el óxido modificador es el Na_2O (al igual que sucede con el Li_2O) el vidrio se construye fundamentalmente sobre grupos TeO_3 , mientras que en presencia de Ag_2O lo hace sobre grupos TeO_4 . Esto indica que la naturaleza del óxido modificador resulta

¹³ Dimitriev Y. Dimitrow V.D. And Arnaudov M. (1983). J. Mater. Sci. 18, 1353-1358

¹⁴ Krasowski, J.E., Garbarczyk, M. (2000). Phys. Stat. Sol. A 181, 157

¹⁵ Minami T., Katsuda T., Tanaka M. (1978). J. Non Cryst. Solids 29, 389

fundamental en el carácter constructivo de la matriz vítrea. Así mismo, ha sido aceptado que los tres cationes están situados en la región terminal de los grupos VO_2 .

A partir de las correspondientes bandas más intensas y menos desplazadas a menores números de onda, el mayor efecto polarizante se observa en presencia del ión Li^+ . En el caso del ión Na^+ , objeto de este trabajo, podemos decir que a pesar de que produce una mayor expansión que el Li^+ interrumpe la matriz vítrea en menor proporción que el ión Ag^+ , tal como puede observarse a partir de la menor alteración de los espectros para cada composición del sistema.

4.3- DENSIDAD

4.3.1- Introducción

La densidad es una de las propiedades experimentales importantes en un vidrio. Su valor es necesario en técnicas tales como la difracción de neutrones y electrones y difracción de rayos X. Sin embargo, también se destaca por ser en sí misma una propiedad intrínseca capaz de esclarecer acerca de la estructura de corto alcance. Si bien es imposible utilizar únicamente la densidad experimental para la representación de los arreglos atómicos, sigue siendo una prueba fundamental para cualquier modelo de orden de corto alcance.

La densidad (δ) de un cuerpo se define como la relación entre la masa y su volumen. Para un cuerpo homogéneo (isotrópico), la densidad es una característica de la sustancia que lo constituye.

La densidad de un sólido irregular puede determinarse por medio del “*método del desplazamiento*”, que se basa en el Principio de Arquímedes. Este principio físico afirma que un cuerpo total o parcialmente sumergido en un fluido en reposo, será empujado con una fuerza vertical ascendente igual al peso del fluido desplazado por dicho cuerpo.

Este método permite medir la pérdida de peso aparente de un sólido cuando se lo sumerge completamente en un líquido de densidad relativa conocida, para así poder determinar su volumen. Así, la densidad del material, considerando un sólido homogéneo, puede obtenerse aplicando la siguiente ecuación:

$$\delta_{v(e_t)} = \frac{m}{(m - m')} \delta_{l(e_t)} + \delta_{a(e_t)} \left(1 - \frac{m}{(m - m')} \right) \quad (4.3.1)$$

Donde:

m : masa del cuerpo suspendido en el aire (g)

m' : masa del cuerpo sumergido en el líquido (g)

$\delta_{l(e_t)}$: densidad del líquido (g.cm⁻³)

$\delta_{a(e_t)}$: densidad del aire (g.cm⁻³)

$\delta_{v(e_t)}$: densidad del vidrio (g.cm⁻³)

4.3.2- Procedimiento Experimental

Para llevar a cabo este procedimiento, se adaptó un dispositivo apropiado a una balanza analítica, tal como se ilustra en las siguientes figuras:



Con el objeto de minimizar las incertidumbres operativas propias del método, se realizaron tres determinaciones para cada composición sobre la muestra completa, en un rango de temperaturas entre 20°C y 25°C.

Como líquido de densidad conocida se utilizó isopropanol (δ : 0.783 g/ml; P_{eb} : 82,3°C). Se aceptó como valor de la densidad para una muestra dada, el promedio de tres determinaciones que no difieran en más de $\pm 0.002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

4.3.3- Resultados y Discusión

En la FIGURA 4.3.3.A se muestran los valores de densidad comparados de los sistemas NaVMoTe, LiVMoTe y AgVMoTe. Los valores de densidad obtenidos para cada composición del sistema NaVMoTe se detallan en la tabla (4.3.3.A). Las tablas (4.3.3.B) y 4.3.3.C) muestran las densidades obtenidas para los sistemas LiVMoTe y AgVMoTe (extraídos de trabajos previos¹⁶) con el fin de poder realizar un análisis comparativo con el sistema NaVMoTe, objeto de este trabajo.

¹⁶ M. A. Frechero. (2004). Relación entre conductividad eléctrica y estructura en vidrios a base de óxidos. Tesis Doctoral. UNS.

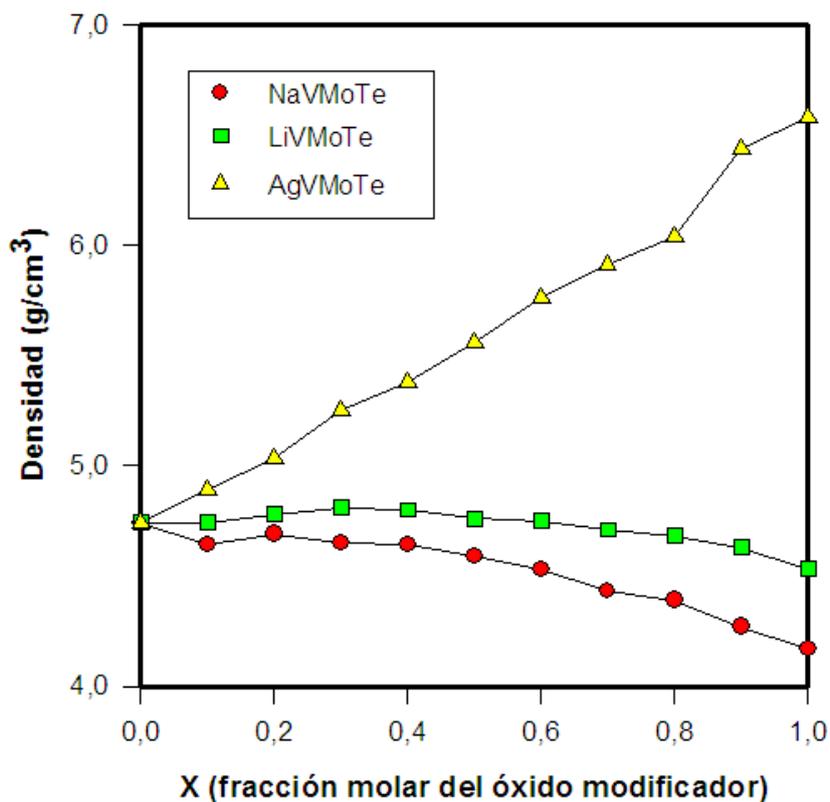


Figura 4.3.3.A. Densidades comparadas en función de la fracción molar del óxido modificador

Composición	Densidad (g.cm ⁻³)
0.0Na ₂ O 1.0(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	4,74
0.1Na ₂ O 0.9(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	4,64
0.2Na ₂ O 0.8(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	4,69
0.3Na ₂ O 0.7(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	4,65
0.4Na ₂ O 0.6(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	4,64
0.5Na ₂ O 0.5(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	4,59
0.6Na ₂ O 0.4(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	4,53
0.7Na ₂ O 0.3(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	4,43
0.8Na ₂ O 0.2(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	4,39
0.9Na ₂ O 0.1(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	4,27
1.0Na ₂ O 0.0(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	4,17

Tabla 4.3.3.A. x Na₂O (1-x) [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2TeO₂

Composición	Densidad (g.cm ⁻³)
0.0Li ₂ O 1.0(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	4,74
0.1Li ₂ O 0.9(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	4,74
0.2Li ₂ O 0.8(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	4,78
0.3Li ₂ O 0.7(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	4,81
0.4Li ₂ O 0.6(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	4,80
0.5Li ₂ O 0.5(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	4,76
0.6Li ₂ O 0.4(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	4,75
0.7Li ₂ O 0.3(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	4,71
0.8Li ₂ O 0.2(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	4,68
0.9Li ₂ O 0.1(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	4,63
1.0Li ₂ O 0.0(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	4,53

Tabla 4.3.3.B. x Li₂O (1-x) [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃]₂TeO₂

Composición	Densidad (g.cm ⁻³)
0.0Ag ₂ O 1.0(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	4,74
0.1Ag ₂ O 0.9(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	4,89
0.2Ag ₂ O 0.8(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	5,03
0.3Ag ₂ O 0.7(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	5,25
0.4Ag ₂ O 0.6(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	5,38
0.5Ag ₂ O 0.5(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	5,56
0.6Ag ₂ O 0.4(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	5,76
0.7Ag ₂ O 0.3(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	5,91
0.8Ag ₂ O 0.2(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	6,04
0.9Ag ₂ O 0.1(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	6,44
1.0Ag ₂ O 0.0(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	6,58

Tabla 4.3.3.C. x Ag₂O (1-x) [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃]₂TeO₂

A partir de los valores de densidad obtenidos experimentalmente, se calculó el volumen molar (V_m) para cada una de las composiciones de los tres sistemas. Los resultados se muestran en la FIGURA 4.3.3.B.

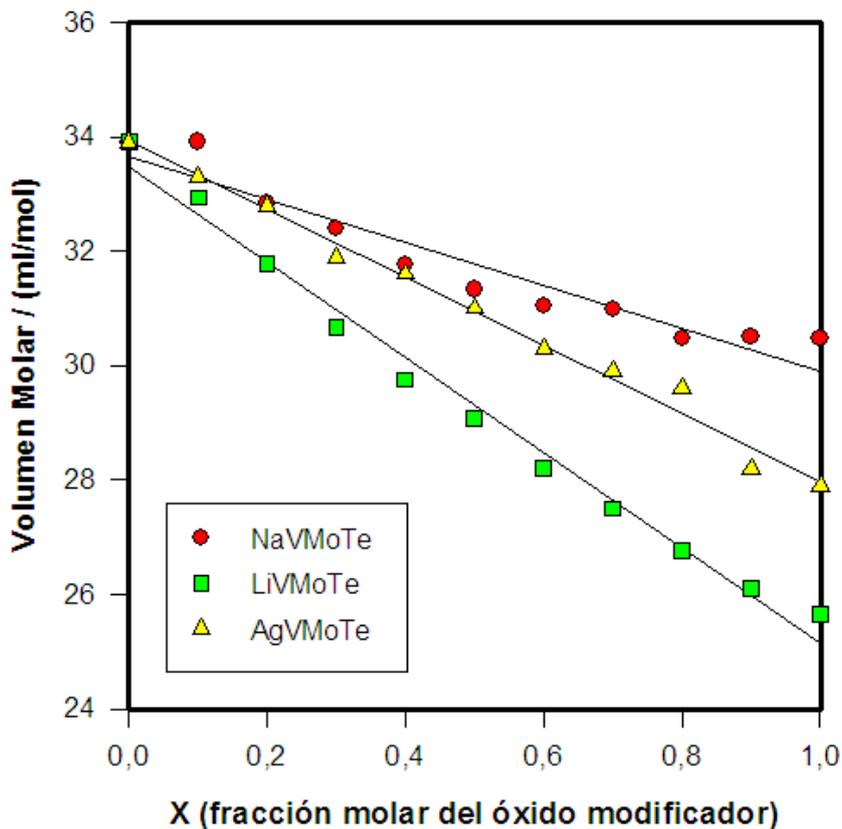


Figura 4.3.3.B. Volumen molar comparado en función de la fracción molar del óxido modificador.

A partir de los valores de densidad de cada muestra, se puede calcular la relación entre el número de moles de oxígeno por mol y el volumen molar, y considerarlo como un empaquetamiento denso de oxígeno (OPD). Este parámetro provee información en relación al grado de empaquetamiento de la matriz vítrea durante su formación. La FIGURA 4.3.3.C muestra los valores calculados para cada composición, expresados como número de moles de oxígeno/dm³.

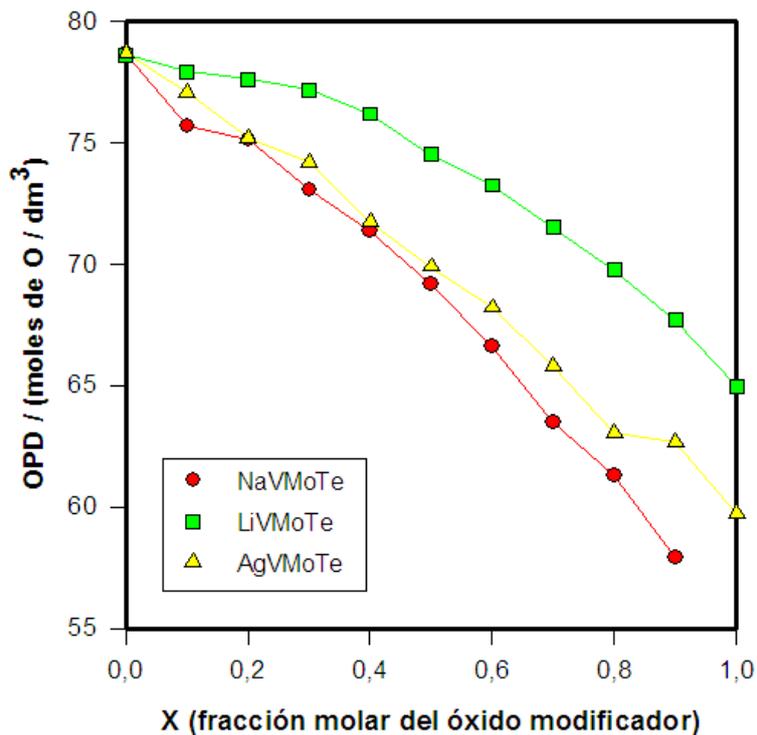


Figura 4.3.3.C. Valores de empaquetamiento denso de oxígeno (OPD), calculados para cada composición

De la FIGURA 4.3.3.A, surge que los tres casos analizados siguen el comportamiento lineal esperado en este tipo de sistemas. Las composiciones modificadas con Na_2O y Li_2O no presentan variaciones significativas en la densidad, a diferencia de lo que pasa en las muestras modificadas con Ag_2O . Puede observarse que mientras el Ag_2O presenta una variación en su densidad de $1,85 \text{ g/cm}^3$ cuando su fracción molar varía entre 0.0 y 1.0., el Li_2O presenta una variación de aproximadamente $0,20 \text{ g/cm}^3$, y el Na_2O presenta una variación aproximada de los valores de densidad de $0,57 \text{ g/cm}^3$ cuando sus fracciones molares varían entre 0.0 y 1.0. Esto es lo que se espera considerando que se reemplaza un compuesto de mayor masa molar, por otros de menor masa molar.

Es posible observar a partir de los resultados de la FIGURA 4.3.3.B que hay una disminución lineal del volumen molar con el aumento de la fracción molar del óxido modificador, de manera tal que los sistemas se relacionan de la siguiente forma:

$$\Delta V_m (\text{Na}_2\text{O}) < \Delta V_m (\text{Ag}_2\text{O}) < \Delta V_m (\text{Li}_2\text{O})$$

El volumen molar es inversamente proporcional a la densidad y directamente proporcional a la masa molar del vidrio. Calcular el volumen molar de esta forma permite examinar la densidad de empaquetamiento del vidrio, independientemente del efecto de la masa del ión. Así la disminución en el V_m sugiere una disminución del espacio libre en la estructura vítrea. En este contexto los resultados de las FIGURAS 4.3.3.A y 4.3.3.B indicarían que el catión Na^+ , siguiendo el comportamiento de los metales alcalinos, expande la matriz vítrea en mayor medida que el Li^+ ; y se puede considerar una menor repolimerización de la matriz en presencia de los cationes Na^+ .

En la FIGURA 4.3.3.C, los valores calculados para el empaquetamiento denso de oxígeno (número de moles de oxígeno/litro) están representados en función de la fracción molar del óxido modificador. Los valores obtenidos son siempre menores cuando el óxido modificador es el Na_2O . En función de estos resultados, la disminución observada en la T_g (figura 5.2.B, capítulo 5) y el OPD en los sistemas investigados puede ser interpretada en términos de la formación de matrices menos rígidas y entrecruzadas, resultando en redes menos empaquetadas¹⁷. Según las conclusiones alcanzadas por Sidebottom¹⁸, a diferencia de lo que ocurre con cationes pequeños como el Li^+ , los cationes de mayor tamaño como Na^+ y Ag^+ obstaculizan la repolimerización de la matriz, disminuyen la coordinación del espacio local de conducción y minimizan la dispersión en el sendero de conducción iónico.

¹⁷ Chowdari B.V.R., Pramoda Kumari, P. (1998). *Solid State Ionics* 113-115, 665-675

¹⁸ Sidebottom, D.L. (2003). *J. Phys. Condens. Matter* 15, 81585-81594

BIBLIOGRAFÍA

- Chowdari B.V.R., Pramoda Kumari, P. (1998). *Solid State Ionics* 113-115, 665-675
- Dimitirev Y., Ivanova Y., Dimitrova M., Lefterova E.D., Angelov P.V. (2000). *Mater. Sci. Lett.* 19, 1513-1516
- Dimitriev, Y., Dimitrov, V.D., Arnadouv, M. (1983). *J. Mater. Sci.* 18, 1353
- Dimitriev, Y., Dimitrov, V.D., Arnadouv, M. (1979). *J. Mater. Sci.* 14, 723
- Doweidar, H. (1996). *Journal of Non-Crystalline Solids* 194, 155-162
- Feller, S.A., Lower, N., Affatigato, M. (2001). *Phys. Chem. Glasses* 42 (3), 240-246
- Frechero, M.A., Quinzani, O.V., Pettigrosso, R.S., Villar, M., Montani, R.A. (2007). *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, 2919-2925
- Hermans, A., Weidinger, J. (1948). *J. Appl. Phys.* 19, 491
- Klug, H., Alexander, L. (1967). *X-Ray Diffraction Procedures. For Polycrystalline and amorphous materials.* Ed. John Wiley and Sons, inc.
- Krasowski, J.E. Garbarczyk, M. Wasiucioneck. (2000). *Phys. Stat. Solids. A* 181, 157
- Ladd, M., Palmer, R. (2003). *Structure Determination by X-ray Crystallography.* Kluwer Academic. New York. USA
- Lifshin, E. (1999). *X-ray Characterization of Materials.* Wiley. VCH
- Minami T., Katsuda T., Tanaka M. (1978). *J. Non Cryst. Solids* 29, 389
- Sidebottom, D.L. (2003). *J. Phys. Condens. Matter* 15, 81585-81594
- Zarzycki, J. (1991). *Glasses and the Vitreous State, capítulo 5.* Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, Great Britain.

The image features an abstract graphic design on a white background. It consists of three blue circles of varying sizes and two thin blue lines. One large circle is at the top center, a smaller one is below it, and another large circle is at the bottom right. Two thin blue lines intersect: one runs from the top left towards the middle of the page, and another runs from the top right towards the bottom right. The text 'Estudio Calorimétrico' is positioned in the lower-left quadrant.

Estudio Calorimétrico

5- ESTUDIO CALORIMÉTRICO

5.1- Introducción

5.1.1- Aspectos Fenomenológicos

5.1.1.1- Temperatura de Transición Vítreas.

A partir de lo expuesto en el Capítulo 2 y de acuerdo a Sechrist and Mackenzie¹, una definición aceptable establece que “*un vidrio es un sólido no cristalino*”. Los vidrios son materiales termodinámicamente (meta) estables, que permanecen sin transformarse en su estado más estable debido a un impedimento en el reordenamiento atómico que ocurre durante el proceso de formación vítrea.

Como dijimos previamente, uno de los métodos clásicos de obtención de los materiales vítreos es el “*quenching*”, que consiste en el enfriamiento rápido del líquido de forma tal que no tenga tiempo de ocurrir la cristalización. A medida que la temperatura disminuye, la viscosidad aumenta, resultando en un congelamiento progresivo del líquido hasta la solidificación total.

Si se parte de un líquido a temperatura elevada, la disminución de la temperatura causa en un principio la contracción del volumen específico. Cuando el líquido es enfriado, pueden ocurrir dos fenómenos: o bien el líquido puede cristalizar al alcanzar la Temperatura de Fusión (T_m) y la discontinuidad ΔV_f (generalmente una contracción) se introduce en la curva; o se evita la cristalización y el líquido pasa a un estado “sobre enfriado” para temperaturas inferiores a T_m . El proceso de cristalización muestra un abrupto cambio en el volumen a T_m , mientras que la formación del vidrio es caracterizada por una extensión de la curva del líquido que pasa la temperatura de fusión sin una discontinuidad. La ruptura en la curva de enfriamiento, marca el pasaje

¹ Rao, C.N.R. y Rao, K.J. (1978). Phase Transitions in Solids, an approach to the study of the chemistry and physics solids. McGraw Hill Inc.

de un líquido sobre enfriado a un vidrio. La temperatura T_g se denomina “*temperatura de transición vítrea*”. La viscosidad del líquido se incrementa continuamente a medida que la temperatura disminuye, y el pasaje a través de T_g corresponde a una viscosidad cercana a 10^{13} dPa s. Estos cambios se pueden observar monitoreando el volumen en función de la temperatura mediante un dilatómetro, y los resultados típicos son los que se muestran en la FIGURA 5.1.1.A

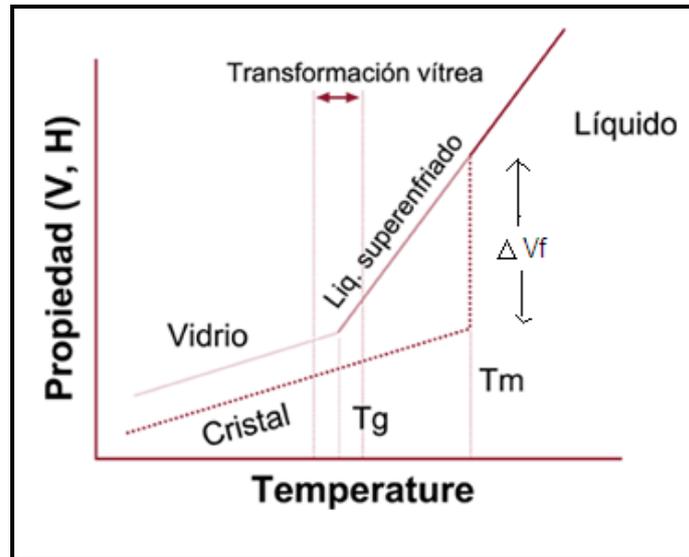


Figura 5.1.1.A. Variación del volumen específico con la temperatura

Como la transición al estado vítreo es un continuo, la T_g no está bien definida y, en general, se determina la temperatura que corresponde a la intersección de la extrapolación de las pendientes correspondientes al líquido y al vidrio. Esta es la temperatura a la cual el vidrio se encontraría en un equilibrio metaestable si pudiera ser traído a esta temperatura instantáneamente. A pesar de que planteado de este modo la T_g parece ser una temperatura muy precisa, no lo es. Se ha establecido que velocidades de enfriamiento lentas implican temperaturas de transición menores; y a partir de esto surge que la temperatura de transición de un vidrio depende de la historia térmica del material, y que puede variar un 10-20% para una amplia variedad de velocidades de enfriamiento.

Cuando se representan variables termodinámicas extensivas como el volumen, la entalpía y la entropía en función de la temperatura y se sigue su evolución, se observa que estas variables son continuas a través de la transición vítrea pero muestran un cambio de pendiente. Esto implica que a T_g debería haber una

discontinuidad en variables intensivas, tales como el coeficiente de expansión térmica $\alpha_T = (\partial \ln V / \partial T)_P$, el factor de compresibilidad $\kappa_T = -(\partial \ln V / \partial p)_T$ y la capacidad calorífica $C_p = (\partial H / \partial T)_p$. La capacidad calorífica a presión constante, C_p , es obtenida de la derivada con respecto a la temperatura de la curva mostrada en la FIGURA 5.1.1.A

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5.1.1.A)$$

En general, la capacidad calorífica del vidrio es semejante a la del cristal, pero mucho menor que la del líquido. Por lo que, de acuerdo con esto, es posible encontrar una variación de la capacidad calorífica en la temperatura de transición ($\Delta C_{p(Tg)}$). En experimentos calorimétricos, como el Análisis Térmico Diferencial (DTA) o la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el fenómeno de transición vítrea se observa como un salto o discontinuidad en $C_{p(Tg)}$.

Dado que la temperatura de transición vítrea no está bien definida existen otros parámetros relacionados como la *temperatura ficticia* (T_f), que se define como el punto de temperatura en el que las propiedades termodinámicas (entalpía, entropía y volumen) son derivadas continuas; pero distintas por encima y por debajo de este punto. Este punto define la temperatura a la cual el vidrio se encuentra en un equilibrio metaestable y sólo depende de la formación del vidrio en particular y su historia térmica posterior.

Mientras que T_f es un parámetro termodinámico, T_g es una cantidad cinética. Cuando un fundido es enfriado, cede calor y los átomos, iones o moléculas constitutivas del fundido se reordenan a una nueva configuración de equilibrio. El tiempo de relajación está relacionado a la viscosidad, y es muy largo en la región cercana a la transición vítrea. El límite termodinámico del estado líquido, T_f , es menor que T_g .

5.1.2- Aspectos Termodinámicos

5.1.2.1- Teorías de la transición vítrea

El hecho de que ciertas variables termodinámicas extensivas sean continuas (V , S , H) mientras que otras son discontinuas (C_p , α_T , κ_T), sugiere que la transición vítrea debería ser una manifestación de una transición de fase de segundo orden; cuya definición proviene, de acuerdo con el esquema de Ehrenfest, del orden de la derivada de la energía libre de Gibbs que muestra una discontinuidad en el punto de la transición. A partir de esto, la expresión para el calor específico a presión constante queda dada por:

$$C_p = \left(T \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad (5.1.2.1.A)$$

Lamentablemente, esta interpretación de la transición vítrea falla en varios aspectos. Como se ha mencionado la temperatura de transición vítrea (o la T_f) es una función de la historia térmica o de la velocidad de enfriamiento a la cual se somete el fundido, por lo que no es infrecuente observar variaciones en varias decenas de grados. Sin embargo, uno no esperaría cambios de esta magnitud en la temperatura de transición debido simplemente a factores cinéticos si esta fuera una genuina transición de fase termodinámica.

Hay dos teorías que se han propuesto para intentar explicar este fenómeno.

5.1.2.1.1- *Teoría del volumen libre de Turnbull y Cohen*

La paradoja de Kauzmann² sugiere que a bajas temperaturas existe un sólido no cristalino en estado desordenado que es meta estable, caracterizado por un mínimo en las relaciones volumen específico-temperatura o energía-temperatura, siendo el cristal la estructura de equilibrio estable. Cohen y Turnbull identificaron el estado vítreo con este estado amorfo.

El estado vítreo se obtiene, según Fox y Flory (1954), debido a la disminución de volumen libre que experimenta un líquido cuando se reduce la temperatura hasta llegar a la transición vítrea. Teniendo en cuenta que el volumen libre rige la viscosidad, Williams, Landely y Ferry demostraron que en la región de la transición vítrea la fluidez (Φ) obedece a la ecuación de Doolittle establecida empíricamente.

² Zarzycki, J. (1991). Glasses and the Vitreous State, Capítulo 2. Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press - Great Britain.

$$\Phi = A \exp \left[- \left(\frac{qv_0}{v_f} \right) \right] \quad (5.1.2.1.B)$$

donde q es una constante próxima a la unidad, v_0 es el volumen molecular y v_f es el volumen libre definido por

$$v_f = \bar{v} - v_0 \quad (5.1.2.1.C)$$

siendo v el volumen específico.

Cohen y Turnbull (1961) consideraron básicamente un sistema de moléculas en movimiento, con una velocidad u dada por la teoría cinética de los gases, pero restringido el movimiento de cada molécula a la celda definida por sus vecinos inmediatos. Aleatoriamente, en virtud de fluctuaciones, las celdas pueden disponer de espacios suficientemente grandes que permitan a la molécula que ocupa dicha celda saltar a una celda contigua. Este desplazamiento permite un movimiento difusivo, sólo si otra molécula salta dentro de la celda antes de que la primera vuelva a su posición original. Se considera que el movimiento difusivo se origina a partir de saltos moleculares que se producen en el espacio libre excedente (volumen libre) dentro de un líquido. Los saltos solamente ocurren si el volumen de la celda es superior a un valor crítico v^* , equivalente a un determinado valor del *volumen libre*. Este último se define como la parte del volumen en exceso que se puede redistribuir dentro del líquido sin gastar energía. Estos autores han establecido una expresión que establece la probabilidad de distribución de volumen libre en celdas de distinto tamaño

$$p(v) = \frac{\gamma}{v_f} \exp \left(- \frac{\gamma v}{v_f} \right) \quad (5.1.2.1.D)$$

donde $p(v)$ es la probabilidad de existencia de una celda de volumen comprendido entre v y $v + dv$, v_f es el volumen libre promedio para átomos o moléculas, y γ es el factor de recubrimiento, cuyo valor oscila entre 0.5 y 1.

De manera general, el coeficiente de difusión D se escribe como

$$D = gu \int_v^{\infty} a(v) p(v) dv \quad (5.1.2.1.E)$$

donde g es un factor geométrico, u es la velocidad media de los átomos y $a(v)$ la distancia de salto característica similar al tamaño de la celda.

Combinando las ecuaciones (B.A.4) y (B.A.5), obtenemos

$$D = ga^* u \exp\left(-\frac{W^*}{v}\right) \quad (5.1.2.1.F)$$

La fluidez y el coeficiente de difusión están relacionados entre sí por la expresión de Stokes-Einstein,

$$D = \frac{kT}{3\pi a_0} \Phi \quad (5.1.2.1.G)$$

donde a_0 es el diámetro molecular. El volumen libre disminuye con la disminución de la temperatura. Como consecuencia, D y Φ se reducen a valores extremadamente bajos, haciendo que se produzca la transición a vidrio. Por lo tanto, en función de esta teoría, el problema de la transición vítrea se reduce al de la dependencia del volumen libre con la temperatura.

5.1.2.1.2- Teoría de las relajaciones cooperativas – Adam y Gibbs ³

Gibbs y Di Marzio (1958) y después Adam y Gibbs (1965) investigaron cómo relacionar las propiedades de relajación de los líquidos que forman vidrios, teniendo en cuenta propiedades tales como la temperatura de transición vítrea (T_g), y el calor específico del líquido y el vidrio.

Esta teoría parte de la base de que T_g representa la temperatura por debajo de la cual los tiempos de relajación molecular son muy largos en comparación con los de las medidas experimentales. Para una dada temperatura T , existe una región de tamaño mínimo que puede sufrir un reordenamiento cooperativo e, independientemente de su entorno, pasar a una configuración diferente bajo el efecto de una fluctuación de energía (entalpía).

³ Zarzycki, J. (1991). Glasses and the Vitreous State, Capítulo 2. Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press. Great Britain

Para un sistema que contiene z moléculas que pueden ser reordenadas, se puede calcular la probabilidad de la transición $W(T)$ a una nueva configuración a partir de consideraciones mecánico estadísticas. La teoría, inicialmente desarrollada para el caso de polímeros y después generalizada, demuestra que

$$W(T) = A \exp\left(-\frac{z\Delta\mu}{kT}\right) \quad (5.1.2.1.H)$$

Donde A es un factor de frecuencia y $\Delta\mu$ representa el cambio de energía potencial por molécula (o unidad monomérica) que se opone al reordenamiento. Es necesario que exista un tamaño mínimo, z^* , para que al menos pueda producirse un cambio configuracional; y por lo tanto, sólo los cluster que contienen al menos z^* moléculas tienen una probabilidad de transición no nula.

Adam y Gibbs demostraron que la probabilidad de transición promedio es de la forma

$$\bar{W}(T) = \bar{A} \exp\left(-\frac{z^* \Delta\mu}{kT}\right) \quad (5.1.2.1.I)$$

donde \bar{A} es el nuevo factor de frecuencia, aproximadamente independiente de la temperatura. Este resultado muestra que la mayoría de las transiciones ocurren en regiones donde el tamaño es casi el mismo que el más pequeño z^* .

El tamaño crítico, z^* , de la región cooperativa se puede relacionar con la entropía configuracional molar, S_c , del sistema macroscópico, mediante

$$z^* = NS_c^* / S_c \quad (5.1.2.1.J)$$

donde N es el número de Avogadro, y S_c^* es la entropía configuracional crítica.

Se obtiene entonces la probabilidad de la transición de la forma,

$$\bar{W}(T) = \bar{A} \exp\left(-\frac{z^* \Delta\mu C}{TS_c}\right) = \bar{A} \exp\left(-\frac{\Delta\mu S_c^*}{kTS_c}\right) = \bar{A} \exp\left(-\frac{C}{TS_c}\right) \quad (5.1.2.1.K)$$

donde C es una constante. Cuando el valor de C es diferente de cero, el sistema no puede alcanzar una situación en que $S_c = 0$, partiendo del estado líquido en un proceso

de enfriamiento a tiempo finito. Por esta razón, los vidrios reales tienen una entropía configuracional residual a T_g , que se incrementa con la dificultad que presenta la estructura al reordenamiento.

En esencia, la teoría del volumen libre asume que la transición vítrea ocurre cuando el volumen libre cae a un mínimo (idealmente cero), mientras que la teoría de la entropía asocia la T_g con un mínimo en la entropía en exceso del sistema.

5.1.2.2- La paradoja Kauzmann

Dado que el C_p del vidrio es esencialmente el mismo que el del cristal para la mayoría de los materiales, considerando las contribuciones vibracionales, el exceso de C_p medido es debido a los grados de libertad configuracionales que posee el material en el estado de líquido superenfriado. Recordando la influencia de la velocidad de enfriamiento en el valor de la T_g , la cuestión es establecer si existe una temperatura "ideal" de transición vítrea. Los argumentos establecidos por Kauzmann sugieren que tal límite existe; y que por debajo de esta temperatura la entropía extrapolada del líquido superenfriado podría ser menor que la entropía del cristal. Esto último no tiene sentido físico, pero permite establecer la existencia de una temperatura de transición entre esa temperatura ideal y la temperatura de fusión.

Kauzmann demostró que la entropía de un líquido disminuye rápidamente al enfriarse a la temperatura de la transición vítrea cinética, y se extrapola a valores ilógicos a temperaturas menores. La temperatura a la que la entropía extrapolada del líquido cruza con la entropía del cristal, se llama *temperatura de Kauzmann*. La termodinámica muestra que la entropía de un líquido no puede ser menor que la entropía de un vidrio con la misma entalpía. Esta es la condición termodinámica violada por la extrapolación de Kauzmann y sugiere la existencia de una transición vítrea termodinámica⁴.

⁴ Speedy, R.J. (2003). Biophysical Chemistry 105, 411-420

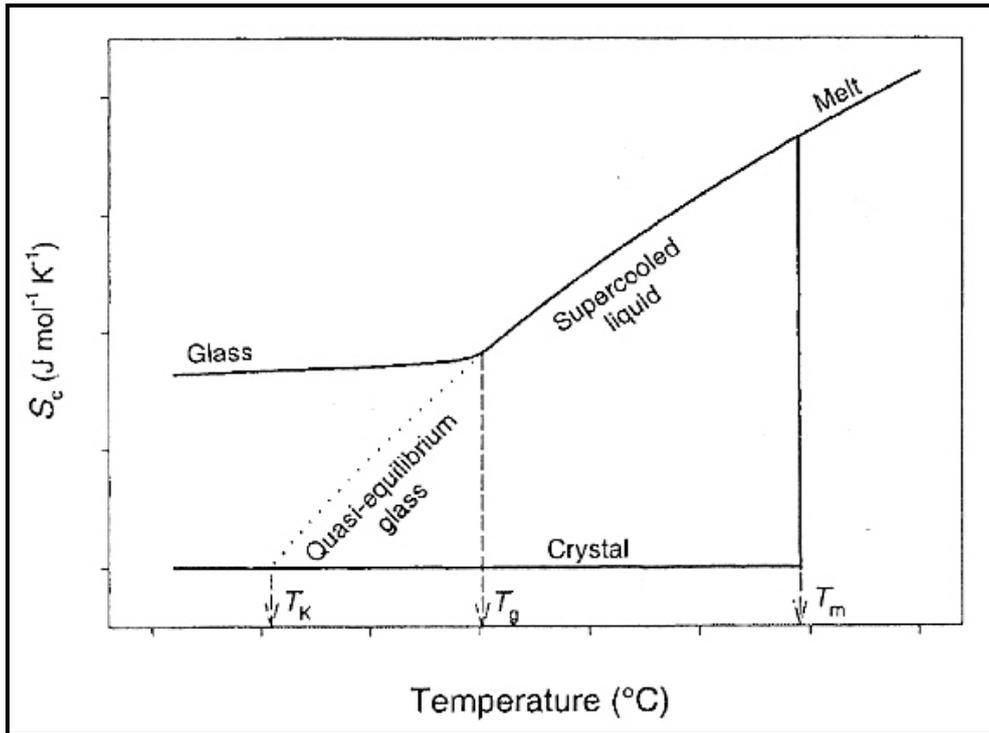


Figura 5.1.2.A. Variación del exceso de entropía ΔS con la temperatura

La entropía calorimétrica de un vidrio real, calculada mediante la integración de la ecuación:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (5.1.2.2.A)$$

en un intervalo de T_g , es invariablemente mayor a la entropía del cristal en el límite de baja temperatura. El conflicto surge debido a que la transición vítrea cinética no es un proceso reversible en el sentido termodinámico, y la entropía cambia sin un calor latente asociado.

La entropía de un líquido a la temperatura $T > T_m$ se evalúa por integración desde el cero absoluto, partiendo primero del camino cristal – líquido.

$$S_l = S_0 + \int_0^{T_f} C_{ps} \frac{dT}{T} + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^T C_{pl} \frac{dT}{T} \quad (5.1.2.2.B)$$

De la misma forma, la entropía del líquido se obtiene siguiendo el camino vidrio – líquido:

$$S_l = S_0' + \int_0^{T_g} C_{pl} \frac{dT}{T} + \int_T^{T_f} C_{pl} \frac{dT}{T} + \int_{T_f}^T C_{pl} \frac{dT}{T} \quad (5.1.2.2.C)$$

Igualando las ecuaciones (5.1.2.2.B) y (5.1.2.2.C) para S_l es posible deducir el valor desconocido de entropía del vidrio S_0' en el cero absoluto:

$$S_0' = \frac{L_f}{T_f} - \int_{T_g}^{T_f} (C_{pl} - C_{ps}) \frac{dT}{T} \quad (5.1.2.2.D)$$

que corresponde a la diferencia entre la entropía de fusión del cristal y la representada por el área sombreada entre las dos trayectorias indicadas en la FIGURA 5.1.2.B. Experimentalmente se muestra que S_0' no es cero, y por lo tanto, la tercera ley de la termodinámica no se aplica a vidrios.

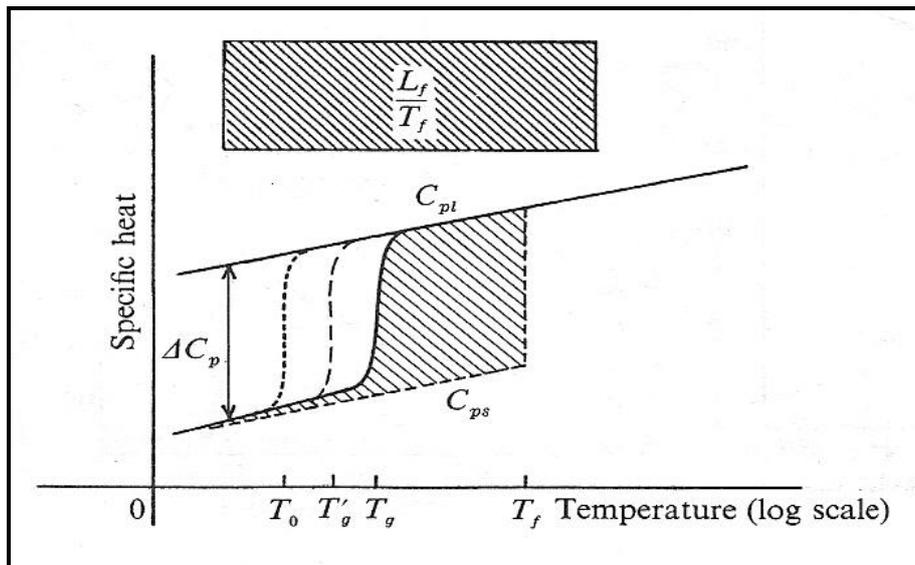


Figura 5.1.2.B. Determinación de la entropía en exceso de un vidrio. La variación de C_p para menores velocidades de enfriamiento se muestra en línea de trazos. El rectángulo representa la entropía de fusión del cristal.

La entropía residual calorimétrica de un vidrio, $S_{0(Tg)}$, en relación a la del cristal, en el límite inferior de temperatura, se calcula integrando la capacidad calorífica en todo el ciclo, comenzando con el cristal a baja temperatura, agregando la entropía de

fusión e integrando nuevamente a través del límite inferior de temperatura las líneas del líquido y el vidrio.

$$S_0(T_g) = \int_0^{T_m} \frac{Cp_{cr}(T)}{T} dT + \Delta^l_s S(T_m) + \int_{T_m}^{T_g} \frac{Cp_l(T)}{T} dT + \int_{T_g}^0 \frac{Cp_g(T_g, T)}{T} dT$$

(5.1.2.2.E)

en donde T_m es la temperatura de fusión en el equilibrio. Estos cálculos consideran la transición a T_g como un proceso termodinámicamente reversible.

La entropía vibracional de un vidrio, se define como

$$S_g(T_g, T) = \int_0^{T_m} \frac{Cp_g(T_g, T)}{T} dT \quad (5.1.2.2.F)$$

y tiende a cero en el límite de baja temperatura. La diferencia entre las entropías de un líquido y un vidrio a T_g , es la entropía configuracional $S_c(T_g)$, definida como

$$S_c(T_g) = S_l(T) - S_g(T_g, T) \quad T=T_g \quad (5.1.2.2.G)$$

En el transcurso de la transición el sistema busca, sin éxito, reducir ΔS y parte de la entropía de fusión es retenida a la T_g . Esta entropía corresponde al *desorden configuracional* del líquido que está solidificando en el momento de la formación del vidrio.

La espontaneidad de la relajación estructural hace que el segmento de reblandecimiento del vidrio en un gráfico de C_p contra T sea irreversible, en el sentido en que el enfriamiento y el calentamiento a una misma velocidad no dan los mismos valores de C_p .

Si la ruta del C_p es irreversible, entonces la temperatura ficticia (T_f) calculada a partir de la integral de $C_p d \ln T$ podría ser muy diferente a la T_f calculada a partir de la integral $C_p dT$. Por lo tanto, si analizando el mismo conjunto de datos DSC se

determina T_f^S a partir de la integral de $C_p d \ln T$ y T_f^H a partir de la integral de $C_p dT$, y se encuentra que son iguales, entonces el uso de la integral de $C_p d \ln T$ está justificado⁵.

Para estimar la variación de entropía en la región de la transición vítrea, entonces, reemplazamos dT por $d \ln T$, para encontrar así el área del cambio de entropía [ecuación 5.1.2.2.H]

$$\int_T^{T_f} (C_p^{liq} - C_p^{glass}) d \ln T_f = \int_{T^*}^T (C_p - C_p^{glass}) d \ln T \quad (5.1.2.2.H)$$

Donde T^* es cualquier temperatura por encima de la región de transición, C_p^{liq} es el C_p del líquido, T' es la temperatura justo debajo de la región de transición vítrea y C_p^{glass} es el C_p extrapolado del estado vítreo.

La entropía de una sustancia real no puede ser negativa, por lo que $S_0(T_g) \geq 0$, y la entropía vibracional $S_{g(T_g,0)} = 0$, por lo tanto, las ecuaciones antes vistas implican que

$$S_c(T_g) = S_0(T_g) \geq 0 \quad (5.1.2.2.I)$$

y

$$S_l(T) \geq S_g(T_g, T) \quad T_g = T \quad (5.1.2.2.J)$$

La termodinámica no requiere que la entropía del líquido sea mayor que la entropía del cristal, pero la ecuación (5.1.2.2.J) requiere que la entropía del líquido no sea menor que la entropía vibracional de un vidrio con la misma entalpía, y esta es la condición termodinámica que se rompe en principio cuando la entropía del líquido es extrapolada por debajo de la temperatura de transición cinética⁶.

5.1.2.3- El proceso de relajación estructural

Como se muestra esquemáticamente en la FIGURA 5.1.2.C, el fundido muestra un cambio brusco en la entalpía H , asociado con los grados de libertad vibracional del

⁵ Daisman, P.B., Johari, G.P. (2010). Thermochemica Acta 503-504, 121-131

⁶ Speedy, R.J. (2003). Biophysical Chemistry 105, 411-420

“vidrio”, seguido por un cambio progresivo (o cinéticamente impedido) en H, asociado con los grados de libertad del “líquido”, y que generalmente involucra el reordenamiento de la estructura del líquido. Esta relajación estructural continúa hasta alcanzar el equilibrio, a una nueva temperatura T_2 .

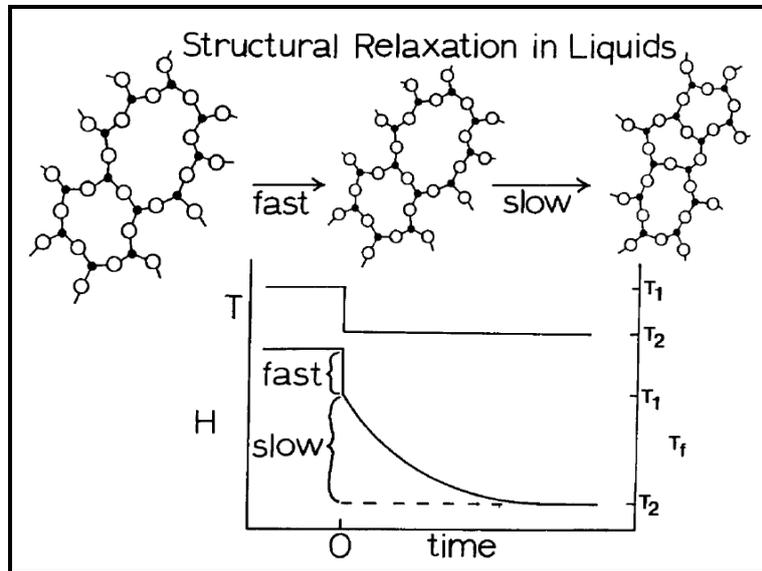


Figura 5.1.2.C. Representación esquemática de la entalpía (H) y la temperatura ficticia (T_f) en función del tiempo, durante la relajación estructural isotérmica después de cambios en la temperatura⁷.

Por conveniencia, los resultados de experiencias de este tipo se describen en función de la temperatura ficticia T_f . La dependencia de T_f con el tiempo para una relajación estructural isotérmica, se puede describir con bastante precisión para salidas moderadas del equilibrio mediante la siguiente ecuación

$$\Phi(t) = \frac{T_f(t) - T_2}{T_1 - T_2} = \sum_i g_i \exp\left(-\int_0^t dt' / \tau_i\right) \quad (5.1.2.3.A)$$

La función de relajación $\Phi(t)$ es no exponencial con el tiempo y sugiere una distribución de tiempos de relajación τ_i . En segundo lugar, esta función de relajación es no lineal con la temperatura, por lo que los tiempos de relajación τ_i dependen tanto

⁷ Moynihan, C.T., Lee, S.K., Tatsumisago, M., Minami, T. (1996). Thermochemica Acta 280/281, 153-162

de la temperatura como de la estructura a cada instante⁸. Dado que T_f varía con el tiempo, τ_i también depende del tiempo. Esta dependencia, está dada por

$$\frac{d \ln \tau_i}{d(1/T)} = \frac{\Delta H^*}{R} \quad (5.1.2.3.B)$$

El calentamiento o enfriamiento de un líquido o un vidrio a una velocidad $q=dT/dt$ se puede pensar como una serie de escalones de temperatura pequeños ΔT , seguido por huecos isotérmicos de duración $\Delta t=\Delta T/q$. A temperaturas altas, los τ_i son suficientemente cortos como para que el sistema se relaje completamente y por lo tanto exhibe un comportamiento similar al de los líquidos durante el intervalo de tiempo característico Δt . A bajas temperaturas, los τ_i son demasiados largos comparados con Δt , y por lo tanto no ocurre la relajación y se observa un comportamiento similar al del estado vítreo en el intervalo de tiempo Δt . El rango de temperatura entre estos dos extremos es la región de la transición vítrea.

Una disminución en la velocidad de calentamiento o enfriamiento, q , incrementa la escala de tiempo Δt . Un enfriamiento lento da tiempo suficiente para que el líquido pueda modificar su ordenamiento atómico local para lograr el mínimo en la energía libre a la temperatura correspondiente; mientras que un enfriamiento rápido provoca un aumento de la viscosidad que es demasiado rápido para el arreglo atómico local a seguir, y el resultado es una transición vítrea a una temperatura más alta. Por esta razón, es preferible sustituir la T_g por el concepto de “*intervalo de transición*”, en el que los límites superior e inferior están definidos respectivamente por las velocidades de enfriamiento máxima y mínima utilizadas para definir T_g . Dado que el tiempo de relajación τ_i se incrementa con la disminución de la temperatura, esto podría llevar a un cambio en la región de la transición vítrea hacia temperaturas menores⁹ (FIGURA 5.1.2.D)

⁸ Moynihan, C.T., Lee, S.K., Tatsumisago, M., Minami, T. (1996). *Thermochimica Acta* 280/281, 153-162

⁹ Moynihan, C.T., Lee, S.K., Tatsumisago, M., Minami, T. (1996). *Thermochimica Acta* 280/281, 153-162

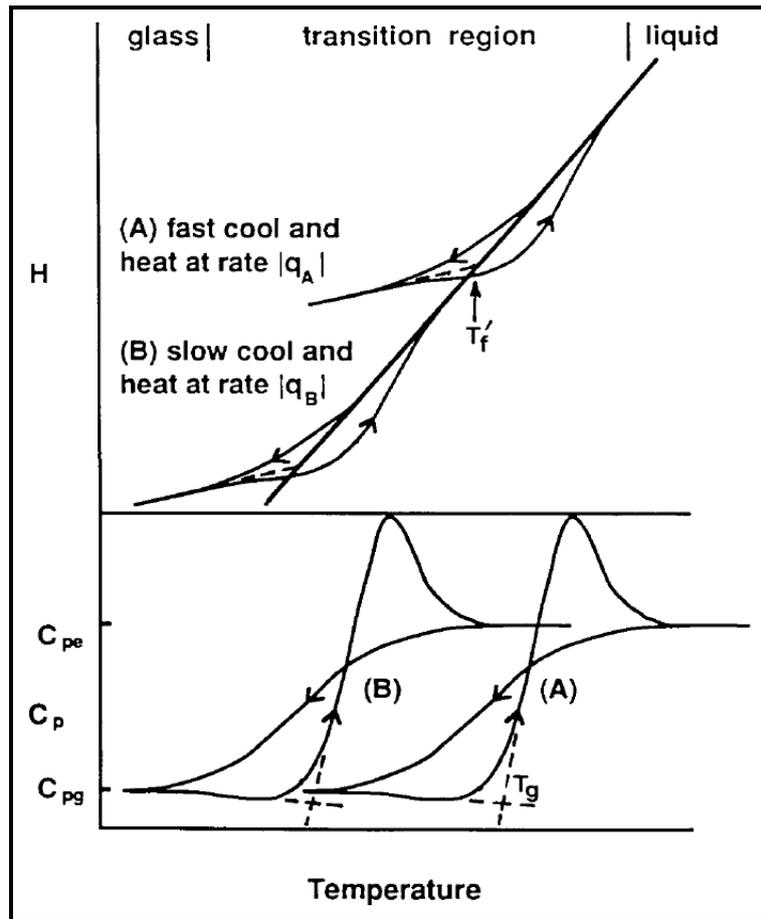


Figura 5.1.2.D. Representación esquemática de la entalpía (H) y el calor específico (C_p), durante el enfriamiento y recalentamiento a través de la región de transición vítrea, a dos velocidades diferentes¹⁰

Dado que las temperaturas T_g o T_f características que marcan la transición vítrea dependen de la velocidad de enfriamiento o calentamiento q , y dado que esta dependencia surge a partir de la dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación τ_i , los datos de calentamiento a partir del DSC o DTA se pueden usar para determinar la energía de activación ΔH^* de la ecuación (5.1.2.3.B) para los tiempos de relajación estructural.

Una primera técnica involucra la medida de la temperatura de transición vítrea T_g en función de la velocidad de calentamiento q_h . Una restricción importante es, que previo al recalentamiento el vidrio debe ser enfriado hasta muy por debajo de la transición vítrea con una velocidad de enfriamiento q_c que debe ser igual o

¹⁰ Moynihan, C.T., Lee, S.K., Tatsumisago, M., Minami, T. (1996). *Thermochimica Acta* 280/281, 153-162

proporcional a la velocidad de calentamiento q_h . En función de esto, se ha demostrado que

$$\frac{d \ln q_h}{d(1/T_g)} = -\frac{\Delta H^*}{R} \quad (5.1.2.3.C)$$

Una segunda técnica involucra las medidas de la temperatura límite ficticia, en función de la velocidad de enfriamiento q_c ; por calentamientos sucesivos a cualquier velocidad. La única restricción es que el enfriamiento debe comenzar muy por encima y terminar muy por debajo de la región de transición vítrea. En este caso, obtenemos

$$\frac{d \ln q_c}{d(1/T_f')} = -\frac{\Delta H^*}{R} \quad (5.1.2.3.D)$$

Una ventaja del método cíclico, es que la muestra nunca se calienta hasta la temperatura de cristalización, por lo tanto, se pueden aplicar velocidades de enfriamiento muy pequeñas sin provocar cristalización.

La forma y la amplitud de los saltos en las curvas de C_p o flujo de calor, y por lo tanto los valores relativos de T_g , son sensibles a la historia térmica previa al recalentamiento. Sin embargo, se ha encontrado que el valor de T_g prácticamente no se ve afectado si el vidrio es recalentado inmediatamente después del enfriamiento a través de la región de transición vítrea y si la relación entre las velocidades de enfriamiento y calentamiento permanece en un rango comprendido por

$$0.2 \leq |q_c/q_h| \leq 5$$

5.1.3- Técnicas Experimentales

El término Análisis Térmico engloba una serie de técnicas, en las cuales se mide alguna propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura, mientras se somete a un programa de temperatura controlado.

Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren entre sí en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos incluyen la Termogravimetría (TG), el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Térmico Diferencial (DTA) se utilizan para monitorear el calor absorbido o desprendido por un material en función del tiempo, comúnmente frente a una rampa de calentamiento o enfriamiento. Si un proceso cinéticamente impedido como es la cristalización o una reacción química está acompañada por una absorción o desprendimiento de calor de la muestra, entonces estas técnicas pueden usarse para caracterizar la cinética del proceso.

El DTA permite registrar la diferencia de temperatura entre la sustancia y un material de referencia a medida que los dos especímenes son sujetos a idéntico régimen de calentamiento o enfriamiento a una velocidad controlada. Si la sustancia es térmicamente activa en la región de estudio pueden ser observados diferentes tipos de señales en el registro calorimétrico. Toda transformación o reacción que implique un cambio de energía es reflejado en la curva DTA.

El DSC registra la energía necesaria para establecer una diferencia de temperatura cero entre la sustancia en estudio y una de referencia, en función del tiempo o de la temperatura, cuando ambas están sujetas a idéntico régimen de temperatura a una velocidad controlada. La cantidad de calor que hay que suministrar para mantener idénticas sus temperaturas se mide de manera continua en todo el intervalo de temperaturas. Este registro de flujo de calor suministra una medida de la cantidad de energía absorbida o desprendida en una determinada transición, y por lo tanto ofrece una medida calorimétrica directa.

En la calorimetría diferencial de barrido, el registro que representa la cantidad de calor aportado por unidad de tiempo en función de la temperatura o tiempo, se denomina "*curva DSC*". Su registro es semejante a la curva DTA, solo que en el eje de

ordenadas se observará el flujo de calor (desde o hacia) necesario para mantener nula la variación de temperatura tal como se dijo antes. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o de la instrumentación utilizada en la realización del experimento. Como se muestra en la FIGURA 5.1.3.A En general, se encuentran tres señales características en las curvas DTA y DSC: la primera endotérmica, correspondiente a la T_g . A medida que la temperatura aumenta, el sólido amorfo se hará menos viscoso, hasta que en algún momento las moléculas adquieran suficiente libertad de movimiento como para disponerse por sí mismas en una forma cristalina. Esta transición de sólido amorfo a sólido cristalino, es un proceso exotérmico (temperatura de cristalización, T_c). Por último, a mayor temperatura (T_m), se produce la fusión de estos mismos cristales, y se manifiesta como un pico endotérmico en la curva DSC.

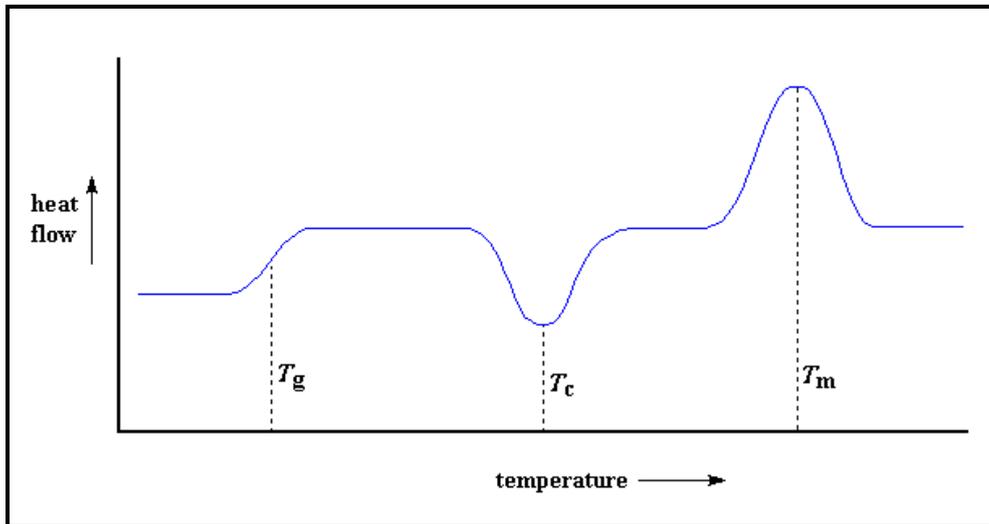


Figura 5.1.3.A. Representación esquemática de una curva DSC para un vidrio. Se muestra la transición vítrea (T_g), la cristalización (T_c) y la fusión (T_m)

En las curvas DSC, las áreas de los picos son proporcionales a los efectos térmicos que experimenta la muestra sometida a un programa de temperatura. Aunque es necesario considerar una constante, en este caso es un factor de conversión eléctrico más que un término que dependa de las características de la muestra. En un equipo DSC bien diseñado, el valor de esta constante es independiente de la temperatura, lo cual explica el atractivo de esta técnica para determinaciones calorimétricas cuantitativas. A partir de estas curvas es posible determinar

directamente los cambios de entalpía de una reacción a partir de la masa de la muestra, la constante K y el área del pico correspondiente. Esto puede ser expresado por la siguiente ecuación:

$$\Delta H = K.A \quad (5.1.2.3.E)$$

donde ΔH es la entalpía de la transición, K es la constante calorimétrica y A es el área bajo la curva. La constante calorimétrica variará de instrumento a instrumento, y puede ser determinada analizando una muestra bien caracterizada con entalpías de transición conocidas.

Las curvas DTA son características de cada sustancia, aunque es cierto que su forma está muy influenciada por las condiciones experimentales a las que se obtienen. En el caso de estas curvas, el área de los picos de las distintas transiciones depende de la masa de muestra utilizada, de la entalpía de la reacción y de una serie de factores adicionales como la geometría y la conductividad térmica de la muestra. Además, existe una constante de calibrado que depende de la temperatura, lo que significa que no es posible convertir directamente áreas de picos en unidades de masa o de energía a menos que se conozca el valor de esta constante para una determinada temperatura.

Un uso importante del DSC y/o DTA en la ciencia de los vidrios es la determinación de la temperatura de *transición vítrea* (T_g). Desde el punto de vista práctico, la T_g es considerada como la temperatura a la cual el vidrio se transforma de un sólido rígido a un líquido superenfriado muy viscoso. La transición vítrea es una propiedad importante de los vidrios, ya que representa la temperatura superior a la cual el vidrio puede ser usado como tal y por lo tanto provee de parámetros para su estudio básico.

5.2- Registros Calorimétricos

5.2.1- Procedimiento Experimental

Las determinaciones experimentales se realizaron por la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un equipo Q20-0836. Se trabajó con cápsulas standard de aluminio; Indio (20,2 mg) como sustancia de referencia y se utilizaron entre 10 y 16 mg de muestra.

Se realizaron dos protocolos de trabajo. En primer lugar, se trabajó con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en un rango de 25°C a 400°C. Este primer protocolo, tuvo como objetivo principal establecer la temperatura de transición vítrea (T_g). En segundo lugar, se trabajó con rampas de calentamiento-enfriamiento sucesivas, de 20°C/min, 18°C/min, 15°C/min, 10°C/min, 6°C/min y 2°C/min, en un rango establecido en [$T_g \pm 50^\circ\text{C}$] para cada composición estudiada. En todos los casos, los datos fueron analizados con el Software propio del instrumento.

Primera Parte

Resultados y Discusión

La FIGURA 5.2.A muestra las curvas DSC experimentales del sistema NaVMoTe. Los datos procesados por el programa se detallan en la TABLA 5.2.A:

Composición	T_g (°C)
0.0Na ₂ O 1.0(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	286,4
0.1Na ₂ O 0.9(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	285,6
0.2Na ₂ O 0.8(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	287,8
0.3Na ₂ O 0.7(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	285,1
0.4Na ₂ O 0.6(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	282,6
0.5Na ₂ O 0.5(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	274,6
0.6Na ₂ O 0.4(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	262,7
0.7Na ₂ O 0.3(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	252,7
0.8Na ₂ O 0.2(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	243,0
0.9Na ₂ O 0.1(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	234,0
1.0Na ₂ O 0.0(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃) ₂ TeO ₂	226,4

Tabla 5.2.A. T_g del sistema $x \text{Na}_2\text{O} (1-x) [0.5 \text{V}_2\text{O}_5 0.5 \text{MoO}_3]_2\text{TeO}_2$

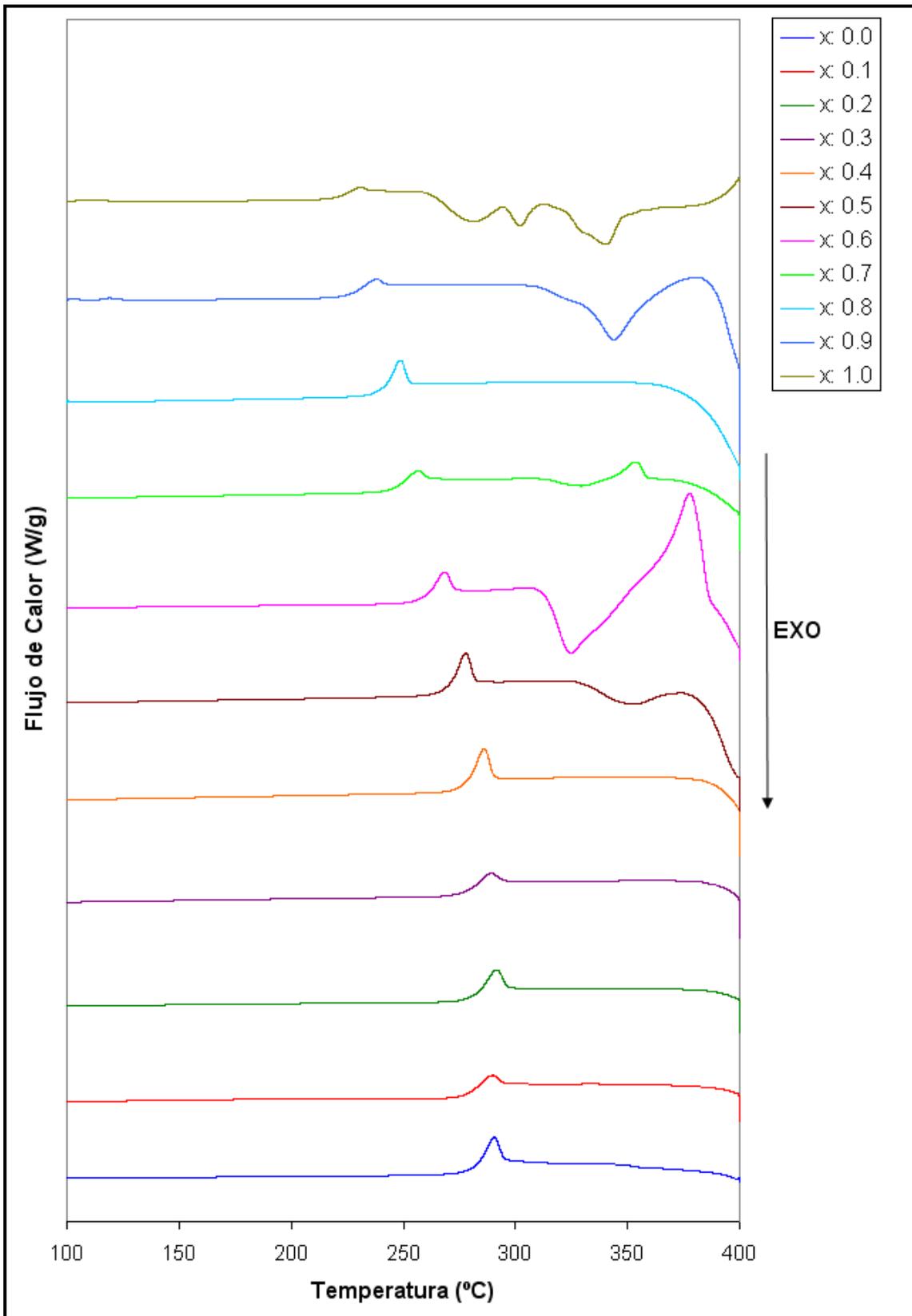


Figura 5.2.A.: Curvas DSC del sistema $x \text{Na}_2\text{O} (1-x) [0.5 \text{V}_2\text{O}_5 0.5 \text{MoO}_3] 2\text{TeO}_2$
Velocidad de calentamiento de 10k/min

Siendo que uno de los objetivos de esta tesis es comprender el comportamiento del catión Na^+ como portador de carga eléctrica, presentamos aquí los resultados obtenidos con anterioridad a este trabajo por nuestro grupo de investigación para los cationes Li^+ y Ag^+ , ambos cationes monovalentes, de radio iónico diferente y uno de ellos también un metal alcalino. Las TABLAS (5.2.B) y (5.2.C) presentan los datos procesados por el mismo programa para los sistemas LiVMoTe y AgVMoTe :

Composición	T _g (°C)
0.0Li ₂ O 1.0(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	286,4
0.1Li ₂ O 0.9(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	282,6
0.2Li ₂ O 0.8(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	280,1
0.3Li ₂ O 0.7(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	276,9
0.4Li ₂ O 0.6(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	274,2
0.5Li ₂ O 0.5(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	270,2
0.6Li ₂ O 0.4(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	266,5
0.7Li ₂ O 0.3(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	262,6
0.8Li ₂ O 0.2(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	252,1
0.9Li ₂ O 0.1(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	252,2
1.0Li ₂ O 0.0(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	254,5

Tabla 5.2.B. T_g del sistema x Li₂O (1-x) [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2TeO₂

Composición	T _g (°C)
0.0Ag ₂ O 1.0(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	286,4
0.1Ag ₂ O 0.9(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	277,1
0.2Ag ₂ O 0.8(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	273,2
0.3Ag ₂ O 0.7(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	264,7
0.4Ag ₂ O 0.6(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	254,9
0.5Ag ₂ O 0.5(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	245,2
0.6Ag ₂ O 0.4(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	234,1
0.7Ag ₂ O 0.3(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	221,0
0.8Ag ₂ O 0.2(0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃)2TeO ₂	208,0

Tabla 5.2.C. T_g del sistema x Ag₂O (1-x) [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2TeO₂

Del análisis de los resultados obtenidos de las curvas DSC, surge la información comparada presentada en las FIGURAS 5.2.B y 5.2.C:

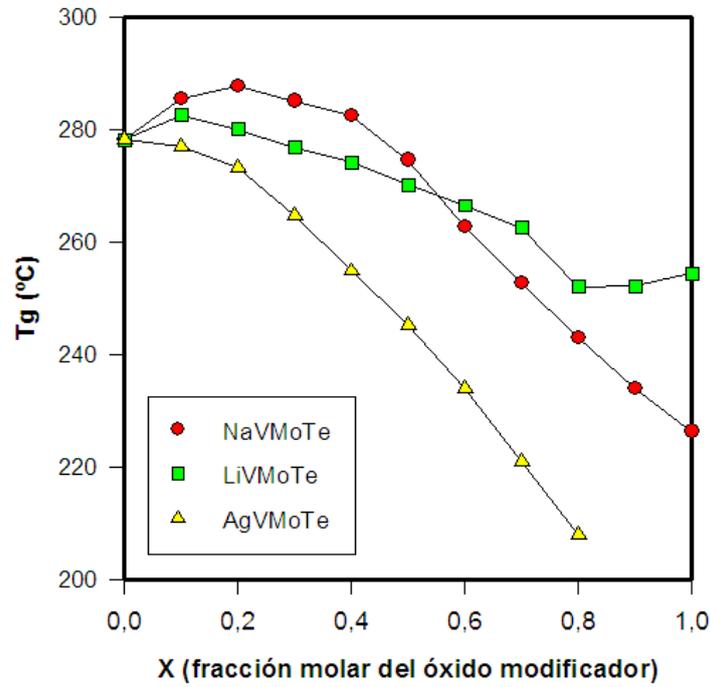


Figura 5.2.B. Temperaturas de transición vítrea comparadas para cada composición de cada sistema

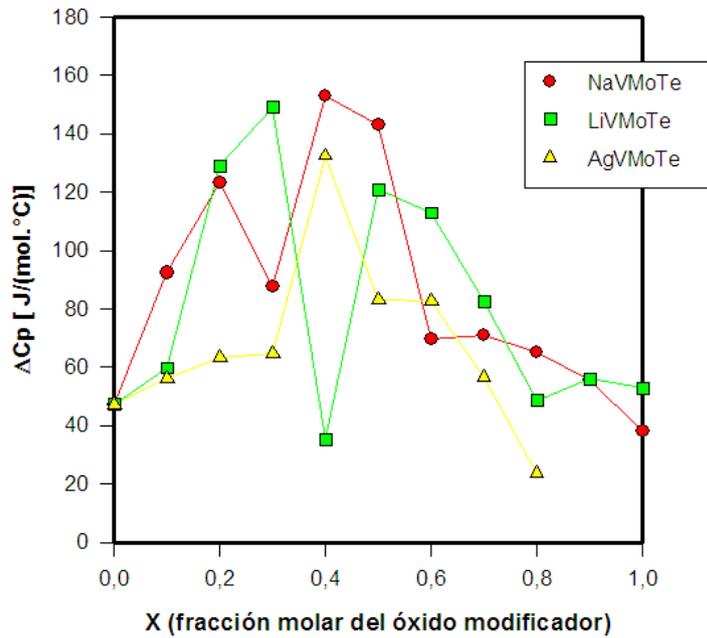


Figura 5.2.C. Variación del $C_{p(Tg)}$ para cada composición de cada sistema estudiado

En la FIGURA 5.2.B se observa la disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) en función de la fracción molar del óxido modificador.

Al comparar el efecto del óxido modificador sobre la matriz vítrea, se puede notar en la FIGURA 5.2.B que mientras el Li_2O produce una disminución de aproximadamente 30°C cuando su fracción molar varía entre 0.0 y 1.0, el Na_2O produce una variación de 50°C en el mismo rango de concentraciones, mientras que el Ag_2O produce una variación de aproximadamente 80°C en un rango algo más estrecho aún, entre 0.0 y 0.8.

Si analizamos particularmente la región de concentraciones elevadas, i.e. para $x > 0.5$, vemos que se cumple la siguiente relación para una dada concentración de óxido modificador:

$$T_g(\text{LiVMoTe}) > T_g(\text{NaVMoTe}) > T_g(\text{AgVMoTe})$$

A partir de esto, puede inferirse entonces una mayor acción modificadora de la matriz vítrea cuando el óxido modificador es el Ag_2O , mientras que el Na^+ se encuentra justamente en el intervalo entre el Li^+ y la Ag^+ .

Las diferencias entre las T_g para los sistemas AgVMoTe y LiVMoTe , para un mismo valor de x , aumenta a medida que aumenta la fracción molar del óxido modificador. En el caso de los sistemas LiVMoTe y NaVMoTe , no se observan diferencias apreciables en las T_g de ambos sistemas, con x entre $x = 0.1$ y $x = 0.5$; pero la diferencia entre las T_g aumenta a medida que aumenta la fracción molar del óxido modificador para x entre $x = 0.6$ y $x = 1.0$.

Tal como fue expresado en el Capítulo 4 a partir de los datos de las figuras 4.3.3.A y 4.3.3.B (donde se representan las densidades comparadas y el volumen molar comparado respectivamente en función de la fracción molar del óxido modificador), aunque el Na_2O produce una mayor expansión, interrumpe la matriz vítrea en menor proporción que el Ag_2O tal como se observa en los valores de T_g , los cuales son mayores para el Na_2O en todo el rango de composición analizado.

Los datos de la FIGURA 5.2.C, que representa la variación del $C_{p(T_g)}$ para cada composición de cada sistema en estudio, se obtienen a partir de las curvas DSC. Se observa que se presentan dos comportamientos en función de la concentración del óxido modificador. Así, cuando $x = 0.5$ el salto o discontinuidad en el C_p evaluado

cuando sucede la transición vítrea disminuye a medida que la concentración del óxido modificador aumenta. En los casos analizados, los valores obtenidos en los sistemas LiVMoTe y NaVMoTe son mayores que los del sistema AgVMoTe.

A partir de los conceptos teóricos expuestos al comienzo del capítulo donde consideramos a la transición vítrea como una transición de segundo orden y, de lo propuesto por la paradoja de Kauzmann, se puede suponer el cambio en la capacidad calorífica como proporcional a la entropía retenida en el material al momento del “quenching”^{11,12}, i.e. al obtener un vidrio a partir del enfriamiento rápido del fundido, mientras disminuye la temperatura el sistema trata sin éxito de reducir la entropía en busca de una “estructura” ordenada.

Estas observaciones son consistentes con lo propuesto a partir de los resultados de la densidad, en relación a una acción modificadora y un “colapso” de la matriz vítrea mayor por el óxido de plata que por el óxido de sodio, implicando valores de T_g menores y ΔC_p cada vez más pequeños.

¹¹ Zarzycki, J. (1991). Glasses and the Vitreous State, capítulo 2. Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, Great Britain.

¹² Elliot, S.R. (1990). Physics of amorphous materials. Longman Scientific and Technical, 2° ed.

Segunda Parte

Resultados y Discusión

Las FIGURAS 5.2.D a 5.2.L que se encuentran más abajo, muestran las curvas DSC obtenidas para las composiciones de los sistemas NaVMoTe, LiVMoTe y AgVMoTe, que fueron seleccionadas para ser sometidas a varias velocidades diferentes de calentamiento-enfriamiento. Los datos procesados por el programa se detallan en las TABLAS 5.2.D a 5.2.L. Nuevamente traemos aquí los sistemas modificados con litio y plata con el objeto de poder comprender el efecto del sodio desde la comparación con otros cationes monovalentes, más que de un modo absoluto.

Sin embargo, se debe señalar que estos resultados fueron obtenidos exclusivamente para este trabajo de tesis.

Velocidad de Calentamiento (q^+)	T _g (°C)
20°C/min	292,1
15°C/min	290,6
10°C/min	287,9
5°C/min	284,6
1°C/min	279,1

Tabla 5.2.D. T_g para 0.2 Na₂O 0.8 [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2TeO₂, sometida a distintas velocidades de calentamiento.

Velocidad de Calentamiento (q^+)	T _g (°C)
18°C/min	275,5
10°C/min	272,9
5°C/min	270,6
2°C/min	267,7

Tabla 5.2.E. T_g para 0.5 Na₂O 0.5 [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2TeO₂, sometida a distintas velocidades de calentamiento.

Velocidad de Calentamiento (q^+)	T _g (°C)
20°C/min	235,6
18°C/min	235,4
15°C/min	235,2
10°C/min	234,0
6°C/min	232,1
2°C/min	228,7

Tabla 5.2.F. T_g para 0.9 Na₂O 0.1 [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2TeO₂, sometida a distintas velocidades de calentamiento.

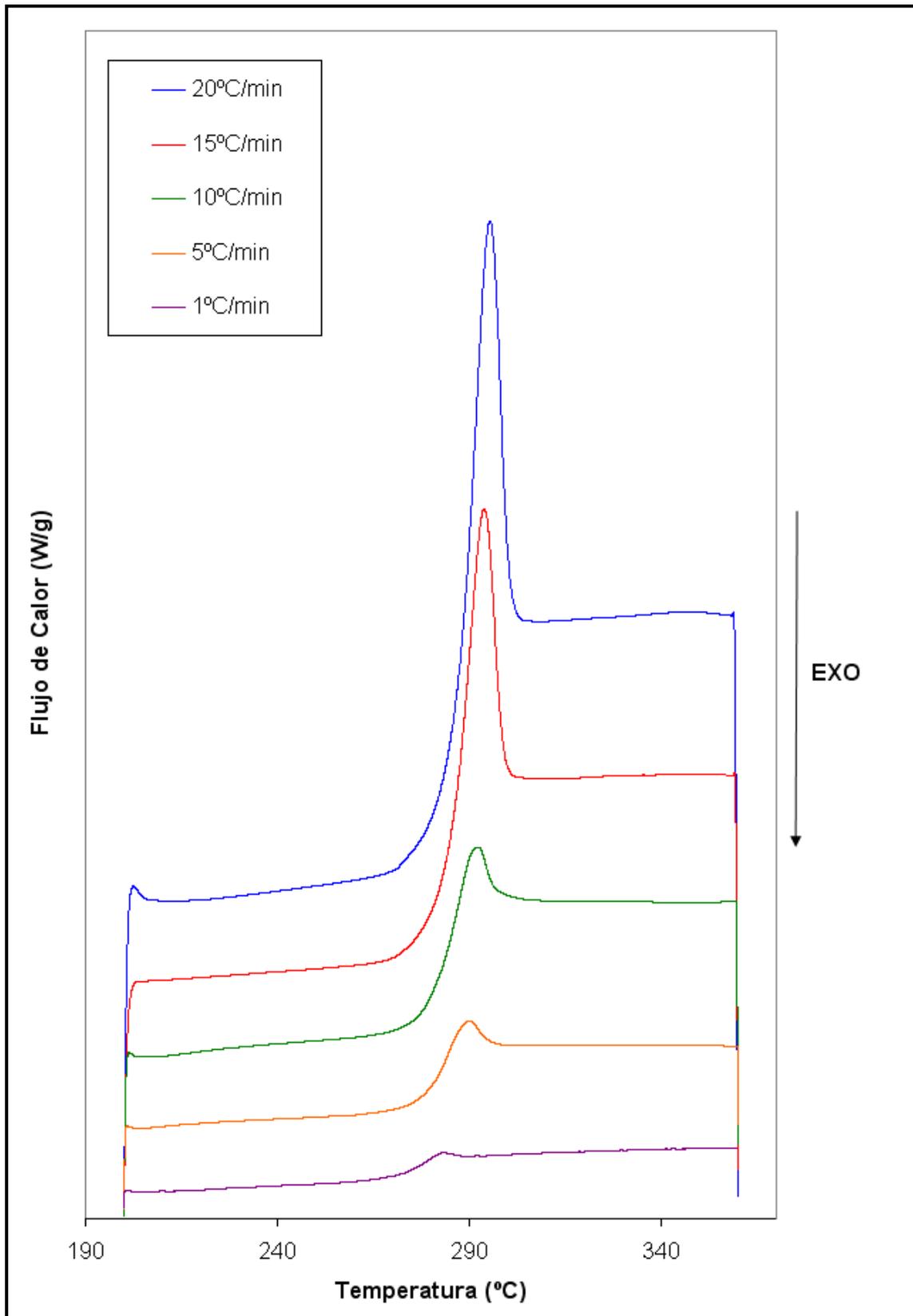


Figura 5.2.D. Curvas DSC experimentales para $0.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.8 (0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3) \cdot 2\text{TeO}_2$, sometida a diferentes velocidades de calentamiento.

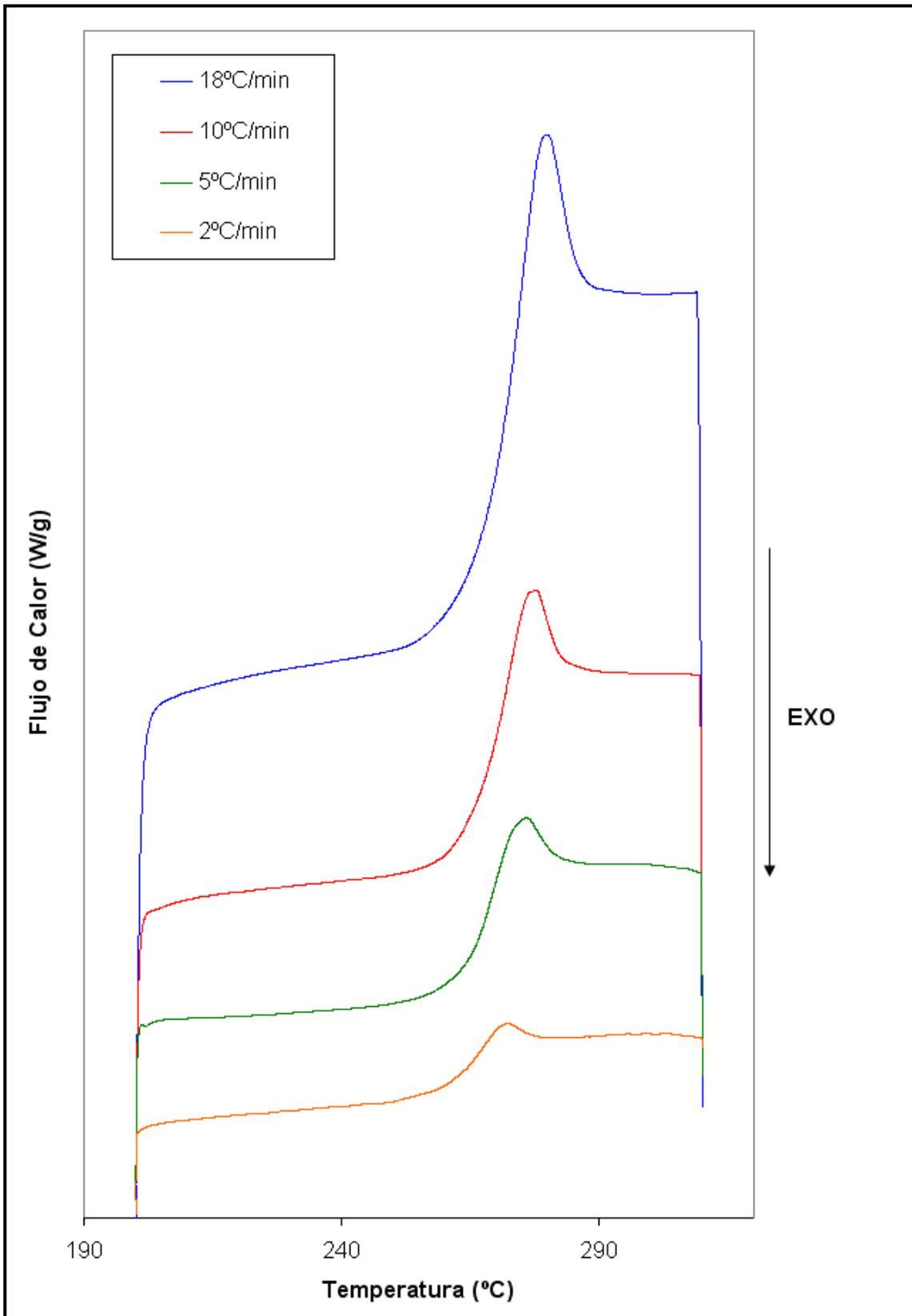


Figura 5.2.E. Curvas DSC experimentales para $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5(0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3) \cdot 2\text{TeO}_2$, sometida a diferentes velocidades de calentamiento.

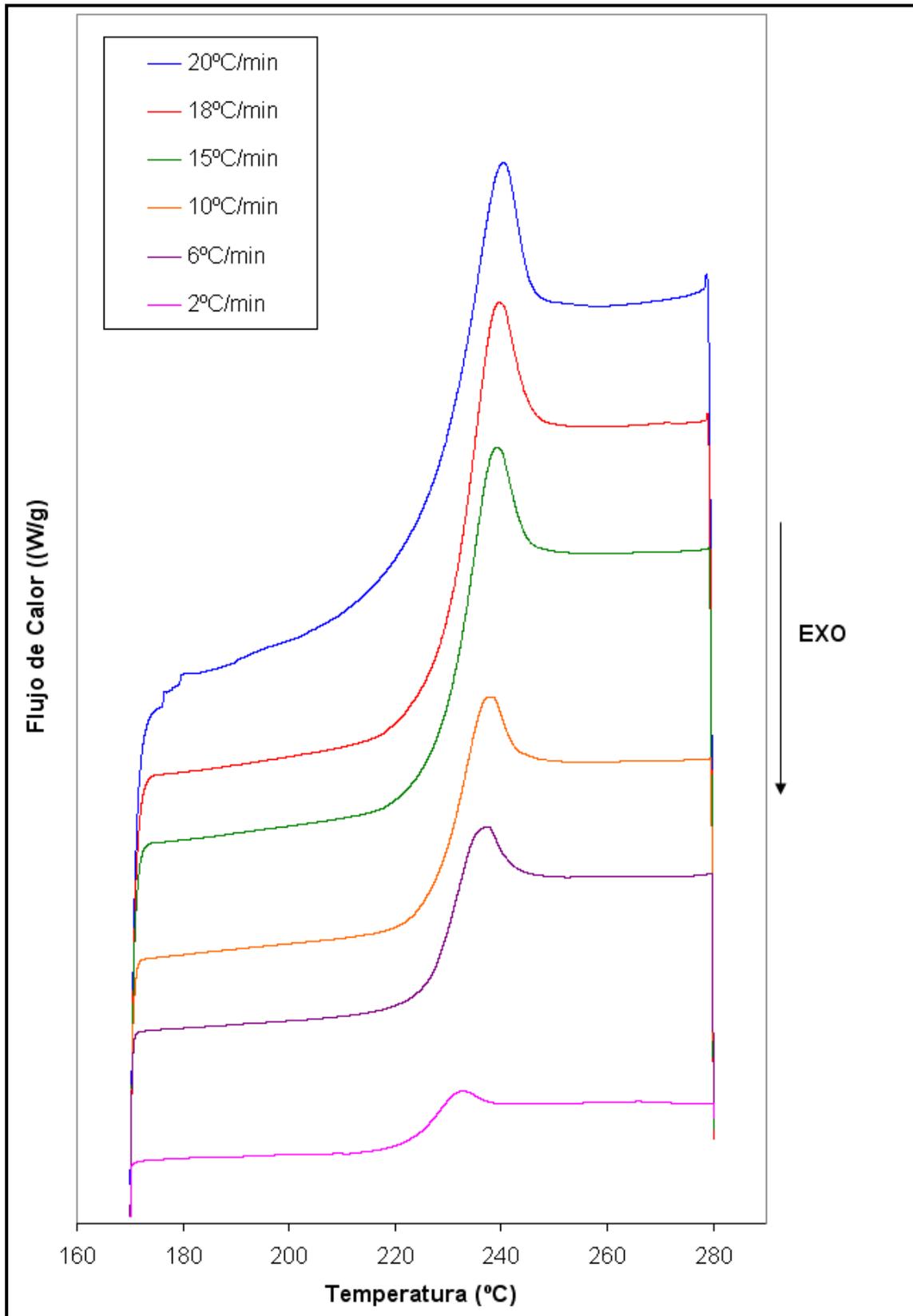


Figura 5.2.F. Curvas DSC experimentales para $0.9\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.1 (0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3) \cdot 2\text{TeO}_2$, sometida a diferentes velocidades de calentamiento.

Velocidad de Calentamiento (q^+)	T _g (°C)
20°C/min	286,3
18°C/min	286,1
15°C/min	285,6
10°C/min	283,0
6°C/min	281,3
2°C/min	277,8

Tabla 5.2.G. T_g para 0.2 Li₂O 0.8 [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2TeO₂, sometida a distintas velocidades de calentamiento.

Velocidad de Calentamiento (q^+)	T _g (°C)
20°C/min	276,3
18°C/min	275,8
15°C/min	274,8
10°C/min	273,0
6°C/min	272,2
2°C/min	269,1

Tabla 5.2.H. T_g para 0.5 Li₂O 0.5 [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2TeO₂, sometida a distintas velocidades de calentamiento

Velocidad de Calentamiento (q^+)	T _g (°C)
15°C/min	255,9
10°C/min	255,2
6°C/min	253,9
2°C/min	250,7

Tabla 5.2.I. T_g para 0.9 Li₂O 0.1 [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2TeO₂, sometida a distintas velocidades de calentamiento.

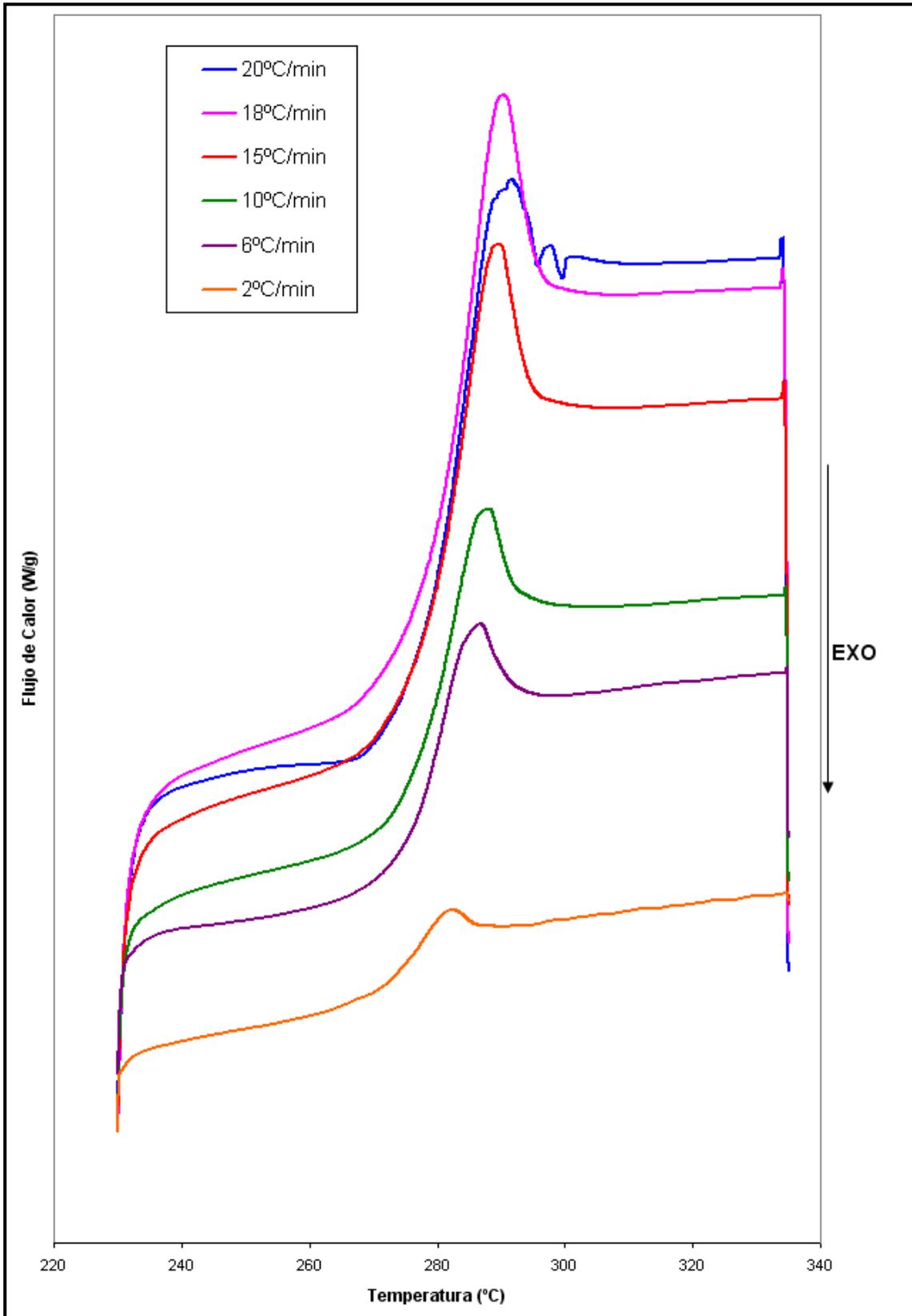


Figura 5.2.G. Curvas DSC experimentales para $0.2 \text{Li}_2\text{O} \cdot 0.8 (0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3) \cdot 2\text{TeO}_2$, sometida a diferentes velocidades de calentamiento

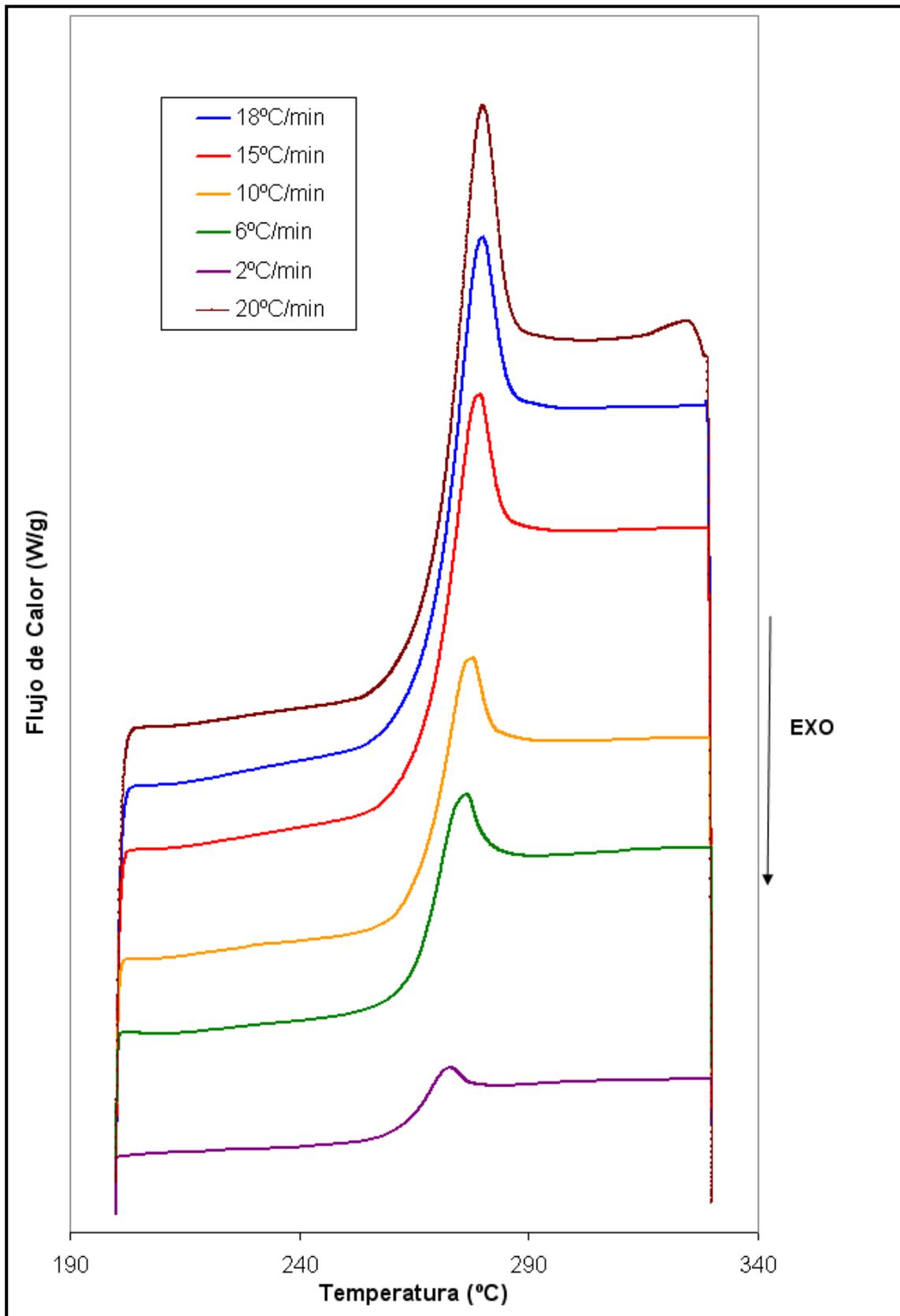


Figura 5.2.H. Curvas DSC experimentales para $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5(0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3) \cdot 2\text{TeO}_2$, sometida a diferentes velocidades de calentamiento.

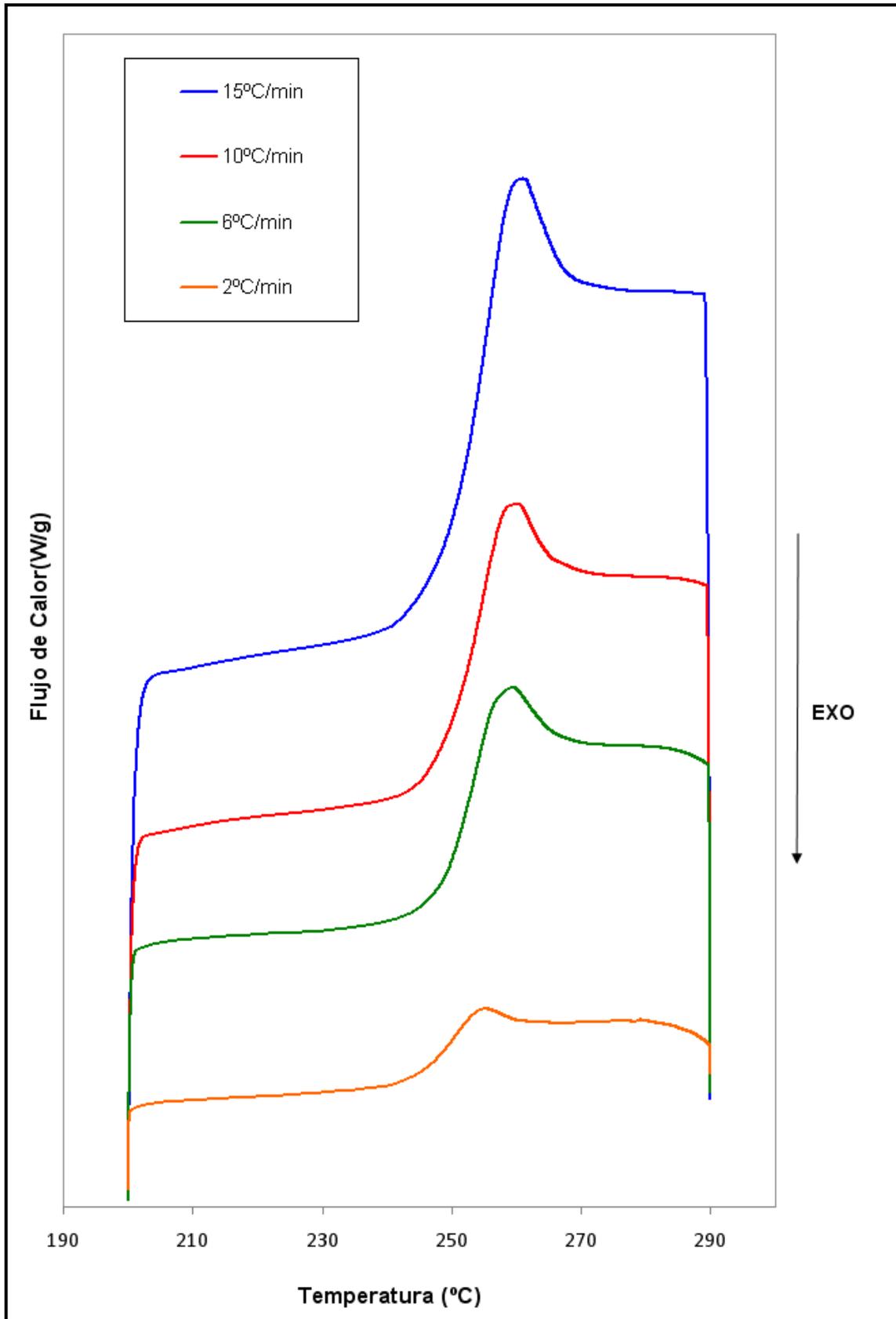


Figura 5.2.I. Curvas DSC experimentales para $0.9\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.1 (0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3) \cdot 2\text{TeO}_2$, sometida a diferentes velocidades de calentamiento

Velocidad de Calentamiento (q^+)	T _g (°C)
20°C/min	281,4
18°C/min	282,4
10°C/min	279,5
6°C/min	276,4
2°C/min	273,2

Tabla 5.2.J. T_g para 0.2 Ag₂O 0.1 [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2TeO₂, sometida a distintas velocidades de calentamiento.

Velocidad de Calentamiento (q^+)	T _g (°C)
18°C/min	251,8
15°C/min	251,6
10°C/min	250,2
2°C/min	245,4

Tabla 5.2.K. T_g para 0.5 Ag₂O 0.5 [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2TeO₂, sometida a distintas velocidades de calentamiento.

Velocidad de Calentamiento (q^+)	T _g (°C)
18°C/min	225,4
15°C/min	225,0
10°C/min	223,6
6°C/min	221,3
2°C/min	217,7

Tabla 5.2.L. T_g para 0.8 Ag₂O 0.2 [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2TeO₂, sometida a distintas velocidades de calentamiento.

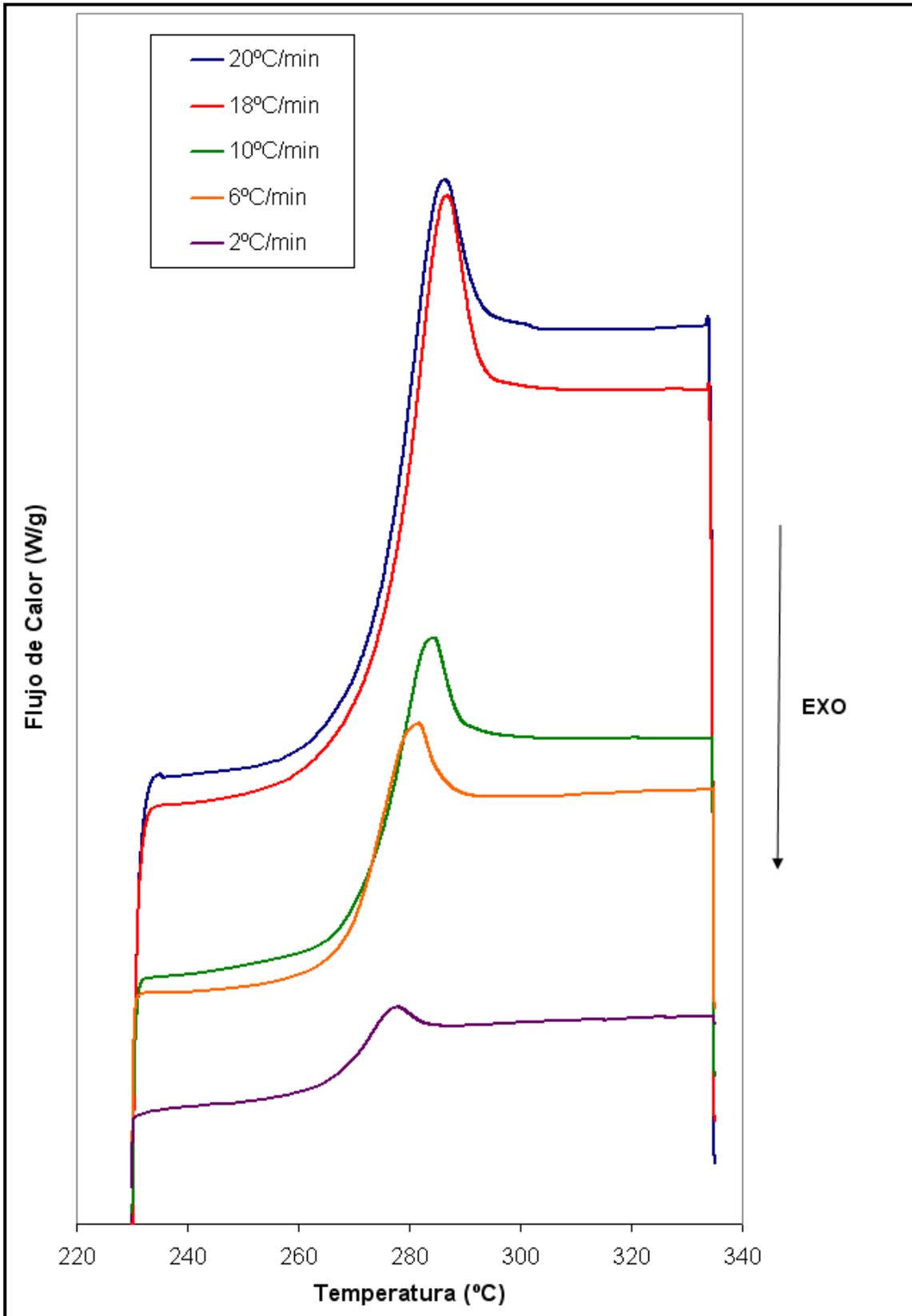


Figura 5.2.J. Curvas DSC experimentales para $0.2\text{Ag}_2\text{O} \cdot 0.8 (0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3) \cdot 2\text{TeO}_2$, sometida a diferentes velocidades de calentamiento.

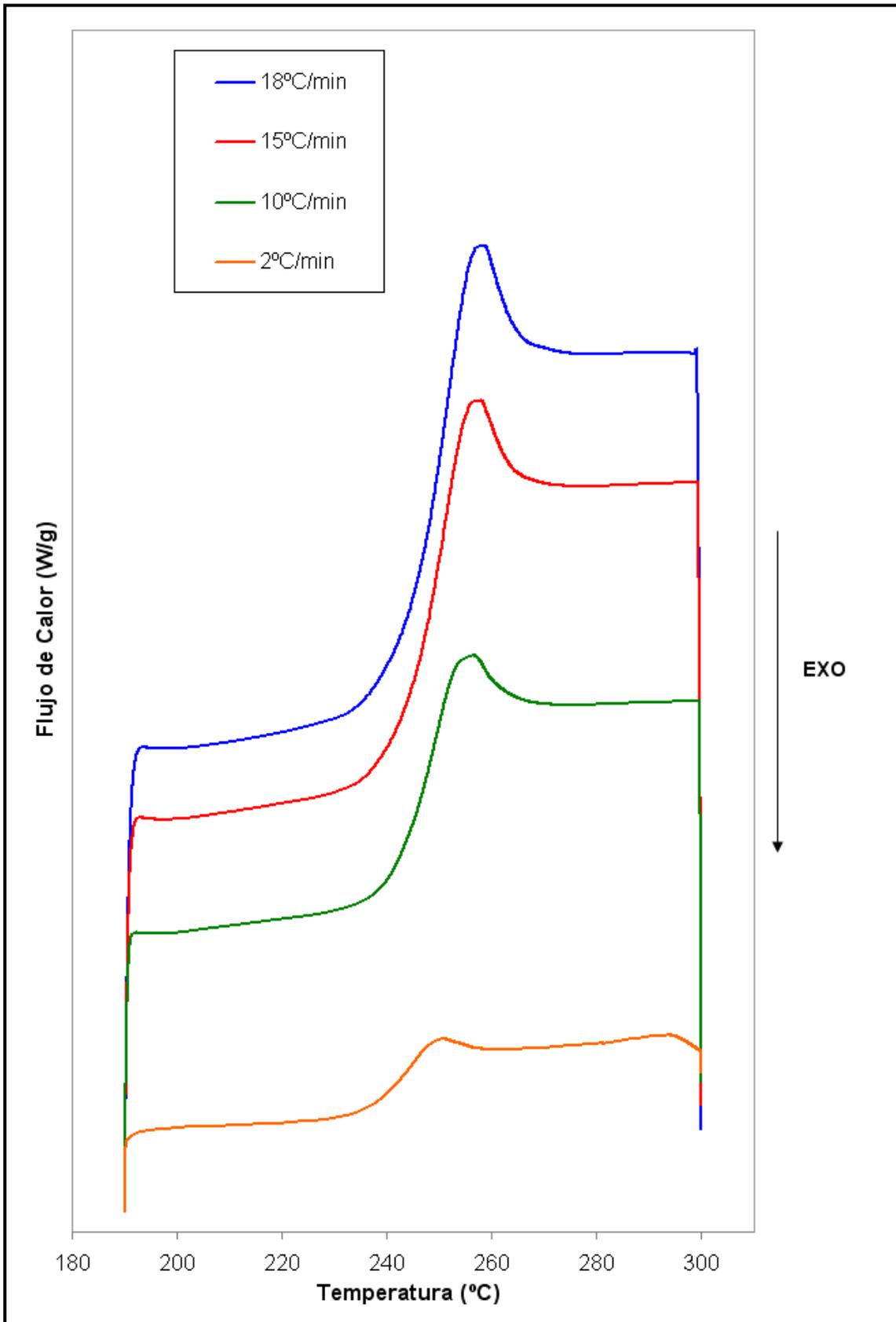


Figura 5.2.K. Curvas DSC experimentales para $0.5 \text{Ag}_2\text{O} \cdot 0.5 (0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3) \cdot 2\text{TeO}_2$, sometida a diferentes velocidades de calentamiento.

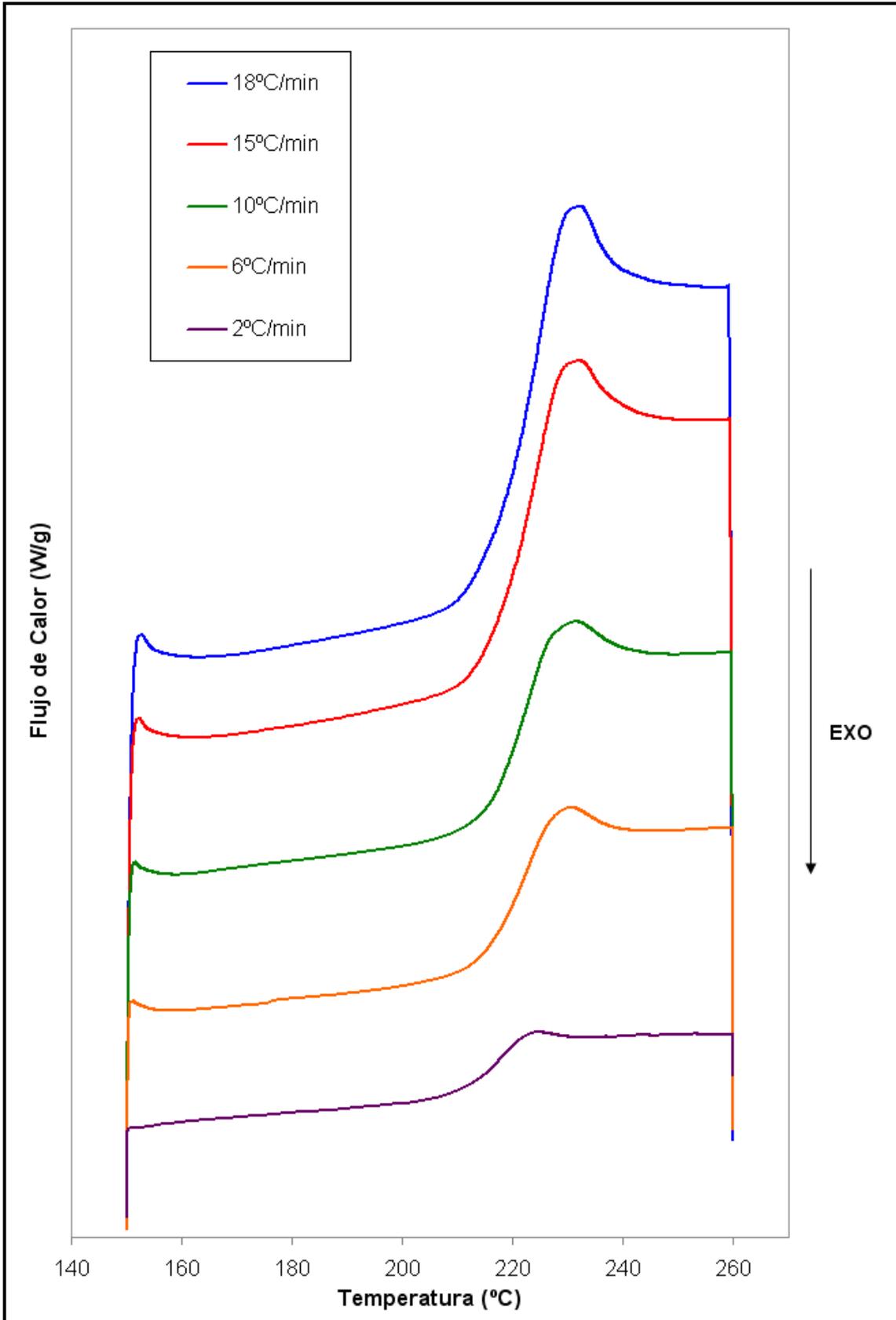


Figura 5.2.L. Curvas DSC experimentales para $0.8 \text{Ag}_2\text{O} \cdot 0.2 (0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3) \cdot 2\text{TeO}_2$, sometida a diferentes velocidades de calentamiento.

A partir del análisis de los resultados obtenidos de las curvas DSC, presentamos en la FIGURA 5.2.M la comparación en función de la velocidad de calentamiento para las diferentes concentraciones de cada óxido modificador.

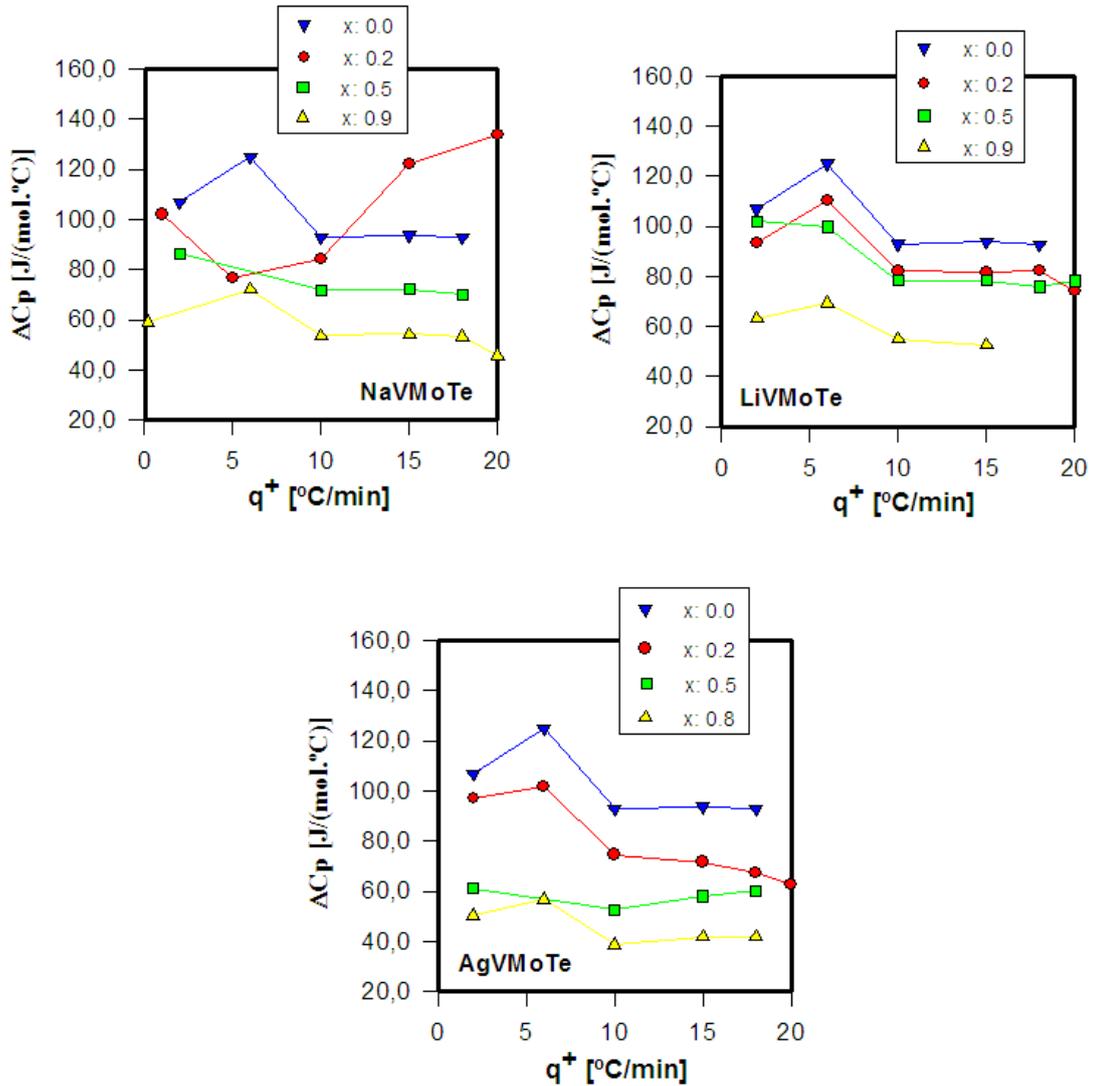


Figura 5.2.M. Variación del $C_p(T_g)$ para las composiciones de cada sistema que fueron sometidas a las distintas velocidades de calentamiento (comparadas por sistema)

Mientras que en la FIGURA 5.2.N comparamos ahora los distintos óxidos modificadores para una dada concentración.

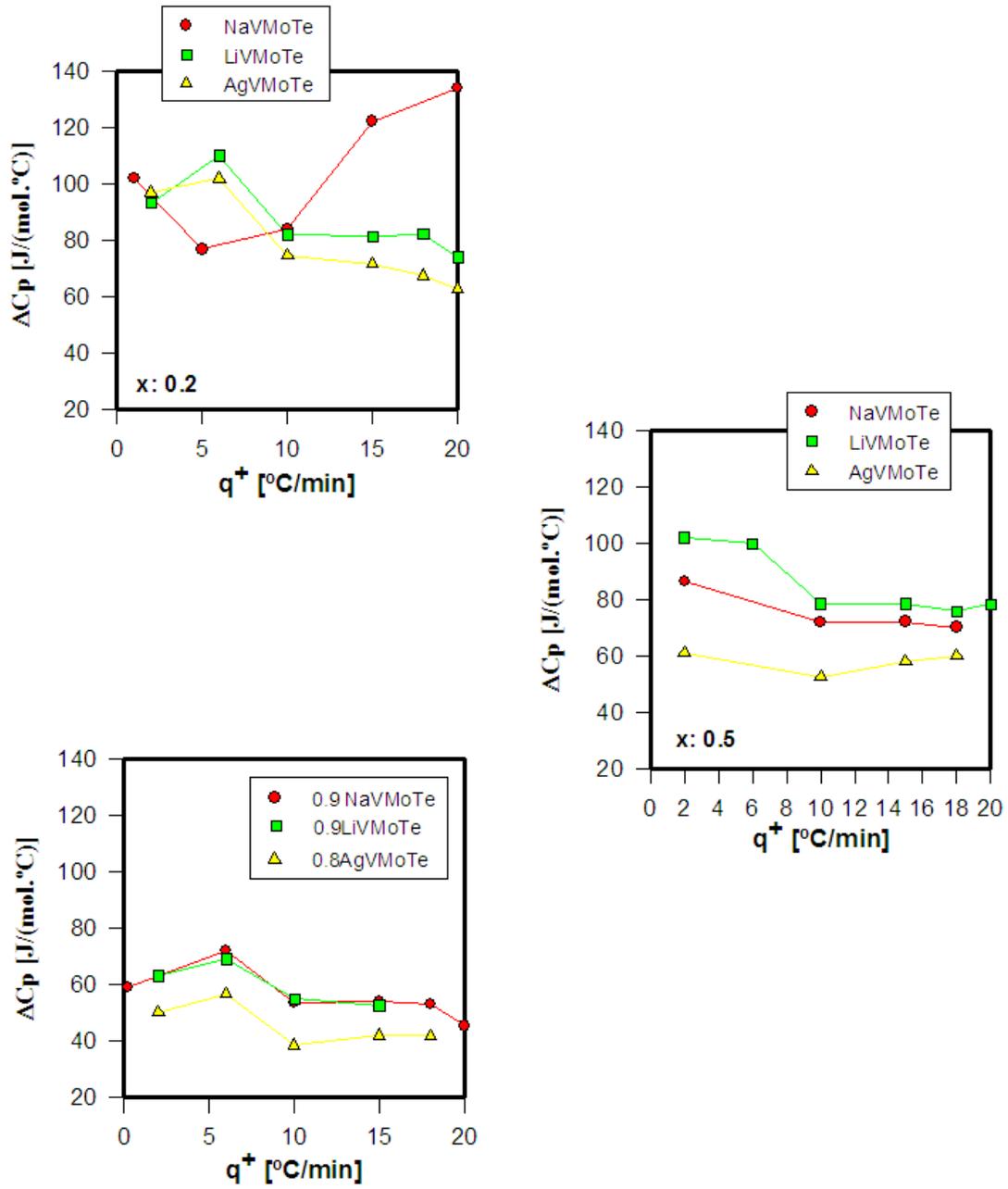


Figura 5.2.N. Variación del $C_p(T_g)$ para las composiciones de cada sistema que fueron sometidas a las distintas velocidades de calentamiento (comparadas por composición)

Partiendo de los valores de ΔC_p obtenidos, se estimó la entropía retenida en el “quenching” (durante la obtención de la muestra) en la región de la transición vítrea para cada una de las velocidades de calentamiento de las composiciones x : 0.2, x : 0.5 y x : 0.9 de los sistemas NaVMoTe, LiVMoTe y AgVMoTe, utilizando la ecuación (5.1.2.2.H) tomada del trabajo de Daisman y Johari¹³ tal como presentamos en la introducción de este capítulo:

$$\int_T^{T_f} (c_p^{liq} - c_p^{glass}) d \ln T_f = \int_{T^*}^{T_f} (c_p - c_p^{glass}) d \ln T \quad (5.1.2.2.H)$$

Los resultados se muestran en las FIGURAS 5.2.O y 5.2.P.

¹³ Daisman, P.B., Johari, G.P. (2010). *Thermochimica Acta* 503-405, 121-131

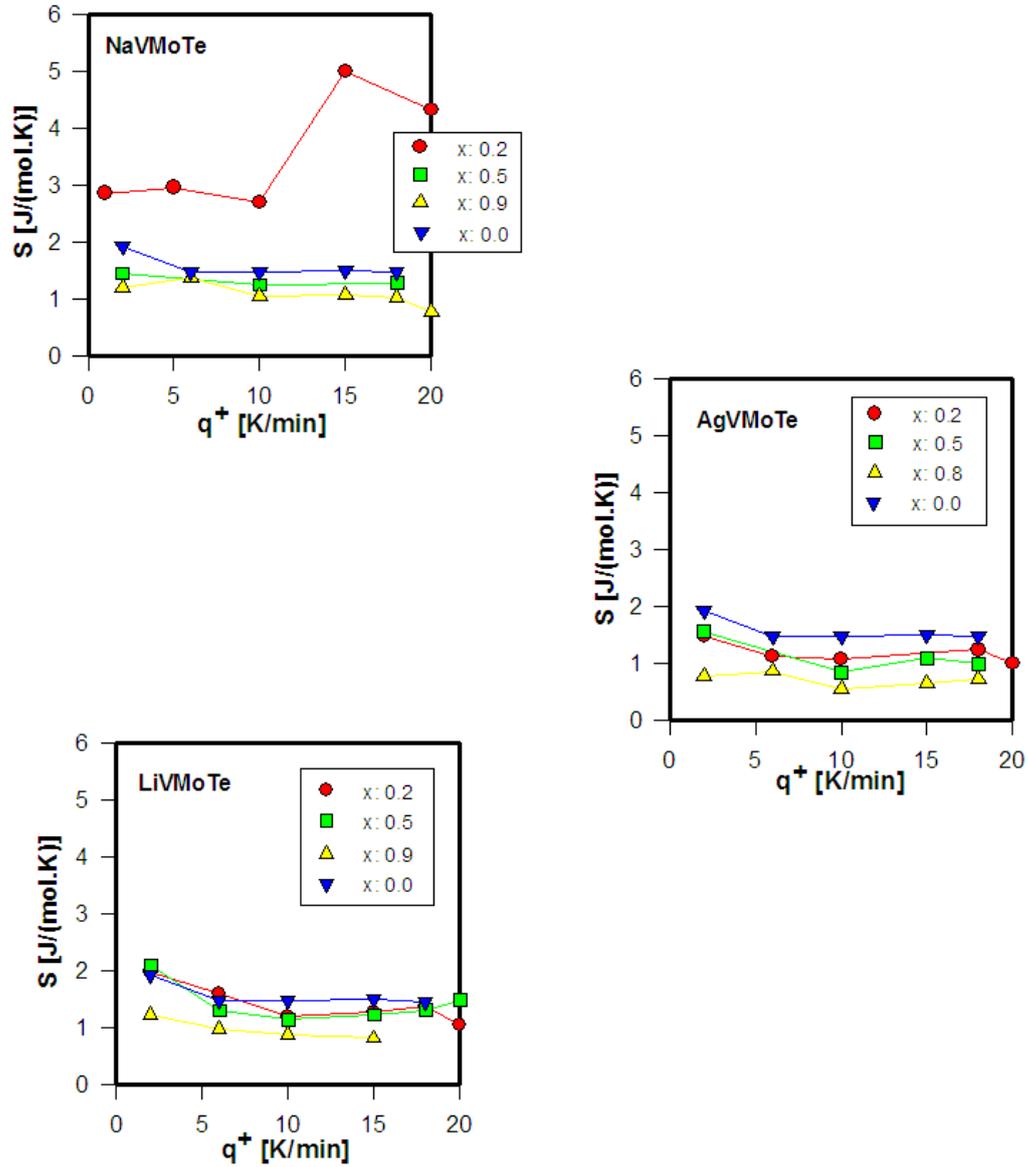


Figura 5.2.0. Variación de la Entropía en la región de la transición vítrea, para las composiciones de cada sistema en función de las distintas velocidades de calentamiento (comparadas por sistema)

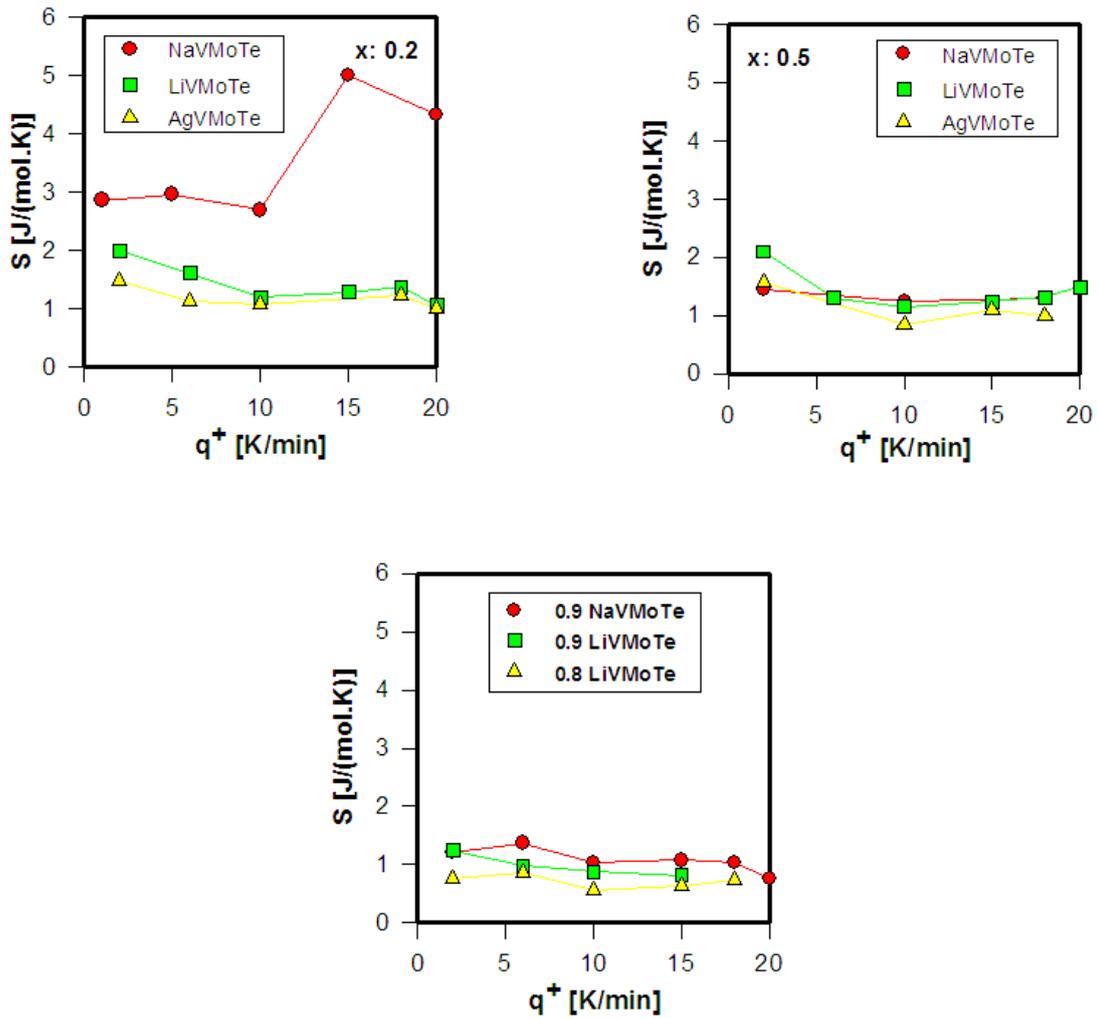


Figura 5.2.P. Variación de la Entropía en la región de la transición vítrea, para las composiciones de cada sistema en función de las distintas velocidades de calentamiento (comparadas por composición)

En la FIGURA 5.2.Q se muestran los resultados de la energía de activación para el proceso de relajación estructural (o entalpía asociada al proceso de relajación estructural) en la región de la transición vítrea para x: 0.0, x: 0.2, x: 0.5 y x: 0.9 de los sistemas NaVMoTe, LiVMoTe y AgVMoTe en función de la temperatura, estimados de la ecuación 5.1.2.3.C

$$\frac{d \ln q^+}{d(1/T_g)} = -\frac{\Delta H^*}{R} \quad (5.1.2.3.C)$$

donde q^+ es la velocidad de calentamiento empleada, T_g la temperatura de transición vítrea, H^* la energía de activación para la relajación estructural y R la constante de los gases.

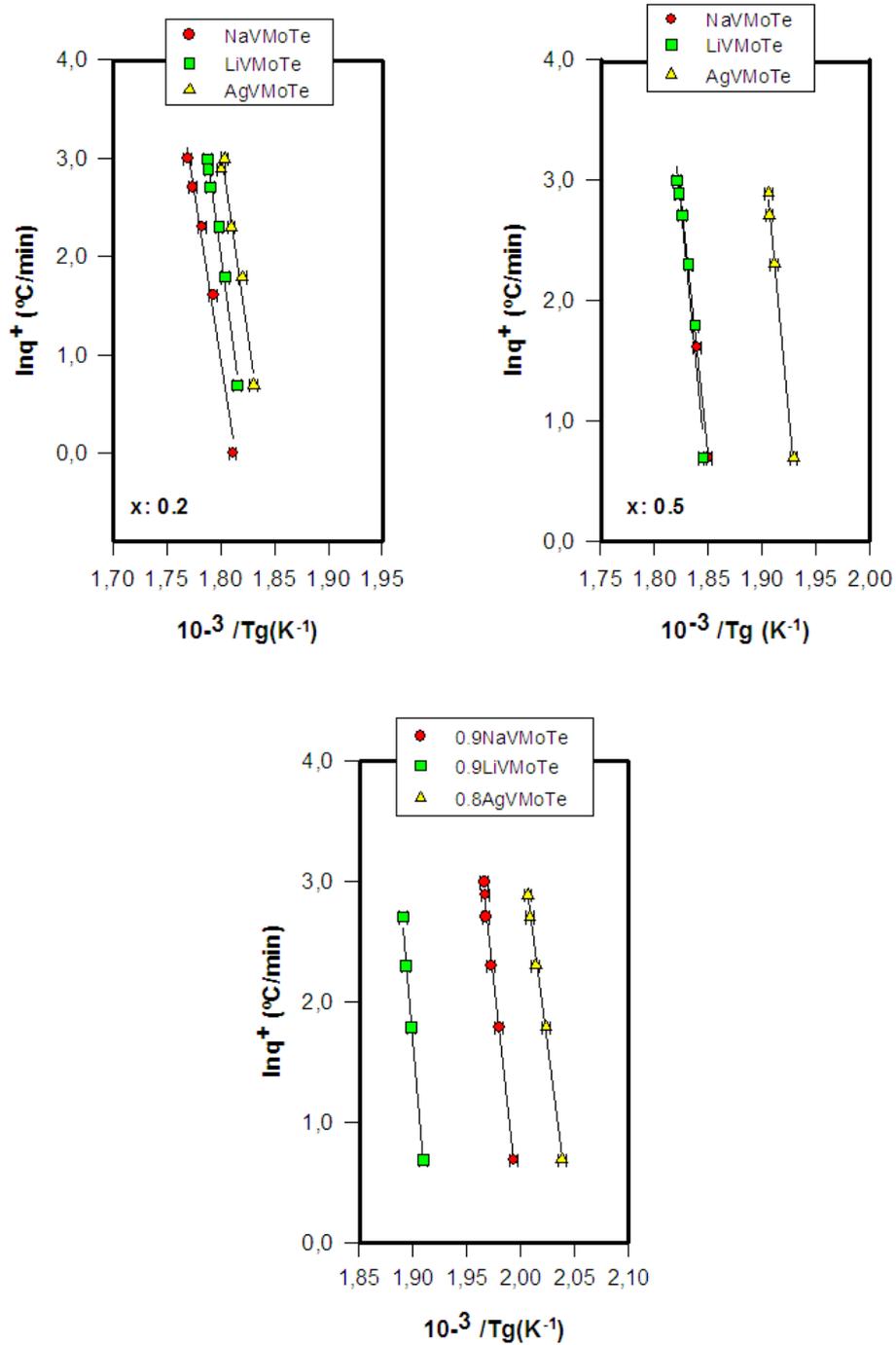
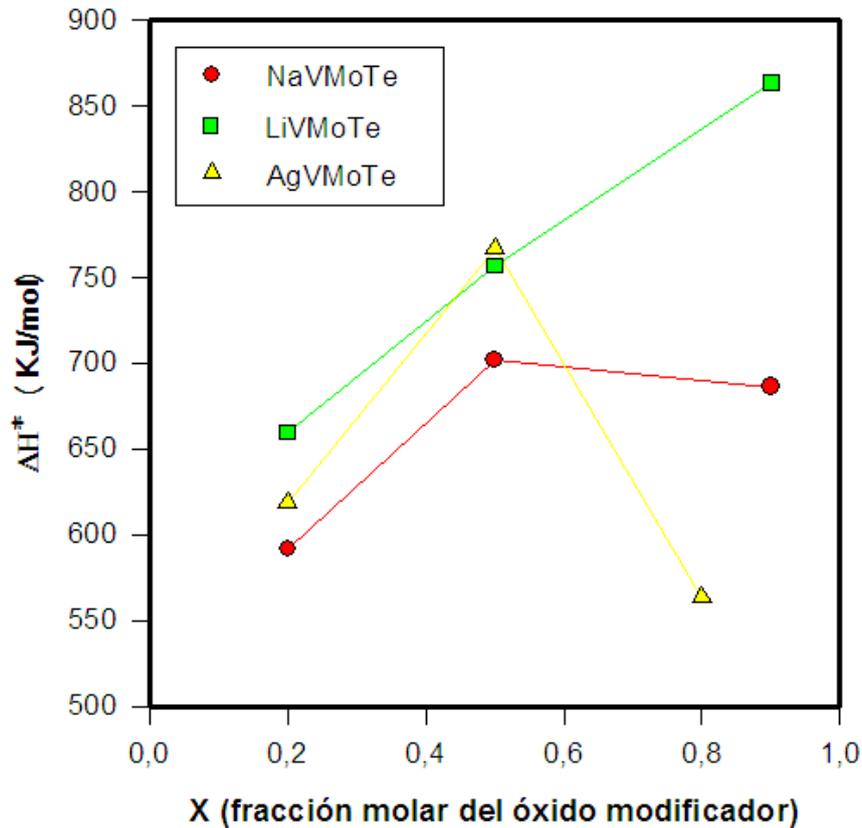


Figura 5.2.Q. Energía de Activación para el proceso de relajación estructural en la región de la transición vítrea

Los valores de energía de activación obtenidos de la ecuación (5.1.2.3.C), se grafican en la FIGURA 5.2.R en función de la fracción molar de óxido modificador.



Tal como mencionamos antes, el cambio en la capacidad calorífica puede ser considerado proporcional a la entropía retenida en el material al momento del “quenching”. En plena concordancia con la literatura⁽¹⁴⁾, los resultados presentados en las FIGURAS 5.2.D a 5.2.L, 5.2.M y 5.2.N permiten poner en evidencia que las curvas DSC, los valores de T_g y los saltos en el C_p , son sensibles a la historia térmica. Aunque podemos aceptar que los valores de T_g prácticamente no se ven afectados si el recalentamiento se produce inmediatamente después del enfriamiento y $q^+ \cong q^-$, tal como se llevaron a cabo nuestros ciclos térmicos.

Por otra parte, cuando la concentración de catión modificador es elevada, la sensibilidad a la historia térmica disminuye, lo que se traduce en valores de ΔC_p

¹⁴ C.T. Moynihan, S.K. Lee, M. Tatsumisago, T.Minami. (1996). Thermochemica Acta 280-281, 153-162

menos variables. Por ejemplo, puede observarse desde la FIGURA 5.2.M que cuando el óxido modificador es el Na_2O , para $x= 0.2$ hay una variación en la capacidad calorífica de $57 \text{ J}/(\text{mol}.\text{°C})$ mientras que para $x= 0.9$ la variación de la capacidad calorífica es de $26 \text{ J}/(\text{mol}.\text{°C})$. Este mismo efecto se encuentra para el Li_2O y el Ag_2O .

En los sistemas NaVMoTe y AgVMoTe , el ΔC_p disminuye a medida que aumenta la concentración del catión del óxido modificador (en el sistema NaVMoTe , este efecto se observa para velocidades de calentamiento superiores a $10\text{°C}/\text{min}$; sin embargo, en el sistema AgVMoTe el efecto se observa cualquiera sea la velocidad de calentamiento)

Si analizamos ahora el sistema LiVMoTe , las composiciones $x = 0.2$ y $x = 0.5$ no presentan diferencias significativas en el ΔC_p para las distintas velocidades de calentamiento-enfriamiento pero, para $x = 0.9$, los valores de ΔC_p son significativamente menores a los observados para las composiciones antes mencionadas.

De todo el análisis que hemos hecho, puede decirse que como es de esperar hay siempre una mayor acción modificadora de la matriz vítrea con el aumento de la concentración del catión del óxido modificador. Sin embargo esto va más allá de la concentración del modificador únicamente y sin duda es mucho mayor en el caso del óxido de plata, mientras que es menor drástico para litio y menos aún para sodio.

Los sistemas se relacionan de la siguiente forma:

$$\Delta C_p \text{ AgVMoTe} < \Delta C_p \text{ LiVMoTe} < \Delta C_p \text{ NaVMoTe}$$

Si se analizan ahora las FIGURAS 5.2.O y 5.2.P, donde se grafica la variación de la entropía en la región de la transición vítrea en función de la velocidad de calentamiento-enfriamiento para cada composición estudiada, se pueden observar distintos comportamientos:

- En primer lugar en la FIGURA 5.2.P, el sistema AgVMoTe presenta valores menores de entropía que los de los sistemas NaVMoTe y LiVMoTe , para cualquier concentración de catión del óxido modificador y frente a cualquier velocidad de calentamiento-enfriamiento.
- Para concentraciones de catión pequeñas ($x: 0.2$), las entropías de los sistemas AgVMoTe y LiVMoTe no muestran diferencias significativas. A medida

que la concentración de catión aumenta, las entropías del sistema LiVMoTe se empiezan a diferenciar de aquellas del sistema AgVMoTe, para asemejarse en mayor medida a las del sistema NaVMoTe.

Los resultados hasta aquí obtenidos son consistentes con lo propuesto a partir de las observaciones de la densidad, en relación a la menor repolimerización de la matriz vítrea por la adición de cationes Ag^+ , implicando valores de T_g cada vez menores y entropías menos variables entre sí. Por lo que podemos decir que el catión Ag^+ tiene una acción, si se quiere, más destructiva en lo que hace a la conectividad de la matriz aún cuando su tamaño no sea tan diferente al del ión Na^+ .

Si regresamos a la FIGURA 5.2.Q, energía de activación para el proceso de relajación estructural en la región de la transición vítrea en función de la concentración de óxido modificador, podemos concluir en que la energía de activación para este proceso es dependiente de la naturaleza del óxido modificador.

Así, para finalizar este capítulo claramente decimos que:

Cationes pequeños (como en el caso del Li^+) muestran un incremento de la energía de activación del proceso de relajación estructural a medida que aumenta la concentración del catión en el sistema; pero en el caso de cationes de mayor tamaño como Na^+ y Ag^+ , la energía de activación alcanza un máximo, en este caso en el mismo valor en que se alcanza un mínimo en la conductividad (como veremos en el Capítulo 6), para luego disminuir a medida que la concentración del catión sigue aumentando.

Para $x < 0.5$,

$$\Delta H^* (\text{LiVMoTe}) > \Delta H^* (\text{AgVMoTe}) > \underline{\Delta H^* (\text{NaVMoTe})}$$

Para $x > 0.5$

$$\Delta H^* (\text{LiVMoTe}) > \underline{\Delta H^* (\text{NaVMoTe})} > \Delta H^* (\text{AgVMoTe})$$

Estos resultados sugieren entonces que no hay una relación tan directa entre la temperatura de transición vítrea y la energía de activación del proceso de relajación estructural, habida cuenta que uno puede interpretar la energía de activación de la

relajación estructural como una medida de la estabilidad de la matriz. Podemos decir también que esto no es una consecuencia exclusiva del radio del catión modificador, ya que Ag^+ y Na^+ son semejantes. Poniendo más bien de manifiesto que la diferente naturaleza entendida a partir de su configuración electrónica tiene una influencia que hasta ahora no ha sido considerada en la literatura y que debe ser estudiada y comprendida en mayor detalle. Estas conclusiones han sido publicadas en el *J. of Non-Cryst. Solids* 356, 2760 (2010) y actualmente tenemos nuevos trabajos en progreso con el objeto de comprender este comportamiento en mayor detalle.

BIBLIOGRAFÍA

Avramov, I., Guinev, G., Rodrigues, A.C.M. (2000). *Journal of Non-Crystalline Solids* 271, 12-17

Conradt, R. (2009). *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 636-641

Daisman, P.B., Johari, G.P. (2010). *Thermochimica Acta* 503-504, 121-131

Elliot, S.R. (1990). *Physics of Amorphous Materials*. Longman Scientific & Technical. 2nd Edition.

Höhne, G.W.H; Hemminger, W.F; Flammersheim, H.J. *Differential Scanning Calorimetry*. Segunda Edición

Masayuki Yamane y Yoshiyuki Asahara. *Glass Properties*

Möller, J., Gutzow, I., Schmelzer, J.W. (2006). *J. Chem. Phys.* 125, 1-13

Moynihan, C.T., Lee, S.K., Tatsumisago, M., Minami, T. (1996). *Thermochimica Acta* 280/281, 153-162

Rao, C.N.R. y Rao, K.J. (1978). *Phase Transitions in Solids, an approach to the study of the chemistry and physics solids*. McGraw Hill Inc.

RPS-Qualitas – Consultoria de calidad y Laboratorio S.L.

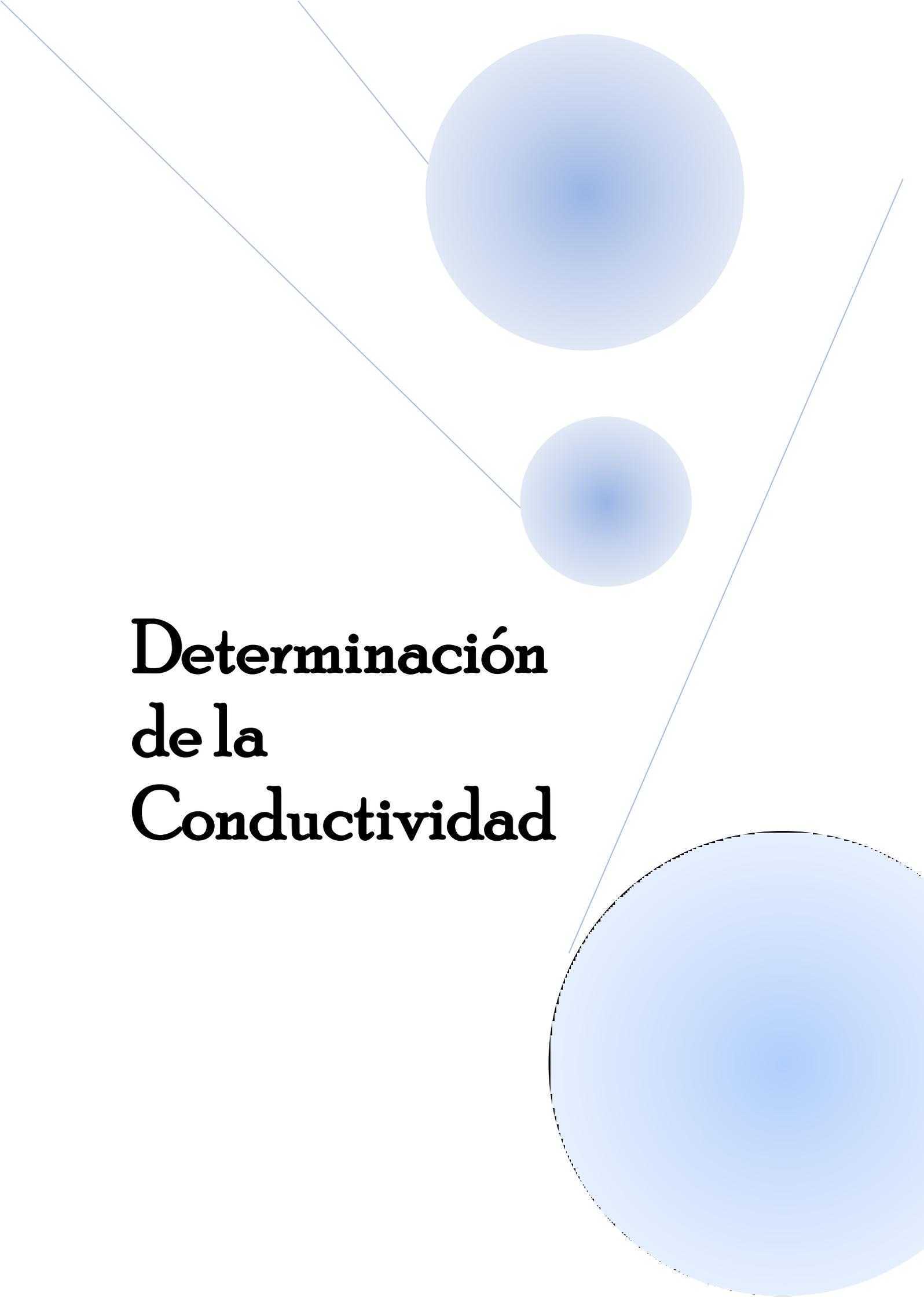
Saiter, A., Oliver, J.M., Saiter, J.M., Gómez Ribelles, J.L. (2004). *Polymer* 45, 2743-2750

Seyler, R. (1950). *Assignment of the glass transition*

Speedy, R.J. (2003). *Biophysical Chemistry* 105, 411-420

Tropin, T.V., Schmelzer W.P., Schick C. (2011). *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 1291-1302

Zarzycki, J. (1991). *Glasses and the Vitreous State, capítulo 2*. Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press - Great Britain.

An abstract graphic design featuring three blue circles of varying sizes and two thin blue lines. One line starts from the top left and passes through the top-left edge of the largest circle. Another line starts from the top left and passes through the top-left edge of the medium-sized circle. A third line starts from the top right and passes through the top-right edge of the largest circle. The text is positioned to the left of the circles.

Determinación de la Conductividad

6- DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD

6.1- Introducción

6.1.1- Mecanismos de Transporte de Carga en Vidrios

El fenómeno de conducción eléctrica en un material está caracterizado por la conductividad σ , definida por la relación

$$\vec{p} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (6.1.1.A)$$

Donde \mathbf{p} es la densidad de corriente, y \mathbf{E} es el campo eléctrico aplicado. En un material isotrópico (como es el vidrio), σ depende principalmente de la composición del vidrio y de la temperatura. A temperatura ambiente, la mayoría de los vidrios de óxidos son aislantes, y su conductividad es del orden de 10^{-17} - 10^{-5} S.

La corriente eléctrica resulta del movimiento de partículas o portadores de carga a través del seno de un material y estos portadores de carga pueden ser iones (conducción iónica), o electrones y/o huecos (conducción electrónica) y aún ambos modos podrían presentarse simultáneamente.

De modo general, la expresión para la conductividad σ_i asociada a especies portadoras i , es de la forma

$$\sigma_i = n_i q_i \mu_i \quad (6.1.1.B)$$

Donde n_i es el número de portadores por unidad de volumen, cuya carga es q_i y su movilidad es μ_i .

6.1.1.1- Conductividad Iónica

Cuando la conductividad está dada por iones decimos que la conductividad es iónica. La principal fenomenología relativa a la conductividad iónica de la mayoría de los vidrios, pueden resumirse apropiadamente mediante la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma_{(T)} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6.1.1.C)$$

En la que los parámetros de interés son el factor preexponencial (σ_0) y la energía de activación (E_a).

A menudo uno se concentra en las variaciones de la E_a , porque la conductividad aumenta como la E_a disminuye y en general domina sobre las variaciones en el factor preexponencial. Se puede observar que en general los fundidos tienen un comportamiento no Arrhenius por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g), por lo que los valores de σ_0 y los límites de conductividad para los sistemas vítreos a temperaturas altas no coinciden. A los fines prácticos, esto justifica porqué es necesario especificar los valores experimentales de T_g , σ y E_a .

Según Almond y West¹, una forma de entender la magnitud de la conductividad iónica de un sólido y de racionalizar los resultados, es asumiendo que los iones móviles se mueven independientemente unos de otros. La expresión para la conductividad iónica, σ , es

$$\sigma T = N \cdot e^2 \cdot \alpha^2 \cdot c(1-c) \gamma \cdot k^{-1} \cdot \omega_0 \cdot \exp(-G/kT) \quad (6.1.1.D)$$

y

$$\exp(-G/kT) = \exp(S/k) \exp(-H/kT) \quad (6.1.1.E)$$

Donde T es la temperatura absoluta, N es el número de sitios disponibles para los iones móviles, e es la carga electrónica, α es la distancia de salto, c es la fracción de ocupación de los sitios de los iones móviles, γ es el factor de correlación, k es la constante de Boltzman, ω_0 es la frecuencia de vibración fundamental de los iones móviles, G , S y H son la energía libre de activación, la entropía y la entalpía para la conducción.

¹ Almond, D.P., West, A.R. (1987). Solid State Ionics 23, 27-35

En los electrolitos sólidos, la dependencia de la conductividad con la temperatura está gobernada por la energía libre de migración:

$$G_m = H_m - TS_m \quad (6.1.1.F)$$

La expresión general para la conductividad iónica (6.1.1.D) puede ser simplificada de tal manera que el término entrópico, S_m , se considere contenido dentro del prefactor de la conductividad, σ_0 :

$$\sigma.T = \sigma_0 \cdot \exp(-H_m / kT) \quad (6.1.1.G)$$

El prefactor de la conductividad, y la entalpía de activación, H_m , entonces pueden obtenerse a partir de las medidas de la conductividad en función de la temperatura.

A partir de la ecuación 6.1.1.D, resulta que el factor pre-exponencial depende de la concentración de portadores, del salto de frecuencia ν , y de la longitud de salto α . Las cantidades ν y α determinan la movilidad de los iones o las fuerzas de unión, y dependen también de parámetros como la fuerza del campo iónico de los portadores, la polarizabilidad de los vecinos y los impedimentos estéricos. Estos factores no sólo actúan en forma cooperativa, sino que también tienen influencia en la energía de activación.

Considerando los factores que determinan la magnitud del prefactor, las ecuaciones (6.1.1.D) y (6.1.1.E), llevan a la conclusión de que las grandes variaciones en estas magnitudes deben ser atribuidas al término entrópico. Ninguno de los otros factores de la ecuación (6.1.1.D) es capaz de producir cambios considerables en σ_0 .

La entropía de activación es un parámetro con un considerable potencial para afectar la magnitud de la conductividad, pero ha recibido escasa atención en la literatura. Probablemente, esto este asociado a una falta de información general acerca de la cinética de los procesos de conducción. Además, también parece ser responsable, en algunos casos, de la relación entre el prefactor de la conductividad y la energía de activación, conocido como la *Regla de Meyer-Neldel*, y tal vez, de la ocurrencia de transiciones orden-desorden involucradas en los iones móviles de la red.

Existen varias teorías que intentan explicar la principal fenomenología involucrada en el transporte iónico. El punto de partida en todas ellas es la suposición

de que el proceso de “hopping” (salto) es térmicamente activado. Mencionaremos aquí las más importantes y utilizadas en la bibliografía, a fin de poder racionalizar los hallazgos experimentales.

6.1.1.1.A- Teoría del electrolito débil

De acuerdo a Ravaine y Souquet² (1977) en cualquier vidrio de silicato (o material similar) existe un equilibrio de disociación iónica el cual puede escribirse formalmente como:



Donde el ión M^+ es un catión libre y el MO^- representa un ión firmemente enlazado, al menos temporariamente, al esqueleto aniónico.

De la termodinámica convencional, el potencial químico (μ) está dado por:

$$\mu = \mu^\circ_{(M_2O)} + R.T.\ln a_{(M_2O)} \quad (6.1.1.H)$$

Si la constante de disociación es pequeña, la concentración de cationes también lo es, y puede escribirse:

$$\mu = \mu^\circ_{(M_2O)} + R.T.\ln [M^+]^2 \quad (6.1.1.I)$$

Mas generalmente,

$$\sigma = N.Z.e.\mu \quad (6.1.1.J)$$

donde N , Z y μ son el número, la valencia y la movilidad del portador de carga.

Para una serie de silicato alcalino o material similar, la experimentación ha mostrado que:

$$\sigma = \text{cte.}(a_{M_2O})^{1/2} \quad (6.1.1.K)$$

Combinando (6.1.1.I) y (6.1.1.K), Ravaine y Souquet concluyen que en tales series la variación en la conductividad es determinada efectivamente por:

² Ravaine, D., Souquet, J.L. (1977). Phys. Chem. Glasses 18, 27

$$\sigma = \text{cte.}[M^+]^{1/2} \quad (6.1.1.L)$$

La variación en la conductividad, que se observa tanto en función de la composición como de la temperatura, refleja cambios en el número de iones M^+ y no tanto en su movilidad. El valor de esta teoría radica en que establece una firme conexión entre cantidades cinéticas y termodinámicas. Además, traza una importante diferencia entre movilidad y concentración de cationes móviles en el vidrio.

Si esta diferenciación puede ser sustanciada, entonces es posible contemplar una clase de mecanismo de conducción más sofisticado. Sin embargo, tal desarrollo depende del uso apropiado de técnicas espectroscópicas para identificar los iones móviles y/o métodos eléctricos para determinar su movilidad.

6.1.1.1.B- *El modelo de Anderson – Stuart*³

Dado que las variaciones de la actividad termodinámica en mezclas binarias o ternarias no son generalmente predecibles, en principio se requiere de otro método para calcular la energía de activación. La aproximación de Anderson-Stuart (1954) es una de las más comúnmente empleadas.

Las bases del modelo se esquematizan en la FIGURA 6.1.1.A. Se supone que cuando un ión realiza un salto a un sitio adyacente vacante, este tiene que superar dos barreras energéticas. Primero, debe superar la barrera de energía electrostática del enlace, (E_s), que lo retrotrae hacia su sitio original. Y luego, hay una energía de deformación elástica, la cual está asociada con la expansión de la estructura local y la apertura de “puertas” disponibles a través de las cuales el ión puede moverse.

³ Anderson, O.L., Stuart, D.A. (1954). J. Am. Ceram. Soc., 37, 573

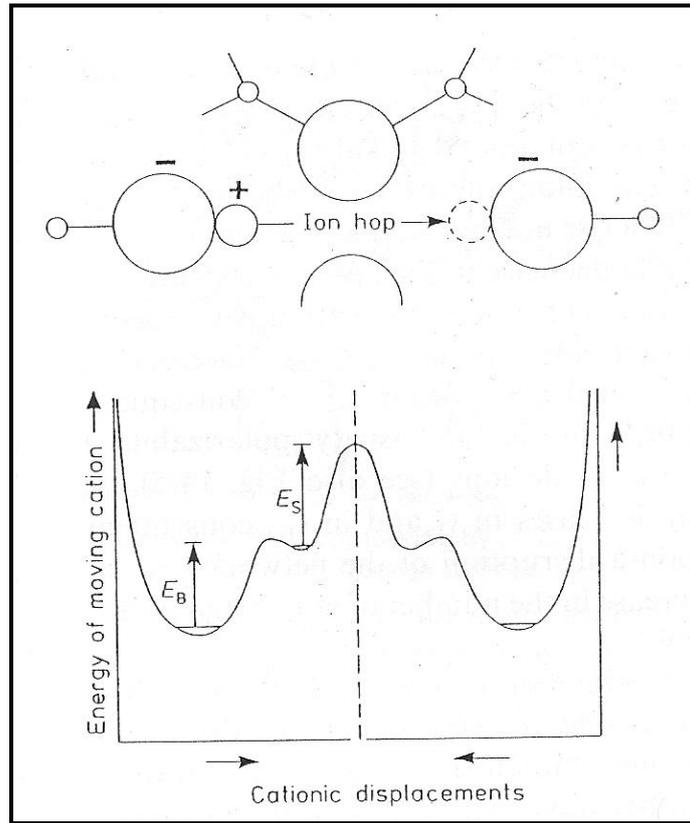


Figura 6.1.1.A.: Representación esquemática del modelo de Anderson-Stuart para el proceso del salto iónico en los vidrios. El diagrama muestra un pozo poco profundo donde un ión puede residir después de superar la energía de enlace electrostática, E_b .

Se puede demostrar que para un ión de valencia z :

$$E_a = \left[\frac{\beta \cdot z \cdot z_0 \cdot e^2}{(r + r_0) \gamma} \right] + 4\pi \cdot G \cdot r_D (r - r_D)^2 \quad (6.1.1.M)$$

donde: z_0 y r_0 son la valencia y el radio del oxígeno no puente (u otro anión), β es el parámetro de red que depende de la distancia entre sitios vecinos, r es el radio del catión, r_D es el radio normal de la puerta (no expandida) en el vidrio, G es el módulo elástico y γ es un parámetro de covalencia. Los valores de G pueden generalmente ser encontrados en la literatura y r_D puede ser estimado de parámetros de difusión de gases inertes. En función de su significado, el procedimiento para asignar valores numéricos a β y γ es un tanto más arbitrario, por lo que la teoría no es realmente cuantitativa. Otro inconveniente de esta teoría, es que presenta demasiados parámetros, y entonces los incrementos en la conductividad que acompañan a los cambios de composición pueden ser explicados de varias formas.

Si se examina con más detalle la ecuación (6.1.1.M), una disminución en la energía de activación podría ser asociada con el aumento en el contenido del óxido modificador, tanto porque: 1) disminuye el parámetro de red y en consecuencia los sitios están más cerca; 2) un incremento en el parámetro de covalencia a consecuencia de un aumento en la basicidad (polarizabilidad) de los iones óxido ó 3) por una disminución de G y r_D , a consecuencia de una interrupción del esqueleto y un aumento en el número de oxígenos no puente.

Donde suceden anomalías y las energías de activación son más bien bajas, la explicación puede ser focalizada sobre r_D . Sin embargo, a pesar de que la ecuación (6.1.1.M) es una guía útil, ninguna de estas explicaciones es plenamente conveniente en ausencia de información independiente sobre la estructura.

El modelo de Anderson- Stuart original ha sido ligeramente modificado para ser esquematizado como en la FIGURA 6.1.1.A y poder incluir un perfil de energía mínima adicional correspondiente a aquellos iones que han escapado de sus sitios, pero que aún no alcanzado una posición estable.

Suponiendo que los iones que se desplazan pueden corresponderse a los iones libres de la Teoría del Electrolito Débil, Martin y Angell sugirieron que la energía electrostática de enlace se corresponde con la entalpía de disociación y la energía de deformación elástica con la energía de la movilidad de la teoría de Ravaine y Souquet⁴. Si esto es válido, ambas teorías son dos visiones de un mismo modelo físico.

El principal logro de la Teoría de Anderson-Stuart radica en el énfasis puesto en calcular la energía de activación, aunque una sencilla revisión permite detectar que hay efectos que fueron ignorados. Por un lado, no hay discusión acerca del desorden, y si hay o no influencia de las energías de activación microscópicas (locales) por la existencia de defectos o de un orden de mediano alcance en el estado vítreo. Por otro lado, no hay discusión acerca de las interacciones iónicas de largo alcance, ni de la influencia de los efectos cooperativos.

⁴ Ravaine, D., Souquet, J.L. (1977). *Phys. Chem. Glasses*, 18, 27

6.1.1.1.C- Modelo del Sendero

La necesidad de considerar la posible existencia de “caminos” se hace más evidente en sistemas químicamente complejos, del tipo $3\text{AgI} \cdot 2\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, donde el AgI lleva a un sustancial aumento de la conductividad. Las bases de este modelo incluyen la presencia de “clusters” (microdominios) de AgI y su conexión para formar caminos de percolación.

Una aproximación es la dada en la teoría de Hayen y Goodman en 1985⁵. Ellos propusieron regiones relativamente empaquetadas o pseudogases en “clusters”, que están rodeados por un tejido más abierto y desordenado. La solidificación de esta especie de tejido conectivo cerca o justo debajo de la temperatura de transición vítrea, cuando la estructura de largo alcance ya está determinada por la interconexión de “clusters”, pone los “clusters” bajo compresión y conduce al tejido a una condición altamente tensionada. Algunos de los principales atributos de este modelo están esquematizados en la FIGURA 6.1.1.B.

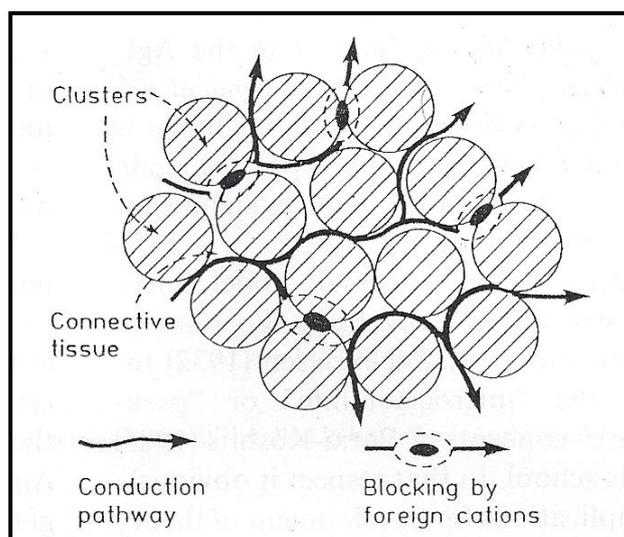


Figura 6.1.1.B Representación esquemática del Modelo del Camino, que muestra la presencia de caminos preferenciales para la migración de iones en un tejido conectivo que rodea microdominios o “clusters” de un material más densamente empaquetado

El punto principal en esta teoría, es la ubicación de los caminos preferenciales para la migración iónica entre el tejido conectivo. El modelo es acertado en varios aspectos del comportamiento vítreo:

⁵ Goodman, C. (1985). Phys. Chem. Glasses, 26, 1

- 1) La disminución de la conductividad asociada al efecto alcalino mixto se alcanza por el hecho de que los iones extraños bloquean los mejores caminos de conducción en el tejido conectivo.
- 2) La evidencia de un orden de mediano alcance en vidrios que contienen AgI, obtenida por las experiencias de dispersión de neutrones de Boerjesson (1989)⁶ y Tachez (1989)⁷, es consistente con un tejido de “clusters” de unidades de fosfatos o boratos. La tendencia del AgI a estabilizar la formación vítrea en muchos sistemas concuerda con su tendencia a formar un tejido conectivo estable.
- 3) La espectroscopía vibracional da testimonio de la existencia de ambientes catiónicos distintos en vidrios de alcaliboratos, los que también son consistentes con la presencia de “clusters” y fases de tejidos, y provee información de sus amorfocidades relativas.
- 4) La existencia de un esqueleto de caminos preferenciales conduce directamente a la aparición del impedimento topológico, el cual Yamamoto (1977)⁸, Shlesinger (1984)⁹ y Palmer (1984)¹⁰ han asociado al comportamiento dispersivo. La acumulación de portadores de carga en las regiones de constricción del tejido conectivo, podría introducir retardo y ser responsable de la aparición de una distribución de “waiting times” en el proceso del “hopping”. El carácter universal del proceso de relajación de vidrios (que implican un ensanchamiento en el espectro del módulo) podría reflejar la existencia de esta topología de caminos en diferentes tipos de vidrios.
- 5) El pico de pérdida mecánica observado en todos los vidrios conductores, podría ser atribuido al intercambio de iones móviles entre “clusters” y tejidos conectivos (donde ocurre la mayor diferencia en la relación compresión/tensión). La mayor relajación mecánica ocurre en vidrios con cationes mixtos, en los cuales el estrés puede ser liberado porque los cationes tienen diferente tamaño; y también en vidrios conteniendo AgI donde la diferenciación química que ocurre entre “clusters” y tejido conectivo está probablemente más desarrollada. (Angell, 1989)

La presencia de “clusters” y tejidos conectivos en diferentes condiciones de compresión y extensión introducen el factor desorden no presente en el modelo de

⁶ Boerjesson, L., Torell, L., Howells, W. (1989). *Phil. Mag.* B59, 105

⁷ Tachez, M., Mercier, R., Malugani, J., Dianoux, A. (1986). *Solid State Ionics*, 18-19, 372

⁸ Yamamoto, K., Namikawa, H. (1988). *Jap. J. Appl. Phys.*, 27, 1845

⁹ Shlesinger, M., Montroll, E. (1984). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81, 1280

¹⁰ Palmer, R., Stein, D., Abrahams, E., Aderson, P. (1984). *Phys. Rev. Lett.* 53, 958

Anderson – Stuart. Si en el vidrio los iones están moviéndose en la fase del tejido con una estructura relativamente abierta, entonces minimizan la contribución a la energía de tensión elástica asociada a la expansión de la estructura local. En consecuencia, los factores predominantes en la movilidad del ión serán de origen electrostático. [Martin y Angell¹¹, Mueller¹²].

Este modelo, marca un pasaje desde las reglas de Zachariasen¹³ del esqueleto aleatorio hacia los conceptos de microcristalino o pseudofase de Porai-Koshits¹⁴.

6.1.1.1.D- Teoría de las interacciones iónicas

Hay ciertos factores topológicos asociados al modelo del camino que podrían influir en la distribución de las constantes de los tiempos de relajación. Un mecanismo alternativo y más general, involucra las distintas clases de interacciones iónicas de largo alcance que forman las bases de la Teoría de Debye Hückel de soluciones de electrolitos diluidos.

La idea clave en esta teoría, es que cada catión podría perturbar a otros iones móviles en su vecindad inmediata. Y, en general, habrá menos cationes a su alrededor que si el catión inicial hubiera estado ausente. Tal como se esquematiza en la FIGURA 6.1.1.C, la atmósfera iónica alrededor del catión no puede reconstituirse a sí misma inmediatamente después de que el ión salta a un sitio vecino. Tan pronto se produce el salto, la perturbación en los alrededores del catión permanece centrada en el sitio original y, por lo tanto, hay una fuerza neta que tiende a regresar el catión a esta posición inicial. De acuerdo a esto, la perturbación puede ser llamada “apantallamiento de carga” o “atmósfera iónica” y, como el ión se desplaza en el vidrio, ésta lo acompaña.

¹¹ Martin, S.H., Angell, C.A. (1986). *J.Non-Cryst. Solids*, 83, 185

¹² Mueller, W., Kruschke, D., Torge, M., Grimmer, A. (1987). *Solid State Ionics*, 13, 53

¹³ Zachariasen, W. (1932). *J. Amer. Ceram. Soc.* 54, 3841

¹⁴ José María Fernández Navarro. (2003). « El Vidrio ». Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. España

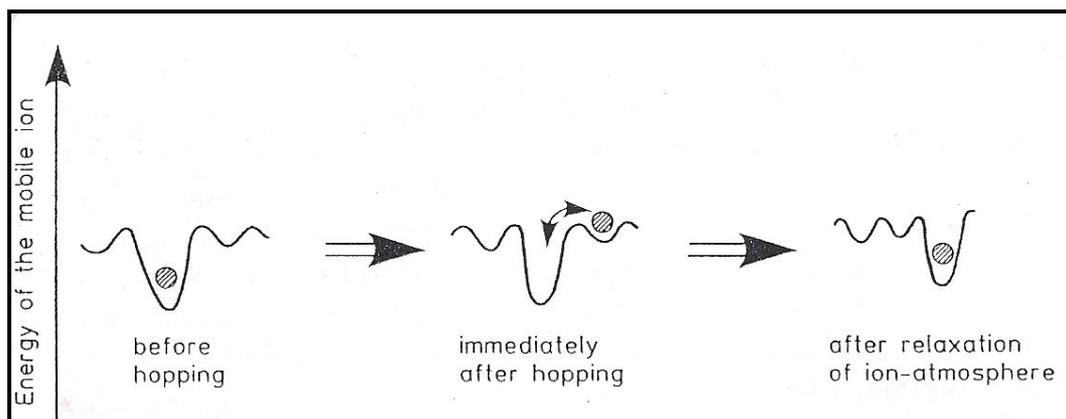


Figura 6.1.1.C. Representación esquemática del “efecto de apantallamiento de carga”, implícito en las teorías de Jonscher

Este efecto de “correlación inversa” (que disminuye con el tiempo), es el que se puede considerar responsable de la existencia de conductividades a.c. elevadas y de la dispersión en la conductividad. Sólo después de que la atmósfera iónica se ha reordenado alrededor del nuevo sitio, el campo eléctrico se relaja y el salto iónico se completa. Por esta razón, la conductividad d.c. es menor que la conductividad a.c y la velocidad de salto observada es menor que la velocidad de salto microscópico.

Aún no está claro si la difusión iónica y el transporte en vidrios es un proceso por “vacancias” (lugar vacante) o un proceso intersticial. El modelo Anderson Stuart y la teoría de Funke (1988, 1990)^{15, 16}, consideran que es un mecanismo por vacancias. En ambos casos se asume que el proceso primario es el salto del catión hacia un sitio vecino equivalente. En contraste, el modelo de Elliott de “difusión-disparada” (1988) considera más bien un mecanismo intersticial, dado que el proceso de salto en si se produce por la llegada de cationes adicionales.

Los trabajos de Dietrich¹⁷ y Bunde¹⁸ mediante simulación de Monte Carlo, sugieren que es necesaria una combinación de “camino constreñidos” y de “interacciones coulombicas” para poder obtener un buen arreglo entre teoría y práctica en la dispersión de la conductividad. En función de esto, la discusión de la atmósfera iónica, no impide una discusión del desorden y efecto de caminos en vidrios.

¹⁵ Funke, C. (1988). Solid State Ionics 28-30, 100

¹⁶ Funke, C., Hoppe, R. (1990). Solid State Ionics 40-41, 200

¹⁷ Dietrich, W., Oeterson, J., Bunde, A., Roman, H. (1990). Solid State Ionics 40-41, 185

¹⁸ Bunde, Maass, Roman, Dietrich, Petersen. (1990). Solid State Ionics 40- 41, 187

Podría discutirse quizás que el mecanismo de intersticial sería favorecido por una estructura vítrea homogénea, donde el catión extra es libre de disparar movimientos iónicos en todas las direcciones. Por otra parte, si el movimiento catiónico es canalizado a lo largo de caminos predeterminados, entonces el flujo de iones libres ocurrirá sólo si estos pasajes (y especialmente en las juntas) no están conducidas hacia bloqueos o entrecruzamientos. Esto podría conducir a una preferencia por las vacancias en el mecanismo de transporte. Esta clase de incertidumbre concerniente al mecanismo de transporte primario permite enfatizar una conclusión ya dada: el estudio del mecanismo de migración iónica en los vidrios no debería separarse de su relación con la estructura del material.

6.1.1.1.E- *Efectos de correlación iónica y Modelo de Defectos*

La difusión iónica sostiene la hipótesis de defectos, incluyendo vacancias de cationes móviles y pares intersticiales. La mayoría de las veces, esta aproximación implica una comparación entre las medidas de difusión y conductividad. La ecuación de Nernst-Einstein puede escribirse:

$$D^* = \frac{H_R \sigma kT}{Ne^2} \quad (6.1.1.N)$$

Donde D^* : coeficiente de difusión del trazador, H_R : factor de correlación de carga o relación de Haven y T , k , N , e y σ tienen sus significados habituales.

Para soluciones acuosas diluidas, el proceso difusivo de los iones obedece la ecuación de Nernst-Einstein y es completamente no correlacionado ($H_R=1$). Para sales fundidas H_R es generalmente mayor a 1, porque el fuerte acoplamiento de los cationes a los aniones conduce a la aparición de un proceso difusional no conductivo. Para vidrios de silicatos, sin embargo, $H_R \cong 0.44 - 0.55$, y se aproxima a 1 sólo cuando tiende al silicato puro. Esta reducción de H_R se debe a efectos de correlación adicionales en difusión, que surgen porque alguna constricción que alienta el salto secuencial del catión, implicaría que la carga transportada es mayor que la calculada de los movimientos individuales (dos cationes haciendo un salto concertado transportan el doble de carga). Tales cationes moviéndose a lo largo de un camino de baja dimensionalidad tendrán mayor oportunidad de moverse hacia atrás que hacia delante.

6.1.1.2- Conductividad Electrónica

En ciertos vidrios la conductividad es de origen electrónico, y se caracteriza por su alta conductividad a bajas temperaturas, con pequeñas energías de activación.

La conductividad electrónica está presente en varios tipos de vidrios:

- a. Vidrios que contienen iones de elementos de transición en varios estados de oxidación. Por ejemplo, los que contienen óxidos de vanadio o diferentes silicatos, boratos y fosfatos que contienen hierro, cobalto y manganeso.
- b. Vidrios calcogenuros, formados por elementos del grupo 16 de la Tabla Periódica (S, Se, Te) o combinados con elementos del grupo 15 (P, As, Sb, Bi) generalmente asociados con Tl, Ge, tc.
- c. Films delgados, como los clásicos semi conductores Ge, Si y InSb, así como Te, SiC, GeSi, etc., depositados desde una fase vapor.
- d. Films delgados de vidrios a partir de óxidos de Pt, Ir, Pd.
- e. Ciertos polímeros vítreos
- f. Vidrios metálicos.

Para dar una idea del problema encontrado en relación a los mecanismos de conducción propuestos, consideremos el esquema de la distribución de densidad de estados, presentado en la FIGURA 6.1.1.D. Donde $N_{(E)}$ es el número de estados por unidad de volumen por intervalo de energía, como una función de la energía del electrón. Se pueden observar diferentes estados de acuerdo a su carácter electrónico: “estados extendidos, E_S ” (las funciones de onda se extienden a lo largo de toda la red), “colas de bandas T ”, y “bandas prohibidas G ”. Estos dos últimos representan estados localizados (la función de onda disminuye exponencialmente con la distancia)

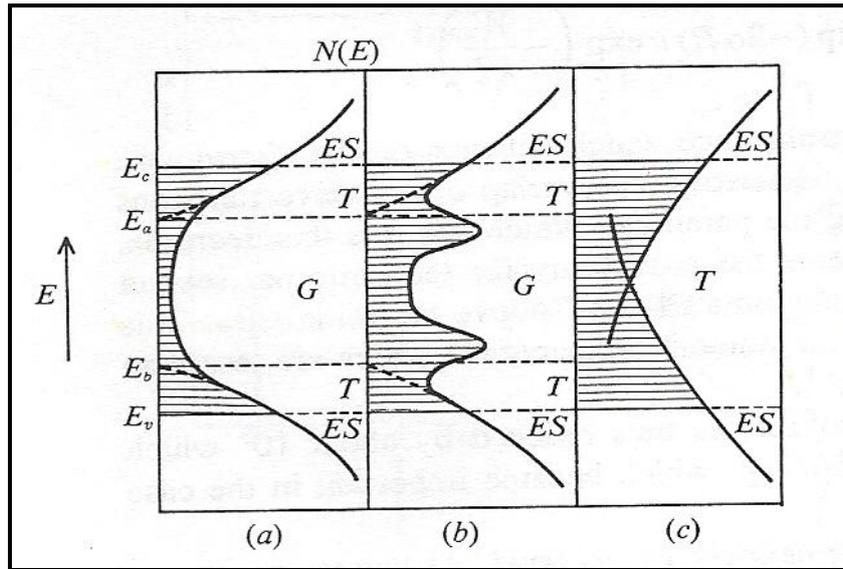


Figura 6.1.1.D. Representación esquemática de la densidad de estados electrónicos de un vidrio semiconductor: (a) vidrio ideal, (b) vidrio con estados localizados, (c) modelo de Cohen, Fritzsche y Ovshinsky

6.1.1.2.A- Bandas de Conducción

En los estados extendidos, la conducción se da por electrones que poseen energías superiores a E_c (o por huecos con energías inferiores a E_v). En estos casos, el principal camino libre de los electrones y la coherencia en la longitud son del mismo orden que el tamaño de las distancias interatómicas. De acuerdo con la teoría de Cohen, la conducción es comparable esencialmente a un proceso de difusión, donde el electrón salta de un sitio al otro con una frecuencia, ν , de aproximadamente 10^{15} Hz sin necesidad de activación térmica. En estas condiciones, la movilidad μ del electrón (o del hueco) es:

$$\mu = \frac{ea^2\nu}{6kT} \tag{6.1.1.O}$$

Siendo a la distancia interatómica promedio.

La movilidad estimada a partir de esta ecuación es $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. De acuerdo con Cohen, el límite para la movilidad difusiva en los estados extendidos es $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Por debajo de E_c ocurre la localización y esta transición repentina se considera fundamental en la teoría de conducción electrónica de los vidrios.

6.1.1.2.B- Conducción Fono – asistida

La conducción por saltos (“hopping”) a través de estados localizados (T y G, arriba definidos), necesita de la ayuda de fonones.

En este mecanismo térmicamente activado, la movilidad $\mu_{(E)}$ esta dada por

$$\mu_{(E)} = \frac{eR^2_{(E)}}{kT} \cdot \nu \cdot \exp(-2\alpha R) \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (6.1.1.P)$$

O bien la conductividad:

$$\sigma_{dc^*} = \frac{\nu_0 N e^2 R^2}{kT} \cdot c(1-c) \cdot \exp(-2\alpha R) \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (6.1.1.Q)$$

donde R es la distancia de salto promedio que depende de la distribución $N_{(E)}$. El término $\exp(-2\alpha R)$ describe la superposición de las funciones de onda de sitios vecinos. α es el parámetro que controla esta disminución, y $\nu \cdot \exp(-W/kT)$ representa la probabilidad de salto por segundo de un electrón localizado a un sitio situado en W por encima del sitio inicial. Esta ecuación predice movilidades (a temperatura ambiente) que son menores o iguales a $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Cerca de E_C o E_V , la movilidad se reduce entonces en 10^3 que define la “movilidad del gap”, un concepto que se está volviendo importante en el caso de sólidos no cristalinos¹⁹.

6.1.1.2.C- Conducción por proximidad al nivel de Fermi

A bajas temperaturas, existe un mecanismo de rango variable de salto, en el que éste se vuelve energéticamente favorable para que un portador salte a través de un sitio distante pero energéticamente semejante a su sitio inicial ($\leq kT$). La conducción se da entonces en las vecindades del nivel de Fermi (E_F). Mott demostró que la conductividad, σ , en este caso es:

¹⁹ Zarzycki, J. (1991). Glasses and the Vitreous State, capítulo 11 – Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (6.1.1.R)$$

Con $T_0 \cong 18[\alpha/kN(E_F)]$

El diagrama en la FIGURA 6.1.1.D(a) está relacionado a un vidrio “ideal”. En un vidrio real, FIGURA 6.1.1.D(b), es necesario agregar los estados localizados causados por defectos estructurales en la matriz desordenada.

Cohen, Fritzsche y Ovshinsky proponen un modelo diferente, en el que las bandas de valencia y las bandas de conducción tienen colas que se extienden a través de las bandas prohibidas, tal como se esquematiza en la FIGURA 6.1.1.D(c). Sin embargo, al presente el modelo de la FIGURA 6.1.1.D(b) parece ser el más apropiado, incluso para los vidrios más complejos.

6.1.1.2.D- Vidrios de óxidos de metales de transición. Mecanismo del salto del polarón (Polaronic Hopping)

Los sistemas $V_2O_5 - P_2O_5$ preparados por fusión en atmósferas normales, contienen una mezcla de V^{4+} y V^{5+} y la conductividad electrónica está dada por la transferencia entre iones vanadio con distintos estados de oxidación. La presencia del electrón extra (i.e. uno en la capa d del catión V^{4+}) provoca la deformación del ambiente local debido, entre otras causas, a cambios en la longitud de enlace. En efecto, el electrón y la deformación que induce pueden ser reconocidos como una pseudo partícula, la cual puede sólo migrar por un proceso térmicamente activado (o fono asistido). Este es el caso del “polaronic hopping”^{20, 21}. La teoría detallada implica la discusión tanto de los efectos de desorden como del rango variable del “hopping”.

Si se considera la idea básica donde los electrones se transfieren siempre entre niveles de igual energía, y la energía W_H requerida es aportada por la dispersión de los fonones, W_H depende tanto de la energía de enlace del polarón W_P , como de la integral de transferencia electrónica J , la cual puede ser considerada como una

²⁰ Sayer, M., Mansingh, A. (1987). Non- Crustalline Semiconductors Vol III, Pollak, M. (Ed.) Boca Ratón, Florida, C.R.C. Press., 1,

²¹ Levy, M., Souquet, J.L. (1979). Mater. Res. Bull. 14, 921

energía de interacción entre dos sitios vecinos. La energía de activación efectiva es entonces la diferencia entre estos dos términos:

$$W_H = \frac{W_P}{2} - J \quad (6.1.1.S)$$

En general en los vidrios el desorden provoca la reducción del grado de solapamiento entre los sitios vecinos, y de esta forma reduce la magnitud de la integral de solapamiento J.

Existen dos casos límites:

- 1) Cuando J es casi la mitad de W_P ($1/2$ surge de la ley de acción de masas), W_H es relativamente pequeña y el electrón tiene siempre la oportunidad de moverse. El tiempo durante el cual los dos sitios adyacentes tienen la misma energía es mucho mayor que el tiempo que le toma al electrón realizar la transferencia. Esto es llamado régimen adiabático.
- 2) Cuando J es pequeña y W_P es grande. El tiempo requerido para que un electrón salte es mayor comparado con el tiempo del movimiento de la red; y por lo tanto el electrón perderá muchas oportunidades de saltar de un sitio al otro (régimen no adiabático).

En los vidrios generalmente el efecto del desorden es reducir la extensión del solapamiento entre los sitios vecinos, y así reducir la magnitud de la integral de solapamiento. Esto reduce el comportamiento adiabático.

La conductividad electrónica depende no sólo de la proximidad de otro ión del metal de transición, sino también de la fracción c que existe en el mismo estado de oxidación. Para las temperaturas más altas, se espera:

$$\sigma_{dc} = cte.c(1-c).\exp\left(-\frac{W_H}{RT}\right) \quad (6.1.1.T)$$

La predicción es que la conductividad será máxima cuando se verifique un 50% de ambos estados de oxidación. Sin embargo, muchos sistemas se desvían de este comportamiento^{22, 23}.

²² Sayer; M., Mansingh, A. (1987). Noncrystalline Semiconductors, Vol. III, Pollak, M. (Ed.)

²³ Levy, M., Souquet, J.L. (1989). Mater. Chem. And Phys., 23, 171

Experimentalmente, la conductividad eléctrica de una muestra puede ser determinada mediante la Espectroscopía de Impedancia Compleja, la cual permite obtener el valor de la resistencia del material a una dada temperatura.

6.1.2- Teoría de la Impedancia Compleja

La resistencia es una medida de la habilidad de los elementos de un circuito a resistir el flujo de corriente eléctrica. En su forma más elemental la resistencia eléctrica de un material está en relación con el flujo de la corriente que lo atraviesa cuando se aplica una diferencia de potencial. Así, la Ley de Ohm relaciona estos conceptos macroscópicos mediante la expresión:

$$R = \frac{V}{I} \quad (6.1.2.A)$$

donde: V es la diferencia de potencial; I , la corriente y R , la resistencia

Aunque esta relación es bien conocida, su uso está limitado solo a resistores ideales. En la práctica, los circuitos presentan comportamientos más complejos. Es necesario entonces abandonar estos conceptos simples y aplicar el término de “impedancia”, que es un parámetro mucho más general. A diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de c.a depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase.

En el procedimiento experimental más común se aplica una pequeña señal de potencial de c.a. a una celda electroquímica. Suponiendo que el potencial es sinusoidal, la respuesta a este potencial es una señal de corriente alterna, la cual contiene la frecuencia de excitación y sus armónicos. Esta señal puede ser analizada como una suma de funciones sinusoidales aplicando el formalismo de Fourier. En ciertas circunstancias, es posible también aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada.

Es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o “fasores”, los cuales pueden ser representados en un plano complejo o “Diagrama de Argand”.

La señal de excitación expresada como una función del tiempo, tiene la forma:

$$E_{(t)} = E_0 \cos(\omega t) \quad (6.1.2.B)$$

donde: $E_{(t)}$ es el potencial en el instante t , E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia radial (en radianes por segundo), que se relaciona con la frecuencia f (expresada en Hertz) de acuerdo a:

$$\omega = 2\pi \cdot f \quad (6.1.2.C)$$

En términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama polar por un ángulo ϕ .

En un sistema cuya respuesta sea lineal o pseudo lineal, la corriente respuesta al impulso esta desfasada y tiene una amplitud diferente (FIGURA 6.1.2.A):

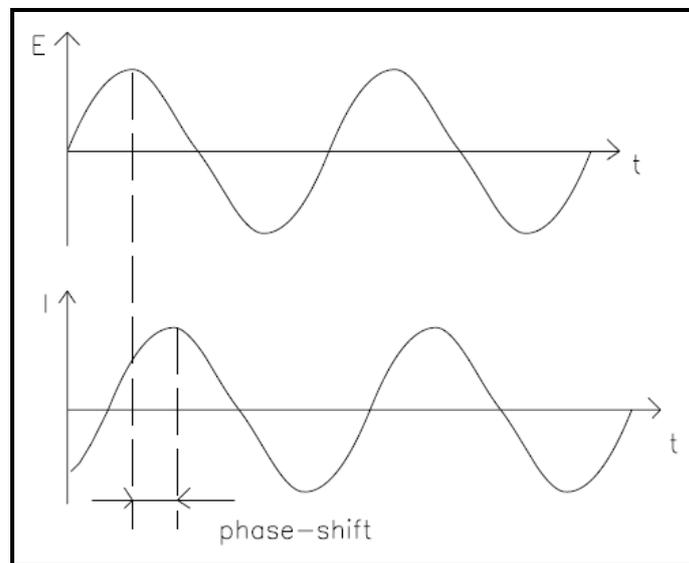


Figura 6.1.2.A. Respuesta sinusoidal de la corriente y el potencial, en un sistema lineal

En un sistema lineal,

$$I_{(t)} = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (6.1.2.D)$$

Una expresión análoga a la Ley de Ohm puede ser obtenida a partir de la impedancia del sistema:

$$Z_{(\omega)} = \frac{E_{(t)}}{I_{(t)}} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \varphi)} \quad (6.1.2.E)$$

Si se grafica $I_{(t)}$ en función de $E_{(t)}$, se obtiene

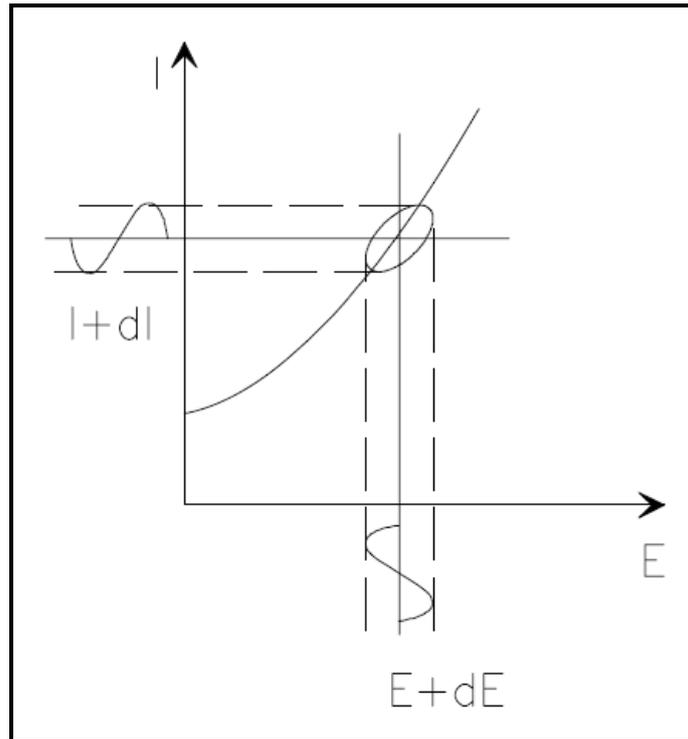


Figura 6.1.2.B. Origen de la figura de LISSAJOUS

El análisis de la figura de Lissajous sobre la pantalla de un osciloscopio fue aceptado como método de medición de impedancia. Usando la relación de Euler:

$$\exp(i\mu) = \cos \mu + i \sin \mu \quad (6.1.2.F)$$

Es posible expresar la impedancia como una función compleja. Así, si el potencial se escribe como:

$$E_{(t)} = E_0 \exp(i\omega t) \quad (6.1.2.G)$$

Y la corriente como:

$$I_{(t)} = I_0 \exp(i\omega t - i\varphi) \quad (6.1.2.H)$$

Entonces resulta que la impedancia queda representada como un número complejo de la siguiente forma:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(i\varphi) = Z_0 (\cos \varphi + i \operatorname{sen} \varphi) \quad (6.1.2.I)$$

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

- ✓ Módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (φ)
- ✓ Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'')

El módulo de la impedancia $|Z|$, el ángulo de fase (φ) y las componentes real e imaginaria de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} |Z|^2 &= Z'^2 + Z''^2 \\ \tan \phi &= \frac{Z''}{Z'} \\ Z' &= |Z| \cos \varphi \\ Z'' &= |Z| \operatorname{sen} \varphi \end{aligned} \quad (6.1.2.J)$$

La representación de Z se realiza en el plano complejo utilizando en ambos ejes la misma escala. Esta representación se denomina diagrama de Nyquist. En la FIGURA 6.1.2.C se representa este diagrama para un circuito RC paralelo ideal:

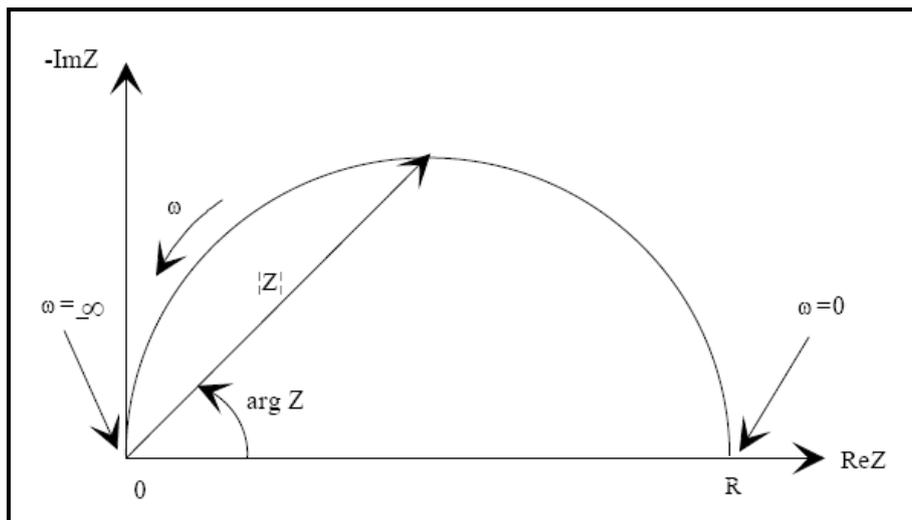


Figura 6.1.2.C. Representación del diagrama de Nyquist para un circuito RC paralelo, con el vector de Impedancia

Claramente, la respuesta de un circuito RC ideal corresponde a un semicírculo cuyo centro se encuentra en el eje real y es además tangente al eje imaginario.

En esta figura, los datos de baja frecuencia se encuentran en el lado derecho del gráfico, y los de frecuencias elevadas quedan a la izquierda.

En un diagrama de Nyquist la impedancia está representada por un vector de módulo $|Z|$ cuyo ángulo con el eje real es φ . Este tipo de representación no permite discernir para un punto la frecuencia a la cual se ha registrado.

Otra representación útil es la que se grafica el módulo de la impedancia y el ángulo de fase en función del logaritmo de la frecuencia. Este es el denominado diagrama de Bode. A diferencia de los gráficos de Nyquist, la representación de Bode contiene toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente. En la FIGURA 6.1.2.D se representa este diagrama para un circuito RC.

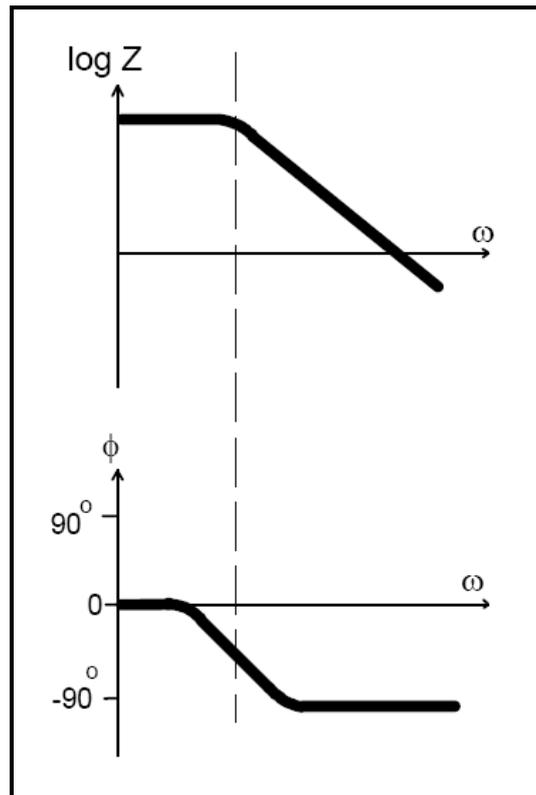


Figura 6.1.2.D. Representación del diagrama de Bode para un circuito RC

La respuesta de un sistema real puede presentar variaciones respecto del característico semicírculo ideal en el diagrama de Nyquist. Entre los casos más comunes se pueden citar:

- Semicírculos parcialmente definidos
- Semicírculos desplazados del origen
- Semicírculos con su centro ubicado por debajo del eje real
- Más de un semicírculo

En estos casos, es necesario analizar las siguientes posibilidades:

- Las condiciones experimentales no permiten obtener un valor de impedancia con buena precisión, por lo que el círculo se obtiene en forma aproximada,
- El circuito equivalente no se corresponde al circuito esencial que se ha supuesto. Por lo que se deberán analizar otras alternativas.
- Cuando se acoplan más de un proceso o región física, cuyas constantes de tiempo difieren al menos en un factor de 10^2 , tal como es el caso de la FIGURA 6.1.2.E. Frecuentemente, no todos estos arcos están presentes, pero es usual

encontrar situaciones como las que veremos en la FIGURA B.6, que en general están en relación con el fenómeno de contacto con el electrodo.

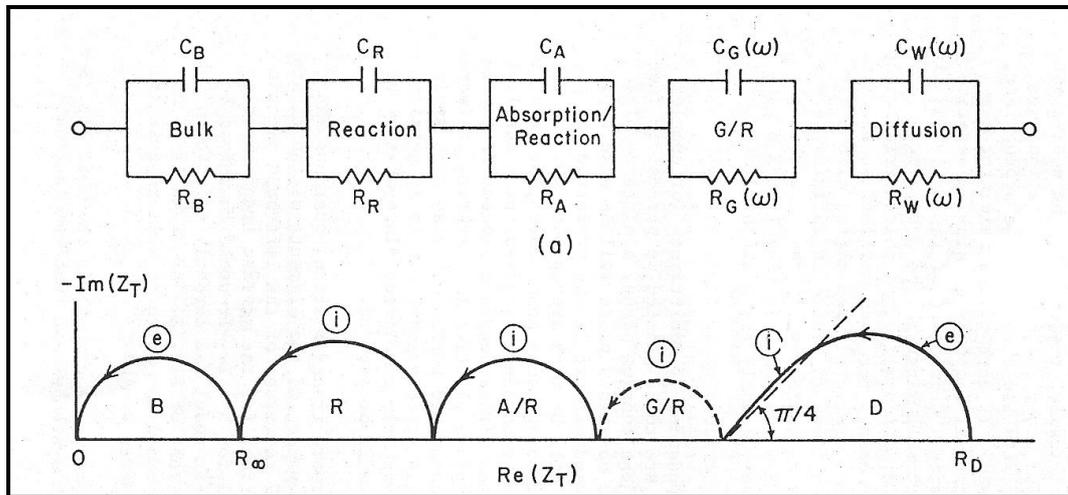


Figura 6.1.2.E, Representación esquemática de los arcos correspondientes a cada uno de los fenómenos señalados, posibles de encontrar en un diagrama de Nyquist

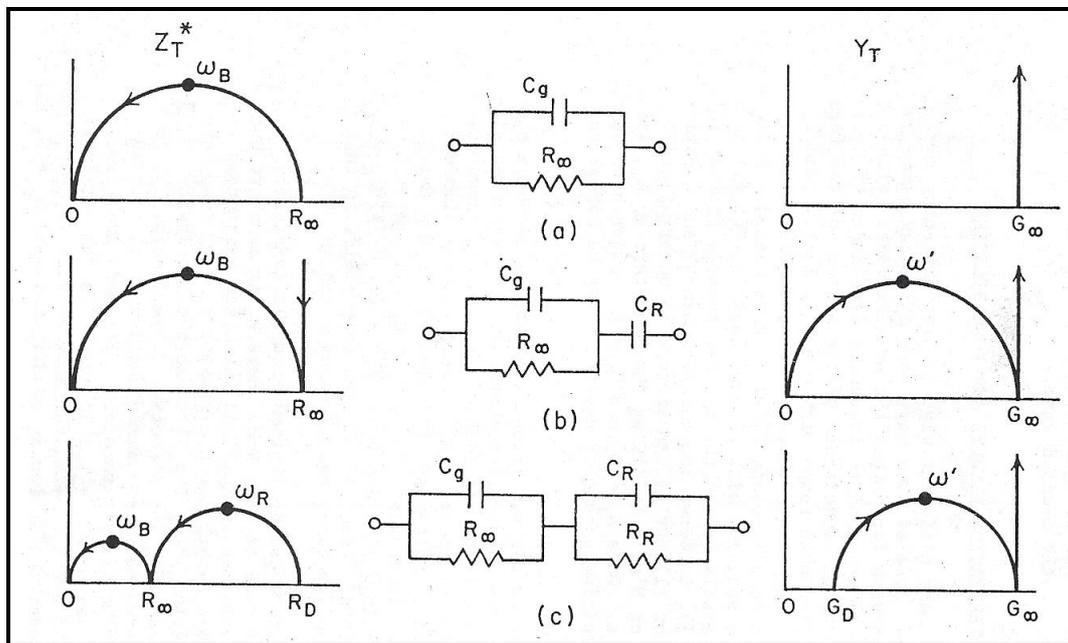


Figura 6.1.2.F, Representación esquemática de distintos diagramas de Nyquist y sus circuitos equivalentes

Circuito equivalente

Según G.D. Mahan²⁴, todos los circuitos lineales que no contienen inductancias, pueden ser representados por el Modelo de Maxwell o el Modelo de Voigt. [FIGURA 6.1.2.G].

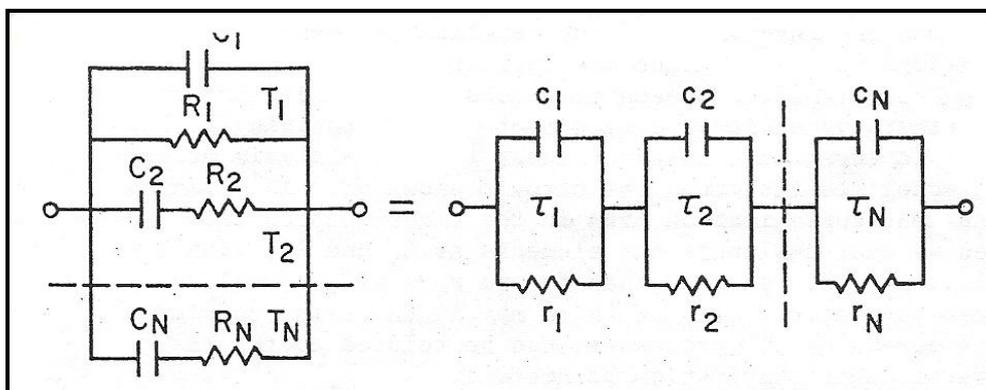


Figura 6.1.2.G. Representación esquemática de dos circuitos equivalentes que presentarían la misma impedancia

Una elección apropiada de los valores de los elementos hace que estos circuitos puedan entregar la misma impedancia total a todas las frecuencias.

Se podría tener un material de dos fases o con algunas partículas conductoras dispersas en la matriz, formando un sistema más o menos homogéneo alrededor de una región central rica en oxígenos. Alternativamente, las dos capas podrían representar un “bulk” y una región superficial de una muestra macroscópica.

A menos que el material sea fuertemente inhomogéneo, puede parecer importante analizar su respuesta sobre la base de un modelo homogéneo. Si esto es insuficiente, se lo trata entonces como dos modelos homogéneos conectados con parámetros diferentes.

Mientras que es posible equivocarse la respuesta de un sistema homogéneo por la de un inhomogéneo, una frecuente diferencia entre ellos puede basarse en las diferentes posibilidades de respuesta si se cambia la separación de los electrodos. Es decir, el espesor de la celda en razón de ser una propiedad extensiva la considerada, tal como puede observarse en la FIGURA 6.1.2.E. (donde los arcos correspondientes

²⁴ G.D. Mahan, W.L. Roth, eds. (1976). *Superionic Conductors*. Plenum Press. New York

se encuentran señalados con la letra (“e”). De este modo, es posible obtener mayor confianza en la magnitud del arco asignado al “bulk”.

6.2- Procedimiento Experimental

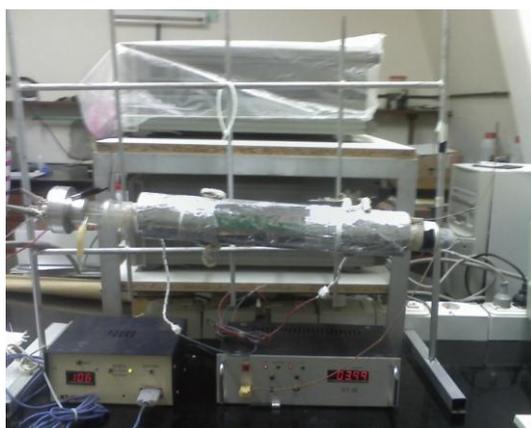
6.2.1 - Preparación de muestras para las medidas de conductividad

Para obtener muestras adecuadas, se pulió cada pastilla hasta obtener una superficie lisa y un espesor de entre 0.6 y 1.3 mm. Previo al montaje de la muestra se debe medir el espesor y el diámetro de la muestra haciendo uso de un micrómetro, para poder calcular la constante de la celda mediante la ecuación 6.2.1.A

$$\text{constante de celda (cm}^{-1}\text{)} = \frac{L}{A} \quad (6.2.1.A)$$

donde **L** es el espesor (en cm) y **A** es la sección (en cm²).

A continuación se limpian ambas caras con isopropanol y se pintan con pintura de plata para establecer los contactos de los electrodos. Luego se ubica en el soporte de un horno termostatzado y se conectan los electrodos de referencia y sensor al impedancímetro, tal como se observa en la figura:



6.2.2- Medición y condiciones experimentales utilizadas

El horno se encuentra aislado del medio ambiente en un tubo cerrado y de la luz con protección de papel reflectante o de aluminio (para evitar el deterioro de las muestras) y tiene un lecho de silica gel para absorber la humedad. Una vez montada la pastilla en el horno, se mantiene a una temperatura de 50°C por 15 minutos para estabilizarla; y luego se inicia la secuencia de temperaturas establecidas dentro de un rango apropiado de acuerdo con la temperatura de transición vítrea, cuidando siempre de no superar una temperatura igual a $T_g - 15^\circ\text{C}$.

Las condiciones de operación del impedancímetro establecidas en este trabajo fueron:

- Intervalo de frecuencias: 1MHz – 20Hz
- Amplitud del voltaje: 100mV
- Impedancímetro Agilent 4284A Precision LCR Meter

6.2.3- Cálculo de la conductividad

Para cada temperatura se obtiene la correspondiente resistencia ($R_{m(T^\circ\text{C})}$), mediante el programa de simulación de B.A. Bouckamp de “Circuitos Equivalentes”²⁵.

Haciendo uso de la ecuación 6.2.1.B se calcula la conductividad a cada temperatura:

$$\sigma = \frac{\text{cte de celda}}{R_{m(T^\circ)}} \quad [\text{S.cm}^{-1}] \quad (6.2.1.B)$$

y luego se grafican como $\log(\sigma.T)$ en función del recíproco de la temperatura absoluta, T^{-1} (T [K])

²⁵ Bouckamp, B.A. (1989). Equivalent Circuit. University of Twenth, Neatherlands,.

Tal como se dijo, una ecuación tipo Arrhenius se ajusta bien al comportamiento observado para la conductividad (σ) en función de la temperatura (T)

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (6.2.1.C)$$

donde σ_0 es el factor preexponencial y E_a es la energía de activación.

6.3- Resultados y Discusión

Las tablas 6.3.A y 6.3.B corresponden a valores publicados con anterioridad al comienzo de este trabajo ²⁶ y nuevamente son informados en este trabajo con el objeto de comprender el comportamiento de la conductividad de estos sistemas cuando el modificador es el óxido de sodio, en comparación con otros óxidos monovalentes tales como los citados

Composición	Ea/eV
0.0 Ag ₂ O 0.0[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.46
0.1 Ag ₂ O 0.9[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.45
0.2 Ag ₂ O 0.8[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.54
0.3 Ag ₂ O 0.7[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.54
0.4 Ag ₂ O 0.6[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.57
0.5 Ag ₂ O 0.5[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.70
0.6 Ag ₂ O 0.4[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.77
0.7 Ag ₂ O 0.3[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.66
0.8 Ag ₂ O 0.2[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.63
0.9 Ag ₂ O 0.1[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.53

Tabla 6.3.A. Sistema x Ag₂O (1-x)[0.5V₂O₅ 0.5MoO₃] 2TeO₂

²⁶ M. A. Frechero. (2004). Relación entre conductividad eléctrica y estructura en vidrios a base de óxidos. Tesis Doctoral. UNS.

Composición	Ea/eV
0.0 Li ₂ O 0.0[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.46
0.1 Li ₂ O 0.9[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.48
0.2 Li ₂ O 0.8[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.53
0.3 Li ₂ O 0.7[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.58
0.4 Li ₂ O 0.6[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.64
0.5 Li ₂ O 0.5[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.86
0.6 Li ₂ O 0.4[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.93
0.7 Li ₂ O 0.3[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.93
0.8 Li ₂ O 0.2[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.93
0.9 Li ₂ O 0.1[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.88

Tabla 6.3.B. Sistema x Li₂O (1-x) [0.5V₂O₅ 0.5MoO₃] 2TeO₂

Composición	Ea/eV
0.0 Na ₂ O 0.0[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.46
0.1 Na ₂ O 0.9[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.49
0.2 Na ₂ O 0.8[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.52
0.3 Na ₂ O 0.7[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.64
0.4 Na ₂ O 0.6[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.71
0.5 Na ₂ O 0.5[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	1.00
0.6 Na ₂ O 0.4[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	1.19
0.7 Na ₂ O 0.3[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	1.10
0.8 Na ₂ O 0.2[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.91
0.9 Na ₂ O 0.1[0.5V ₂ O ₅ 0.5MoO ₃] 2TeO ₂	0.63

Tabla 6.3.C. Sistema x Na₂O (1-x) [0.5V₂O₅ 0.5MoO₃] 2TeO₂

Mientras que las FIGURAS 6.3.A y 6.3.B presentan los resultados del sistema modificado con sodio, en las FIGURAS 6.3.C y 6.3.D se presentan comparados con los sistemas que fueron modificados con plata y litio.

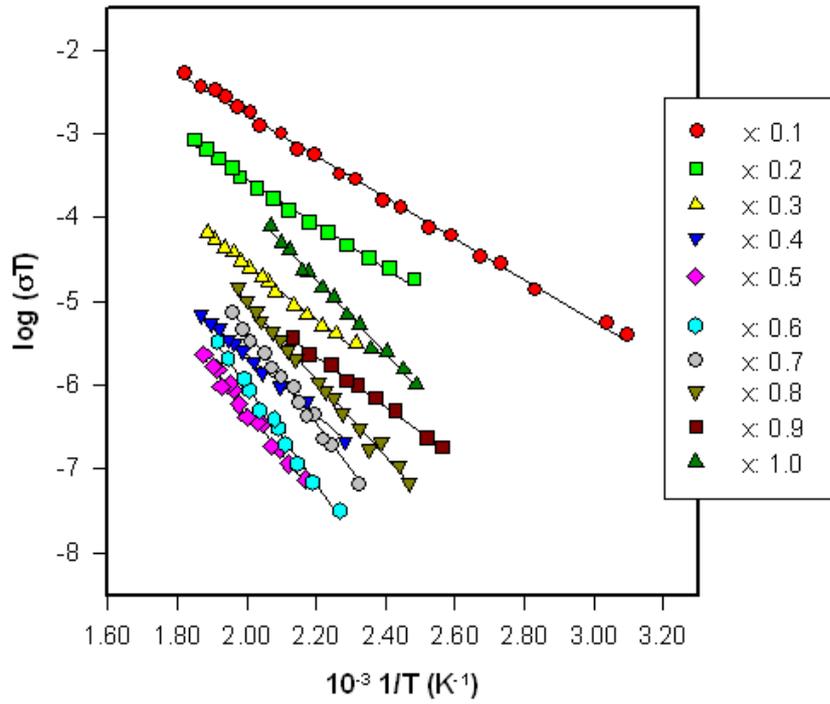


Figura 6.3.A. Sistema $x \text{Na}_2\text{O} (1-x) [0.5\text{V}_2\text{O}_5 0.5\text{MoO}_3] 2\text{TeO}_2$

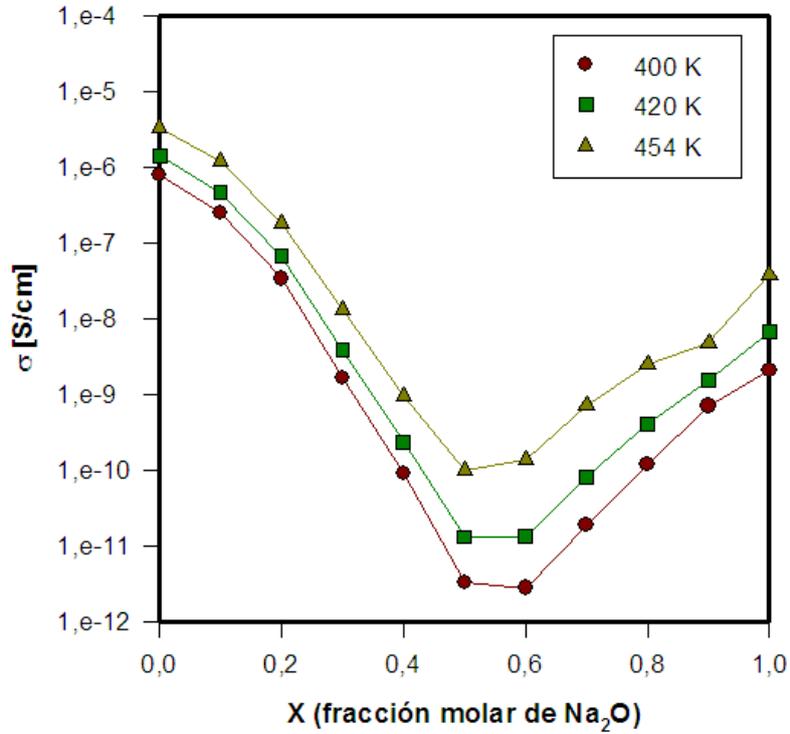


Figura 6.3.B. Conductividades calculadas a diferentes temperaturas, del sistema $x \text{Na}_2\text{O} (1-x) [0.5\text{V}_2\text{O}_5 0.5\text{MoO}_3] 2\text{TeO}_2$

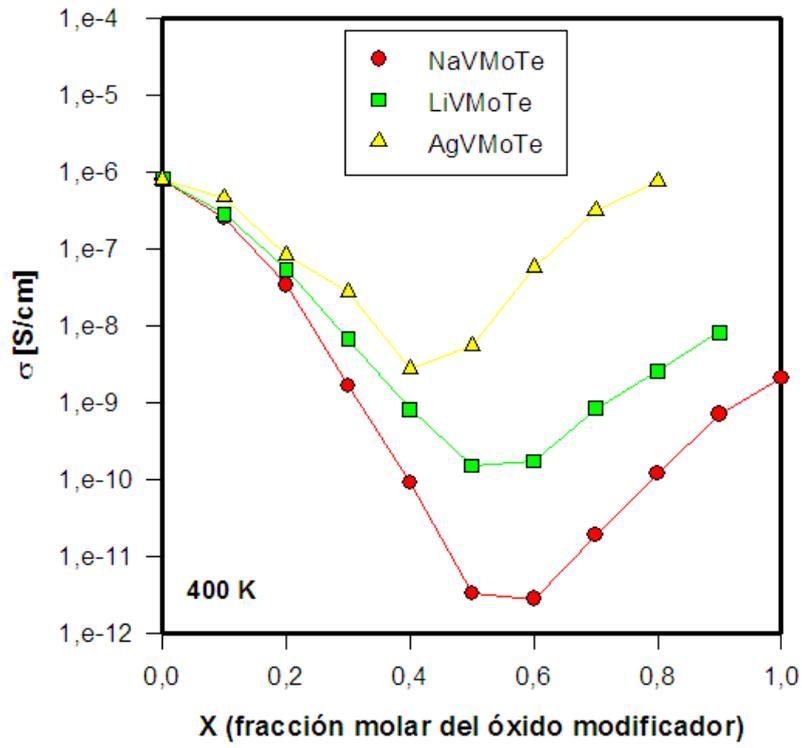


Figura 6.3.C. Conductividades calculadas a 400K, en función de la fracción molar del óxido modificador

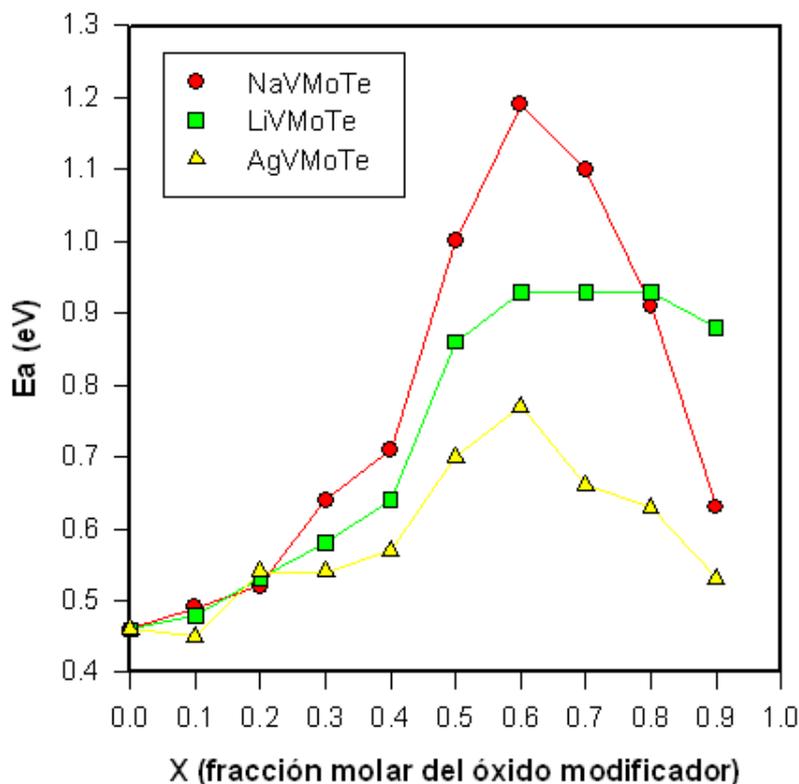


Figura 6.3.D. Energía de activación en función de la fracción molar del óxido modificador

En la FIGURA 6.3.A se muestran los resultados de la conductividad para cada composición del sistema NaVMoTe, en función de la temperatura, los cuales correlacionan bien con una ley tipo Arrhenius (ecuación 6.2.1.C). En el rango de temperaturas estudiado (siempre 15°C por debajo de la temperatura de transición vítrea) se puede ver que hay una única pendiente, lo que indicaría la existencia de una única E_a y un único proceso de conducción presente.

La FIGURA 6.3.B muestra la variación de isotermas de conductividad en función de la fracción molar para el sistema modificado con sodio, a tres temperaturas diferentes. En ésta se observa que la conductividad alcanza un mínimo cuando x es próxima a 0.5, lo que permite establecer la existencia de una transición desde un régimen de conductividad predominantemente electrónico (para valores de $x < 0.5$) a un régimen predominantemente iónico (cuando $x > 0.5$), siendo caracterizada dicha transición por la presencia de este mínimo en la isoterma de conductividad.

En la FIGURA 6.3.C, se muestran las isotermas de conductividad (calculada a 400K) en función de la fracción molar del óxido modificador, comparando la respuesta

de los tres óxidos modificadores. Se puede observar que la conductividad alcanza un mínimo cuando la fracción molar x es próxima a 0.5. Dependiendo de la naturaleza del óxido modificador, este mínimo es alcanzado para fracciones molares ligeramente inferiores (para Ag_2O) o superiores (para Na_2O). A partir de esto, se puede establecer la existencia de una transición desde un régimen de conductividad predominantemente electrónico (cuando $x < 0.5$) a un régimen predominantemente iónico (cuando $x > 0.5$), siendo caracterizada dicha transición por la presencia de este mínimo en la isoterma de conductividad.

En la región de conducción predominantemente electrónica, la naturaleza del óxido modificador no parece tener una influencia distintiva, ya que la conductividad no varía significativamente al cambiar el óxido. En la región de conducción predominantemente iónica, la conductividad está directamente relacionada con la naturaleza del óxido modificador, siendo en todos los casos:

$$\sigma (\text{AgVMoTe}) > \sigma (\text{LiVMoTe}) > \sigma (\text{NaVMoTe})$$

incrementándose la diferencia del óxido de plata respecto de los dos metales alcalinos cuanto mayor es la fracción molar del óxido modificador.

Recordamos aquí los resultados espectroscópicos presentados en el Capítulo 4, en el que comentamos que para valores de $x > 0.5$ las variaciones observadas en las bandas son más notables cuando el óxido modificador es el Ag_2O que cuando se trata del Na_2O y del Li_2O . Esta misma conclusión puede alcanzarse a partir del análisis de las temperaturas de transición vítrea obtenidas a partir de los registros calorimétricos, en los que puede inferirse una mayor acción modificadora por parte del Ag_2O , ya que, tal como quedó demostrado en el Capítulo 5: $T_g (\text{LiVMoTe}) > T_g (\text{NaVMoTe}) > T_g (\text{AgVMoTe})$, donde los valores de T_g son mayores siempre para el Na_2O (que para el Ag_2O) en todo el rango de composiciones analizados. Por comparación podemos decir entonces que este óxido, el Na_2O , produce una mayor expansión en la matriz como lo mostramos a partir de los resultados de densidad, pero interrumpe la matriz vítrea en menor proporción que el Ag_2O .

El colapso que produce el óxido de plata en la matriz vítrea disminuye el espacio local de coordinación y con ello genera una menor dispersión en los senderos de conducción iónica, favorecidos por un mayor número de oxígenos no puente. Sin embargo, a pesar de los resultados obtenidos por espectroscopía FTIR, este efecto es

mucho más marcado cuando el óxido modificador es el Na_2O , ya que sus valores de conductividad son menores en todo el rango de composiciones estudiado.

Esta transición desde un régimen de conducción predominantemente electrónico a uno de conducción predominantemente iónico, se relaciona con los valores de energía de activación (E_a) en función de la fracción molar de óxido modificador de la FIGURA 6.3.D, que se obtienen a partir de las pendientes en la FIGURA 6.3.A.

En aquellas composiciones en las que se ha considerado que la conducción es de origen electrónico (región de alta concentración de V_2O_5 [FIGURAS 6.3.B y 6.3.C]), la E_a toma valores entre 0.4 y 0.7 eV. Se alcanza un máximo en la E_a a partir de aquellas composiciones para las cuales se ha considerado que la conductividad pasa a ser de naturaleza iónica predominantemente (donde ahora la concentración mayoritaria es del óxido del metal alcalino [FIGURAS 6.3.B y 6.3.C]).

Se observa que para aquellas composiciones de conducción predominantemente iónica, la E_a permanece ligeramente constante para las composiciones con Li_2O como óxido modificador; a diferencia de lo que ocurre con Ag_2O y Na_2O , que presentan un máximo para x : 0.6, y disminuye conforme aumenta la fracción molar del mismo. Para estas composiciones de conducción iónica, los valores encontrados para la E_a del proceso de conducción son dependientes de la naturaleza del óxido modificador, resultando:

$$E_a (\text{NaVMoTe}) > E_a (\text{LiVMoTe}) > E_a (\text{AgVMoTe})$$

Los resultados obtenidos a partir de las medidas de conductividad, son mostrados en las FIGURAS 6.3.E y 6.3.F.

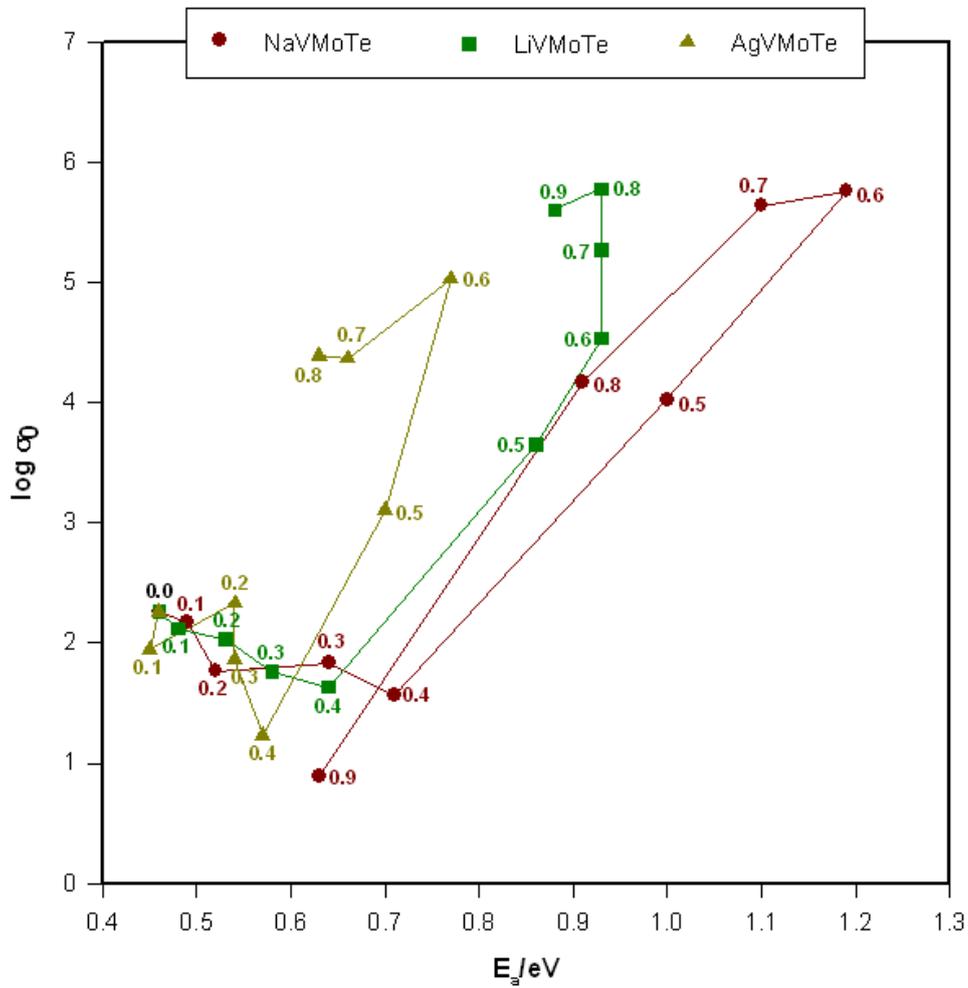


Figura 6.3.E. Energías de Activación, en función del factor preexponencial

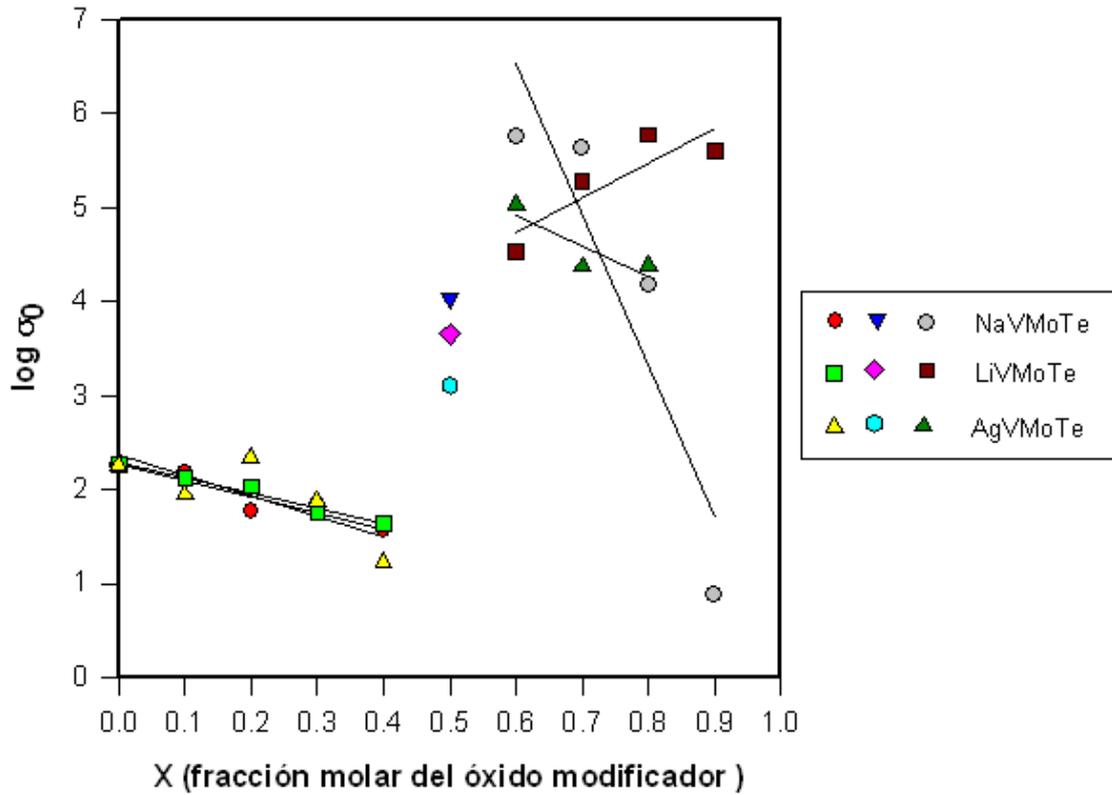


Figura 6.3.F. Factor Preexponencial en función de la fracción molar del óxido modificador

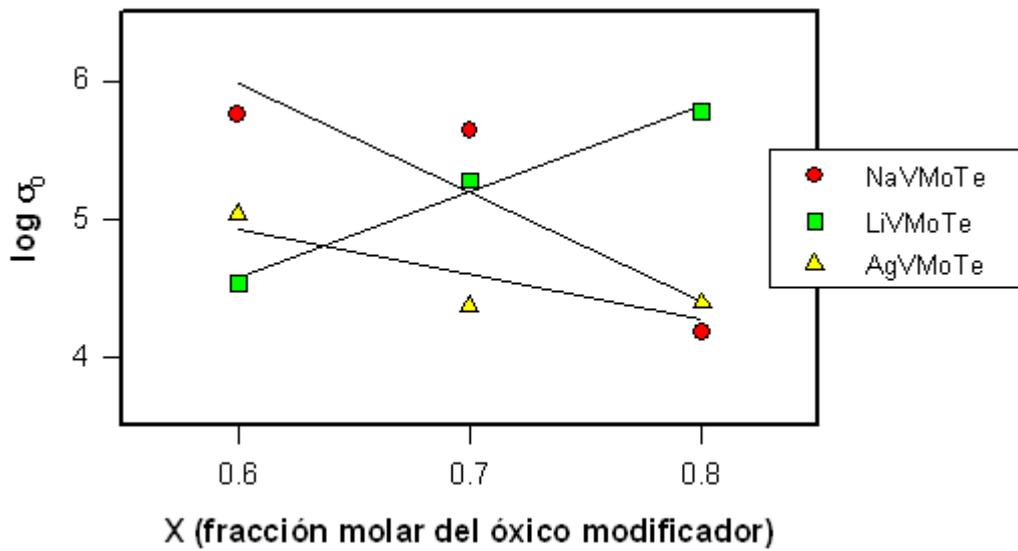


Figura 6.3.G. Factor Preexponencial en función de la fracción molar del óxido modificador, para $x > 0.5$

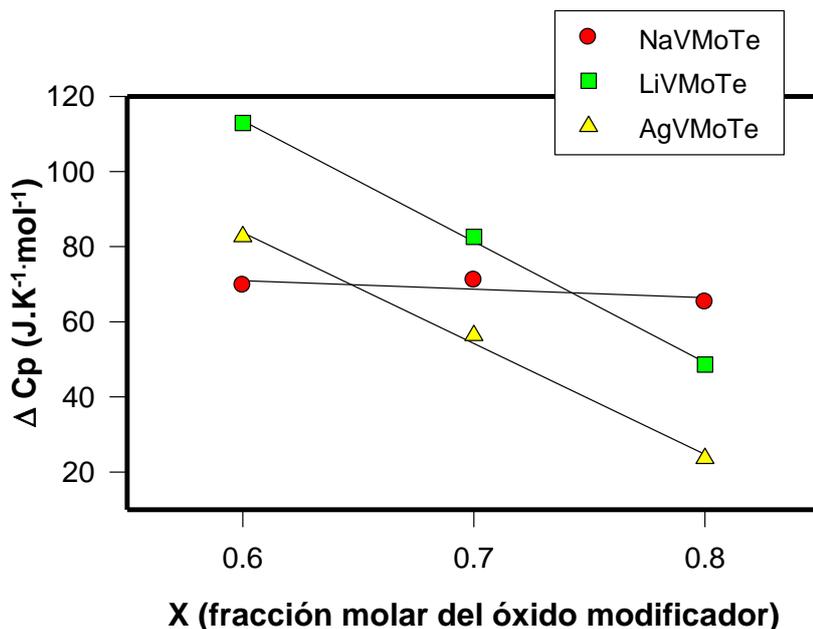


Figura 6.3.H. Variación del $Cp_{(T_g)}$ con la fracción molar del óxido modificador, para $x > 0.5$

Los resultados presentados en la FIGURA 6.3.E, coinciden con lo establecido previamente: la existencia de una primer zona, donde la conductividad es predominantemente electrónica (cuando $x < 0.5$) y cumple con la Regla de Meyer-Neldel²⁷ presentando una pendiente negativa; y de una segunda zona, donde el régimen de conductividad es predominantemente iónico (cuando $x > 0.5$), y la pendiente es positiva y de mayor magnitud que la anterior.

Es importante destacar, que en la región donde $x < 0.5$ el valor de la pendiente de los datos graficados es independiente de la naturaleza del óxido modificador

Como puede observarse en la región de conductividad predominantemente iónica (donde $x > 0.5$) de la FIGURA 6.3.E, para los tres óxidos modificadores puede establecerse una pendiente positiva para la regla de Meyer-Neldel, pero el comportamiento es opuesto, en el caso del óxido de sodio y del óxido de plata el factor preexponencial disminuye con el incremento de su concentración, mientras que para el óxido de litio aumenta cuando su concentración aumenta. Del análisis de las FIGURAS 6.3.F y 6.3.G surge que el incremento de la fracción molar de Ag_2O y Na_2O implica

²⁷ Almond, D.P., West, A.R. (1987). Solid State Ionics 23, 27-35

una disminución en el factor preexponencial de la conductividad, que puede ser interpretado como una disminución en la entropía de migración, tal como se vió a partir de los datos calorimétricos en el Capítulo 5. Esto lleva a considerar “senderos de conducción iónica” cada vez más “ordenados” cuando se trata de éstos óxidos modificadores²⁸. Pero es importante señalar que no es simplemente una cuestión del tamaño del ión ya que la diferencia entre Ag^+ y Na^+ es de apenas el 9%, poniéndose en evidencia nuevamente que subyace un efecto inherente a la naturaleza del ión (ión de metal alcalino versus ión de metal de transición) que debe ser estudiado en mayor profundidad para comprender qué otros elementos deben ser considerados en el modelo de la conducción iónica, además de la carga y el radio del portador. Por el contrario, cuando el óxido modificador es el Li_2O , la entropía de migración muestra valores comparativamente superiores que además aumentan con el incremento de la fracción molar del ion. En principio podemos interpretar que este ión, considerablemente pequeño, no logra la modificación estructural necesaria que le permita establecer verdaderos senderos que le faciliten la migración, lo que creemos es un efecto verdadero de su pequeño diámetro.

Para finalizar este capítulo y a modo de resumen podemos decir que, junto a los resultados del análisis estructural que presentamos en los capítulos anteriores y los que hemos presentado aquí de la respuesta eléctrica comparada con otros cationes monovalentes como el Li^+ y la Ag^+ , es posible alcanzar la siguiente conclusión: el mecanismo de conducción iónica depende fuertemente de la naturaleza del ión. Cationes pequeños, como el Li^+ , se encuentran más “atrapados” en la matriz vítrea y en consecuencia encuentran dificultada la posibilidad de generar “senderos de migración” que favorezcan el proceso de conducción. En el caso de cationes de mayor tamaño, como el Ag^+ y el Na^+ , éstos pueden “ordenar” la matriz en su entorno y generar senderos que facilitan el proceso de conducción.

²⁸ Garbarczyk, J., Kurek, P., Nowinsky, J., Jakubowski, W. (1989). *Solid State Ionics* 36, 239-241

BIBLIOGRAFÍA

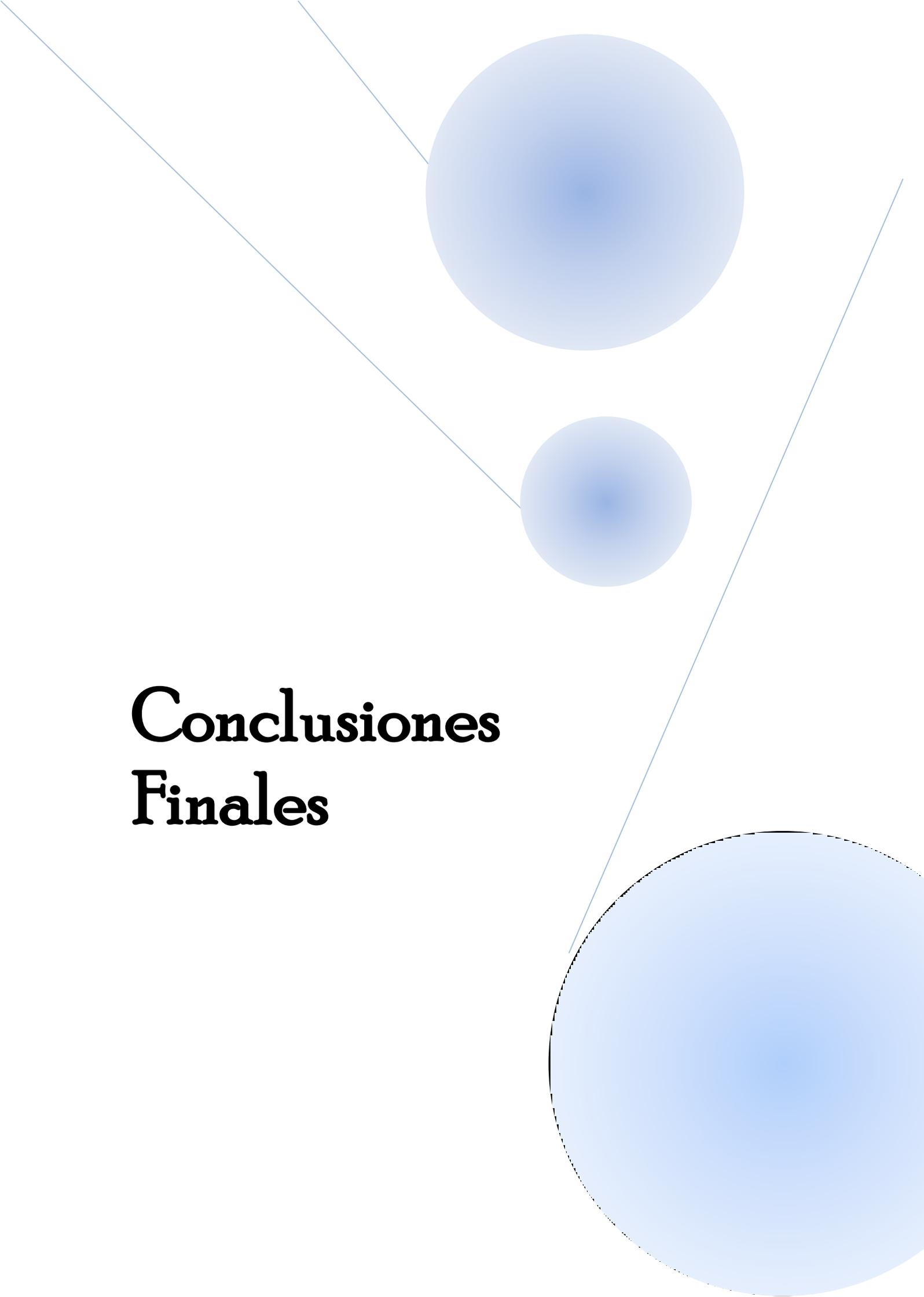
- Almond, D.P., West, A.R. (1987). *Solid State Ionics* 23, 27-35
- Anderson, O.L., Stuart, D.A. (1954). *J. Am. Ceram. Soc.* 37, 573,
- Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (GAMRY)
- Boerjesson, L., Torell, L., Howells, W. (1989). *Phil. Mag.* B59, 105
- Bouckamt, B.A. (1989). *Equivalent Circuit*. University of Twent, Neatherlands.
- Bunde, Maass, Roman, Dietrichi, Petersen. (1990). *Solid State Ionics* 40- 41, 187
- Cramer, C., Junke, K., Roling, B., Saatkamp, T., Wilmer, D., Ingram, M.D., Pradel, A., Ribes, M., Taillades, G. (1996). *Solid State Ionics* 86-88, 481-486
- Davidson, J.E., Ingram, M.D., Bunde, A., Funke, K. (1996). *Journal of Non-Crystalline Solids* 203, 246-251
- Dietrich, W., Oeterson, J., Bunde, A., Roman, H. (1990). *Solid State Ionics* 40-41, 185
- Elliott, S.R. (1990). *Physics of Amorphous Materials*. Longman Scientific & Technical. 2nd Edition.
- Frechero, M.A. (2004). *Relación entre conductividad eléctrica y estructura en vidrios a base de óxidos*. Tesis Doctoral. UNS
- Funke, C. (1988). *Solid State Ionics* 28-30, 100
- Funke, C., Hoppe, R. (1990). *Solid State Ionics* 40-41, 200
- Garbarczyk, J., Kurek, J., Nowinsky, P., Jakubowski, W. (1989). *Solid State Ionics* 36, 239-241
- Goodman, C. (1985). *Phys. Chem. Glasses* 26, 1
- Ingram, M.D. *Electrical Properties of Glasses*
- Ingram, M.D., Moynihan, C.T., Lesikar, A.V. (1980). *J. Non-Cryst. Solids* 38-39, 371

- Irvine, J.T.S., Sinclair, D.C., West, A.R. (1990). *Adv. Mater.* 2, Nº 3
- Jonscher, A. (1975). *Nature*, 256, 566
- Jonscher, A.K. (1999). *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, R57-R70
- Levy, M., Souquet, J.L. (1979). *Mater. Res. Bull.* 14, 921
- Levy, M., Souquet, J.L. (1989). *Mater. Chem. And Phys.* 23, 171
- Macdonald, J.R. (2005). *Solid State Ionics* 176, 1961 – 1969
- Mahan, G.D., Roth, W.L. eds. (1976). *Superionic conductors*. Plenum Press. New York
- Martin, S.H., Angell, C.A. (1986). *J.Non-Cryst. Solids*, 83, 185
- Mendoza Flores, J., Durán Romero, J.R., Genescá Llongueras, J. -Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión
- Mueller, W., Kruschke, D., Torge, M., Grimmer, A. (1987). *Solid State Ionics* 13, 53
- Nowick, A.S., Lee W.K., Jain, H. (1998). *Solid State Ionics* 28-30, 89-94
- Palmer, R., Stein, D., Abrahams, E., Aderson, P. (1984). *Phys, Rev. Lett.* 53, 958
- Porai-Koshits, E. (1989). *J. Non-Cryst. Solids.* 73, 79
- Ravaine, D., Souquet, J.L. (1977). *Phys. Chem. Glasses* 18, 27
- Sayer, M., Mansingh, A. (1987). *Non- Crystalline Semiconductors Vol III*, Pollak, M. (Ed.) Boca Ratón, Florida, C.R.C. Press., 1
- Shlesinger, M., Montroll, E. (1984). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81, 1280
- Sidetottom, D.L. (2003). *J. Phys.: Condens. Matter* 15 S1585 – S1594
- Souquet, J.L. - Ionic Transport in glassy and polymer electrolytes
- Tachez, M., Mercier, R., Malugani, J., Dianoux, A. (1986). *Solid State Ionics*, 18-19, 372

Yamamoto, K., Namikawa, H. (1988). Jap. J. Appl. Phys. 27, 1845

Zachariasen, W. (1932). J. Amer. Ceram. Soc. 54, 3841

Zarzycki, J, (1991). Glasses and the Vitreous State, capítulo 11 – Cambridge Solid State Science Series – Cambridge University Press -

A decorative graphic on the right side of the page. It features three blue circles of varying sizes. The largest circle is at the top, a medium-sized one is below it, and a very large one is at the bottom right. Thin blue lines connect the top-left corners of the circles, forming a V-shape that points towards the top left. Another line extends from the top right towards the bottom left, crossing the V-shape.

Conclusiones Finales

7- Conclusiones

Del trabajo realizado, puede concluirse que en el sistema



existe una transición desde un régimen de conductividad predominantemente electrónico (cuando $x < 0.5$) a un régimen predominantemente iónico (cuando $x > 0.5$), siendo caracterizada dicha transición por la presencia de un mínimo en la isoterma de conductividad.

En la región de conducción predominantemente electrónica, la naturaleza del óxido modificador no presenta una influencia mayor, ya que la conductividad no varía significativamente al cambiar el óxido. En la región de conducción predominantemente iónica, la conductividad está directamente relacionada con la naturaleza del óxido modificador. Cationes pequeños, como el Li^+ , se encuentran más “atrapados” en la matriz vítrea y en consecuencia encuentran dificultada la posibilidad de generar “senderos de migración” que favorezcan el proceso de conducción. En el caso de cationes de mayor tamaño, como el Ag^+ y el Na^+ , éstos pueden ordenar la matriz en su entorno y generar senderos que facilitan el proceso de conducción.

Teniendo en cuenta los resultados espectroscópicos presentados en el Capítulo 4, en el que comentamos que para valores de $x > 0.5$ las variaciones observadas en las bandas son más notables cuando el óxido modificador es el Ag_2O que cuando se trata del Na_2O y del Li_2O ; y considerando que esta misma conclusión puede alcanzarse a partir del análisis de las temperaturas de transición vítrea obtenidas a partir de los registros calorimétricos, en los que puede inferirse una mayor acción modificadora por parte del Ag_2O , ya que sus valores de T_g son siempre menores que los del Na_2O en todo el rango de composiciones analizados. Entonces por comparación podemos decir que el óxido objeto de este trabajo, el Na_2O , produce una mayor expansión en la matriz como lo mostramos a partir de los resultados de densidad, pero interrumpe la matriz vítrea en menor proporción que el Ag_2O .

El colapso que produce el óxido de plata en la matriz vítrea disminuye el espacio local de coordinación y con ello genera una menor dispersión en los senderos

de conducción iónica, favorecidos por un mayor número de oxígenos no puente. Sin embargo, a pesar de los resultados obtenidos por espectroscopía FTIR, este efecto es mucho más marcado cuando el óxido modificador es el Na_2O , ya que sus valores de conductividad son menores en todo el rango de composiciones estudiado.

Por otro lado, a partir del estudio calorimétrico se pudo establecer que no hay una relación tan directa entre la temperatura de transición vítrea y la energía de activación del proceso de relajación estructural, habida cuenta que uno puede interpretar la energía de activación de la relajación estructural como una medida de la estabilidad de la matriz. Así mismo, la energía de activación no muestra una relación directa exclusivamente con el radio del catión modificador (ya que Ag^+ y Na^+ son semejantes). Poniendo más bien de manifiesto que la diferente naturaleza de éstos entendida a partir de su configuración electrónica tiene una influencia que hasta ahora no ha sido considerada en la literatura y que debe ser estudiada y comprendida en mayor detalle.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

A weak mixed mobile ion effect in vanadium–tellurite oxide glass modified by silver and lithium cations

E.C. Cardillo, R.A. Montani, M.A. Frechero*

INQUISUR, Dpto. de Química, Universidad Nacional del Sur: Av. Alem 1250, 8000, Bahía Blanca, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 December 2009

Received in revised form 27 August 2010

Available online xxxxx

Keywords:

Tellurite glasses;

Ionic conductivity;

Impedance spectroscopy

ABSTRACT

The effect of the partial replacement of lithium oxide by silver oxide in a glassy vanadium–molybdenum–tellurite oxides matrix is analyzed by means of impedance spectroscopy. We find that a weak mixed mobile ion effect (MMIE) is due to the different kind of modifications silver and lithium oxides induce in the glass of formula $0.7[x \text{ Ag}_2\text{O} (1-x) \text{ Li}_2\text{O}] 0.3[0.5 \text{ V}_2\text{O}_5 0.5 \text{ MoO}_3] 2 \text{ TeO}_2$.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Solid electrolytes have several advantages over conventional liquid electrolytes. They often exhibit a higher chemical and electrochemical stability, resulting in reduced safety problems in batteries. Furthermore, miniaturized electrochemical cells, such as micro batteries, can be manufactured from multilayer stacks of thin electrode and electrolyte films.

Oxide glasses formed with TeO_2 as network former possess many interesting physical properties such as low melting point, high chemical durability, high refractive index and good infrared transmittivity, which make them attractive not only from the fundamental point of view, but also for practical applications [1]. On the other hand, when a modifier oxide is introduced into the tellurite network different structural units are formed at different oxide contents and, this is a very different behavior from the traditional glass formers such as P_2O_5 , SiO_2 , etc. [2].

From a microscopic point of view, at the atomic scale, the structure of an oxide glass is complex. Most of the authors continue using the continuous random network of Zachariasen in order to rationalizing well-defined short-range order, i.e. any kind of periodicity in it. But when we speak about ionic diffusion the truth is what is important is the intermediate range order because the mobile ions in the network interact and sometimes some cooperative phenomena plays out and in the short-range of these materials, there is a sort of invariant order which reflect the dominant chemical interactions [1].

A large number of studies of ionic conductivity in alkali oxide glasses have been reported. However, no clear consensus on the

conductivity process has emerged so far. Particularly, silver tellurite glasses have mobile silver ions which are monovalent ions like alkali ions but with higher mobility and conductivity and they, silver tellurite glasses, exhibit structural transition from TeO_4 trigonal bipyramids polyhedron to TeO_3 trigonal pyramids through TeO_{3+1} polyhedron with increasing silver content. But this effect depends not only on the oxide content: the nature of the modifier oxide is important too, e.g. for the same content of Li_2O as Ag_2O , the predominant tellurite polyhedrons are different [3]. Then the results of electrical conductivity both depends on the modifier oxide concentration and its nature as well [4–8].

Under the light of these facts, we are interested in revealing the influence on the electrical conductivity process when silver ions and lithium ions are simultaneously in tellurite matrix when the total ion concentration is constant. This work informs about the effects of gradual replacement of Li_2O by Ag_2O in the tellurite matrix in a system of formula $0.7[x \text{ Ag}_2\text{O} (1-x) \text{ Li}_2\text{O}] 0.3[0.5 \text{ V}_2\text{O}_5 0.5 \text{ MoO}_3] 2 \text{ TeO}_2$ and in which the conductivity is predominantly ionic both for silver or lithium cations, the electronic conductivity is already negligible and this concentration of modifier oxides is still stable for silver oxide concentration in these glasses [7,9]. Particularly, we discuss certain kind of mixed mobile ion effect.

2. Experimental

The samples were prepared by a standard melt quenching technique from initial mixtures of properly quantity of components (quality 99.99%, TeO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , Ag_2O and Li_2CO_3) as we detailed in our previous papers [1–5]. The amorphous character of the resulting solids was tested by X-ray diffraction analysis and confirmed by the Differential Scanning Calorimetry (DSC). The DSC thermograms showed the characteristic slope change which is associated to the

* Corresponding author. Av. Alem 1253, Bahía Blanca (8000), Argentina. Tel.: +54 291 459 5100; fax: +54 291 459 5160.

E-mail address: frechero@uns.edu.ar (M.A. Frechero).

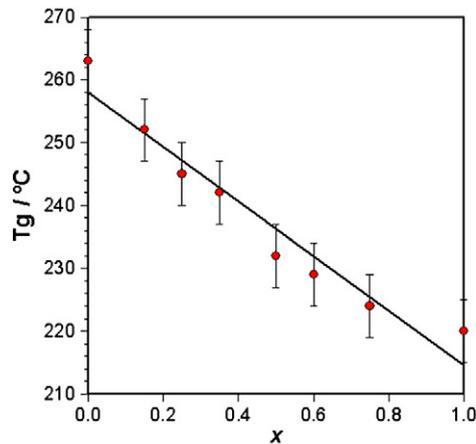


Fig. 1. Glass transition temperature as function of x .

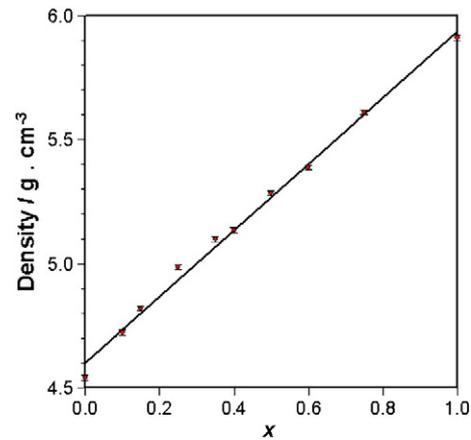


Fig. 3. Density as function of x .

temperature of vitreous transition T_g (a true signature of the glassy state). Glass disks of thickness ranging between 0.5 and 1.0 mm, were cut from the obtained cylinder and polished with very fine quality lapping papers. The electrodes for electrical measurements were made using silver conducting paint to which metallic leads were attached. The conductivities of the samples were determined in a temperature domain below 15° of the T_g by standard a.c impedance methods in a frequency range from 20 Hz to 1 MHz, using an Agilent 4284A impedance meter. The data has been processed by means of appropriate software, Boukamp. For each resistance obtained through this method we focus on those once which the CNRLS (Complex Non-linear Regression Least-Squares) that have an error lower than 5%.

The X-Ray powder diffraction was performed with a PW1710 BASED in a continuous scan mode with a copper anode and 45 KV–30 mA for the tension and current generator respectively. The density of the samples was determined by the Archimedeian method using isopropyl alcohol, and the values informed are the average of three independent density measures which do not differ more than 0.1% among them.

3. Results

In order to ensure the amorphous nature of the prepared samples we analyzed them by DSC and XRD. In Fig. 1, the glass transition temperatures (T_g) are plotted as function of x for the system and each

value is the temperature of the characteristic change in the slope of their thermograms. The XRD patterns showed in Fig. 2; do not show any kind of sharp peaks on them. Then, both results confirm that all of them are glassy.

Fig. 3 shows the density for each composition of the system. Both Figs. 1 and 3 show a linear variation as the cation ratio changes. As we expected the density increases as the system is richer in silver oxide, whereas the T_g values strongly go down.

To investigate the conduction characteristics, the impedance (Z) and phase angle (θ) of each sample of different compositions have been measured as a function of frequency. These values were used to obtain the real (Z') and imaginary (Z'') parts of the complex impedance and they were plotted on a complex plane like in Fig. 4. These data were analyzed using specific software “EQUIVCRT” non-linear least squares fitting program [10] to obtain the bulk resistance and to calculate the conductivity at each temperature. Fig. 5 shows the variation of $\log(\sigma \cdot T)$ vs. T^{-1} for each composition and all of them has been fitted linearly in a good agreement with the Eq. (1):

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (1)$$

The evaluated conduction parameters from Eq. (1), activation energy (E_a) and pre-exponential factor (σ_0) vs. silver oxide concentration (x) are plotted in Fig. 6a and b.

Fig. 7 shows the isothermal variation of electrical conductivity as a function of x at 400 K, we can observe in this plot a slight minimum of

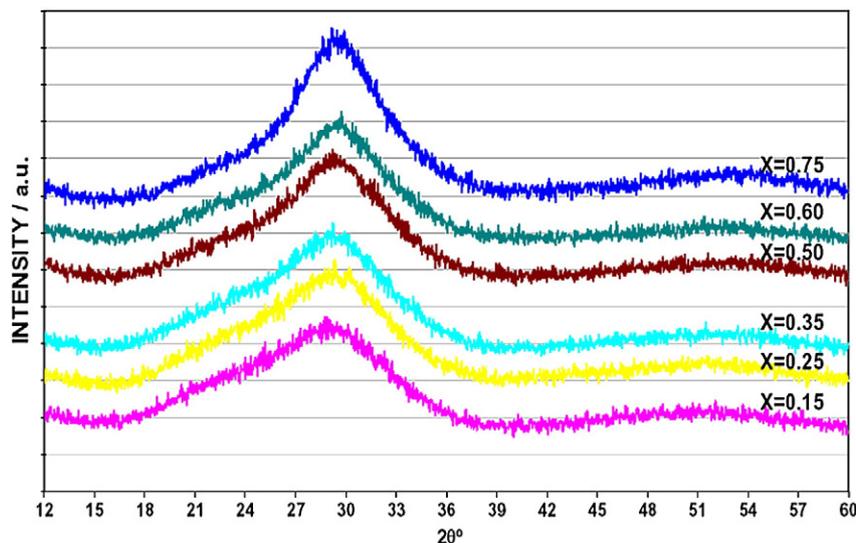


Fig. 2. XRD patterns for the samples under study.

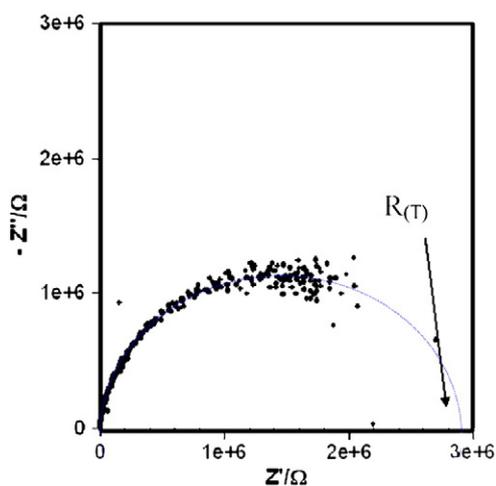


Fig. 4. Nyquist plot: the real (Z') and imaginary (Z'') parts of the impedance (472 K).

about one order of magnitude in electrical conductivity near of $x = 0.35$ – 0.4 and it looks like a behavior similar to the so called Mixed Mobile Ion Effect (MMIE) that we discuss further in the following section.

4. Discussion

From Fig. 1 we can realize that silver oxide acts as a stronger modifier oxide than lithium oxide because when the silver oxide concentration is increased, the T_g (vitreous transition temperature) strongly goes down in a similar way than as when the only modifier is silver oxide [7,8] because this oxide acts drastically cutting the glassy matrix.

On the other hand, from the XRD pattern in Fig. 2, we can observe that its shape gradually changes according to the replacement of one cation for the other (Li^+ – Ag^+). Thus, we can learn from this figure that each cation promotes a different kind of modification in the glassy matrix.

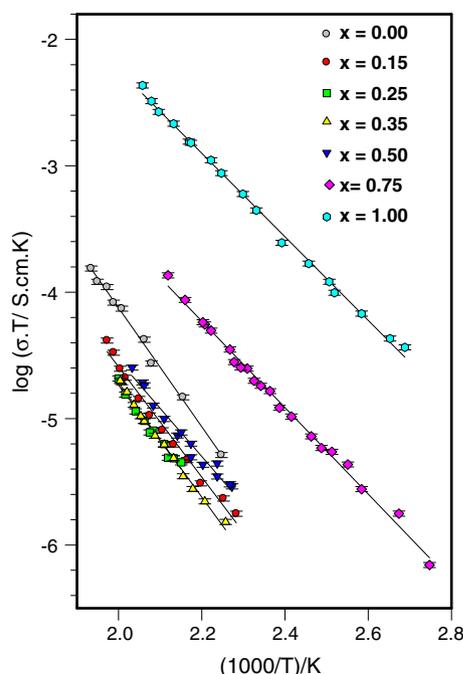


Fig. 5. Arrhenius plot for the electrical conductivity.

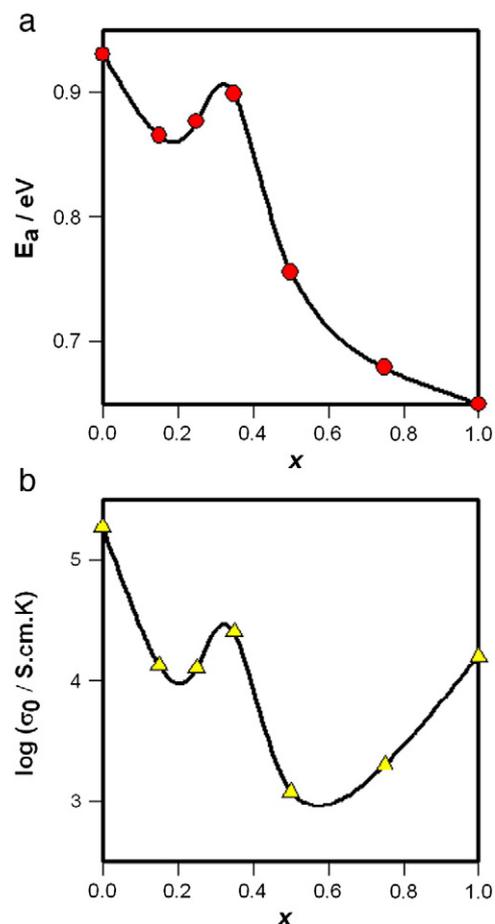


Fig. 6. a) Activation energy and b) pre-exponential factor, obtained of the Arrhenius plot as a function of x for both cases.

In the same way than Sidebottom et al. [11] did, we can also conclude that silver cation promotes a kind of order within the medium range of the system, although within the long range we can still consider the system as an amorphous one. But, when the lithium cation is in higher proportion as modifier oxide, it promotes a re-polymerization of the glassy matrix. Then, the size of the modifier cation plays a specific role in this sense.

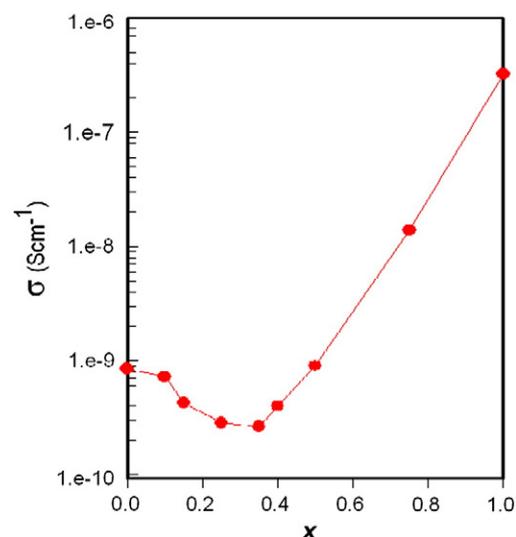


Fig. 7. Composition-dependent isotherms of electrical conductivity at 400 K.

Now, from every Nyquist plot like Fig. 4, for each composition at each temperature, we have obtained just an only one arc on them: the bulk response (we show an only representative plot to avoid confusion).

In Fig. 7 we show the isotherm for electrical conductivity values for all the compositions in this system at 400 K; we can see in that figure a non very deep minimum in the isotherm near the $x=0.3$, i.e. when 30% of the lithium oxide have been replaced by silver oxide. Now, if we consider the conductivity values in both extremes of the system, for compositions with 100% of silver oxide or 100% of lithium oxide as a modified oxide, we observe an enormous difference between their conductivity values: around 2.5 magnitude orders. Then, the minimum observed, around 0.8 of a magnitude order at 400 K, is significant because we can think that the simultaneous presence of two mobile cations (i.e. Li^+ and Ag^+) promotes a modification in their long-range transport properties. This effect is clearly more pronounced when the lithium cation starts to replace the silver cation: the conductivity decreases one order of magnitude when x vary from 1.0 to 0.9 and almost the same when x goes from 0.9 to 0.8. Under the light of these facts we can consider that lithium cations tend to make a stronger blocking effect at the sites for the silver conductivity because their sites are quite different. This effect is very different on the other extreme of the system because the silver oxide makes another kind of modification on the glassy matrix [3] and lithium cations seem to be able to migrate through the sites created by silver oxide.

Both, vitreous transition temperature and density vary linearly when we replace one of the modifier oxides by the other. Both, activation energy, E_a , and pre-exponential factor of the Eq. (1), σ_0 , vs. silver oxide concentration show a maximum at the same x where the isothermal variation of electrical conductivity shows a minimum, and when the temperature is lower the minimum in the isotherm is deeper (not showed in the plot). As we know, these are the experimental evidences of the mixed alkaline effect, in this case, mixed mobile ion effect because the cations are lithium and silver.

Swenson and Adams [12] found by means of bond-valence analysis of reverse Monte Carlo study of the $\text{Li}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PO}_3$ glass system, that mixed alkaline effect (MAE) is very pronounced, the isotherm conductivity decreases by 6–8 orders of magnitude at the intermediate composition ($x=0.5$) and the results obtained by Hall et al. [13] for the $\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_3$ glass system show that this effect (mixed mobile ion effect, in this case, MMIE) is less pronounced and they conclude that this is because both cations are very similar in their sizes. The present work actually shows that it is more important the nature of the cations of the modifier oxide – nature in the sense of the kind of modification these induce in the glassy matrix – than the ratio of their

sizes. These results show that the behaviour of silver cation is more than just a monovalent carrier charge, and then it is necessary to make more progress in our knowledge about the modifications which are induced by silver cation in the glassy matrix and about their relevance in the conductivity processes in glassy materials.

5. Conclusions

We can say that the glass system of formula $0.7 [x\text{Ag}_2\text{O} (1-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.3 [0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3] \cdot 2\text{TeO}_2$ shows a MMIE. Its electrical conductivity is strongly influenced by the nature of modifier cation and the structure of the glassy matrix is modified in different ways depending on the ratio of modified oxides. The sites in the conductivity pathway for the silver cation migration are more disturbed for the presence of the lithium cations than vice versa. In this scenario, the mechanism for mixed electrical conductivity due to silver and lithium cations can be assumed, for the present system, and the less connected pathways in the lithium rich domain are liberated because the presence of the silver cations and the more free diffusion for cations because of the modification in the glassy matrix is suggested.

Acknowledgements

Financial support by CONICET, CIC, Universidad Nacional del Sur, and FONCYT of Argentina is gratefully acknowledged. R.A.M is a Research Fellow of the C.I.C of Argentina. M.A.F is a Research Fellow of the CONICET of Argentina.

References

- [1] N.G. Graves, K.L. Ngai, *Physical Review B* 52 (9) (1995) 6358–6379.
- [2] D. Dutta, A. Ghosh, *Physical Review B* 72 (2005) 024201.
- [3] M.A. Frechero, O.V. Quinzani, R.S. Pettigrosso, M. Villar, R.A. Montani, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 2919–2927.
- [4] R.A. Montani, A. Lorente, M. Vincenzo, *Solid State Ionics* 130 (2000) 91–95.
- [5] R. Montani, A. Lorente, M. Frechero, *Solid State Ionics* 146 (2002) 323–327.
- [6] R.A. Montani, S.E. Giusia, *Phys. Chem. Glasses* 42 (2001) 12–16.
- [7] R.A. Montani, M.A. Frechero, *Solid State Ionics* 158 (2003) 327–332.
- [8] R.A. Montani, M.A. Frechero, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2911–2915.
- [9] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, M. Dimitrova, E. Lefterova, P. Angelov, *J. Of Mat. Scien. Lett.* 19 (2000) 1513–1516.
- [10] B.A. Boukamp, *Equivalent Circuit (version 3.97) Computer program for MS-Dos computers and Users Manual*, internal report CT89/214/128, 2nd revised edition, University of Twente, 1989.
- [11] D.L. Sidebottom, *J. Phys.:Condens. Mat.* 15 (2003) S1585.
- [12] J. Swenson, S. Adams, *Physical Review Letters* 90 (12) (2003) 155507.
- [13] A. Hall, J. Swenson, S. Adams, C. Meneghini, *Physical Review Letters* 101 (2008) 195901.

XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica –18 al 21 de mayo de 2009 – Salta, Argentina

MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO INDUCIDA POR LA PRESENCIA DE Na₂O, Li₂O y Ag₂O EN VIDRIOS A BASE DE ÓXIDO DE TELURIO Y VANADIO.

E. Cardillo, R. S. Pettigrosso, G. Pierini, M.A. Frechero y R. A. Montani

Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca.

E-mail: rmontani@criba.edu.ar

Estudiamos el transporte eléctrico en vidrios conductores mixtos (iónicos – electrónicos) de fórmula $0,7 [xM_2O \cdot (1-x) \cdot Ag_2O] \cdot 0,3 [0,5V_2O_5 \cdot 0,5MoO_3] \cdot 2TeO_2$, (donde M= Na ó Li), utilizando la espectroscopia de impedancia en un amplio rango de temperatura, y con una composición definida entre $x=0$ y $x=1$.

De nuestros resultados previos sabemos que para la relación 0,7/0,3 en la fórmula citada arriba, el régimen de conducción es preponderantemente iónico y que cada uno de estos óxidos modificadores ($xM_2O \cdot (1-x) \cdot Ag_2O$) por separado induce sobre la matriz vítrea ($[0,5V_2O_5 \cdot 0,5MoO_3] \cdot 2TeO_2$) cambios cualitativamente diferentes en su naturaleza. Por lo que la combinación parcial de los mismos ya sea Li/Ag ó Na/Ag generará efectos combinados de forma cualitativa y cuantitativa.

Consecuentemente, el objetivo planteado es indagar sobre los efectos en la conductividad eléctrica relacionados con aquellos cambios inducidos en la matriz vítrea por los cationes de los óxidos modificadores. Considerando la ubicación en la tabla periódica de los cationes de los óxidos modificadores, informamos como las diferentes propiedades asociadas (carga, tamaño etc.) influyen en la temperatura de transición vítrea y el comportamiento eléctrico. Analizamos el efecto que tiene la mezcla de estos cationes sobre la matriz, en función de los modelos teóricos preexistentes del Efecto del Ion Móvil Mixto.

ESTUDIO COMPARATIVO DEL EFECTO MODIFICADOR DE LOS ÓXIDOS DE LI, NA Y AG EN LOS SEMICONDUCTORES VÍTREOS DE ÓXIDO DE TELURIO Y VANADIO

Cardillo, E. (1,4) ; Montani, R. (1,2) y Frechero, M.(1,3)

frechero@uns.edu.ar

(1) INQUISUR- UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR– BAHIA BLANCA – ARGENTINA

(2)CIC - (3)CONICET - (4)Agencia Nacional de Promoción científica y tecnológica.

Los vidrios conductores mixtos (electrónicos e iónicos) tienen gran importancia por sus potenciales aplicaciones tecnológicas como cátodos en fuentes electroquímicas de energía, en ventanas inteligentes, etc. En particular, los vidrios de óxidos de telurio tienen un interés técnico debido a su bajo punto de fusión y por carecer de propiedades higroscópicas (limitación característica de fosfatos y boratos). Otras características de importancia son su alta densidad, alto índice de refracción y buen carácter de transmisor infrarrojo. Considerando el actual desarrollo de dispositivos miniaturizados, los vidrios de óxido de telurio han sido utilizados como componentes en cabezales de lectores magnéticos.

En el presente trabajo, estudiamos el transporte eléctrico en vidrios formados a partir de óxidos de vanadio, de molibdeno y de telurio, de fórmula: $x \text{Na}_2\text{O} (1-x) [0.5 \text{V}_2\text{O}_5 0.5 \text{MoO}_3] 2 \text{TeO}_2$, utilizando espectroscopía de impedancia en un amplio espectro de temperaturas y composición, con $x= 0$ hasta $x=1.0$.

En trabajos previos estudiamos el comportamiento eléctrico de la modificación de la matriz vítrea $\{[0.5 \text{V}_2\text{O}_5 0.5 \text{MoO}_3] 2\text{TeO}_2\}$ con Li_2O y con Ag_2O .

Informamos aquí los efectos que tienen sobre la matriz vítrea los diferentes cationes de los óxidos modificadores utilizados, de acuerdo con su naturaleza y tamaño. Cómo estas características se reflejan en el comportamiento eléctrico, en la temperatura de transición vítrea y en la densidad.

Analizamos a la luz de los diversos modelos conocidos para la conductividad iónica, las diferentes conductividades eléctricas obtenidas para los cationes móviles Ag^+ , Li^+ y Na^+ y los diferentes efectos de modificación que sus óxidos ejercen sobre la matriz huésped.

**ESTUDIO CALORIMÉTRICO COMPARATIVO EN SEMICONDUCTORES VÍTREOS
A BASE DE ÓXIDOS DE TELURIO Y VANADIO - EFECTO MODIFICADOR DE LOS
ÓXIDOS DE NA, LI, Y AG**

Cardillo, E. (1,3); Montani, R. (1,2) y Frechero, M.(1,3)

frechero@uns.edu.ar

(1) INQUISUR- UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR- BAHIA BLANCA – ARGENTINA

(2)CIC - (3)CONICET

Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca

Los vidrios conductores mixtos (electrónicos e iónicos) tienen gran importancia por sus potenciales aplicaciones tecnológicas como cátodos en fuentes electroquímicas de energía, en ventanas inteligentes, etc. En particular, los vidrios de óxidos de telurio tienen un interés técnico debido a su bajo punto de fusión y por carecer de propiedades higroscópicas (limitación característica de fosfatos y boratos). Otras características de importancia son su alta densidad, alto índice de refracción y buen carácter de transmisor infrarrojo. Considerando el actual desarrollo de dispositivos miniaturizados, los vidrios de óxido de telurio han sido utilizados como componentes en cabezales de lectores magnéticos.

El objetivo del presente trabajo, es dar información estructural que permita establecer una correlación entre el transporte eléctrico y las estructuras de vidrios formados a partir de óxidos de vanadio, de molibdeno y de telurio, de fórmula: $x \text{ Na}_2\text{O} (1-x) [0.5 \text{ V}_2\text{O}_5 0.5 \text{ MoO}_3] 2 \text{ TeO}_2$, utilizando espectroscopía de impedancia y calorimetría diferencial de barrido en un amplio espectro de temperaturas y composición, con $x= 0$ hasta $x=1.0$.

En trabajos previos estudiamos el comportamiento eléctrico de la modificación de la matriz vítrea $\{[0.5 \text{ V}_2\text{O}_5 0.5 \text{ MoO}_3] 2\text{TeO}_2\}$ con Li_2O y con Ag_2O . Estos estudios confirman la existencia de dos regímenes de conducción electrónica bien definidos cuando se incrementa paulatinamente la fracción molar x . Uno de conductividad predominantemente electrónica (característico de los óxidos de metales de transición), cuando x es menor que 0.5; y otro de conductividad predominantemente iónica (característico de los óxidos de los metales Ag ó Li), cuando x es mayor que 0.5. La composición donde se alcanza el punto de inflexión en una isoterma de conductividad, resulta dependiente de la naturaleza del óxido modificador; obteniéndose este mínimo a menores valores de x cuando el modificador es el óxido de plata.

Informamos aquí los efectos estructurales que tienen sobre la matriz vítrea los diferentes cationes de los óxidos modificadores utilizados, de acuerdo con su naturaleza y tamaño. Cómo estas características se reflejan en el comportamiento eléctrico, en la temperatura de transición vítrea y en la densidad.

95 Reunión Nacional de Física –18 al 21 de Septiembre de 2010 – Malargüe, Mendoza, Argentina

ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL EFECTO MODIFICADOR DE LOS ÓXIDOS DE NA, LI, Y AG EN SEMICONDUCTORES VÍTREOS A BASE DE ÓXIDOS DE TELURIO Y VANADIO

Cardillo, E. (1,3); Frechero, M.(1,3) y Montani, R. (1,2)

frechero@uns.edu.ar

(1) INQUISUR- UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR- BAHIA BLANCA – ARGENTINA

(2)CIC - (3)CONICET

Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca.

En trabajos previos estudiamos el comportamiento eléctrico de la modificación de la matriz vítrea {[0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2TeO₂} con Li₂O y con Ag₂O. Estos estudios confirman la existencia de dos regímenes de conducción electrónica bien definidos cuando se incrementa paulatinamente la fracción molar del óxido modificador. Uno de conductividad predominantemente electrónica (característico de los óxidos de metales de transición), cuando x es menor que 0.5; y otro de conductividad predominantemente iónica cuando x es mayor que 0.5, debida fundamentalmente a la movilidad del catión metálico (Ag ó Li). La composición donde se alcanza el punto de inflexión en una isoterma de conductividad, resulta dependiente de la naturaleza del óxido modificador; obteniéndose este mínimo a menores valores de x cuando el modificador es el óxido de plata.

Consecuentemente, el objetivo planteado en el presente trabajo es proporcionar información estructural, que permita establecer una correlación entre los fenómenos de transporte iónico y electrónico presentes y la estructura de la matriz vítrea en vidrios de fórmula: x Na₂O (1-x) [0.5 V₂O₅ 0.5 MoO₃] 2 TeO₂, utilizando espectroscopia de impedancia, calorimetría diferencial de barrido y FTIR en un amplio rango de temperaturas y composición, con x= 0 hasta x=1.0.

Analizamos los efectos estructurales que tienen los diferentes cationes de los óxidos modificadores utilizados sobre la matriz vítrea, de acuerdo con su naturaleza y tamaño. Y cómo estas características se reflejan en el comportamiento eléctrico, en la temperatura de transición vítrea y en la densidad.

ESTUDIO CALORIMÉTRICO COMPARATIVO DEL EFECTO MODIFICADOR DE ÓXIDOS DE NA, LI Y AG, EN SEMICONDUCTORES VÍTREOS DE ÓXIDOS DE TELURIO Y VANADIO

Cardillo, E. ^(1,3); Terny, S. ^(1,3); Frechero, M. ^(1,3) y Montani, R. ^(1,2)

frechero@uns.edu.ar

(1) INQUISUR- UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR– BAHIA BLANCA – ARGENTINA
- (2)CIC - (3)CONICET

Los vidrios de óxidos de telurio son vidrios conductores mixtos (electrónicos e iónicos), y tienen gran importancia debido a su bajo punto de fusión y por carecer de propiedades higroscópicas (limitación característica de fosfatos y boratos). Otras características de importancia son su alta densidad, alto índice de refracción y buen carácter de transmisor infrarrojo.

En trabajos previos estudiamos el comportamiento eléctrico de la modificación de la matriz vítrea $\{[0.5 V_2O_5 \ 0.5 MoO_3] \ 2TeO_2\}$ con Li_2O , Ag_2O y Na_2O . Estos estudios confirman la existencia de dos regímenes de conducción electrónica bien definidos cuando se incrementa paulatinamente la fracción molar x . Uno de conductividad predominantemente electrónica (característico de los óxidos de metales de transición), cuando x es menor que 0.5; y otro de conductividad predominantemente iónica (característico de los óxidos de los metales Ag , Li ó Na), cuando x es mayor que 0.5. La composición donde se alcanza el punto de inflexión en una isoterma de conductividad, resulta dependiente de la naturaleza del óxido modificador; obteniéndose este mínimo a menores valores de x cuando el modificador es el óxido de plata.

En el presente trabajo nos proponemos brindar información estructural, que permita establecer una correlación entre los fenómenos de transporte iónico y electrónico presentes y la estructura de la matriz vítrea en vidrios de fórmula general: $x Me_2O (1-x) [0.5 V_2O_5 \ 0.5 MoO_3] \ 2 TeO_2$ (Me : Na , Li y Ag), utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido en un amplio espectro de temperaturas y composición, con $x= 0$ hasta $x=1.0$.

Informamos los efectos estructurales que tienen sobre la matriz vítrea los cationes de los óxidos modificadores utilizados, en función de su tamaño y naturaleza, y cómo estas características se reflejan en la temperatura de transición vítrea, en la energía de activación para el proceso de relajación estructural y en la entropía en la región de la transición vítrea.