



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

Materiales vítreos con aplicación en dispositivos de estado sólido de interés para las energías "Limpias". Conductores iónicos Nanodimensionados

Pablo Emmanuel di Prátula

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2016

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 de la Universidad Nacional del Sur durante el período comprendido entre el 28 de mayo de 2013 y el 24 de noviembre de 2016, bajo la dirección de la Prof. Dra. Marisa A. Frechero, del área de Fisicoquímica.

24/11/2016

Pablo Emmanuel di Prátula



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

Resumen

En este trabajo de tesis se estudió en profundidad la relación entre la respuesta eléctrica y las características estructurales de tres familias de electrolitos vítreos. Las dos primeras desarrolladas sobre matrices de TeO_2 presentaron conductividad mixta (una iónica-polarónica y la otra iónica por la coexistencia de dos iones). Con la tercera familia se puso un fuerte énfasis en el diseño de una matriz a base de óxidos de fósforo y bismuto, ambos compuestos de bajo costo y bajo impacto ambiental. Sobre esta matriz se logró obtener un excelente conductor de Li^+ .

La primer familia de electrolitos de fórmula general $x\text{Cu}_2\text{O} (1-x)(0.5\text{V}_2\text{O}_5 0.5\text{MoO}_3) 2\text{TeO}_2$ permitió determinar que la configuración electrónica del ión modificador es clave para comprender las interacciones con los componentes de la matriz vítrea y para establecer el tipo de respuesta eléctrica obtenida.

De la segunda familia, cuya fórmula general es: $0.7 (x\text{ZnO} (1-x)\text{Li}_2\text{O}) 0.3(0.5\text{MoO}_3 0.5\text{V}_2\text{O}_5)2\text{TeO}_2$ se ha logrado establecer que la incorporación del ZnO permite reforzar la conductividad iónica del Li^+ . Del estudio de la difracción de Rayos X, la densidad y otras cantidades estructurales derivadas se pudo poner en evidencia la correlación entre las modificaciones estructurales inducidas por los cationes cinc en esta matriz y la respuesta eléctrica obtenida. La mejora sustancial observada en la conductividad (aproximadamente 1 orden de magnitud) fue debido a la incorporación de un pequeño porcentaje de Zn^{2+} en la estructura.

Por último, y como se mencionó antes, con la tercer familia de electrolitos vítreos se hizo un esfuerzo adicional para conseguir un material a base de componentes menos perjudiciales para el medio ambiente. Se

obtuvieron vidrios a base de óxidos de fósforo y bismuto y hemos logrado obtener un electrolito sólido con una notable conductividad de Li^+ . A partir de los resultados de la respuesta eléctrica se ha discutido el origen del comportamiento no-Debye de la relajación. Las características estructurales estudiadas por difracción de Rayos X, densidad y FTIR han sido correlacionadas con el comportamiento eléctrico observado. Del trabajo realizado pudimos establecer que una de las composiciones de esta familia se presenta como un excelente candidato para ser aplicado a baterías de estado sólido. Adicionalmente, se analizó el envejecimiento de este material dado su potencial interés tecnológico.

Hemos finalizado esta tesis con el inicio del desarrollo de un prototipo de batería ensamblado con materiales completamente originales desarrollados en este grupo de trabajo.

Abstract

In this work, the relationship between the electric response and the structural characteristics of three families of glassy electrolytes was deeply studied. Two of them, composed by a TeO_2 matrix and modified by transition metal oxides. They, have shown mixed conductivity (ionic-polaronic and mixed-ionic). While, the composition of the third glassy electrolyte was made by a mix of phosphorous and bismuth oxides. Northworthy to note is that this material is low cost and environmental friendly and behaves as an excellent Li^+ ion conductor.

Features of the first glassy electrolyte family of formula $x\text{Cu}_2\text{O} (1-x)(0.5\text{V}_2\text{O}_5 \ 0.5\text{MoO}_3) \ 2\text{TeO}_2$ allowed us to determine that the electronic configuration of Cu^+ ion is the key to understand the interactions among the copper modifier ions and vanadium ions in the glassy tellurite studied and to establish the nature of the particular electrical conductivity response (ionic-polaronic).

The following family of formula: $0.7 (x\text{ZnO} (1-x)\text{Li}_2\text{O}) \ 0.3(0.5\text{MoO}_3 \ 0.5\text{V}_2\text{O}_5)2\text{TeO}_2$ has shown that the improvement of the lithium ionic conductivity was possible by the incorporation of small amounts of zinc oxide. X-Ray diffraction, density, and other structural quantities showed a correlated effect between the structural features induced by zinc cation on the glassy matrix with the electrical behavior of this glass. The large increase of the conductivity observed, almost one magnitude order was only due to the structural modifications induced by the presence of the Zn^{2+} cation and its ionic conductivity behavior, *i.e.* it was developed a mixed ionic conductor ($\text{Li}^+ + \text{Zn}^{2+}$).

Finally, the major achievement was the third family. A new lithium-phosphate- bismutate glass has provided a remarkable lithium ion solid electrolyte. The origin of the non-Debye behaviour of relaxations has been discussed in terms of inter-ionic Coulombic interactions. Structural properties studied by X-Rays diffraction, density and FTIR were correlated to the electrical behaviour of this material. From this work, the electrical behaviour of this new glassy electrolyte suggests that it is a potential candidate for being a solid electrolyte in all solid state lithium ion batteries. Additionally, the material aging was analyzed because of its potential technological application.

As a new start point for the work done in this thesis was built a solid state battery prototype assembled with completely original materials developed by our group of research: Fisicoquímica de conductores iónicos de estado sólido- Departamento de química–UNS (Universidad Nacional del Sur).

Índice

CAPÍTULO 1

Introducción	1
1.1- Historia del Vidrio	1
1.2- Vidrios de TeO_2	4
1.3- Vidrios de P_2O_5	6
1.4- Modelos de conducción	10
1.4.1- Modelo de Anderson-Stuart	10
1.4.2- Modelo del electrolito débil	13
1.4.3- Modelo de estructura dinámica	14
1.5- Aplicación de materiales vítreos para el desarrollo de baterías de estado sólido	15

CAPÍTULO 2

Objetivos	21
------------------------	----

CAPÍTULO 3

Síntesis de los materiales vítreos	24
3.1- Vitrificantes	25
3.2- Método de Quenching	25
3.3- Parte A: $[\text{xCu}_2\text{O} (1-\text{x})(0.5\text{V}_2\text{O}_5 0.5\text{MoO}_3)2\text{TeO}_2]$	27
3.4- Parte B: $[0.7(\text{xZnO} (1-\text{x})\text{Li}_2\text{O})0.3(0.5\text{MoO}_3 0.5\text{V}_2\text{O}_5)2\text{TeO}_2]$	28
3.5- Parte C: $[\text{xLi}_2\text{O} \text{yBaO} \text{cP}_2\text{O}_5 \text{zBi}_2\text{O}_3]$	29

CAPÍTULO 4

Técnicas de caracterización	31
4.1- Difracción de Rayos X (DRX)	31
4.1.1- Introducción	31
4.1.2- Método de difracción de Rayos X	32
4.1.3- Ley de Bragg	33
4.1.4- Aplicaciones	35
4.1.5- Límites de detección	36

4.1.6- Preparación de la muestra	36
4.2- Análisis térmico diferencial (DTA) – Calorimetría diferencial de barrido (DSC)..	37
4.2.1- Análisis térmico diferencial (DTA).....	37
4.2.2- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	38
4.2.2.1- Aplicaciones.....	40
4.2.2.2- Preparación de la muestra	40
4.2.2.3- Límites de detección	41
4.2.2.4- Medida experimental de la temperatura de transición vítrea (T_g)	41
4.3- Método de Arquímedes para la determinación de la densidad	43
4.3.1- Introducción.....	43
4.4- Espectroscopia Ultravioleta visible	45
4.5- Microscopía Óptica	47
4.6- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	49
4.7- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	50
4.7.1- Preparación de muestras.....	52
4.7.2- Limitaciones	53
4.8- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	54
4.8.1- Ventajas.....	55
4.8.2- Desventajas	56
4.8.3- Aplicaciones.....	56
4.8.4- Modos normales de vibración	56
4.8.5- Preparación de muestras.....	58
4.8.6- Preparación de muestras sólidas	58
4.9- Fluorescencia de rayos X	59
4.9.1- Ventajas y desventajas	62
4.9.2- Aplicaciones.....	63
4.9.3- Preparación de las muestras.....	63
4.9.4- Límites de detección	63
4.10- Espectroscopia de Impedancia Compleja.....	64
4.10.1- Circuito equivalente.....	70
4.10.2- Preparación de muestra	71

CAPÍTULO 5

Influencia de los óxidos de metales de transición de tipo M^+/M^{++} en el comportamiento eléctrico de los vidrios de Teluro-Vanadio	72
5.1- Difracción de Rayos X.....	75
5.2- Análisis térmico diferencial (DTA) – Calorimetría diferencial de Barrido (DSC). 76	
5.3- Densidad, volumen molar y OPD (número de moles de oxígeno por unidad de volumen)	79
5.4- Espectroscopia de Impedancia Compleja. Conductividad DC	82

5.5- Conclusiones.....	91
------------------------	----

CAPÍTULO 6

Conductividad iónica reforzada con ZnO para vidrios de telurio modificados.....	94
6.1- Difracción de Rayos X.....	95
6.2- Análisis térmico diferencial (DTA) – Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) .	95
6.3- Método de Arquímedes para la determinación de la densidad	96
6.4- Espectroscopia de Impedancia.....	100
6.5- Conclusiones.....	109

CAPÍTULO 7

Síntesis de un electrolito vítreo “amistoso” con el medio ambiente. Notable mejora en la conducción iónica.....	113
7.1- Difracción de Rayos X.....	113
7.2- Análisis térmico diferencial (DTA) – Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	116
7.3- Densidad, volumen molar y OPD	118
7.4- Espectroscopia UV-Visible	121
7.4.1- Energía de Urbach	126
7.4.1.1- Gráficos de Urbach.....	127
7.4.1.2- Índice de Refracción.....	129
7.4.1.3- Teoría de basicidad óptica.....	137
7.4.1.4- Microscopía electrónica de barrido (SEM)	139
7.4.1.5- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	139
7.4.1.6- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	140
7.4.1.7- Espectroscopia de Impedancia Compleja	144
7.4.1.8- Formalismos de la Impedancia:.....	149
7.4.1.9- Pérdida dieléctrico	153
7.4.1.10- Fluorescencia de Rayos X.....	156
7.5- Conclusiones.....	156

CAPÍTULO 8

Estudio de la entalpía de relajación estructural.....	161
8.1- Temperatura de transición vítrea.....	161
8.2- El proceso de relajación estructural	164
8.2- Procedimiento experimental.....	170

8.3- Resultados y discusión	170
-----------------------------------	-----

CAPÍTULO 9

Análisis térmico para la nucleación y crecimientos de fases cristalinas en materiales vítreos. Envejecimiento..... 176

9.1- Introducción.....	176
9.2- Nucleación homogénea	183
9.3- Procedimiento experimental.....	185
9.4- Cinética de cristalización	187
9.5- Parámetros a tener en cuenta para estudiar la estabilidad térmica	189
9.6- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopias de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) del material sin tratar	194
9.7- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopias de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) del material tratado por 3 días a 390°C	196
9.8- Espectroscopia de impedancia Compleja	198
9.8.1- Parte imaginaria del módulo eléctrico a temperaturas bajas, intermedias y altas	200
9.8.3- Parte real de la conductividad a temperaturas bajas, intermedias y altas	201
9.8.4- Parte real de la conductividad de todos los tratamientos térmicos y la matriz (LBPB).....	203
9.8.5- Respuesta desde la permitividad.....	203
9.9- Conclusión.....	204

CAPÍTULO 10

Prototipo de una batería de estado sólido. El inicio de una nueva etapa 208

CAPÍTULO 11

Conclusiones generales 210

Capítulo 1

Introducción

Introducción

1.1- Historia del Vidrio

El vidrio existe en la naturaleza desde que se consolidó la corteza terrestre y de él aprendió a servirse el hombre prehistórico varios milenios antes de que saliera de la mano del primer artesano. La mayor parte de los vidrios naturales son de origen volcánico y corresponden a otras tantas variedades de rocas eruptivas a partir de magmas, los cuales, bajo las condiciones en que se produjo su enfriamiento, no llegaron a cristalizar en especies minerales definidas.

Se ha podido demostrar que hace más de 3000 años se obtuvieron materiales vítreos, por primera vez de la mano del hombre, mezclando distintas piedras con potasa o sosa en recipientes cerámicos. Mucho más difícil resultó obtener vidrio incoloro, en lugar de los vidrios coloreados, para lo cual hubo que eliminar todos los componentes que pudieran dar origen al color. Pasaron muchos siglos hasta que esto se logró, consiguiendo la primera materia sólida producida por el ingenio del hombre que tenía la transparencia del agua y de las piedras preciosas ^{1,2,3}.

Al abordar el estudio de los vidrios y del estado vítreo se plantean tres cuestiones básicas previas: ¿Cómo se puede obtener una sustancia en estado vítreo? ¿Qué es un vidrio y cuáles son sus características? ¿Cuándo se dan las condiciones para que se pueda obtener un vidrio? Dichas preguntas pueden ayudar a comprender el funcionamiento de los materiales sintetizados.

Los vidrios por su forma estable podrían asemejarse a los sólidos pero desde el punto de vista de su desorden estructural su semejanza con los

líquidos son mucho más notables. Este hecho, que constituye una limitación para incluir a los vidrios entre los sólidos, resulta sin embargo insuficiente para aceptarlos como líquidos. Para la mayoría de los vidrios la transición vítrea (T_g) se observa cuando la viscosidad del material alcanza un valor de $\approx 10^{12}$ Pa.s este valor fue usado por C.A. Angell⁴ que en 1985 propuso una clasificación para los vidrios en fuertes y frágiles. Para afirmar esta clasificación graficó la viscosidad de varios líquidos y usó el valor de la T_g de una serie de compuestos formadores del vidrio para lograr una comparación de viscosidades en distintos rangos de temperatura^{5,6,7}.

Los materiales en estado sólido se clasifican en cristalinos, semi-cristalinos y amorfos. En los cristalinos los átomos adoptan disposiciones ordenadas y sucesivas formando estructuras tridimensionales periódicas, mientras que los amorfos carecen de una estructura ordenada.

A continuación, se ilustra en la fig.1.1.1 la diferencia esquemática bidimensional entre un material que representa a una estructura cristalina y otra que representa una estructura amorfa:

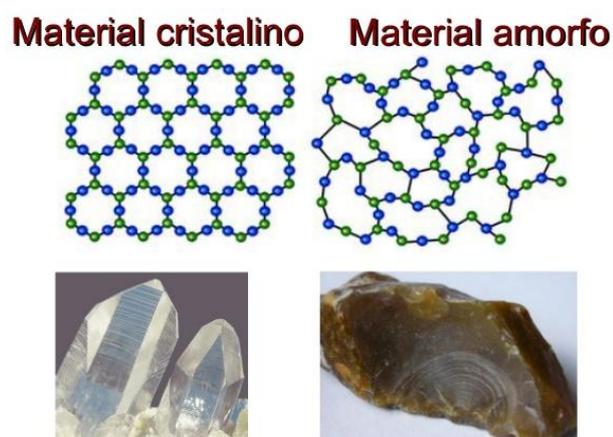


Figura 1.1.1: Representación esquemática de las diferencias estructurales entre un material cristalino y un material amorfo en 2D⁸

En la fig.1.1.2 se aprecia la variación del volumen específico en función de la temperatura:

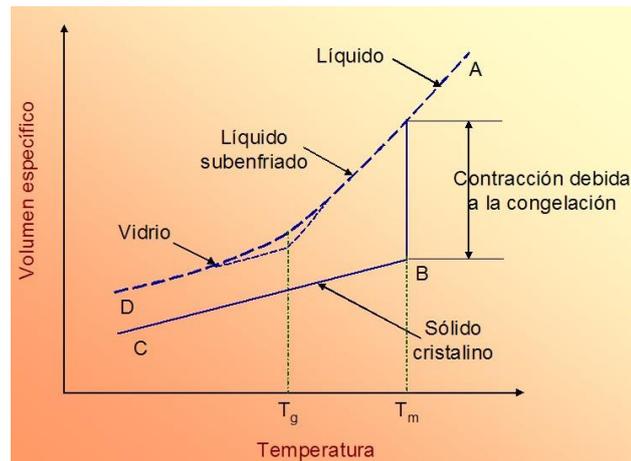


Figura 1.1.2: Comparación del comportamiento del volumen específico con la temperatura de los materiales cristalinos y amorfos. Los materiales cristalinos solidifican a la temperatura de fusión T_m , mientras que la temperatura de transición vítrea, T_g , es una característica del estado no cristalino⁴

Los sólidos cristalinos presentan una temperatura de fusión a la cual se genera la solidificación siguiendo el camino ABC en la fig.1.1.2, por el contrario, el sólido amorfo se vuelve más viscoso a medida que la temperatura va disminuyendo, siguiendo el camino AD, pasando de un líquido subenfriado a un estado vítreo en un intervalo pequeño de temperatura generando un punto de inflexión en la curva que se define como la temperatura de transición vítrea (T_g).

Las sustancias que pueden presentar un estado vítreo pueden ser tanto de naturaleza inorgánica como orgánica pero sin duda, el grupo más importante de sustancias que dan lugar a vidrios es el de los óxidos, ya que dentro de él quedan comprendidos los principales formadores de vidrio de interés científico y tecnológico, se pueden citar algunos óxidos como B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , V_2O_5 , TeO_2 ¹. Todos ellos pueden

formar vidrios por sí solos o mezclados con otros óxidos metálicos como los alcalinos y alcalinotérreos.

1.2- Vidrios de TeO₂

El óxido de telurio TeO₂ es el más estable de todos los óxidos con un punto de fusión de 733°C, en la tabla periódica el telurio está ubicado entre un metal y un no-metal siendo uno de los elementos denominados metaloides o semimetales⁹. La estabilidad del óxido de telurio es una de las propiedades que originalmente despertó la curiosidad de muchos investigadores primero respecto de sus sólidos cristalinos y luego de sus vidrios de teluros.

Los vidrios de telurio son de gran importancia científica y tecnológica, debido a su hiper-polarizabilidad y enlaces débiles de Te-O, el esqueleto atómico de los vidrios de telurio parece más abierto que otros vidrios como el de los silicatos, boratos y fosfatos^{10,11,12}.

Es muy difícil obtenerlo en estado vítreo puro, pero basta la presencia de pequeñas cantidades de otros óxidos, tanto formadores como modificadores, para que se obtengan vidrios binarios o ternarios en los que el telurio actúa como formador del esqueleto amorfo. Los primeros estudios amplios y sistemáticos sobre este tipo de vidrios se deben a M. Imaoka y a W. Vogel^{13,14,15}, en un momento se pensó que su estructura estaba constituida por iones Te⁴⁺ coordinados octaédricamente [TeO₆], pero posteriormente se ha comprobado que adoptan coordinaciones tetraédricas, en las que los grupos [TeO₄] adquieren la forma de bipirámides trigonales distorsionadas, las cuales se unen entre sí compartiendo vértices y dando lugar a estructuras similares a las de los vidrios de fosfato. Uno de los vértices del plano central de cada

bipirámide queda desprovisto de oxígeno, pero con un par libre de electrones dirigido hacia él¹⁶.

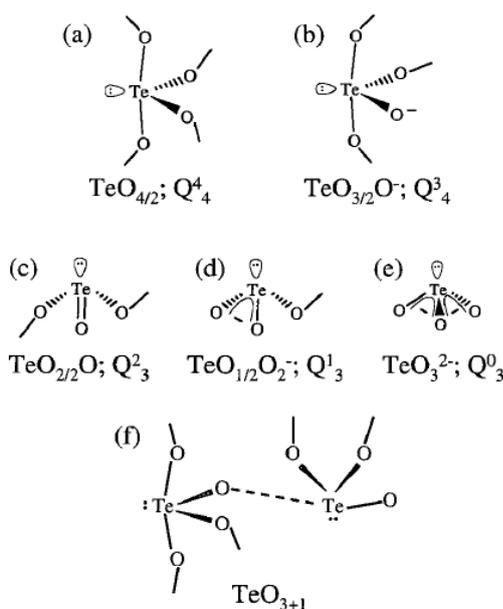


Figura 1.2.1: (a-e) Cinco unidades básicas que se encuentran en cristales de telurito alcalinos¹⁷. Se clasifican de acuerdo a la nomenclatura convencional y por la nomenclatura Q^n_m , (f) Muestra la unidad TeO_{3+1} donde uno de los enlaces Te-O es significativamente más largo en comparación con los otros tres enlaces. La unidad TeO_{3+1} se utiliza a menudo como un intermediario entre TeO_4 y TeO_3 a la hora de describir las estructuras de los vidrios de telurio¹⁸

El TeO_2 facilita la formación de vidrios para sistemas binarios con MoO_3 ^{19,20} y V_2O_5 ²¹ y en sistemas ternarios con P_2O_5 , con el que forma enlaces covalentes Te-O-P en estructuras mixtas en las que ambos óxidos se coordinan tetraédricamente²².

Los vidrios de telurio se caracterizan por su alta densidad, elevado índice de refracción y número de abbe (cantidad adimensional que surge al comparar el índice de refracción del material a distintas frecuencias), alta transparencia en la zona infrarroja y elevada susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden. Estas características, en conjunto con su baja temperatura de transición vítrea, los han dotado de una amplia funcionalidad como materiales ópticamente no lineales y moduladores acústicos-ópticos. La adición de P_2O_5 a los vidrios de

telurito permite ampliar su intervalo de transmisión óptica en la región ultravioleta^{11,22,23}.

1.3- Vidrios de P₂O₅

El pentóxido de fósforo, después del dióxido de silicio y del trióxido de boro, ocupa el tercer lugar en orden de importancia dentro de los óxidos formadores del esqueleto amorfo. En la práctica, la aplicación de los vidrios simples de fosfatos está limitada por su elevada solubilidad en medio acuoso. Sin embargo, mejora su estabilidad química mediante la incorporación de otros componentes. Se pueden preparar vidrios complejos de fosfatos cuyas propiedades especiales los hacen de mayor interés. Vidrios absorbentes de la radiación infrarroja, vidrios para láseres de alta potencia, vidrios resistentes a la acción del ácido fluorhídrico, vidrios para dosímetros de radiaciones ionizantes y algunos vidrios ópticos²⁴.

Tanto en los vidrios constituidos sólo por P₂O₅, como en los de composiciones binarias o de mayor complejidad, la unidad estructural fundamental es la coordinación tetraédrica [PO₄]; pero, a diferencia de los vidrios de silicatos, en los de fosfatos los grupos tetraédricos están unidos entre sí sólo por tres vértices, debido a que la penta-valencia del fósforo exige que uno de los cuatro oxígenos que le rodean esté unido a él por un doble enlace. Tales oxígenos constituyen, por lo tanto, puntos de interrupción en la propagación del esqueleto vítreo.

Los vidrios binarios de fosfatos han sido estudiados con varios óxidos alcalinos y alcalinotérreos y en todos ellos ha sido posible la incorporación de proporciones de óxido modificador superiores a 50 mol%²⁵. Dichos vidrios con

un grado de polimerización inferior a 2, para lo cual los vidrios binarios de silicato ya desvitrifican fácilmente, son considerados estables, según Stevels²⁶, por la asimetría que introduce en la estructura el doble enlace P=O. Dicho autor considera la asimetría molecular como un factor determinante de la vitrificación.

Los vidrios de fosfatos son conocidos por sus propiedades físicas tales como alto coeficiente de expansión térmica, bajas temperaturas de transición vítrea y alta conductividad eléctrica, estas propiedades son útiles para mejorar la conductividad iónica, para ser utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía y baterías de estado sólido, sin embargo poseen desventajas tales como la poca durabilidad química, alta higroscopicidad y baja densidad que limita su aplicación a nuevas tecnologías. Se reportó que la durabilidad y propiedades físicas de los vidrios de fosfatos pueden mejorarse con la adición de diferentes óxidos de metales, como por ejemplo, Al₂O₃, TiO₂, Bi₂O₃, etc.²⁷ Por otra parte, las propiedades físicas de los vidrios de fosfatos que contienen Bi₂O₃ exhiben cambios discontinuos cuando el rol de la estructura del catión Bi³⁺ es sustituido por un enlace más estable (P-O-Bi); la presencia de estos enlaces pueden mejorar la durabilidad química, la conductividad eléctrica y otras propiedades físicas mencionadas con anterioridad. La adición de Bi₂O₃ genera menor entrecruzamiento y una mayor interrupción en la conectividad de los poliedros^{28,29}.

La función de correlación obtenida a partir de la dispersión de neutrones parece sugerir que los P₂O₅ vítreos están contruidos sobre entidades moleculares como P₄O₁₀, aunque no se puede descartar la presencia de láminas onduladas que contienen 6 anillos de [POO_{3/2}] [ver (ec.1.1) y fig.1.3.1].

Las especies estructurales cambian gradualmente de Q^3 a Q^0 (Ultra, meta, pyro y orto), como se ve en la fig.1.3.2, en vidrios de fosfatos alcalinos^{30,31,32}.

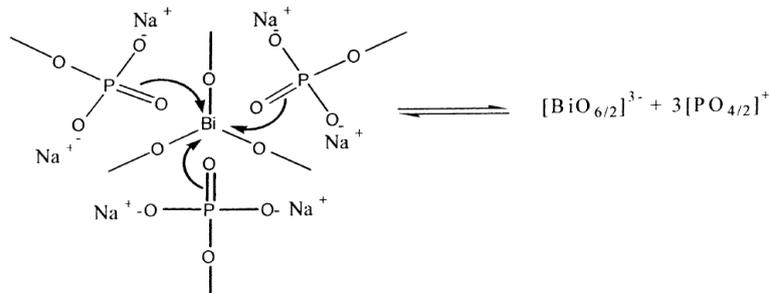
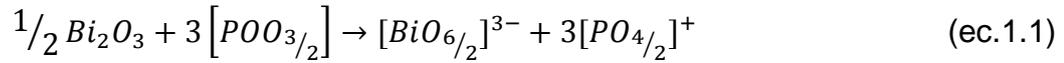


Figura 1.3.1: Representación esquemática de la interacción entre P_2O_5 y Bi_2O_3 (ec.1.1)³¹

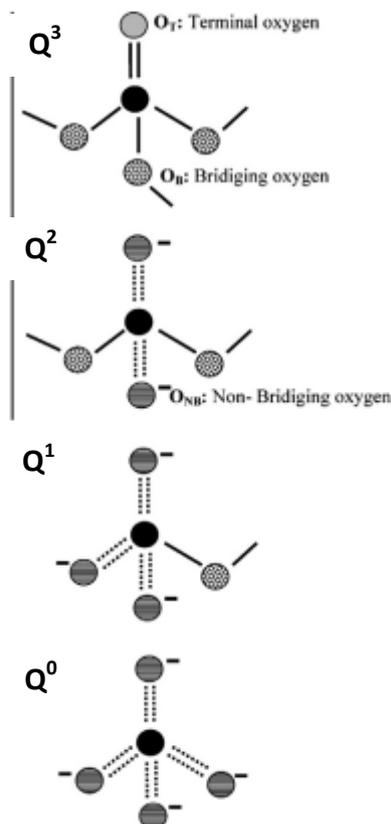


Fig. 1.3.2: Modelos grupos Q^n de vidrios de fosfatos (n representa el número de puentes de oxígeno por tetraedro)³⁰



Figura 1.3.3: Representación de las formas estructurales de fosfatos (Pyro, ortho y meta)³³

En los vidrios de fosfatos es más frecuente ver estructuras como las de pirofosfatos como unidades $[POO_{1/2}O_2]^{2-}$ donde se juntan con otras cadenas.

Aunque los vidrios de fosfatos o sus sulfuros han sido componentes en los sistemas que tienen haluros produciendo la más alta conductividad de Li^+ , los sistemas de fosfatos individuales nunca han sido sistemáticamente investigados, quizás a causa de las dificultades en la preparación cuando hay exceso de P_2O_5 ^{33,31}.

A diferencia de lo que ocurre en los materiales iónicos vítreos, en cristales iónicos la difusión (proceso que conduce a la igualdad de los potenciales químicos de las especies en las diferentes partes de un sistema) obedece a un mecanismo de defectos. Estos defectos pueden ser vacantes de red o sitios intersticiales en posiciones no normales. Las leyes de la difusión relacionan la velocidad de flujo de la partícula que se difunde, con el gradiente de concentración responsable de este flujo. Por el contrario, el transporte iónico en materiales vítreos se explica por mecanismos teóricos ya estudiados que se los vera a continuación para poder entender el comportamiento de los sistemas sintetizados en esta tesis, ya que en trabajos previos del grupo de investigación al que pertenezco se ha podido esclarecer ciertas características de la estructura en la matriz vítrea que influyen directamente en los procesos de

conducción, aportando los elementos que contribuyen a la obtención de los modelos teóricos necesarios para una descripción general.

1.4- Modelos de conducción

1.4.1- Modelo de Anderson-Stuart

Varios modelos han sido propuestos para estimar la energía de activación del proceso de transporte en vidrios alcalinos. En particular el modelo de Anderson-Stuart³⁴, que se considera uno de los más apropiados para relacionar los parámetros, tales como el radio iónico, la permitividad dieléctrica relativa y el módulo elástico, con el significado físico, sin embargo en los tiempos que fue formulado el modelo de A-S no se disponía de muchos datos experimentales es por eso que con el tiempo se fue modificando.

El modelo de A-S utiliza las ideas clásicas de la teoría del cristal iónico y de la elasticidad para explicar la migración de portadores de carga en materiales vítreos; Anderson y Stuart consideraron que la energía requerida para trasladar un ión de un lugar a otro en el esqueleto amorfo es la suma de dos términos: uno electrostático, ΔE_b (de energía de enlace) y otro de deformación elástica, ΔE_s , necesario para deformar la estructura lo suficiente como para que el átomo pase de un sitio a otro. Considerando que dichas posiciones están unidas por cilindros de radio r y que hay una energía de deformación indicada para ensanchar el radio r_D hasta el tamaño del radio r (radio del ión que se desplaza)³⁵.

La energía de activación es estimada por la siguiente expresión:

$$E = \Delta E_s + \Delta E_b = 4\pi G r_D (r - r_D)^2 + \frac{BZZoe^2}{\gamma(r+r_0)} \quad (\text{ec.1.2})$$

donde:

$$\Delta E_s = 4\pi G r_D (r - r_D)^2 \quad (\text{ec.1.3})$$

donde:

G = Módulo elástico.

r = Radio del ión que se desplaza.

r_D = Radio normal de la "puerta" (no expandida) en el vidrio.

B = Factor de desplazamiento finito.

γ = Parámetro de covalencia. [Experimentalmente es igual al valor de la constante dieléctrica del vidrio].

e = Carga del electrón.

Z y Z_o = Carga del par iónico: ion-oxígeno

La base del modelo se esquematiza en la figura 1.4.1.1:

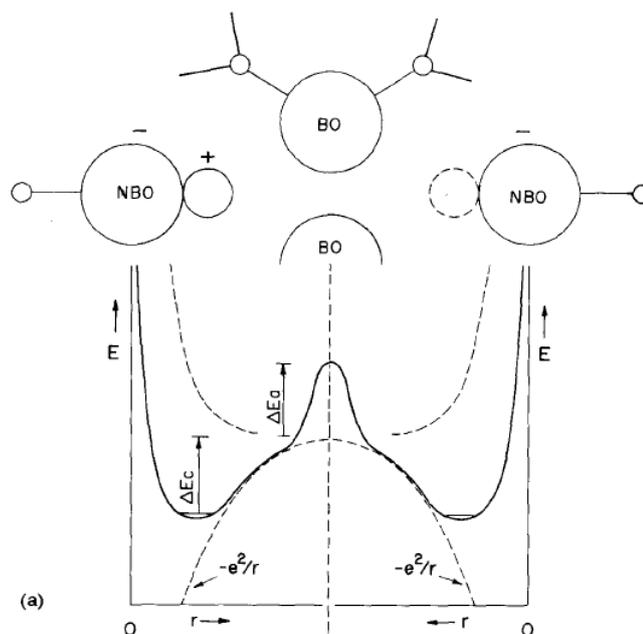


Figura 1.4.1.1: Energía del proceso de conducción de cationes, de acuerdo con el concepto de electrolitos fuertes³⁶

La disminución de la energía de activación podría estar asociada al aumento en el contenido de óxido modificador, ya que disminuye el parámetro del esqueleto amorfo y en consecuencia los sitios están más cerca, también puede ser por un incremento en el parámetro de covalencia a consecuencia de un aumento en la polarizabilidad de los iones óxidos o por una disminución de G y r_D , a consecuencia de una interrupción del esqueleto amorfo y un aumento en el número de oxígenos no puente.

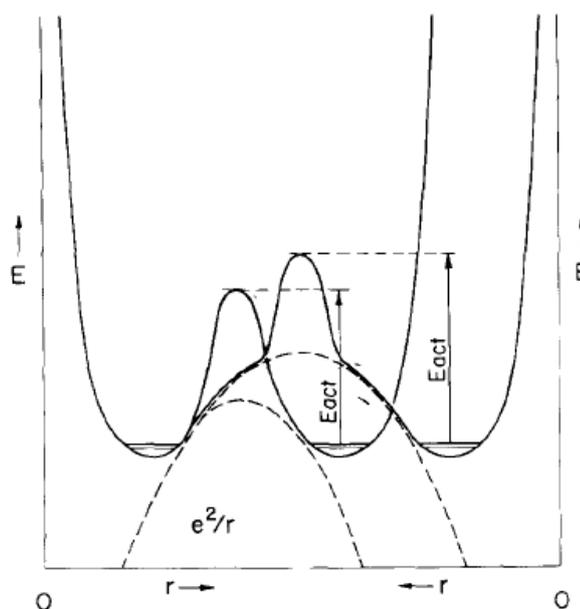


Fig. 1.4.1.2: Ilustración del efecto que se genera en el modelo por el incremento de la concentración de los iones oxígenos no-puente³⁶

Este modelo sólo describe el valor de la energía de activación para una composición determinada. Una modificación ha sido propuesta por Hakim y Uhlmann³⁷ con el fin de estudiar los efectos de la composición sobre la energía de activación en vidrios de silicatos alcalinos³⁶. Dichos autores describen la energía de deformación para la migración iónica en términos de la dilatación de cavidades elipsoidales en medios elásticos^{33,38}.

1.4.2- Modelo del electrolito débil

El modelo del electrolito débil puede explicar la variación de la conductividad con la composición del vidrio, dicha conductividad depende de la concentración de portadores de carga y de la movilidad de los mismos, hay dos interpretaciones que pueden explicar esta variación. Con respecto a la primera, la concentración de los portadores de carga no varía demasiado mientras que las variaciones en la movilidad con la composición son grande. Con respecto a la segunda interpretación, supone que la concentración de iones móviles varía de gran manera pero en esta la movilidad es independiente de la composición de vidrio.

Dicho modelo supone que la barrera de energía de corto rango es constante con la composición, y el efecto de la composición hace disminuir la diferencia de energía entre los sitios de iones móviles e inmóviles. El resultado es una mayor población de iones móviles a una determinada temperatura de acuerdo con el factor de Boltzmann. Si asumimos que el trabajo de poblar los sitios de iones móviles es principalmente de naturaleza electrostática, entonces podemos representarlo como un diagrama de energía de conducción, muy similar a la representada por el modelo de Anderson-Stuart (figura 1.4.1.1). La diferencia está en la presencia de barreras de energía que aparecen antes de la barrera de corto alcance de migración³⁶.

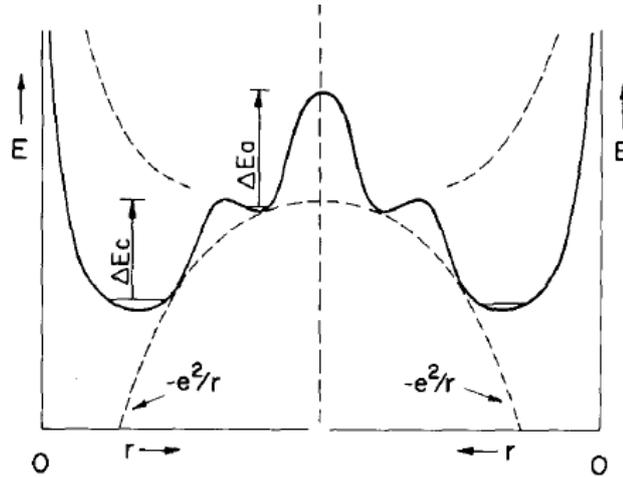


Fig.1.4.2.1: representación del modelo de electrolito débil³⁶

La diferencia entre los dos modelos no es grande. La misma fluctuación térmica que hace poblar los sitios de mayor energía en el modelo de electrolito débil traerá al portador de carga al borde de la barrera de corto rango en el modelo de A-S. El término electrostático en el modelo de A-S se asemeja al término de energía de promoción del modelo del electrolito débil que a su vez es equivalente al término “creación” en la teoría general. El término migración en la teoría general y el modelo de electrolito débil se refiere al término “energía de deformación” del modelo de A-S³⁶.

1.4.3- Modelo de estructura dinámica

El modelo de estructura dinámica está basado en la creación de caminos fluctuantes para el transporte de iones en los vidrios. Dicho modelo fue sugerido por Bunde³⁹ en donde las principales características de este modelo son:

- 1- El transporte iónico que se realiza mediante hopping (saltos)
- 2- Los iones móviles están activos en la estructura vítrea

3- La estructura vítrea continúa cambiando a pesar de estar muy por debajo de la T_g

La combinación de las dos primeras características (1) y (2) da lugar a varias relajaciones y efectos de “memoria” que son específicas de los vidrios conductores iónicos y tienen una fuerte influencia en el proceso de hopping.

Mass³⁹ desarrolló un modelo unificado para explicar el transporte iónico en vidrios con iones individuales o iones mixtos con lo cual incluye el nuevo y poderoso comportamiento observado para vidrios con iones individuales⁴⁰.

Este modelo describe la dependencia de la conductividad con la composición y también las principales características del efecto alcalino mixto sin necesidad de saber la química específica, la micro heterogeneidad estructural del vidrio o las interacciones ión-ión de largo alcance. Existe un efecto de memoria de sitio que provee un mecanismo universal para crear caminos de conducción en cualquier vidrio y además explica porque los aspectos del transporte iónico muestran características universales.

Además, este modelo explica la aparición de estructuras de largo alcance en los vidrios advirtiendo la existencia de un esqueleto conectivo.

1.5- Aplicación de materiales vítreos para el desarrollo de baterías de estado sólido

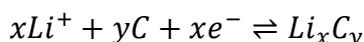
Durante los últimos 20 años los avances en las tecnologías de baterías de ión litio han impulsado a la mejora de los dispositivos electrónicos portátiles⁴¹. En la actualidad gran parte de la población utiliza a diario varios de estos dispositivos, como por ejemplo ordenadores portátiles, teléfonos móviles,

cámaras fotográficas, etc. Es por esto que el mercado de las pilas de ión litio está en pleno auge y se estima que el volumen de producción es del orden de miles de millones de unidades al año⁴². Por tanto, la tecnología de estos dispositivos está en un estadio muy avanzado, al menos por lo que respecta a celdas relativamente pequeñas. No obstante, la aplicación de las pilas de litio para automóviles eléctricos o para almacenamiento de grandes cantidades de energía todavía se encuentra en fase intensa investigación.

A pesar de que ya existen baterías de litio para vehículos eléctricos, todavía se busca mejorar la garantía de seguridad, dado que el litio y los materiales relacionados son altamente reactivos y pueden dar lugar a reacciones no deseadas. En ocasiones, un mal funcionamiento de la pila puede dar lugar a cortocircuito que conlleva un aumento incontrolado de la temperatura, pudiendo incluso acarrear un elevado peligro de incendio debido a los disolventes inflamables que forman parte del electrolito. Para mejorar la seguridad, son necesarios avances en los materiales esenciales de dichas pilas, sobre todo en aquellos que componen los electrodos o el electrolito

Estas baterías se caracterizan por emplear materiales activos de los electrodos positivos y negativo dos compuestos capaces de incorporar Li^+ reversiblemente.

Un ejemplo de una reacción global es la siguiente:



Donde Li_xC_y es grafito con litio intercalado⁴³.

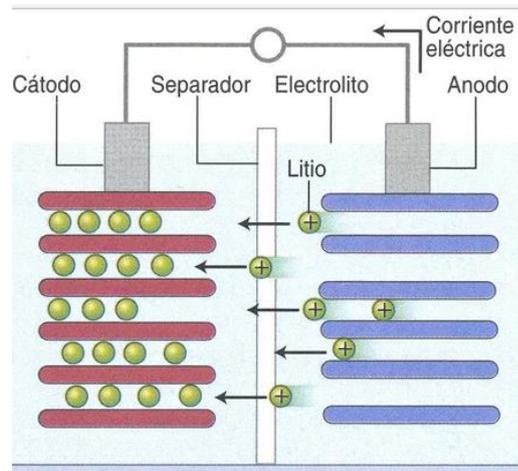


Fig.1.5.1: Esquema de una Batería de litio de estado sólido⁴⁴

Durante la etapa de carga (reacción de oxidación), los iones litio se separan del electrodo positivo que son transportados por el electrolito y se insertan en el electrodo negativo. En la etapa de descarga (reacción de reducción) el proceso tiene lugar en el sentido inverso. Durante el ciclaje de una batería, los iones litio van de un electrodo a otro, a la vez que los electrones se transfieren a través del circuito externo.

Los materiales comúnmente utilizados como electrodos positivos de las baterías son óxidos de metales de transición. Se han propuesto como alternativa a los materiales anódicos usuales (grafito), óxidos metálicos capaces de incorporar litio reversiblemente a bajo potencial.

Para ambos electrodos, son muy adecuados aquellos óxidos que poseen una estructura tipo espinela y con iones Li^+ ocupando las posiciones tetraédricas. Se ha demostrado que dichos iones litio pueden des-intercalarse manteniendo de la sub-red octaédrica de la espinela, la cual constituye un entramado de canales tridimensional muy adecuado para procesos de inserción/desinserción de litio⁴⁵.

Referencias:

1. Navarro, J. M. F. El Vidrio. (2003) ISBN: 9788400081584.
2. Aleixandre Ferrandis, V. El vidrio en la Tecnología Moderna. (1973) Madrid, España. ISBN: 84-600-5977-4.
3. Aramberri, J. Vidrio: arte, industria, sociedad. Fabrikart 16–31 (2010) ISSN: 1578-5998.
4. Angell, C. A. Relaxation in Complex Systems. Natl. Tech. Inf. Ser. (1985).
5. Angell, C. A. Perspective on the Glass Transition. 49, 863–871 (1988).
6. Angell, C. A., Mckenna, G. B., Mcmillan, P. F. and Martin, S. W. Relaxation in glass forming liquids and amorphous solids. (2000).
7. Mauro, J. C., Yue, Y., Ellison, A. J., Gupta, P. K. and Allan, D. C. Viscosity of glass-forming liquids. (2009).
8. <http://image.slidesharecdn.com/estadosmateria-120319180842-phpapp01/95/estados-de-la-materia-7-638.jpg?cb=1361964686>.
9. El-Mallawany, R. A. H. Tellurite Glasses Handbook Physical Properties and Data. (2002) ISBN: 9781439849835.
10. Yousef, E. S., Elok, M. M. and Aboudeif, Y. M. Optical, elastic properties and DTA of TNZP host tellurite glasses doped with Er³⁺ ions. J. Mol. Struct. 1108, 257–262 (2016).
11. Yousef, E. S., Hotzel, M. and Rossel, C. The effect of CdS addition on linear and non-linear refractive indices of glasses in the system TeO₂/Nb₂O₅/ZnO. J. Non. Cryst. Solids 354, 4675–4680 (2008).
12. El-Ok, M., Ibrahim, M. and Farouk, M. Structure and properties of rare-earth-doped glassy systems. J. Phys. Chem. Solids 69, 2564–2567 (2008).
13. Vogel, W. Phase separation in glass. Otto Schott Institute, Dep. Chem. Friedrich Schiller Univ. Jena (1977).
14. Imaoka, M. and Satake, J. Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo 12, 505 (1959).
15. M. Imaoka, Glass-formation range and glass structure. Adv. Glas. Technol. 149–164 (1962).
16. Neuroth, N. Zusammenstellung der Infrarotspektren von Glasbildnem und Gläsern. Glas. Ber. 41, 243–253 (1968).
17. Becker, C. R., Tagg, S. L., Huffman, J. C. and Zwanziger, J. W. Inorg. Chem 36, 5559–

- 5564 (1997).
18. McLaughlin, J. C., Tagg, S. L. and Zwanziger, J. W. The Structure of Alkali Tellurite Glasses. *J. Phys. Chem. B* 105, 67–75 (2001).
 19. Dimitriev, B. Y., Bart, J. C. J., Dimitrov, V. and Arnaudov, M. Structure of Glasses of the $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3$ System. *Z. anorg. allg. Chem.* 479, 229–240 (1981).
 20. Dimitriev, Y., Dimitrov, V. and Arnaudov, M. IR spectra and structures of tellurite glasses. *J. Mater. Sci.* 18, 1353–1358 (1983).
 21. Dimitriev, J., Arnaudov, M. and Dimitrov, V. IR-Spektralanalyse von Gläsern des Systems $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$. *Monatshefte für Chem.* 107, 1335–1343 (1976).
 22. Haubenreisser, U. Burger, H. Sternberg, U., S. Phosphotelluritgläser Teil 2. P-NMR Untersuchungen an Gläsern des Systems $\text{BaO-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ bei 109.3MHz. *Glas. Ber* 59, 174–184 (1986).
 23. Nasu, H. Uchigaki, T. Nakamaru, M., N. non-resonant type third-order optical nonlinearity of chalcogenide and tellurite glasses. *Sci. Technol. New Glas.* 175–180 (1991).
 24. Campbell, J. H. and Suratwala, T. I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy / high-peak-power lasers. *J. Non. Cryst. Solids* 263–264, 318–341 (2000).
 25. Kordes, E. Becker, H. Gläser der binären Systeme von P_2O_5 mit CdO , Na_2O und Li_2O . *Z. Anorg Allgem Chem* 260, 185–207 (1949).
 26. Stevels. Glass considered as a polymer. *Glas. Ind.* 35, 69–72, 100, 102, 135–138, 160 (1954).
 27. Minami, T. and Mackenzie, J. D. Thermal Expansion and Chemical Durability of Phosphate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 60, 232–235 (1977).
 28. Rao, P. S., Rajyasree, C., Babu, A. R., Teja, P. M. V and Rao, D. K. Effect of Bi_2O_3 proportion on physical, structural and electrical properties of zinc bismuth phosphate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 357, 3585–3591 (2011).
 29. Baia, L., Stefan, R., Kiefer, W., Popp, J. and Simon, S. Structural investigations of copper doped $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses with high bismuth oxide content. *J. Non. Cryst. Solids* 303, 379–386 (2002).
 30. Mingwei Lu, Fu Wang, Kuiru Chen, Yunya Dai, Qilong Liao, Hanzhen Zhu. The crystallization and structure features of barium-iron phosphate glasses. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 148, 1–6 (2015).

31. Shaim, A., Et-tabirou, M., Montagne, L. and Palavit, G. Role of bismuth and titanium in a model of structural units. *Mater. Res. Bull.* 37, 2459–2466 (2002).
32. Selvaraj, U. and Rao, K. J. Role of Lead in Lead Phosphomolybdate Glasses and a Model of Structural Units. *J. Non. Cryst. Solids* 104, 300–315 (1988).
33. Rao, K. J. Structural Chemistry of Glasses. *Journal of the American Chemical Society* 125, (2002).
34. Anderson, O. L. and Stuart, D. A. *J. Am. Ceram. Soc.* 37, 573 (1954).
35. Martin, S. W. Ionic Conduction in Phosphate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 1767–1783 (1991).
36. Martin, S. W. and Angell, C. a. DC and AC Conductivity in Wide Comparison Range $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ Glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 83, 185–207 (1986).
37. Hakim, R. and Uhlmann, D. Electrical conductivity of alkali silicate glasses. 12, 132–138 (1971).
38. Luis, M. and Nascimento, F. Test of the Anderson – Stuart model and correlation between free volume and the ‘ universal ’ conductivity in sodium silicate glasses. *J Mater Sci* 42, 3841–3850 (2007).
39. Armin Bunde a, Malcolm D. Ingram b, Philipp Maass a, P. The dynamic structure model for ion transport in glasses. 172–174, 1222–1236 (1994).
40. Souquet, J. L. and Perera, W. G. Thermodynamics Applied to Ionic Transport in Glasses. *Solid State Ionics* 40/41, 595–604 (1990).
41. Schalkwijk, W. Van and Scrosati, B. *Advances in Lithium Ion Batteries.* (2002).
42. Scrosati, B. and Garche, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources* 195, 2419–2430 (2010).
43. Road, S., Kingdom, U. and Puga, A. V. Alicyclic ammonium ionic liquids as lithium battery electrolytes A review. 31, 0–5 (2013).
44. <http://www.interempresas.net/Quimica/Articulos/130365-Nueva-bateria-de-litio-con-nanocarbono-y-silicio.html>
45. Ozawa, K. *Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications.* Wiley-VCH (2009).

Capítulo 2

Objetivos

Objetivos

El trabajo de esta tesis tuvo como objetivo fundamental el desarrollo de electrolitos vítreos conductores de ión litio de bajo impacto ambiental.

El estudio de electrolitos vítreos a base de óxidos busca una comprensión exhaustiva de la relación entre la conductividad eléctrica y una posible interpretación de su “estructura”.

Los modelos teóricos que explican los procesos de conducción permiten entender la relación entre conductividad-estructura, que es de principal interés en este tipo de materiales dada la existencia de cierto ordenamiento más allá de una distancia atómica (denominado orden de rango intermedio)¹. La razón fundamental de buscar su comprensión es que esta posible estructuración dominaría los procesos de conducción de los portadores de carga. Conocerla permitiría establecer los medios para su control y, en consecuencia, el diseño inteligente de materiales. Las variaciones de las propiedades eléctricas con la temperatura y la presión, su interacción con otros materiales en los dispositivos donde serán utilizados, la influencia de los factores ambientales y los efectos vinculados al envejecimiento, condicionan el campo de sus aplicaciones y de allí la necesidad de conocer con gran detalle sus propiedades.

Los objetivos específicos de este trabajo se detallan a continuación:

- Mejorar la conductividad iónica, fundamentalmente del ión litio.
- Conocer y regular la magnitud del factor de pérdida dieléctrica vinculado a la naturaleza (carga, tamaño y configuración

electrónica) de los óxidos constituyente. La completa visión del comportamiento eléctrico/dieléctrico de los materiales estudiados es de interés tecnológico, y permite establecer los rangos óptimos de aplicación para su uso en almacenamiento de energía.

- Comprender la influencia del tipo de portador de carga eléctrica de acuerdo a su relación con las características estructurales obtenidas. Teniendo en cuenta que los vidrios formados/modificados con óxidos de metales de transición y modificados con óxidos alcalinos y alcalino-térreos generan cambios estructurales cuando varía la carga y el tamaño del portador responsable de la conducción, es fundamental conocer estos cambios ya que permite mejorar o no, las funciones del material vítreo dependiendo de su utilización.
- Identificar las modificaciones inducidas en la matriz vítrea por la interacción de los cationes que dan lugar a la conductividad iónica. Entender en qué medida las propiedades de estabilidad química y transporte de carga eléctrica están controladas/influenciadas por la dimensión del material relevante en la conducción eléctrica. Para esto se estudiaron distintas técnicas de síntesis (fabricación) de los materiales, se realizó el estudio de sus propiedades eléctricas/dieléctricas (espectroscopia de impedancia) y de su estructura haciendo uso de diferentes metodologías (FTIR, DSC, UV-V, microscopias, entre otras).
- Sintetizar el mejor electrolito vítreo, para ello se buscó la mejor composición a base de elementos “amigables” con el medio

ambiente que permitiera una mayor conductividad del ión Li^+ , con el propósito de desarrollar una celda de estado sólido (secundaria) que soporte eficientemente un gran número de ciclos de carga-descarga sin perder vida útil.

- Por último, y en un aspecto un poco más ambicioso, se proyectó realizar un aporte significativo al desarrollo de un modelo general que permita explicar el transporte de carga eléctrica en materiales vítreos conductores iónicos.

Referencias:

1. Salmon, P. S. Order within disorder Call for correspondence. 87–88 (2002).

Capítulo 3

Síntesis de los materiales vítreos

Síntesis de los materiales vítreos

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 conduzca a la formación de una estructura que reúna las características de una fase vítrea¹.

La obtención de un sólido amorfo es posible a través de técnicas que busquen:

- 1- Retener a temperatura ambiente el estado desordenado del líquido,
- 2- Deshacer la estructura del cristal,
- 3- Producir directamente un esqueleto amorfo mediante reacciones químicas adecuadas.

El conocimiento de las disponibilidades de materias primas y la caracterización y control de éstas han sido siempre objeto de atención preferentemente para la industria vidriera, ya que de su adecuada elección depende la eficiencia del proceso de fusión, la vida de los materiales refractarios, la calidad del vidrio y la economía del producto final²⁻⁴.

El contenido de impurezas es, sin duda, el factor que más afecta, tanto desde el punto de vista cuantitativo como cualitativo. En este sentido, los productos preparados químicamente tienen la gran ventaja de presentar además de una pureza muy elevada, una mayor constancia de composición que las materias primas naturales. El único inconveniente es el precio elevado, y el factor económico es lo que más pesa a la hora de elegir una materia prima, es por eso que en esta tesis se ha tenido muy presente este concepto.

3.1- Vitrificantes

Bajo esta denominación genérica se agrupan las sustancias típicamente formadoras del esqueleto amorfo. Son las que constituyen el esqueleto estructural de los vidrios y, por lo tanto, las que les proporcionan sus características principales y les prestan su denominación genérica (vidrios de silicatos, de fosfatos, de boro-silicatos, etc.). Las propiedades de los vidrios están en gran parte determinadas por la naturaleza de los iones formadores y por el tipo de coordinación que adopten¹.

3.2- Método de Quenching

Entre los métodos utilizados para la síntesis de materiales amorfos existe el melt quenching o melt spinning que, en general, se trata de fundidos obtenidos por reacción a alta temperatura que han de enfriarse controlada y rápidamente para evitar su cristalización.

Todo proceso de fabricación de materiales amorfos debe presentar restricciones cinéticas que impidan que los átomos alcancen la situación de equilibrio termodinámico y la distribución periódica espacial de largo alcance.

La obtención de materiales amorfos desde un líquido dependerá de la velocidad de enfriamiento ($V = \frac{dT}{dt}$) (T = Temperatura y t = tiempo)¹.

En este trabajo se utilizaron los siguientes reactivos de grado analítico:

- Cu_2O - 96% PURE – Mallinckrodt.
- V_2O_5 – $\geq 99.9\%$ PURE – Cerac.
- MoO_3 – $\geq 99.95\%$ PURE – Cerac.

- ZnO – min. 99% PURE – Cicarelli.
- Li₂CO₃ – min 99% PURE – Anedra.
- Bi₂O₃ – ≥99.9% PURE – Aldrich.
- NH₄H₂PO₄ – >99.0% PURE – Fluka.
- BaCO₃ – ≥99.0% PURE – Laboratory (BDH) Reagent.
- TeO₂ - ≥99.0% Sigma Aldrich

Se detallan en una tabla periódica los elementos que constituyen los sistemas desarrollados (fig.3.2.1):

La imagen muestra una tabla periódica de elementos con los siguientes elementos resaltados con círculos rojos: Li (Litio), V (Vanadio), Mo (Molibdeno), Cu (Cobre), Zn (Zinc), P (Fósforo), Bi (Bismuto), Te (Teluro) y Ba (Bario). La tabla también incluye las series de Lantánidos y Actínidos en la parte inferior.

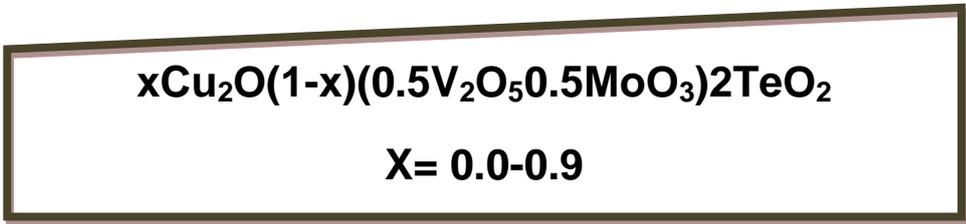
Fig 3.2.1: Tabla periódica en la que se señalan los elementos que forman parte de los materiales estudiados⁵.

Los óxidos de los elementos Te (Teluro), P (Fósforo) son formadores, los óxidos de los elementos V (Vanadio), Mo (Molibdeno) y Bi (Bismuto) son formadores modificadores y los óxidos de los elementos Li (Litio) Ba (Bario), Zn (Zinc) y Cu (Cobre.) son modificadores de la matriz vítrea.

La obtención de los materiales vítreos estudiados en esta tesis se realizaron mediante el método de “quenching” o, como se especificó al comienzo del capítulo de síntesis, el enfriamiento rápido del fundido. Durante este proceso, se pesaron cantidad estequiométricas de cada uno de los

reactivos en balanza analítica para preparar 5 gramos de muestra de cada composición. Una vez pesados los reactivos, las mezclas se homogenizan mecánicamente y luego se pasan a un crisol adecuado para su posterior fusión. Se han utilizado crisoles de diferentes materiales como porcelana y platino.

3.3- Parte A: síntesis de $x\text{Cu}_2\text{O}(1-x)(0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3)_2\text{TeO}_2$ $x=0.0-0.9$



El crisol con la mezcla de reactivos se colocó en una Mufla (Carbolite RHF 1600) donde se lo calienta a 850°C durante 40 minutos agitando para homogeneizar el fundido. Luego se volcó en forma de gotas sobre una placa de acero inoxidable a temperatura ambiente, templando a 200°C durante 2 horas para reducir el estrés mecánico retenido en el quenching.

Se obtuvieron gotas brillantes de color negro como se muestra en las siguientes figuras:



Fig.3.3.1: Muestras en forma de gotas



Fig.3.3.2: Mufla donde se realizó la síntesis

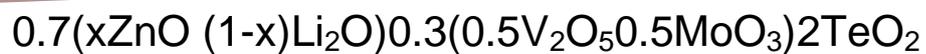


Fig.3.3.3: Templado a 200°C



Fig.3.3.4: Muestras en forma de polvo

3.4- Parte B: $0.7(x\text{ZnO} (1-x)\text{Li}_2\text{O}) 0.3(0.5\text{V}_2\text{O}_5 0.5\text{MoO}_3)2\text{TeO}_2$ $x=0.0-0.9$



$$X = 0.0-0.9$$

Se procedió de la misma manera que la parte A, a excepción de que al comienzo fue necesario un calentamiento de 200-250°C para descarboxilar (liberar CO₂) por la presencia de Li₂CO₃, después se lo dejó 30 minutos a 850°C, en donde, se lo agitó cada 10 minutos para asegurar la homogeneización. Por último, se los dejó templar 2 horas en una placa calefactora a 200°C con el objetivo de reducir el estrés mecánico que se produce en el momento del quenching. Finalmente, se obtienen gotas brillantes de color naranja que van haciéndose más claras a medida que aumenta la cantidad de ZnO en el sistema como se observa en la fig.3.4.1:



Fig.3.4.1: Muestra de ZnO-Li₂O de todas las composiciones en forma de gotas

3.5- Parte C: Li₂O/BaO/P₂O₅/Bi₂O₃

Electrólitos	Li ₂ O (mol%)	BaO (mol%)	P ₂ O ₅ (mol%)	Bi ₂ O ₃ (mol%)
LBPB	--	19	74	7
LBPB1	19	16	58	7
LBPB2	24	15	55	6
LBPB3	32	32	32	4
LBPB4	42	18	36	4
LBPB5	55	8	33	4
LBPB6*	--	19	61	20
LBPB7*	60	7	25	8

Tabla 3.5.1: Los porcentajes en moles de los materiales vítreos sintetizados

En la Parte C para realizar la fusión de la muestra se lo llevó a 300°C en una Mufla durante 5 horas con el objetivo de liberar CO₂ (g) y NH₃ (g) debido a que se utilizaron reactivos en forma: Li₂CO₃, NH₄H₂PO₄ y BaCO₃. Luego se lo sometió a una rampa de calentamiento de 40°C/min hasta alcanzar 1080°C donde se lo dejó 2 horas agitando el recipiente cada 1 hora para su homogeneización. Por último, se volcó el fluido en una placa de acero inoxidable a 0°C y se aplastaron con cilindros de aluminio a la misma temperatura donde después se dejó en una placa calefactora a 250°C durante 2 horas (templado) con el objetivo de reducir el estrés mecánico que se produce en el momento del quenching. Finalmente, se obtienen “monedas” transparentes de muy bajo espesor como se observa en las siguientes figuras:



Fig 3.5.1: Síntesis de electrólitos

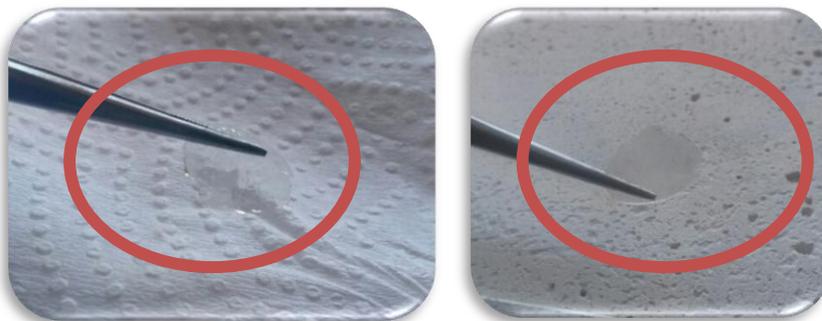


Fig 3.5.2: Fotos de uno de los electrólitos transparentes sintetizados (LBPB5)

Referencias:

1. Navarro, J. M. F. El Vidrio. (2003) ISBN: 9788400081584.
2. Melo, M. E. R. and Rivera, M. H. Estructura de sólidos amorfos. III, 7–14 (2000).
3. Groover, M. P. Fundamento de Manufactura Moderna. (2007).
4. Callister, William, D. R. Materials Science and Engineering.
5. http://img00.deviantart.net/5383/i/2012/351/b/e/breaking_mendeleev_by_ciaran_nash

Capítulo 4

Técnicas experimentales

Técnicas de caracterización

- 4.1- Difracción de Rayos X
- 4.2- Análisis térmico diferencial (DTA) – Calorimetría diferencial de Barrido (DSC).
- 4.3- Método de Arquímedes para la determinación de la densidad.
- 4.4- Espectroscopia Ultravioleta visible.
- 4.5- Microscopía Óptica.
- 4.6- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- 4.7- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
- 4.8- Espectroscopia infrarroja (FTIR)
- 4.9- Fluorescencia de Rayos X
- 4.10- Espectroscopia de impedancia electroquímica

4.1- Difracción de Rayos X (DRX)

4.1.1- Introducción

Los rayos X interactúan con los electrones que rodean a los átomos dado que su longitud de onda es del mismo orden de magnitud que el radio atómico. La longitud de onda es expresada usualmente en unidades de Angstrom ($1\text{Å} = 10^{-8} \text{ cm}$).

La energía de los rayos X es del orden de 12.3 KeV (kilo electronvoltio).

La energía por fotón es:

$$\varepsilon = \hbar\omega = \left(\frac{h}{2\pi}\right)(2\pi\nu) = h\nu \quad (\text{ec.4.1})$$

donde h es la constante de Planck ($h = 4.1357 \times 10^{-15} \text{ eV s}$) y ν la frecuencia de rayos X, que puede ser expresada por medio de su longitud de onda (λ) y la velocidad de la luz (c), como:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (\text{ec.4.2})$$

Podemos representar la ecuación de arriba como:

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(4.1357 \times 10^{-15} \text{ eVs})(2.9 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1})}{10^{-8} \text{ cm}} \approx 12.3 \times 10^3 \text{ eV} \quad (\text{ec.4.3})$$

Por este tipo de características (tamaño de λ y energía) es que los rayos X pueden ser utilizados para explorar las estructuras de los cristales por medio de experimentos de difracción de rayos X, pues la distancia entre los átomos de una red cristalina es similar a λ de los rayos X¹.

4.1.2- Método de difracción de rayos X

Es una técnica que utiliza un haz de rayos X que atraviesa un cristal. Al entrar en contacto con el cristal, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino.

La difracción de rayos en muestras poli-cristalinas permite identificar las fases cristalinas tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo, puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico donde se registran los picos máximos de difracción.

La difracción de rayos X se genera cuando las ondas incidentes en los planos paralelos de un cristal se reflejan e interfieren de una manera

constructiva. Dicho efecto se produce cuando la trayectoria recorrida por el haz es un múltiplo entero n de la longitud de onda $(\lambda)^2$.

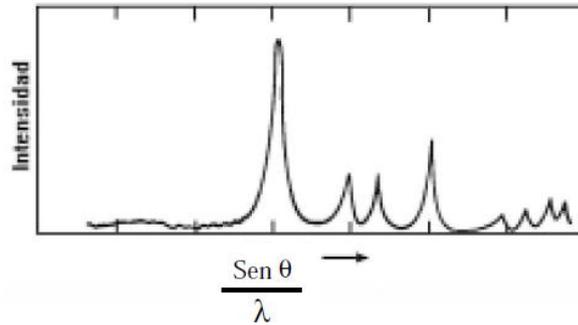


Fig. 4.1.2.1: Diagrama de Rayos X de un cristal³

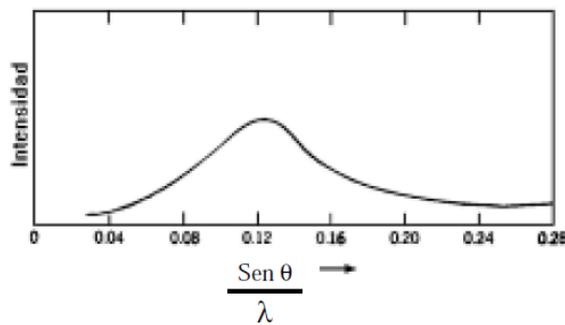


Fig. 4.1.2.2: Diagrama de Rayos X de un sólido amorfo³

El diagrama de rayos X de un polvo cristalino (fig.4.1.2.1) presenta líneas nítidas, cada una corresponde a un plano cristalográfico. El diagrama de un material amorfo muestra solamente una curva difusa, indicando la ausencia de planos cristalográficos mostrado en la fig.4.1.2.2.

4.1.3- Ley de Bragg

La Ley de Bragg predice la dirección en la que se produce la interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal (fig.5.1.3.1). Esta ley describe el fenómeno de difracción y confirma la existencia de partículas reales en la escala atómica.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \tag{ec.4.4}$$

donde:

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos X,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

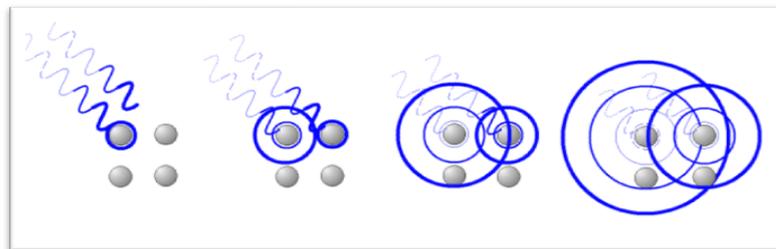


Fig.4.1.3.1: Los átomos superiores re-emiten la radiación tras ser alcanzados por ella. Los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente se muestran como la zona de intersección de los anillos⁴

De acuerdo al ángulo de desviación, el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (fig.4.1.3.2 esquema de la izquierda) o destructiva (fig.4.1.3.2 esquema de la derecha). Además, existen ángulos privilegiados en los cuales la interferencia es constructiva².

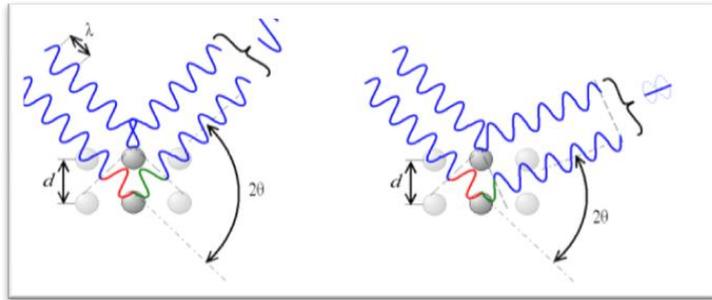


Fig.4.1.3.2: Interferencia constructiva (esquema izquierdo), interferencia destructiva (esquema de la derecha)⁵

Como se observa en la fig.4.1.3.3, una cantidad de infinita de grupos de planos paralelos atraviesan los puntos que definen en el espacio la estructura cristalina. Cada grupo de planos paralelos se identifican con un conjunto de tres números enteros (h,k,l) denominados índices de Miller^{2,6,7}.

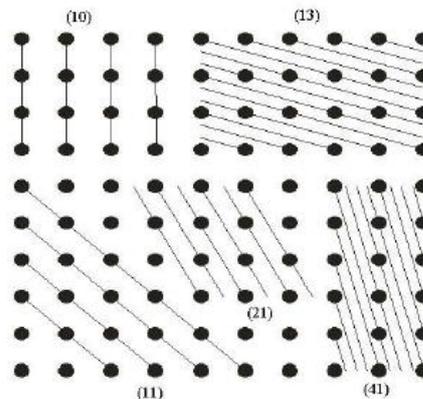


Fig.4.1.3.3: Familia de planos intersectando puntos de una red bidimensional

4.1.4- Aplicaciones

La difracción de rayos X es un método no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales (fluidos, metales, minerales, recubrimiento de capa fina, cerámica y semiconductores).

Esta técnica se aplica para identificar y analizar cualitativa y cuantitativamente la composición mineralógica de una muestra cristalina. Otras

aplicaciones son la determinación de tamaños de cristales y del coeficiente de dilatación térmica, así como los cálculos sobre la simetría del cristal y, en especial, la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red. También se realizan habitualmente por difracción de rayos X los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, soluciones sólidas, medición del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc¹.

4.1.5- Limites de detección

El límite de detección para esta técnica es de alrededor del 1%. Requiriéndose no más de un gramo de muestra¹.

4.1.6- Preparación de la muestra

La muestra se muele en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino homogéneo. Las pequeñas partículas quedan orientadas en todas las direcciones posibles asegurando que un número significativo esté orientado de tal manera que se cumpla la ley de Bragg, para la reflexión de todos los espacios interplanares posibles.

La difracción de Rayos X se llevó a cabo sobre las muestras en polvo en un difractómetro PW1710 BASED en modo de escaneo continuo con ánodo de cobre a una tensión de 45kV y con una corriente eléctrica de 30mA. Las muestras fueron expuestas a la radiación de Cu K α ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) a temperatura ambiente. La adquisición de los difractogramas se realizó barriendo ángulos entre 3° y 60° en el rango de 2θ a temperatura ambiente.

Referencias:

1. Jenkins, R. and Snyder, R. L. Diffraction theory. (1996). ISBN: 978-0-471-51339-1.
2. Alexander, L. E. and Klug, H. P. X-ray Diffraction Procedures for polycrystalline and amorphous materials. (1974). ISBN: 978-0-471-49369-3.
3. Taylor, T. D. Structure and Properties of Glasses. (1991).
4. Chan, C. D. N. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0c/Diffusion_rayleigh_et_diffraction.png.
5. Chan, C. D. N. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/74/Loi_de_bragg.png.
6. Jenkins, R. and Snyder, R. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. (1996). ISBN: 978-0-471-51339-1.
7. Bish, D. L. and Post, J. E. Volume 20: Modern Powder Diffraction. (1989). ISBN: 0-939950-24-3.

4.2- Análisis térmico diferencial (DTA) – Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

4.2.1- Análisis térmico diferencial (DTA)

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o material) en función de la temperatura.

En el Análisis Térmico Diferencial (DTA) se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) y transiciones tanto endotérmicas como exotérmicas en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

Es una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico. Sin embargo, con un adecuado calibrado es posible convertirla en semicuantitativa y obtener información del calor involucrado en el proceso¹.

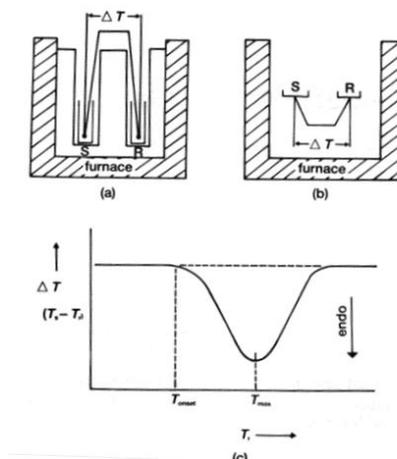


Fig.4.2.1.1: (a) Instrumento clásico (S= Muestra, R= referencia), (c) Curva típica de DTA¹

4.2.2- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El DSC es una técnica termo-analítica cuyo propósito es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que ocurre entre una muestra y un material inerte de referencia cuando ambos se calientan. Es decir, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o desprendido durante las transiciones. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra dependerá de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

Durante el proceso de medición la muestra y la referencia se mantienen a la misma temperatura, dado que se calientan de manera independiente y utilizando una sola fuente. La temperatura se mide con termocuplas que se

localizan dentro del recipiente o acopladas a la superficie exterior del mismo. Es necesario un calibrado previo del instrumento que, generalmente, es diferente para cada velocidad de calentamiento o enfriamiento. El programa de temperatura puede estar diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente en función del tiempo.

Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones. Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una transición dada. Así, la entalpía de la transición puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\Delta H = KA \quad (\text{ec.4.5})$$

donde:

ΔH : Entalpía de la transición.

K: Constante calorimétrica.

A: Área bajo la curva.

La constante calorimétrica varía según el instrumento y, por tanto, debe ser determinada analizando una muestra bien caracterizada con entalpías de transición conocidas¹.

Desventajas

Si bien los principios básicos en los que se basa esta técnica son muy sencillos, existen muchas variables que deben tenerse en cuenta y que son difíciles de controlar.

Las variables más importantes se muestran a continuación:

- i) De tipo instrumental:

- Velocidad de calentamiento (enfriamiento),
- Tipo de sensor de temperatura,
- Tipo de registro del termograma.

ii) De la muestra:

- Tamaño de la muestra,
- Grado de división de la muestra,
- Empaquetamiento,
- Control atmosférico,
- Tratamiento previo.

4.2.2.1- Aplicaciones

Se trata de técnicas muy versátiles, aplicables a un gran número de campos tales como ciencia y tecnología de polímeros, ciencia y tecnología de los materiales carbonosos, ciencia de materiales, catálisis, industria farmacéutica, industria metalúrgica, petrología, etc. Además, el DSC es utilizado para determinar cambios de fase más sutiles como, por ejemplo, las transiciones vítreas.

4.2.2.2- Preparación de la muestra

La muestra se muele en un mortero y para la incorporación al instrumento se utilizan cápsulas de aluminio, empleando 10-20 mg de muestra en un rango de 25°C a 400°C (dependiendo de la cápsula) calentando a una velocidad de 10°C/min o dependiendo con que rampa de calentamiento se desea trabajar. Normalmente estas cápsulas se sellan con una tapa de

aluminio para impedir que, por problemas de dilatación o descomposición de la muestra, se proyecte fuera de la cápsula contaminando el pocillo^{2,3}.

4.2.2.3- Limites de detección

Precisión calorimétrica: $\pm 0.05\%$, basada en estándar Indio metálico.

Margen Dinámico de Medición: $>\pm 500$ mW.



Fig.4.2.2.3.1: Calorímetro diferencial de barrido (DSC Q20 adosado a un DSC refrigerated cooling system)

4.2.2.4- Medida experimental de la temperatura de transición vítrea (T_g)

El fenómeno de la transición vítrea es un proceso de no equilibrio y tiene un carácter cinético. Este hecho se manifiesta en las medidas de DSC, donde la T_g depende de la historia térmica de la muestra, particularmente, de la velocidad de enfriamiento que es la que determina el estado inicial del vidrio que se va a estudiar, así como la posterior velocidad de calentamiento del instrumento durante la obtención del termograma.

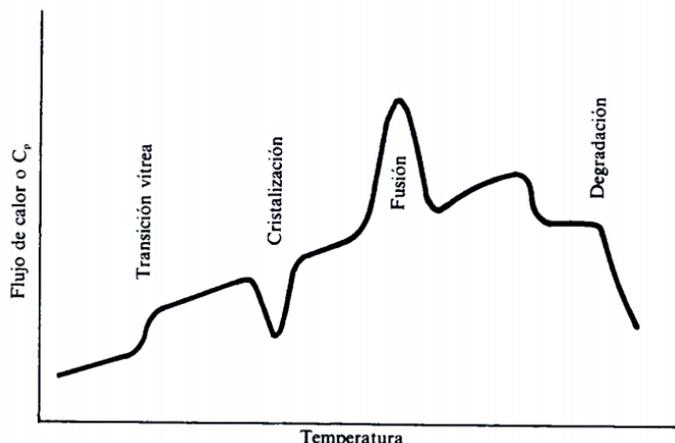


Fig.4.2.2.4.1: gráfico teórico característico de un DSC⁴

La temperatura de transición vítrea no es una constante del material vítreo, ya que depende de muchos parámetros, tales como la velocidad de calentamiento, su envejecimiento físico, etc. Por otra parte, el valor de la T_g va a ser diferente si enfriamos el líquido ó si la obtenemos calentando el vidrio. La explicación compleja de este fenómeno todavía está en desarrollo pero se puede tomar ventaja de estas particularidades⁵. Muchos autores han explicado con gran detalle que hay varias expresiones para mostrar la dependencia de la T_g (llamada T_f ó ficticia para evitar confusión con la T_g que esta comúnmente relacionada con una velocidad de calentamiento específico) con la velocidad de calentamiento/enfriamiento durante su medición $q^{\pm 6,7,8}$.

Referencias:

1. Gallaher, P. K. and Brown, M. E. Handbook of thermal analysis and calorimetry. (1998). ISBN: 978-0-444-82086-0
2. Shriver, D. F. and Atkins, P. W. Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, 4th edition. (2006) ISBN: 0716748789.
3. West, A. R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition. (2014). ISBN: 978-1-119-94294-8

4. Uceta, M. Á. L. and Zubiaga, A. H. Técnicas de caracterización de polímeros. (1991).
5. Angel, C. A. The glass transition. Solid State Mater. Sci. 1, 578–585 (1996).
6. Cernošek, Z., Holubová, J., Cernošková, E. and Liškab, M. Enthalpic Relaxation and the Glass Transition. J. Optoelectron. Adv. Mater. 4, 489–503 (2002).
7. Yamamuro, O., Oishi, Y., Nishizawa, M. and Matsuo, T. Enthalpy relaxation of glassy glycerol prepared by rapid liquid quenching. 235–237, 517–521 (1998).
8. Moynihan, T. C., Easteal, A. J. and Wilder, J. Dependence of the glass Transition Temperature on Heating and Cooling Rate. 7, (1974).

4.3- Método de Arquímedes para la determinación de la densidad.

4.3.1- Introducción

Arquímedes (287-212a.C.) descubrió una forma de medir la densidad de los cuerpos y estableció el siguiente principio:

“Todo cuerpo sumergido en el seno de un fluido, sufre una fuerza ascendente (empuje) cuyo valor es igual al peso del fluido desalojado por el cuerpo”.

Precisamente, al sumergir un cuerpo en fluido ésta ejercerá un empuje sobre él. Si recordamos la tercera ley de Newton, con toda acción ocurre siempre una reacción igual y contraria. Se puede entonces determinar que el cuerpo reaccionará sobre el agua con idéntica fuerza y sentido contrario.

La densidad es una propiedad intensiva de la materia ya que se define como la masa por unidad de volumen. El método de Arquímedes está vinculado al cálculo de la densidad de diversos objetos que se encuentran en la naturaleza.

El incremento del empuje es una consecuencia de la tercera ley de Newton. Justamente, al tener un vaso precipitado con alcohol isopropílico sobre la balanza y al sumergir un objeto en él, el alcohol ejerce un empuje (E) sobre el cuerpo de manera tal que este último reacciona con una fuerza igual y opuesta sobre el mismo. Así la densidad del material, considerado un sólido homogéneo, puede obtenerse aplicando la siguiente ecuación:

$$\delta_{v(o_t)} = \frac{m}{(m-m')} \delta_{l(o_t)} + \delta_{a(o_t)} \left(1 - \frac{m}{(m-m')}\right) \quad (\text{ec.4.6})$$

donde:

m= Masa del cuerpo suspendido en el aire [g]

m´= Masa del cuerpo sumergido en el líquido [g]

$\delta_{l(o_t)}$ = Densidad del líquido [g.cm⁻³]

$\delta_{a(o_t)}$ = Densidad del aire [g.cm⁻³]

$\delta_{v(o_t)}$ = Densidad del vidrio [g.cm⁻³]



Fig.4.3.1.1: balanza analítica donde se determinaron las densidades

Se realizaron tres medidas de densidad en cada caso con una desviación estándar de $\pm 0.002 \text{ g.cm}^{-3}$, de los valores de densidades obtenidos se puede determinar el volumen molar ($V_m = \frac{M_m}{\rho}$) y el OPD (numero de moles de oxígeno por unidad de volumen) para cada una de las composiciones.

4.4- Espectroscopia Ultravioleta visible

La absorción de radiación ultravioleta visible proviene de la excitación de los electrones enlazantes y como consecuencia, las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces que existen en las especies de estudio. Son más importantes las aplicaciones de la espectroscopia de absorción ultravioleta y visible para la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes o también llamados cromóforos.

Utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 200 y los 800nm (energía comprendida entre las 286 y 36 Kcal/mol).

Un espectro UV tiene la forma que se muestra en la figura 4.4.1:

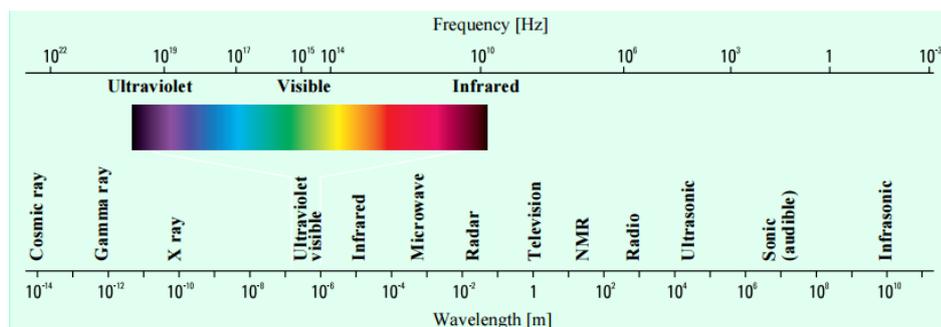


Fig.4.4.1: Espectro electromagnético¹.

Los máximos de absorción se deben a la presencia de cromóforos (parte o conjunto de átomos de una molécula responsable de su color) en la molécula.

Para caracterizar dichas absorciones además de la longitud de onda máxima para cada absorción debemos recordar la ley de Lambert-Beer, según la cual, dependiendo del tipo de enlace que consideremos como cromóforos la excitación electrónica que puede observarse es:

$$\log I/I_o = \epsilon bc \quad (\text{ec.4.7})$$

donde:

I_o = Intensidad incidente.

I = Intensidad transmitida.

ϵ = Coeficiente de absorción.

c = Concentración de la especie absorbente.

b = longitud atravesada por la luz en el medio¹.

En las moléculas existen también átomos o grupos de átomos que no absorben radiación, pero hacen que se modifiquen alguna de las características de la absorción del cromóforo, se denominaban a tales grupos auxocromos^{2,3,4}.

Aspecto de un espectro UV-Visible:

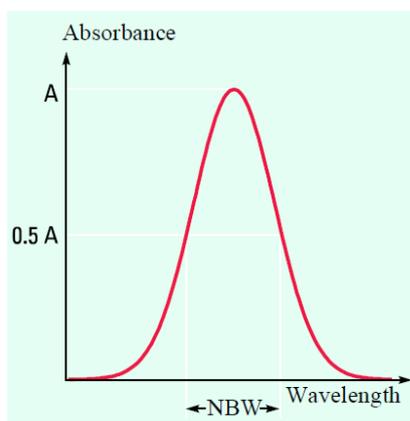


Fig.4.4.2: espectro UV-Visible teórico¹

Los electrolitos vítreos del capítulo 7 se analizaron por Espectroscopia UV-Visible con un Espectrómetro Agilent Carry 60 UV-Vis de 300 a 700nm. Para la determinación se pego un fragmento del vidrio en una cubeta abierta (fig.4.4.3) que está situada a una distancia de 1 cm del camino óptico.



Fig.4.4.3: Cubeta utilizada en el Espectrómetro UV-Visible

El objetivo principal de la realización de las mediciones fue obtener más información sobre la estructura de los materiales vítreos sintetizados. En el capítulo 7 se presenta el análisis con más detalle.

Referencias:

1. Owen, T. Chapter 1 Principles and applications of UV-visible spectroscopy. Publication number 5980-1397E
2. Yuen, M. J. Ultraviolet absorption studies of germanium silicate glasses. 1–5 (1982).
3. Levy, N. Appl. Opt. 20, 460 (1981).
4. Rowe, J. E. Appl. Phys. Lett. 25, 576 (1974).

4.5- Microscopía Óptica

Existen dos tipos de microscopios ópticos; uno simple y otro compuesto. El primero está formado por lupas monoculares y binoculares, y el segundo, por estereomicroscopios, luz ultravioleta, luz polarizada, luz reflejada, etc¹.

El que más se utilizó en esta tesis es el microscopio óptico con luz polarizada para poder verificar crecimientos de estructuras cristalinas en materiales que se verán en capítulos posteriores.

Los microscopios con luz polarizada que se construyen a partir de un microscopio ordinario colocando un polarizador entre la fuente de luz y el condensador, y un analizador entre el objetivo y el ocular, se utilizan muchas veces para la observación de sustancias birrefringentes (materiales que poseen dos índices de refracción distintos) al hacer rotar el objeto birrefringente con relación a los filtros cruzados este se verá brillante en un campo oscuro².

Muchos materiales tienen sus átomos uniformemente distribuidos en las tres direcciones principales del espacio y presentan una máxima simetría (cúbica o regular) o por el contrario, en algunos materiales sus átomos carecen de organización. Los primeros tienen las mismas propiedades ópticas independientemente de la dirección en que se midan, cuando la luz atraviesa sustancias con estas características, la velocidad es la misma en todas las direcciones y gracias a ello se denominan isótropos. Por el contrario, los materiales que poseen organización cristalina poseen sus constituyentes dispuestos de manera asimétrica y varían según la dirección, denominándose anisótropos. La estructura interna del material determina su comportamiento isótropo o anisótropo.

Cuando se estudia el comportamiento de la luz al atravesar la muestra, los materiales anisótropos presentan distintos índices de refracción, como se dijo anteriormente, en relación a la dirección del haz de luz, por lo contrario, los materiales isótropos presentan un índice de refracción constante. Cuando un rayo de luz incide sobre la superficie de un material anisótropo transparente se

presenta el fenómeno de la doble refracción, esto quiere decir que se producen dos rayos refractados distintos que vibran en planos diferentes que se propagan con diferentes velocidades en el interior del material.

Se ilustra a continuación un microscopio óptico con luz polarizada:

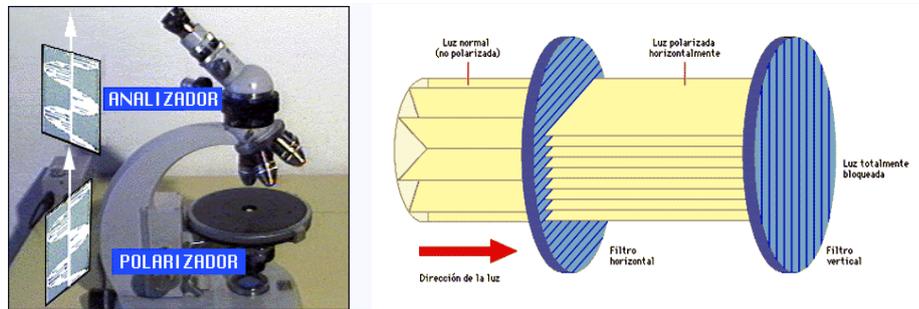


Fig.4.5.1: esquema que muestra el efecto de filtros polarizadores en un rayo de luz. A la izquierda la luz no polarizada se distribuye en todos los planos, pero al pasar por el primer filtro (horizontal) éste sólo deja pasar las ondas que se propagan en un plano horizontal. Si se interpone un filtro polarizador orientado de manera vertical (rotado 90° en relación al horizontal) la luz polarizada no pasa³.

Referencias:

1. Kremer, B. P. Manual de Microscopia. (2012). ISBN 10: 8428215707 / ISBN 13: 9788428215701
2. Navarro, J. and Ainciburu, A. Manual de microscopia.
3. http://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/imagenes/capitulo6/fig6_14.gif

4.6- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El microscopio electrónico tiene la ventaja de alcanzar una extraordinaria amplificación que puede dar una resolución hasta mil veces mayor que el microscopio óptico debido a que emplea un haz de electrones en lugar de un haz de fotones. Como el detector se encuentra a 45° con respecto a la muestra, ésta puede ser de cualquier grosor o tamaño, en donde el haz de electrones interacciona con la superficie de la misma para crear una imagen

que refleja las características superficiales, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de los constituyentes de material en estudio¹.

4.7- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En este tipo de microscopía electrónica el haz de electrones atraviesa al material en estudio. El modo de operar en este tipo de microscopio es similar al del microscopio óptico ya que está basado en el hecho de que la manera de actuar de un campo electromagnético sobre un haz de electrones es análoga a la acción de la lente de cristal sobre el haz de fotones¹.

Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones.

Puede haber dispersión elástica (se modifican las trayectorias del haz de electrones dentro del material sin alterar la energía cinética de los electrones, electrones retro-dispersos), y dispersión inelástica (existe una transferencia de energía al material que conducen a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, radiación EM, fonones, plasmones, etc.)²

El poder de resolución depende de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo. En las mejores condiciones se puede obtener una resolución de aproximadamente 1.5 Å.

Las imágenes se pueden construir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han

atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y las condiciones de focalización.

También, hay que tener en cuenta que el factor de dispersión de los electrones varía mucho con el número atómico. Es importante recordar que la imagen que se graba es la proyección de la estructura a lo largo de la dirección del haz, lo que genera problemas a la hora de la interpretación de las imágenes. No hay una forma directa de reconstruir la estructura tridimensional de un material a partir de una proyección determinada a lo largo de un eje. Por esto, los métodos para obtener las estructuras de compuestos a partir de imágenes TEM se basan en la comparación entre las imágenes observadas y las calculadas mediante un modelo estructural, para unos tamaños/espesores de cristal y condiciones de focalización dadas.

Todo este proceso se realiza en alto vacío, ya que en otro caso los electrones podrían ser desviados por el aire. De este modo, los electrones inciden sobre la muestra (debidamente tratada) y la amplificación puede obtenerse de varias formas, según sea el microscopio electrónico.

Existen diferencias entre las microscopías SEM (Microscopio electrónico de barrido) y TEM (Microscopio electrónico de transmisión):

- Microscopio electrónico de transmisión (TEM): Una parte de los electrones atraviesa la muestra. La imagen amplificada de la misma se obtiene por un sistema de imanes (también denominado "lentes de proyección") que se encarga de expandir el haz reflejado hacia la pantalla. Este tipo de microscopio puede presentar un gran aumento. Además, se han alcanzado valores de resolución alrededor de 0.1 nm.

- Microscopio electrónico de barrido (SEM): El detector podría dar cuenta de la cantidad de electrones secundarios emitidos por una región específica de la muestra, y a partir de la señal obtenida podría realizarse un "mapa" de la superficie en cuestión. Si bien su versatilidad es mucho mayor por contra esta técnica, presenta una resolución algo menor que en el TEM.
- Máxima resolución alcanzable: mayor para TEM (~ 0.1 nm), mientras que para SEM (~ 1 nm).
- Versatilidad: debido a que en el caso de TEM los electrones deben atravesar la muestra, en el SEM puede aplicarse a un número mayor de muestras.
- Información obtenible: al margen de la distribución espacial de los constituyentes de las muestras, el SEM permite incorporar detectores para el estudio de los Rayos X emitidos, electrones retro - dispersados, corrientes en la muestra, etc. Esto permite obtener información múltiple acerca del sistema.
- Profundidad de campo: la porción de la imagen observable de forma nítida resulta mayor para un microscopio SEM.

4.7.1- Preparación de muestras

TEM: Debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de angstroms.

SEM: Es necesario que las muestras sean conductoras, por lo que frecuentemente se aplica un bañado metálico (normalmente oro). En las muestras no conductoras se produce una acumulación de carga lo que da lugar a imágenes falsas³.

4.7.2- Limitaciones

Aberraciones producidas por las lentes, como por ejemplo, astigmática, esférica y cromática; Es necesario alto vacío para evitar que los electrones choquen con las moléculas de aire y la creación de un arco voltaico entre cátodo y tierra^{4,5}.

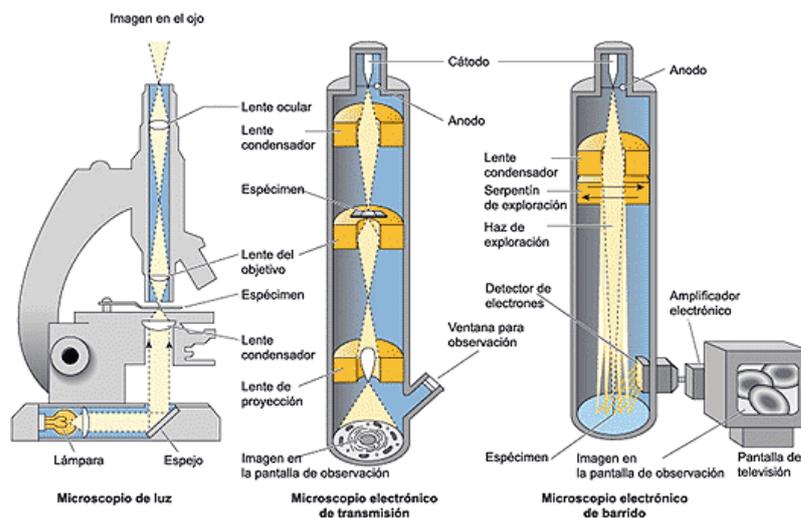


Fig.4.7.2.1: Esquema de un Microscopio óptico, Microscopio electrónico de transmisión y microscopio electrónico de barrido⁶

Se puede observar en la fig.4.7.2.1 una de las diferencias más importante que hay entre la microscopia electrónica de transmisión y la de barrido es que en el SEM el detector esta a 45° con respecto al portamuestra.

En esta tesis se empleo un Microscopio Electrónico de transmisión (TEM) JEOL 100CXII, y un Microscopio Electrónico de barrido (SEM) de presión variable, LEO EVO40X VP, las muestras analizadas se metalizaron con grafito utilizando un PELCO 9100 sputter coater y se trabajo en el microscopio electrónico de barrido (SEM) de La Plata que cuenta con un microscopio electrónico de barrido marca Philips SEM 505, con capacidad analítica a través

del Sistema de Microsonda EDAX DX PRIME 10 para análisis cualitativo/cuantitativo.

Referencias:

1. Navarro, J. and Ainciburu, A. Manual de microscopia.
2. Williams, B., D., Carter and Barry, C. Transmission Electron Microscopy. (1996).
3. Ayache, J., L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret and D. Laub. Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy: Techniques.
4. Bozzola, J. J., Jones, L. D. R. and Bartlett. Electron Microscopy: Principles and Techniques for Biologists. (1999).
5. M. Hayat. and Ed., V. N. . Principles and techniques of electron microscopy. (1978). ISBN-13: 978-0521632874 / ISBN-10: 0521632870.
6. http://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/images/capitulo5/fig5_12.gif

4.8- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada.

Un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre 12800-10 cm^{-1} . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos se puede dividir en tres zonas: **IR cercano (NIR):** 12800-4000 cm^{-1} , **IR medio:** 4000-400 cm^{-1} ; **IR lejano:** 400-10 cm^{-1} , resultando el IR medio el

más utilizado en las aplicaciones analíticas tradicionales. El NIR requiere una mínima o nula preparación de la muestra y ofrece un análisis cuantitativo sin consumir o destruir la muestra. Con frecuencia se combina con un espectrofotómetro Visible-Ultravioleta y dispositivos de fibra óptica para análisis remoto encontrando especial interés en control de procesos. Por su parte, el IR lejano requiere el uso de fuentes y materiales ópticos especiales que proporciona información útil en estudios estructurales.

Por lo que respecta al IR medio los avances más significativos en la técnica se produjeron con el desarrollo de instrumentos que incorporan el método de transformada de Fourier (FTIR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos. Actualmente casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistema de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo¹.

4.8.1- Ventajas

El análisis es sencillo de realizar, proporciona resultados de gran exactitud cuantitativos y cualitativos y se obtienen en segundos o minutos; Es una técnica no destructiva, requiere poca o ninguna preparación de muestra, permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies.

4.8.2- Desventajas

Los espectros son a menudo complicados y resulta difícil asignar cada una de las bandas que aparecen en ellos a movimientos atómicos específicos. De todas maneras, esto no es siempre necesario para extraer información muy valiosa, de modo que el conocimiento “incompleto” de los espectros no disminuye su utilidad para realizar análisis cuantitativos y cualitativos.

4.8.3- Aplicaciones

La radiación infrarroja con la materia provoca perturbaciones, estas alteraciones guardan relación con cambios en el estado vibracional de las moléculas. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y, por tanto, característica de ésta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

4.8.4- Modos normales de vibración

Las vibraciones en moléculas poli-atómicas son mucho más complejas que en la simple moléculas di-atómica que solo puede vibrar en un modo (stretching).

El número de modos independientes de vibración en una molécula de N átomos se calcula asumiendo que el movimiento de cada átomo se puede describir en términos de desplazamientos a lo largo de tres direcciones espaciales, de modo que tendremos $3N$ desplazamientos a considerar. Tres

combinaciones de esos desplazamientos resultan en el movimiento en el espacio de toda la molécula y por tanto se corresponde con traslaciones de su centro de masas. Si la molécula es no-lineal, otras tres combinaciones de desplazamientos especifican la rotación de toda la molécula alrededor de su centro de masas, por lo que quedan $3N-6$ combinaciones de desplazamiento en los átomos que dejan en centro de masas y la orientación de la molécula inalterados, y que son las distorsiones de la molécula que nos interesan.

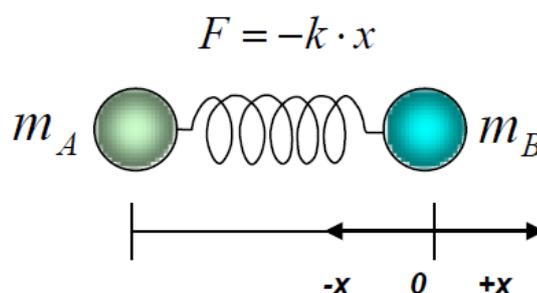


Fig.4.8.4.1: Analogía de una molécula diatómica que se comporta como un oscilador armónico simple²

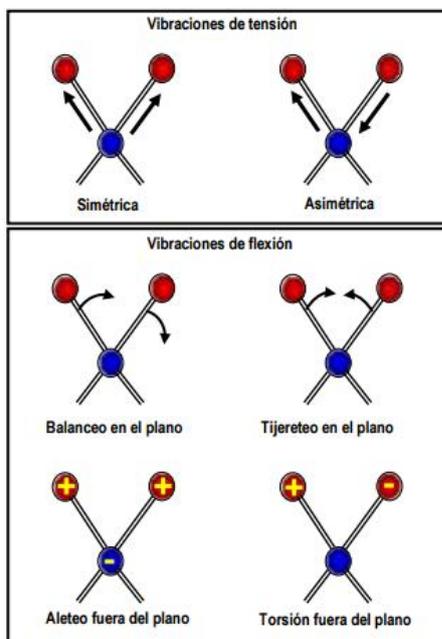


Fig.4.8.4.2: Tipos de vibraciones moleculares. Los signos + y – corresponden a movimientos desde el plano del papel hacia el lector y en dirección contraria respectivamente³

Estos modos normales son por tanto movimientos particulares del colectivo de átomos que conforman la molécula, independientes unos de otros y con su frecuencia de vibración característica. Aunque estos movimientos sean colectivos, en muchos casos es posible identificar la vibración como tipo stretching o de tipo bending.

4.8.5- Preparación de muestras

De acuerdo con la ley de Beer $I = I_0 e^{-abc}$ la transmitancia $T = \frac{I}{I_0}$ es función de la absorptividad, el camino óptico y la concentración, de modo que para obtener un espectro de intensidad moderada de una muestra sólida o líquida no diluida son suficientes caminos desde 0.01 hasta 0.05 mm. Es necesario variar este parámetro en función de la concentración de la muestra^{1,2,3,4}.

4.8.6- Preparación de muestras sólidas

Suspensiones

Generalmente, en estas técnicas la muestra sólida se debe pulverizar hasta que el tamaño de sus partículas sea menor que la longitud de onda de la radiación ($\leq 2 \mu\text{m}$) para evitar los efectos de la dispersión de la misma, en presencia de una o dos gotas de un aceite hidrocarbonado pesado (Nujol), si es probable que interfieran las bandas del hidrocarburo, se puede sustituir por Fluorolube, un polímero halogenado. En cualquiera de los casos, la suspensión resultante se examina luego como una delgada película entre ventanas planas.

Referencias:

1. Rubinson, K. A. and Rubinson, J. F. Análisis Instrumental. (2000). ISBN: 84-205-2988-5.
2. Krimm and Bandekar. Vibrational spectroscopy and conformation of peptides, polypeptides, and Proteins. (1986).
3. Stuart, B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. (2004). ISBN: 978-0-470-85428-0
4. Goormaghtigh, E., Cabiaux, V. and Ruyschaert, j. M. Determination of soluble and membrane protein structure By Fourier transform infrared spectroscopy. III. Secondary structures. (1994).

4.9- Fluorescencia de rayos X

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica de espectroscopia atómica. Esta se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide en el material de estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable). Esto genera en el átomo transiciones de diferentes estados energéticos, los cuales son únicos para cada átomo en particular.

Cuando una muestra es irradiada con Rayos X, puede ocurrir que la radiación sea dispersada sin pérdida de energía (Rayleigh) o con pérdida de energía (Compton) o bien puede crearse una vacancia en una capa atómica (efecto fotoeléctrico). En este último caso, el estado atómico excitado decae al llenarse la vacancia por un electrón de una capa más externa y se libera una cantidad de energía de dos maneras posibles:

- Como un fotón de Rayos X, cuya probabilidad de ocurrencia se representa mediante la producción de fluorescencia,

- Transfiriéndose a otro electrón de una capa más externa el cual es eyectado del átomo quedando el mismo con dos vacancias (efecto Auger),

En la fluorescencia de Rayos X se estudia el primer proceso, identificando y caracterizando las líneas fluorescentes.

Para que se dé el proceso de fluorescencia de Rayos X, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. La absorción fotoeléctrica por la muestra sucede cuando un fotón altamente energético, proveniente de una radiación de Rayos X, interactúa con la materia. Cuando los átomos de las muestras a analizar absorben esta alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas K o L es expulsado del átomo. En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de Rayos X es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado.

Después que el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se restablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenarán el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa, y con una energía diferente, al electrón saliente en donde se genera una diferencia de energía, la cual se emite en forma de radiación de Rayos X. precisamente, este proceso de emitir Rayos X es conocido como fluorescencia de Rayos X. El fotón de Rayos X emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de la capa interna y adyacente, y esta energía es única para cada elemento.

Para el análisis cualitativo se estudian las transiciones mencionadas con anterioridad. El espectro de emisión de Rayos X característicos es relativamente sencillo y la emisión de Rayos X está gobernada por las reglas de selección definidas por la teoría de la mecánica cuántica. Así, la energía de los Rayos X emitida es convertida a longitud de onda específica y esto nos permite hacer una clara e inequívoca identificación de los elementos presentes. Por otro lado, para el análisis cuantitativo se tiene en cuenta las intensidades de los Rayos X que son directamente proporcionales a la concentración del elemento. Para la cuantificación elemental en una muestra se requieren de estándares, y se realiza una curva de calibrado.

En los espectros hay dos contribuciones al ruido: en amplitud y en energía. La primera se debe a la estadística en el proceso de conteo causando fluctuaciones en los canales. La segunda hace que las líneas características presenten un ancho mayor al que deberían tener que es, entre 5 eV y 10 eV. Si estas dos contribuciones no estuviesen, la evaluación de un espectro sería trivial, ya que consistiría en líneas características bien definidas sobre un fondo también definido. Si bien el ruido no puede eliminarse, puede reducirse.

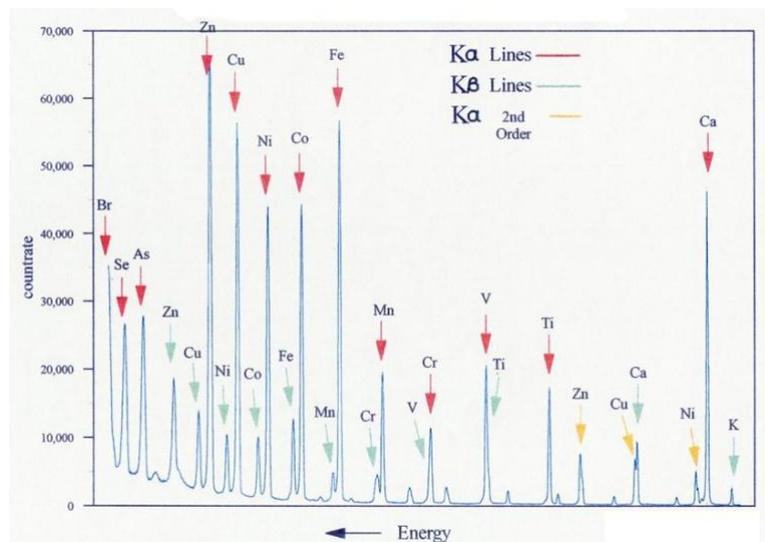


Fig.4.9.1: espectro característico de fluorescencia de rayos X

4.9.1- Ventajas y desventajas

Ventajas: el análisis no es destructivo para el material; se determina rápidamente; la interpretación de los resultados es simple; permite determinaciones multi-elemento; mínima preparación de muestra o no la hay; se pueden analizar muestras en estado gaseoso, líquido y sólido; abarca determinaciones elementales desde el Boro hasta el Uranio; posee un amplio rango dinámico de trabajo (se pueden medir concentraciones desde 0.001% hasta 100%); el equipo puede ser portátil y dispuesto para analizar muestras de grandes dimensiones.

Desventajas: se necesita disponer de patrones caros, aunque no se deterioran; existe una cierta problemática en el análisis de los elementos ligeros por su baja sensibilidad debido a fenómenos de absorción. Como la penetración es baja, pueden influir efectos de micro-heterogeneidad, por el tamaño de partícula y textura de la superficie, lo que supone una variación de una muestra a otra. Al establecer la técnica analítica es necesario contemplar los efectos de matriz (absorción y refuerzo) por el gran número de parámetros a considerar; El costo de la instrumentación es bastante elevado.

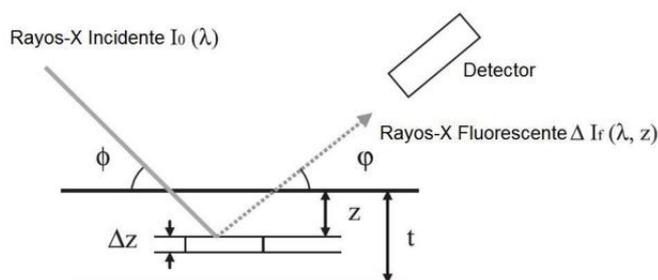


Fig.4.9.1.1: El esquema muestra una configuración típica en el análisis por fluorescencia de rayos X entre el haz incidente, muestra y detector.

4.9.2- Aplicaciones

La FRX tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el Boro (B) y el uranio (U) de muestras sólidas y líquidas porque permite hacerlos sin preparación de la muestra. El único requisito es que ésta tenga un tamaño inferior al del porta-muestras. Están excluidos el H, Li, los gases nobles (excepto el argón) y los actínidos del 89Ac al 103Lr (excepto 90Th y 92U).

Dentro de las áreas en las que ha tenido más aplicación la fluorescencia de rayos X tenemos: arqueología, recubrimientos, materiales, electrónica, medio ambiente, entre otros.

4.9.3- Preparación de las muestras

El tamaño y la forma de las partículas son importantes y determinan el grado de absorción o dispersión del haz incidente. Los patrones y las muestras deben molerse de la misma manera, de modo que los errores causados por las diferencias en la densidad aparente pueden evitarse adicionando un patrón interno a la muestra. Los polvos se prensan en forma de pastillas en una prensa para muestras metalográficas, o se transforman en una solución sólida fundiéndolos con bórax.

4.9.4- Límites de detección

El límite de detección típico para elementos con números atómicos mayores a 9 es de 0,01% y para pequeñas cantidades de átomos es de 1-5ppm^{1,2,3,4}.

Se utilizó el Espectrómetro por fluorescencia de Rayos X Phillips PW1400.

Referencias:

1. Baryshev, V., Kulipanov, G. and Krinsky, A. Handbook of Synchrotron Radiation. (1991).
2. Tesmer, J. R., Nastasi, M., Barbour, J. C., Maggiore, C. J. and Mayer, J. W. Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis. (1995).
3. Kneen, M.A. Annegarn, H.J. Algorithm for fitting XRF, SEM and PIXE X-ray spectra backgrounds. 110, 209–213 (1996).
4. Ide-Ektessabi, A. Applications of Synchrotron Radiation. ISBN: 978-3-540-46427-3

4.10- Espectroscopia de Impedancia Compleja

Experimentalmente la conductividad eléctrica de una muestra puede ser determinada mediante la Espectroscopia de Impedancia Compleja, la cual permite obtener el valor de la resistencia del material a una dada temperatura. Esta resistencia es una medida de la habilidad de los elementos de un circuito a resistir el flujo de corriente eléctrica. En su forma elemental, la resistencia eléctrica de un material está relacionada 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:

$$R = \frac{\Delta V}{I} \quad (\text{ec.4.8})$$

donde:

ΔV = Diferencia de potencial

I = Corriente

R = 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 “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 se aplica una pequeña señal de potencial de c.a.. 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”. La señal de excitación expresada como una función del tiempo, tiene la forma:

$$E_{(t)} = E_0 \cos(\omega t) \tag{ec.4.9}$$

donde:

$E_{(t)}$ = potencial en el instante t.

E_0 = amplitud de la señal

ω = frecuencia radial (en radianes por segundo), que se relaciona con la frecuencia f (expresada en Hertz) de acuerdo a:

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{ec.4.10})$$

La corriente (I) también es sinusoidal de la misma frecuencia ω y puede o no ser de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto se puede expresar como:

$$I = \Delta I \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{ec.4.11})$$

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

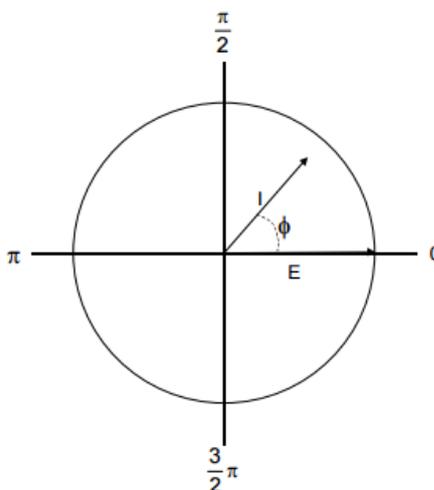


Fig.4.10.1: La respuesta a un E, de un circuito simple con una resistencia pura R, que puede ser descrita por la ley de Ohm. Esto corresponde a una situación en donde el ángulo de fase $\phi=0$

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

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} \quad (\text{ec.4.12})$$

Si graficamos $I(t)$ en función de $E(t)$, se obtiene:

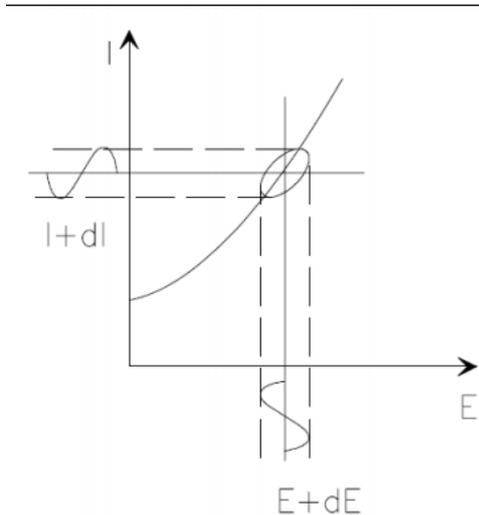


Fig.4.10.2: Origen de la figura de Lissajous

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:

$$e^{(i\mu)} = \cos\mu + i\text{sen}\mu \quad (\text{ec.4.13})$$

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

$$E_{(t)} = E_0 e^{(i\omega t)} \quad (\text{ec.4.14})$$

Y la corriente como:

$$I_{(t)} = I_0 e^{(i\omega t - i\varphi)} \quad (\text{ec.4.15})$$

Entonces la impedancia queda representada como un número complejo:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 e^{(i\varphi)} = Z_0 (\cos\varphi + i\text{sen}\varphi) \quad (\text{ec.4.16})$$

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 la siguiente manera:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (\text{ec.4.17})$$

$$\tan\phi = \frac{Z''}{Z'} \tag{ec.4.18}$$

$$Z' = |Z|\cos\phi \tag{ec.4.19}$$

$$Z'' = |Z|\sen\phi \tag{ec.4.20}$$

La representación de Z se realiza en el plano complejo utilizando en ambos ejes la misma escala. Esta representación se denomina diagrama de Nyquist.

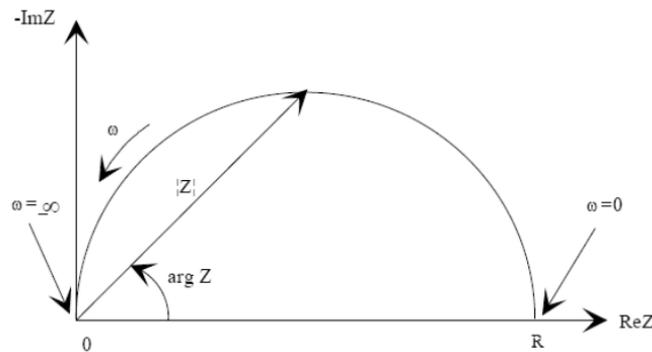


Fig.4.10.3: Diagrama de Nyquist para un circuito RC paralelo, con el vector de Impedancia

En la fig.4.10.3 los datos de baja frecuencia se encuentran en el lado derecho del gráfico, y los de frecuencias elevadas quedan del lado izquierdo. 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. Por este motivo se puede representar de otra manera útil en la que se gráfica el módulo de la impedancia y el ángulo de fase en función del logaritmo de la frecuencia, este es el denominado diagrama de Bode que se observa en la siguiente imagen para un circuito RC:

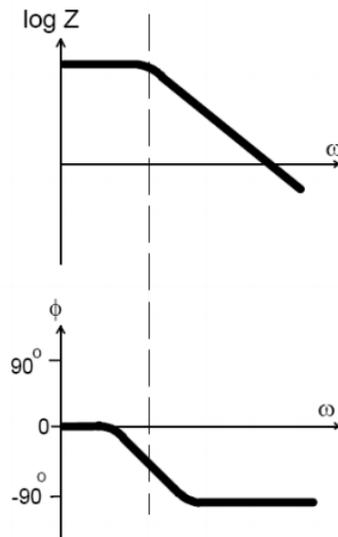


Fig.4.10.4: Representación del diagrama de Bode para un circuito RC

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 citar¹:

- 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 .

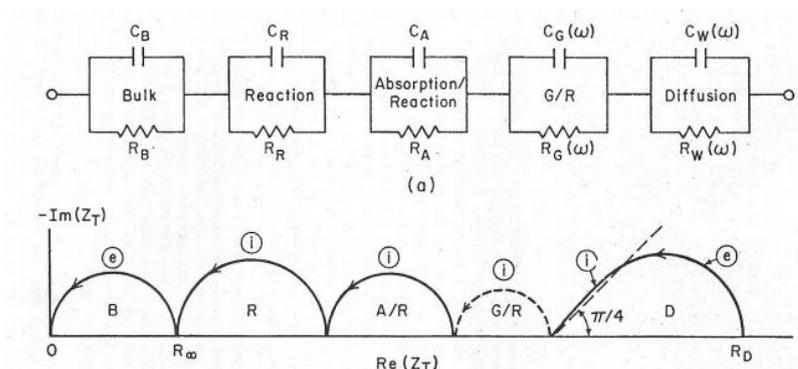


Fig.4.10.5: Esquema de los arcos correspondientes a cada uno de los fenómenos señalados y posibles de encontrar en un diagrama de Nyquist

4.10.1- Circuito equivalente

Según G.D. Mahan², todos los circuitos lineales que no contienen inductancias, pueden ser representados por el Modelo de Maxwell o el Modelo de Voight.

Es posible equivocarse la respuesta de un sistema homogéneo por la de un inhomogéneo, una frecuencia diferente entre ellos puede basarse en las diferentes posibilidades de respuesta si se cambia la separación de los electrodos.

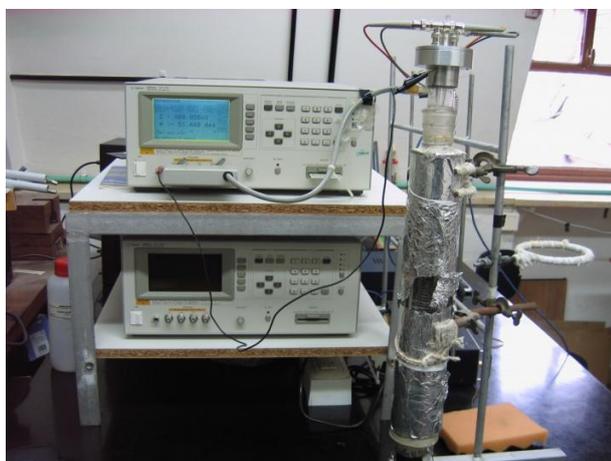


Fig. 4.10.1.1: Impedancímetro utilizado en la tesis

4.10.2- Preparación de muestra

Para realizar las medidas de impedancia, la muestra debe contar con una forma física particular. Por eso se pule cada pastilla hasta obtener una superficie lisa y un espesor de entre 0.5–0.8 mm. Luego se alisa la superficie con una lija de grano más pequeño. Previo al montaje de la muestra se debe medir el espesor haciendo uso de un micrómetro, para poder calcular la constante de celda mediante la siguiente ecuación:

$$\text{constante de celda (cm}^{-1}\text{)} = \frac{L}{A} \quad (\text{ec.4.21})$$

donde:

L= espesor (cm)

A= Área (cm²)

Se limpian ambas caras con isopropanol y se pinta con pintura de plata para establecer los contactos de los electrodos. Luego se ubica en el soporte de un horno termostatzado y se conecta los electrodos de referencia y sensor al impedancímetro, como se observa en la fig.4.10.1.1.

El análisis de los gráficos de Nyquist de todas las muestras se especifica en la pag. 102.

Referencias:

1. Barsoukov, E. and Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. (2005) ISBN: 978-0-471-64749-2.
2. Mahan, G. D. & Roth, W. . Superionic Conductors. (1976).

Capítulo 5

Influencia de los óxidos de metales de transición de tipo M^+/M^{++} en el comportamiento eléctrico de vidrios de Teluro-Vanadio

Influencia de los óxidos de metales de transición de tipo M^+/M^{++} en el comportamiento eléctrico de vidrios de Teluro-Vanadio¹

El estudio de los vidrios modificadores con óxidos de metales de transición en su composición es de interés tecnológico debido a las muchas aplicaciones que poseen, tanto en dispositivos micro-iónicos basados en la conducción de iones como en propiedades de intercambio iónico, eléctricos y dispositivos ópticos, etc^{2,3}.

La conductividad eléctrica del material estudiado en este capítulo muestra un comportamiento de semiconductor debido a la coexistencia de iones de metales de transición en diferentes estados de oxidación⁴. En 1954 E.P. Denton, H. Rawson y J.E. Stanworth⁵ explicaron que los vidrios de vanadio-teluro son destacables por sus propiedades físicas, tales como su baja temperatura de templado, baja resistencia eléctrica y, a pesar de que su color es muy oscuro tienen propiedades de transmisión en el infrarrojo. En su trabajo muestran que todos los vidrios de vanadio sintetizados son semiconductores. Después, en 1957, P.L. Baynton, H. Rawson y J.E. Stanworth⁶ estudiaron las propiedades eléctricas de otros vidrios de vanadio de fórmula $BaO-V_2O_5-P_2O_5$ y $Na_2O-BaO-V_2O_5-P_2O_5$ con contenidos de V_2O_5 que varían entre 50-87 %mol que también se comportan como semiconductores; El alto contenido de V_2O_5 genera una conductividad específica de $10^{-5} S.cm^{-1}$ a temperatura ambiente. A partir de estos resultados, P.L. Baynton, H. Rawson y J.E. Stanworth, propusieron que al incorporar otros óxidos como el Na_2O ó BaO al vidrio de vanadio se genera un cambio en el balance del equilibrio $V^{5+} \leftrightarrow V^{4+}$, debido a que el óxido de vanadio se presenta en las matrices vítreas diferentes estados

de oxidación V^{reducido} y V^{oxidado} , dichos estados establecen un camino para la transferencia de carga dependiendo del porcentaje de vanadio presente. La incorporación de óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos interrumpe dicha conexión para la transferencia de carga. En trabajos previos realizados por el grupo de fisicoquímica de conducción iónica en la Universidad Nacional del Sur se estudiaron otros sistemas vítreos de telurio con fórmula general: $[xM_2O (1-x)0.5V_2O_5 0.5MoO_3]2TeO_2$; $xM_2O (1-x)V_2O_5 2TeO_2$; ($M = Li, Ag, Na$) y $xNO (1-x)0.5V_2O_5 0.5MoO_3]2TeO_2$ ($N = Mg, Ca, Sr, Ba$)^{7,8,9,10,11}. De los resultados de estos materiales se demostró que todos los iones M disminuyen la conductividad eléctrica cuando la concentración aumenta de $x = 0.0$ a $x = 0.5$ y cuando los valores son $x > 0.5$, el valor de la conductividad aumenta nuevamente debiéndose a la conductividad iónica de los cationes presentes en los sistemas. También se ha observado una importante disminución en la conductividad eléctrica en el mismo rango de x para iones N (Mg, Ca, Sr, Ba). Sin embargo, cuando los valores de x son grandes (> 0.5) los cationes alcalinotérreos con mayores radios se observa que la conductividad permanece constante o aumenta ligeramente (ej. Ba^{2+}) mientras que para cationes alcalino-terreos con menores radios la conductividad disminuye (ej. Mg^{2+}). Por otra parte, en la literatura se acepta que los iones Ag^+ dan origen a una conducción iónica pura en diferentes sistemas vítreos. De los resultados obtenidos se observó que los cationes Ag^+ dan lugar a un aumento de la conductividad de varios órdenes de magnitud más que lo observado con óxidos de Li^+ ó Na^+ . Adicionalmente se verificó que la energía de activación del

proceso de conducción del ión Ag^+ es casi la mitad de los modificados con Li^+ o Na^+ .

La configuración electrónica de los elementos de transición en comparación con los cationes alcalinos monovalentes conduce a otras posibles interacciones entre la estructura y el portador de carga en estos vidrios de telurio¹⁰.

Otro caso es el de los vidrios modificadores con Cu_2O . De la literatura surge que la incorporación Cu_2O aumenta la conductividad eléctrica, donde el proceso de conducción está gobernado por saltos electrónicos entre iones Cu^+ y Cu^{2+} . Para entender el comportamiento del ión Cu^+ , se ha estudiado en diferentes matrices vítreas tales como P_2O_5 y B_2O_3 , en muchos de estos trabajos la energía de activación (alrededor de 1eV) ha explicado la existencia de saltos electrónicos entre sitios de cobre no idénticos^{12,13,14,15,16,17}. T. Tsuchiya y T. Moriya observaron en vidrios de fosfatos de cobre una conducción mixta (electrónica e iónica), los resultados interpretados suponen que el ión cobre se encuentra en sitios con diferentes interacciones efectivas. El estudio estructural de estos sistemas ha demostrado que los iones Cu^+ ocupan sitios en la matriz vítrea, y por lo tanto, son incapaces de difundir a través de la matriz, suponiendo la ausencia de conducción iónica. Hazra y Gosh demostraron que cuando el sistema está formado por PbO y CuO el ión cobre coexiste en dos estados de oxidación (Cu^+ y Cu^{2+}), y que la concentración del ión cobre reducido aumenta con el aumento de la concentración total del ión cobre y esta relación es prácticamente constante para todos los sistemas⁴.

Motivados por esta variedad de interpretación de los conocimientos antes observados en vidrios modificados con Cu_2O , hemos estudiado la respuesta eléctrica y la estructura de un sistema vítreo de fórmula general $x\text{Cu}_2\text{O} (1-x)(0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3)_2\text{TeO}_2$. Buscando comprender el rol que juega el estado de oxidación del ión modificador, el tipo de modificaciones inducidas por la presencia de óxidos de metales de transición en la estructura y determinar si la configuración electrónica de los iones Cu^+ y Ag^+ en $[x\text{Ag}_2\text{O} (1-x)(0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3)_2\text{TeO}_2]$ es la clave para entender si las interacciones de estos iones con iones vanadio en la matriz vítrea en estudio es la responsable del comportamiento de la conductividad eléctrica observada siendo que ambos iones (Cu^+ y Ag^+) tienen configuraciones electrónicas similares pero diferentes tamaños.

De nuestros resultados surge que el comportamiento eléctrico observado es similar, contrario a lo establecido en la literatura, donde se acepta que los vidrios modificados con Ag^+ dan lugar a conductividad iónicas mientras que los vidrios modificados con Cu^+ son semiconductores puramente electrónicos (polarónicos).

5.1- Difracción de Rayos X

La síntesis de cada muestra se realizó como se detalla en el capítulo de “*síntesis*” número 3. La confirmación de la naturaleza vítrea del material obtenido se realizó por difracción de Rayos X.

En la fig.5.1.1 se muestran los patrones de difracción obtenidos para todas las composiciones, donde se observa una desviación en la línea de base en el rango de 20-30° de 2θ que es propia de materiales vítreos.

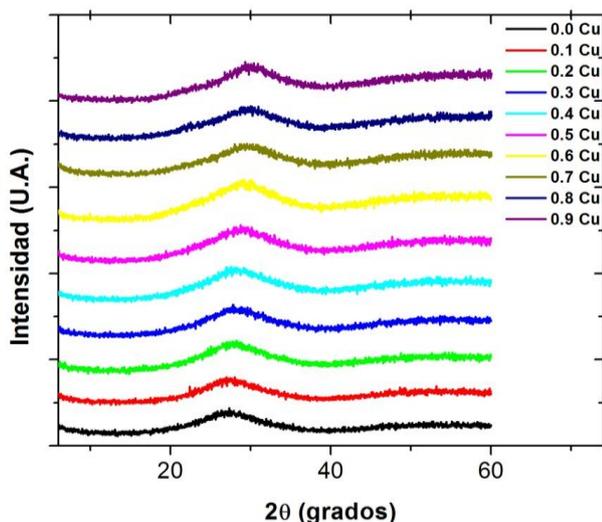


Fig.5.1.1: Patrones de difracción de rayos X del sistema fórmula: $[xCu_2O(1-x)(0.5V_2O_50.5MoO_3)_2TeO_2]$

La ausencia de picos cristalográficos en los patrones de difracción confirma la naturaleza vítrea de los materiales sintetizados.

5.2- Análisis térmico diferencial (DTA) – Calorimetría diferencial de Barrido (DSC).

En la fig.5.2.1 y fig. 5.2.2 se muestra el termograma de la composición x=0.6 y las temperaturas de transición vítrea (T_g) en función de x (Cu_2O y Ag_2O).

Las curvas de DSC se realizaron durante un ciclo de calentamiento a una velocidad de 10K/min usando un calorímetro DSC Q20 adosado a un sistema de refrigeración empleando cápsulas de aluminio. Las medidas se

llevaron a cabo calentando desde temperatura ambiente hasta 400°C, usando aproximadamente entre 10-15 mg de muestra previamente molida en un mortero de ágata. La cota de error asociada a cada medida de T_g es de $\pm 1^\circ\text{C}$ de acuerdo con el procedimiento del software TQA.

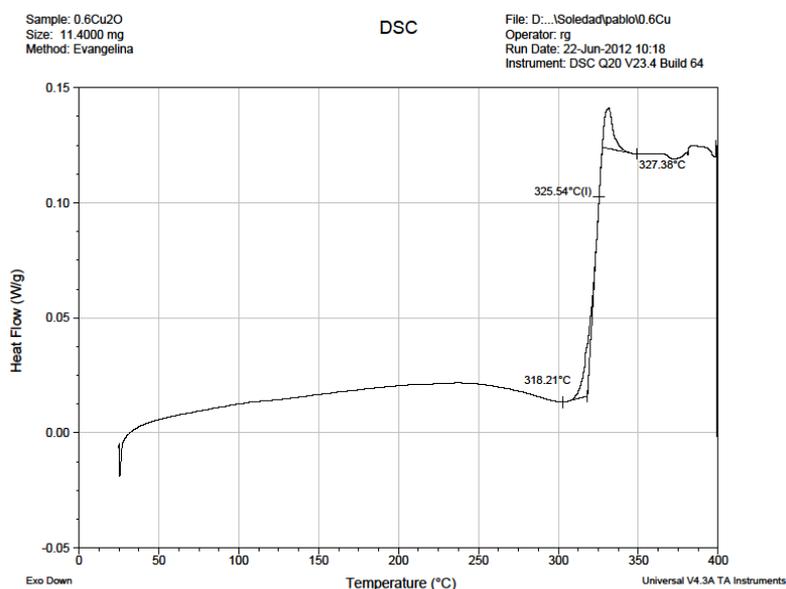


Fig.5.2.1: Termograma de la composición $x=0.6$ del sistema: $[x\text{Cu}_2\text{O} (1-x)(0.5\text{V}_2\text{O}_5+0.5\text{MoO}_3)_2\text{TeO}_2]$

La fig.5.2.2 muestra las respectivas T_g en función de x (de los sistemas modificados con Cu_2O y Ag_2O). Para los vidrios modificados con Cu_2O los valores de T_g aumentan hasta llegar a un máximo en $X=0.5$. Un 18% mayor que la T_g de la matriz vítrea ($x=0.0$). Disminuyendo nuevamente a una T_g similar a la de su composición simétrica de la izquierda, en este caso serían las composiciones $X=0.2$ y $X=0.8$.

Mientras que para los vidrios modificados con Ag_2O , los valores de T_g disminuyen de forma continua. Un 30% por debajo del valor de la matriz vítrea pura ($x=0.0$).

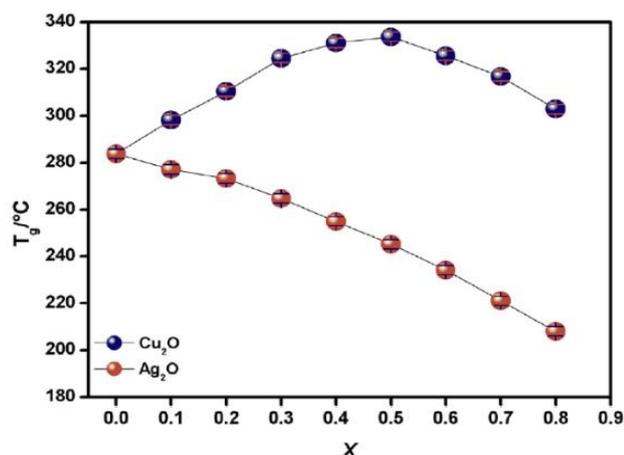


Fig.5.2.2: Valores de T_g en función de x (contenido de M= Cu₂O y M= Ag₂O) fórmula: [xM₂O(1-x)(0.5V₂O₅0.5MoO₃)₂TeO₂]

Cuando se incorporan óxidos de metales de transición a una matriz vítrea aparecen cambios estructurales. Esto ha sido estudiado profundamente en vidrios de silicatos y se ha observado un inusual entorno de coordinación en varios óxidos de metales de transición^{18,19,20}. Los resultados de estudios de EXAFS (Absorción de Rayos X extendido para estructuras finas) en vidrios de óxidos donde los números de coordinación más bajos en comparación con los estados cristalinos han sido interpretado como un cambio de posición suponiendo que ocupan sitios de formación en el esqueleto amorfo en lugar de los sitios modificadores, por ello, estos óxidos no forman vidrios por sí solos y se denominan intermediarios²¹.

Otros trabajos muestran que los cationes intermediarios ocupan sitios en la interfaz entre la matriz vítrea y los modificadores en una estructura vítrea y que influyen en la solubilidad de otros iones en la masa fundida, en la resistencia química y en el color del vidrio^{18,22,23}.

La literatura menciona también, que la T_g de un vidrio de óxido se incrementa con la densidad de entrecruzamiento de la matriz causada por la fuerza de los enlaces que la componen y el empaquetamiento del esqueleto amorfo. En general el entrecruzamiento fortalece la estructura tridimensional de la matriz. Por lo tanto, el efecto de remplazar $[V_2O_5-MoO_3]$ por óxido de cobre o plata indica, y la T_g revela, que es más fácil que el Cu_2O forme parte de la matriz de vidrios de telurio que el Ag_2O . El ligero cambio de las T_g de los vidrios de cobre es el resultado de un mejor ajuste a la matriz - como lo hacen los iones de vanadio - ya que tienen un tamaño similar, contrariamente a lo que sucede con cationes Ag^+ . Los radios de los iones de cobre (69 pm), vanadio (74 pm) y molibdeno (62 pm) son muy similares mientras que el radio de un ión de Ag^+ (113 pm) es casi el doble de grande. Esta falta de coincidencia de tamaño explica la disminución en el valor de la T_g en los vidrios de plata cuando el contenido de Ag_2O aumenta, mientras que el aumento de los valores de T_g de los vidrios de cobre sugiere una interacción más favorable entre estos iones y las posiciones de los poliedros en el esqueleto amorfo de telurio²⁴.

5.3- Densidad, volumen molar y OPD (número de moles de oxígeno por unidad de volumen)

Los valores de densidad, volumen molar y OPD (densidad de empaquetamiento de oxígeno) para cada composición se determinaron como se indica en el capítulo 4 “técnicas experimentales”.

En la fig.5.3.1 se presentan los valores de densidad de cada composición. Teniendo en cuenta que la sustitución de $[V_2O_5-MoO_3]$ por Cu_2O

implica un intercambio entre masas similares, el aumento de la densidad sugiere una interacción más fuerte en la matriz. Contrariamente del aumento de la densidad de los vidrios modificados con Ag_2O no podemos especular nada acerca de los posibles cambios estructurales debido a que las masas de los componentes que se están reemplazando son muy diferentes. Se necesita una perspectiva diferente para saber más sobre el sistema, para hacer eso la densidad de empaquetamiento de oxígeno es una magnitud apropiada para analizar lo compacto de la estructura.

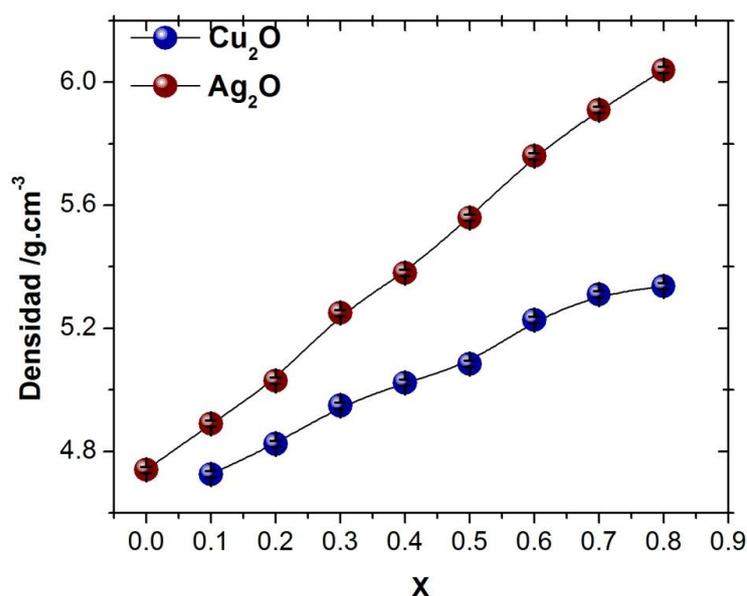


Fig.5.3.1: Densidad en función del contenido x ($M = \text{Cu}_2\text{O}$ y $M = \text{Ag}_2\text{O}$) fórmula: $[\text{xM}_2\text{O} (1-\text{x})(0.5\text{V}_2\text{O}_5 + 0.5\text{MoO}_3)_2\text{TeO}_2]$

Se puede observar en la fig.5.3.2 que el volumen molar y el OPD disminuyen un 17% y 18% respectivamente para ambos sistemas en todas las sustituciones de $[\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3]$, i.e. para todos los valores de x.

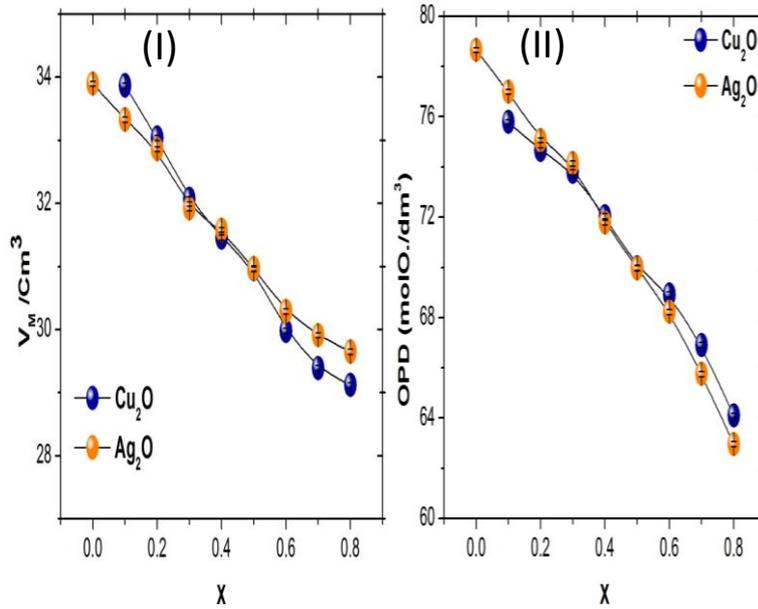


Fig.5.3.2: (I) Volumen molar en función del contenido x ($M= \text{Cu}_2\text{O}$ y $M= \text{Ag}_2\text{O}$) fórmula: $[\text{xM}_2\text{O} (1-\text{x})(0.5\text{V}_2\text{O}_5 0.5\text{MoO}_3)2\text{TeO}_2]$; (II) Valores de OPD (densidad de empaquetamiento de oxígeno) en función del contenido x ($M= \text{Cu}_2\text{O}$ y $M= \text{Ag}_2\text{O}$) fórmula: $[\text{xM}_2\text{O} (1-\text{x})(0.5\text{V}_2\text{O}_5 0.5\text{MoO}_3)2\text{TeO}_2]$

A partir de los valores de densidad se estimó el espaciado medio (a) entre dos iones vanadio de acuerdo con la ecuación propuesta por Hirashima²⁵ en sistemas de vidrios de teluro, utilizando la siguiente ecuación:

$$a = \left(\frac{M_m}{1.2\rho N} \right)^{1/3} \quad (\text{ec.5.1})$$

donde:

M_m = Masa molar del vidrio,

ρ = Densidad,

N = Número de Avogadro.

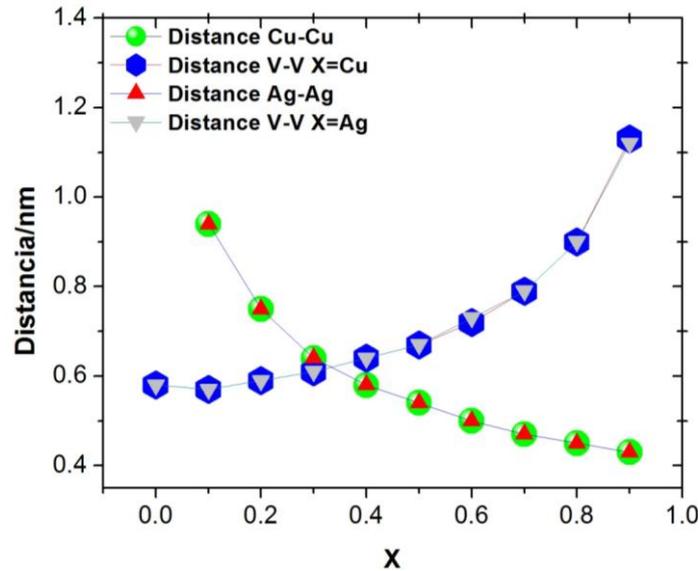


Fig.5.3.3: Distancias inter-iónicas en función del contenido x (M= Cu₂O y M= Ag₂O) fórmula: $[xM_2O (1-x)(0.5V_2O_5 0.5MoO_3)2TeO_2]$

La fig.5.3.3 muestra las distancias inter-iónicas en donde se observa que no existe una influencia importante de los óxidos modificadores ya que las mismas no varían según sea el óxido modificador, ambos sistemas, por lo tanto, siguen el mismo comportamiento.

Estos resultados inducen a suponer entonces que las variaciones observadas en las temperaturas de transición vítrea son debidas a variaciones en las fuerzas de los enlaces.

5.4- Espectroscopia de Impedancia Compleja. Conductividad DC

Los vidrios de telurio pueden conducir según sean los portadores de carga presentes: electrones (polarones) y/o iones de acuerdo con el óxido modificador incorporado. Cuando el óxido de vanadio está presente en una matriz vítrea, como ya definimos, los cationes de vanadio pueden estar presentes en diferentes estados de oxidación (V^{reducido} y V^{oxidado}). Por lo tanto, el

proceso de conducción eléctrica se llevará a cabo a través del salto de electrones entre estos dos centros disponibles (polaron hopping)^{26,27,28,29,30}.

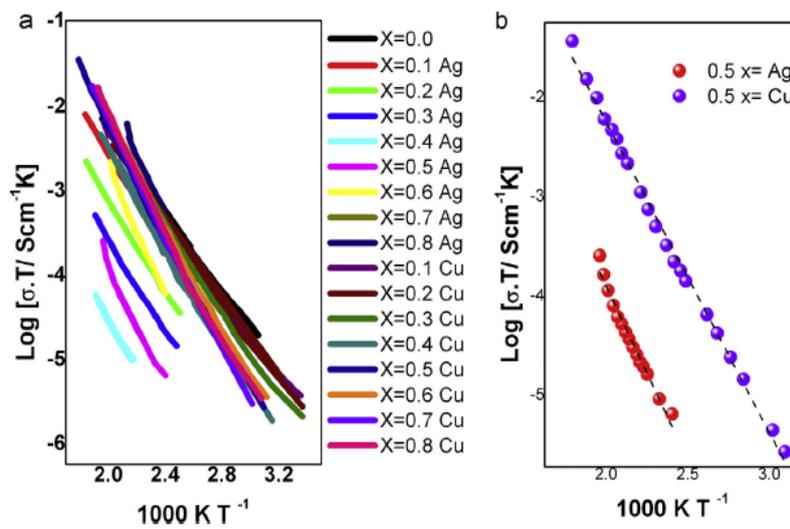


Fig.5.4.1: (a) Conductividad dc en función de 1/T de los sistemas estudiados [xCu₂O (1-x)(0.5V₂O₅0.5MoO₃)₂TeO₂ y xAg₂O (1-x)(0.5V₂O₅0.5MoO₃)₂TeO₂] (b) Conductividad dc en función de 1/T de la composición x= 0.5 de ambos sistemas: (M= Cu₂O y M= Ag₂O) fórmula: [xM₂O (1-x)(0.5V₂O₅0.5MoO₃)₂TeO₂]

De acuerdo con lo establecido para el polaron hopping, cuando el electrón salta entre dos sitios de equilibrio termodinámico se acepta que el polaron realiza un salto no adiabático (nASPH) y la conductividad dc observada se puede interpretar a través de la siguiente ecuación^{30,31}:

$$\sigma = c(1 - c)N \frac{e^2 a^2 v_0}{6k_B T} e^{[-2\alpha a]} e^{[-\frac{E_\sigma}{k_B T}]} \quad (\text{ec.5.2})$$

donde:

c.(1-c)= Sitios ocupados y no ocupados de la concentración total N;

a= Distancia media entre dos vanadios adyacentes con estados de oxidación diferentes;

v₀= Frecuencia de fonones;

α= Factor del efecto tunneling;

E_a = Energía de activación;

k_B = Constante de Boltzmann

T = Temperatura

La dependencia de la conductividad con la temperatura se ajusta correctamente a una ecuación tipo Arrhenius según:

$$\sigma T = \sigma_0 e^{\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right]} \quad (\text{ec.5.3})$$

donde:

σ_0 : Factor pre-exponencial de la conductividad.

E_a : Energía de activación.

K_B : Constante de Boltzmann.

T : Temperatura absoluta.

En la fig.5.4.1 (a) se observa la variación de la $\log(\sigma T)$ en función de $1/T$ para los dos sistemas mencionados en este capítulo. En la fig.5.4.1 (b) se observa que hay una pequeña desviación en la pendiente de acuerdo con el ajuste realizado utilizando la (ec.3). La fig.5.4.2 muestra la energía de activación obtenida de la pendiente de la fig.5.4.1, que se puede considerar como la barrera potencial que el electrón tiene que superar debido a las vibraciones del fonón en la dirección del par $V^{\text{reducido}}-V^{\text{oxidado}}$. Para cantidades intermedias de Ag_2O se observa un importante aumento de la barrera potencial y que se puede interpretar considerando que está presente una dificultad adicional para que el portador de carga se mueva y que esta proviene de cambios en la estructura.

Estudios previos de la conductividad del sistema ternario de Te-V-Mo mostraron un aumento de la conductividad y una disminución en la energía de activación cuando aumenta la cantidad de vanadio en el sistema³². Esto es

debido a que la conducción electrónica (polarónica) tiene lugar entre los iones vanadio y que los iones molibdeno no participan en la conducción.

En una investigación previa realizada en nuestro grupo de investigación se demostró a través de resultados de FTIR que, mientras que el molibdeno se mezcla homogéneamente en la matriz vítrea de telurio, las bandas características del óxido de vanadio se muestran claramente diferenciados respecto de la matriz Mo-Te³³.

Se observa también, en la fig.5.3.3, que a medida que la concentración de V₂O₅ aumenta la distancia media entre dos átomos de vanadio disminuye y por lo tanto la conductividad eléctrica aumenta. Otro punto importante es la relación entre V^{reducido}/V^{oxidado} que está condicionado por su composición porque depende fuertemente del entorno redox^{34,35}.

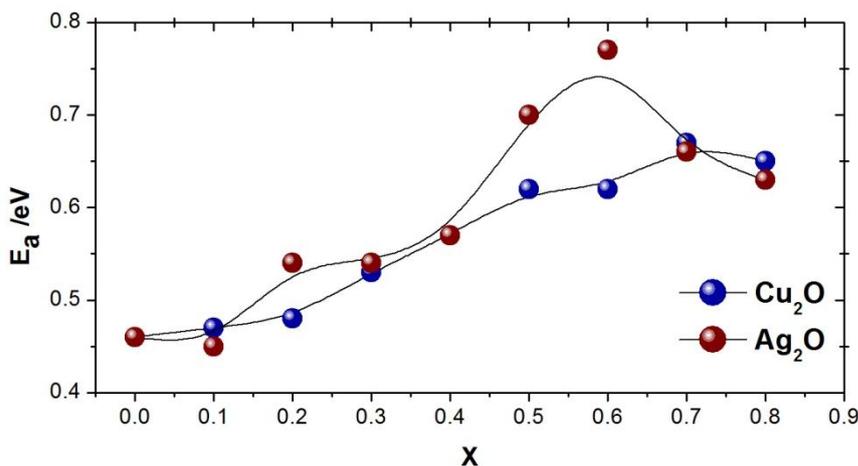


Fig.5.4.2: Energía de activación en función de la composición (M= Cu₂O y M= Ag₂O) fórmula: [xM₂O (1-x)(0.5V₂O₅0.5MoO₃)₂TeO₂]

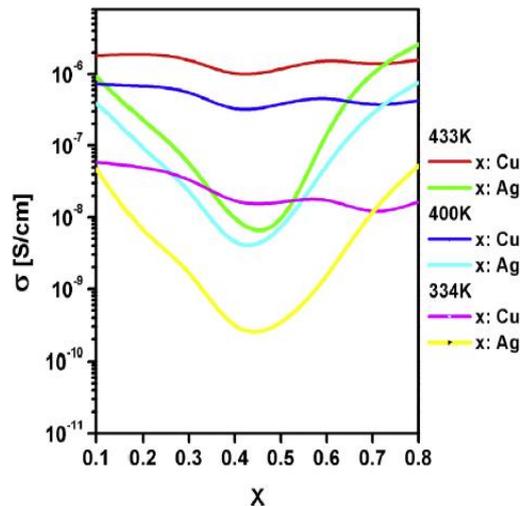


Fig.5.4.3: Isoterma de conducción para tres temperaturas diferentes (433K, 400K y 334K) en función de la composición ($M= \text{Cu}_2\text{O}$ y $M= \text{Ag}_2\text{O}$) fórmula: $[xM_2O (1-x)(0.5V_2O_5 0.5MoO_3)_2TeO_2]$

La fig.5.4.3 muestra las isotermas de la conductividad eléctrica en función de X (composición) en los rangos de temperatura baja, intermedia y alta, en donde se puede ver que en el sistema modificado con Ag_2O una disminución en la conductividad cuando $X = 0.4$ y 0.5 . Otra observación que puede hacerse en esta isoterma de conductividad es que cuando hay más concentración de Cu_2O y Ag_2O el contenido de vanadio disminuye y, como consecuencia la distancia media de $V^{\text{reducido}}-V^{\text{oxidado}}$ se hace más grande, ambos cambios debería disminuir la conducción electrónica, sin embargo, con el sistema de Cu_2O esto no ocurre, la conductividad permanece casi constante. Diferente es lo que sucede con el sistema de Ag_2O en el que parece estar presente una conducción mixta. Esta interpretación del fenómeno de la conducción eléctrica es explicada también por la energía de activación y el factor pre-exponencial en función de la distancia $V-V$ que se muestra en la fig.5.4.4:

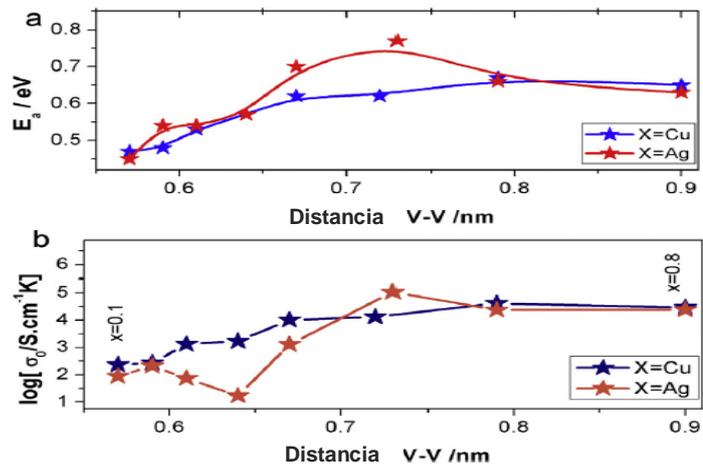


Fig.5.4.4: (a) E_a en función de la distancia V-V en nm, (b) Factor pre-exponencial del proceso de conducción (ec.3) en función de la distancia V-V en nm

En la (ec.5.2) se expresa el desplazamiento de un electrón de un sitio a otro adyacente cuando este se encuentra entre dos sitios de energía similares. La superposición de la función de onda que se describe mediante el término $e^{-2\alpha a}$ tiene tres factores a tener en cuenta³²:

- La probabilidad de tener un donador y un aceptor en los sitios en posiciones adyacentes $c \cdot (1-c)$
- La probabilidad de que dos sitios adyacentes posean igual energía: $v_0 e^{[W_e + W_D / 2k_B T]}$
- El factor tunneling: la probabilidad de que un electrón salte de un sitio a otro $e^{-2\alpha a}$

Supone que:

$$\sigma_0 = c(1 - c)N \frac{e^2 a^2 v_0}{6k_B T} e^{[-2\alpha a]} e^{[-\frac{E\sigma}{k_B T}]} \quad (\text{ec.5.4})$$

Explicado anteriormente.

De la fig.5.3.3 se puede estimar que si $x_{Cu} = x_{Ag}$, ya que:

$$\frac{\sigma_{oCu}}{\sigma_{oAg}} \cong e^{(\alpha_{Ag} - \alpha_{Cu})} \quad (\text{ec.5.5})$$

Sí

$$\frac{\sigma_{oCu}}{\sigma_{oAg}} \cong 1 \rightarrow \alpha_{Ag} \cong \alpha_{Cu}; \quad \frac{\sigma_{oCu}}{\sigma_{oAg}} < 1 \rightarrow \alpha_{Ag} < \alpha_{Cu}; \quad \frac{\sigma_{oCu}}{\sigma_{oAg}} > 1 \rightarrow \alpha_{Ag} > \alpha_{Cu} \quad (\text{ec.5.6})$$

De los resultados se obtuvo que:

- x= 0.1; 0.2; 0.6; 0.7 y 0.8: $\alpha_{Ag} \cong \alpha_{Cu}$
- x= 0.3; 0.4; 0.5: $\alpha_{Ag} > \alpha_{Cu}$

De acuerdo con Mott y Davis³⁶ cuando el factor del efecto tunneling por la distancia media entre dos átomos adyacentes con estados de oxidación diferentes es mucho mayor que uno, el salto de portadores de carga se describe como el salto entre vecinos cercanos. Por otro lado, si el factor del efecto tunneling por la distancia media entre dos átomos adyacentes con estados de oxidación diferentes es menor o igual que uno se puede producir saltos más lejanos con respecto a la distancia que hay entre vecinos por el proceso de salto de rango variable (VRH)³⁷. Esto explica la pérdida efectiva del transporte de carga observado en la concentración intermedia (x= 0.5) del Ag₂O.

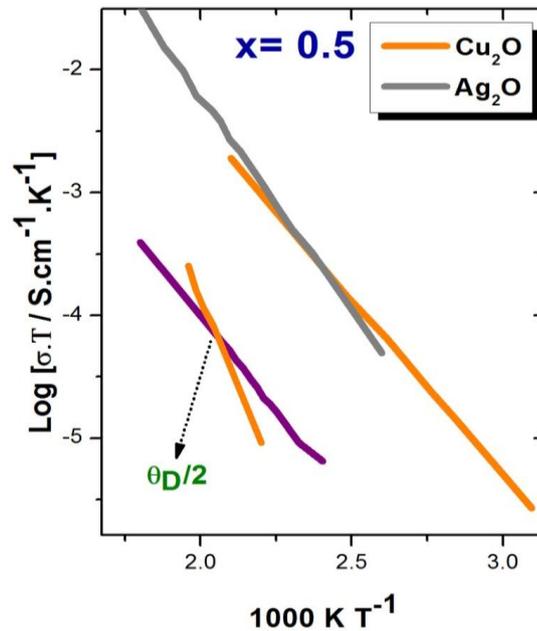


Fig.5.4.5: Gráfico de Arrhenius mostrando la intersección de las pendientes para $X=0.5$ de ambos sistemas ($M= \text{Cu}_2\text{O}$ y $M= \text{Ag}_2\text{O}$) fórmula: $[\text{xM}_2\text{O} (1-\text{x})(0.5\text{V}_2\text{O}_5 0.5\text{MoO}_3)_2\text{TeO}_2]$

Por último, y para aclarar la no linealidad que se observa en las gráficas de Arrhenius mostradas en la fig.5.4.1 se exploraron las dos regiones de distinta pendiente y de la intersección de estas dos pendientes se obtuvieron los valores de temperatura Debye ($\frac{\theta}{2}$) para todas las composiciones como se observa en la fig.5.4.5.

Los valores de θ_D se observan en la fig.5.4.6:

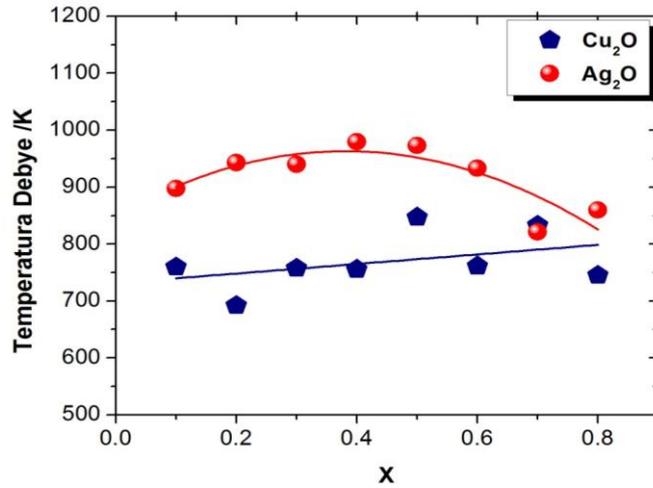


Fig.5.4.6: Temperatura de Debye en función de la composición (M= Cu₂O y M= Ag₂O) fórmula: [xM₂O (1-x)(0.5V₂O₅0.5MoO₃)₂TeO₂]

En las muestras que contienen Ag₂O las θ_D llegan a un máximo en X=0.5, esto no es por la variación en las distancias relativas que se observa en la fig.5.3.3 sino que se debe por el gran tamaño y la masa del catión Ag⁺. Por lo tanto, la masa del ión tiene una marcada influencia directa sobre la propagación del fonón.

La θ_D se define como:

$$h\nu_{ph} = k_B\theta_D \quad (\text{ec.5.7})$$

donde:

ν_{ph} = La frecuencia óptica de fonones

h= Contante de Planck

k_B = La contante de Boltzmann

θ_D = Temperatura Debye

5.5- Conclusiones

El objetivo principal de este capítulo fue esclarecer que la configuración electrónica del ión Cu^+ (orbital 3d) y del ión Ag^+ (orbital 4d) explican sus diferentes interacciones con los iones vanadio (orbital 3d), que permiten el salto del polarón entre los iones (V-Ag y V-Cu). Los resultados obtenidos y considerando que las configuraciones electrónicas de los óxidos modificadores (Cu_2O y Ag_2O) son similares pero presentan diferencias en el tamaño y masas, se comportan como conductores electrónicos mixtos (conductividad polaronica e iónica), por lo tanto, se encontró una explicación para el mínimo que se observa en la isoterma de conductividad para el sistema con fórmula: $x\text{Ag}_2\text{O}(1-x)(0.5\text{V}_2\text{O}_50.5\text{MoO}_3)_2\text{TeO}_2$.

Referencias:

1. Pratula, P. E. di, Terny, S., Cardillo, E. C. and Frechero, M. A. The influence of transition metal oxides type M^+/M^{++} on the vanadiumtellurite glasses electrical behavior. *Solid State Sci.* 49, 83–89 (2015).
2. Ghosh, A. Memory switching in bismuthvanadate glasses Memory switching in bismuth .. vanadate glasses. 64, 2652–2655 (1988).
3. Livage, J., Jolivet, J. P. and Tronc, E. Electronic Properties of Mixed Valence Oxide Gels. 121, 35–39 (1990).
4. Hazra, S. and A. Ghosh, J. AC conductivity of unconventional bismuth cuprate glass. 9, 3981–3986 (1997).
5. Denton, E. P., Rawson, H. and Stanworth, J. E. Vanadate Glasses. *Nature* 29, 1030–1032 (1954).
6. Baynton, P. L., Rawson, H. and Stanworth, J. E. Semiconducting Properties of Some Vanadate Glasses. 104, 237–240 (1957).
7. Terny, C. S., Cardillo, E. C., E, di P., Villar, M. A. and Frechero, M. A. Electrical response of bivalent modi fi er cations into a vanadium – tellurite glassy matrix. *J. Non. Cryst. Solids* 387, 107–111 (2014).
8. Cardillo, E. C., Montani, R. A. and Frechero, M. A. A weak mixed mobile ion effect in

- vanadium – tellurite oxide glass modified by silver and lithium cations. *J. Non. Cryst. Solids* 356, 2760–2763 (2010).
9. Frechero, M. A., E. Cardillo and TERNY, S. Lithium Glasses. Improvements as a solid electrolyte.
 10. Montani, R. A. and Frechero, M. A. Mixed ion-polaron transport in lithium vanadium – molybdenum tellurite glasses. 177, 2911–2915 (2006).
 11. TERNY, S. et al. Comportamiento eléctrico de vidrios funcionales con base en TeO₂. 53, 15–20 (2014).
 12. Malik, K. A. K., Hogarth, C. and Lott, K. A. A study of electron spin resonance phenomena in TeO₂-CuO-CuCl₂ glasses. 8, 1344–1347 (1989).
 13. Austin, I. G. and Sayer, M. Hopping conduction at high electric fields in transition metal ion glasses. 905, (1974).
 14. Sayer, M. and Mansingh, A. Transport Properties of Semiconducting Phosphate Glasses. 6, (1972).
 15. Taylor, P., Austin, I. G. and Mott, N. F. Advances in Physics Polarons in crystalline and non-crystalline materials. 37–41 (1969).
 16. Drake, C. F. and Scanlan, I. F. In some oxide and chalcogenide Glasses Type Polarisation and Electron. 4, 234–247 (1970).
 17. Tsuchiya, T. and Moriya, T. No Title. *Cent. Glas. Ceram. Res. Inst. Bull.* 22, 55–65 (1975).
 18. Galois, L. and Calas, G. Structural environment of nickel in silicate glass / melt systems : Part 1 . Spectroscopic determination of coordination states. (1993).
 19. Greaves, G. N. and Sen, S. Advances in Physics Inorganic glasses , glass-forming liquids and amorphizing solids. 56, 1–166 (2007).
 20. Brese, N. E. and O'Keefe, M. Bond-Valence Parameters for Solids. 192–197 (1991). doi:10.1107/S0108768190011041
 21. Greaves, G. N. X-Ray Absorption Spectroscopy. *Glass science and technology: Volume 4B: Advances in Structural Analysis 4*, (Academic Press, INC., 1990).
 22. Keefe, O. Bond-Valence Parameters for Solids. 192–197 (1991). doi:10.1107/S0108768190011041
 23. Lusvardi, G., Malavasi, G., Menabue, L. and Menziani, M. C. Synthesis , Characterization , and Molecular Dynamics Simulation Of Na₂O - CaO - SiO₂ - ZnO Glasses. 9753–9760 (2002).
 24. R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. 32, 751–767 (1976).
 25. Hirashima, H., Arai, D. and Yoshida, T. Electrical Conductivity of PbO=P₂O₅-V₂O₅ Glasses. 68, 486–489 (1985).
 26. Prakash, G. V., Rao, D. N. and Bhatnagar, A. K. Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses. 119, 39–44 (2001).

27. Mohamed, N. B. et al. Effects of concurrent TeO_2 reduction and ZnO addition on elastic and structural properties of $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5 - (x) \text{ZnO}$ glass. 356, 1626–1630 (2010).
28. Ozdanova, J., Ticha, H. and Tichy, L. Optical band gap and Raman spectra in some $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{WO}_3)_y(\text{TeO}_2)_{100-xy}$ and $(\text{PbO})_x(\text{WO}_3)_y(\text{TeO}_2)_{100-xy}$ glasses J. 355, 2318–2322 (2009).
29. Hirashima, H. and Yoshida, T. Effect of basic additive oxides on electrical conductivity of vanadate glasses. 96, 817–824 (1987).
30. Szu, S. and Lu, S.-G. AC impedance studies of V_2O_5 containing glasses. 391, 231–237 (2007).
31. Ghosh, A. and Ghosh, A. Transport mechanism in semiconducting glassy silicon vanadates Transport mechanism in semiconducting glassy silicon vanadates. 3961, (2012).
32. Lebrun, N., Levy, M. and Souquet, J. L. Electronic conductivity in glasses of the TeO_2 - V_2O_5 - MoO_3 system. 40/41, 718–722 (1990).
33. Frechero, M. A., Quinzani, O., Pettigrosso, R. and Villar, R. M. IR absorption spectra of lithium and silver vanadium – tellurite based glasses. 353, 2919–2925 (2007).
34. Sen, S. and Ghosh, A. Semiconducting properties of magnesium vanadate glasses. 86, (1999).
35. Sen, S. and Ghosh, A. Electrical properties of semiconducting barium vanadate glasses. 87, (2000).
36. Mott, N. F. and Davis, E. A. Electronic processes in non-crystalline materials. (1979).
37. Punia, R., Kundu, R. S., Murugavel, S. and Kishore, N. Hopping conduction in bismuth modified zinc vanadate glasses : An applicability of Mott ' s model. 112, 113716 (2012).

Capítulo 6

Conductividad iónica reforzada
con ZnO para vidrios de telurio
modificados

Conductividad iónica reforzada con ZnO para vidrios de telurio modificados

En este capítulo se realizó el estudio eléctrico y estructural del sistema $[0.7 (x\text{ZnO} (1-x)\text{Li}_2\text{O})0.3(0.5\text{V}_2\text{O}_50.5\text{MoO}_3)2\text{TeO}_2]$ y se lo comparó con el sistema $[0.7 (x\text{AgO} (1-x)\text{Li}_2\text{O})0.3(0.5\text{V}_2\text{O}_50.5\text{MoO}_3)2\text{TeO}_2]$. Uno de los objetivos que promovió la síntesis de estos materiales que poseen Li^+ fue el desarrollo de vidrios con matrices vítreas que mejoren la conductividad del ión Li^+ para ser utilizados como electrolitos en dispositivos electroquímicos, ya que si un electrolito sólido se puede utilizar a altas temperaturas y a alta tensión aplicada su rendimiento en un dispositivo eléctrico es más seguro y duradero.

Para este objetivo se estudiaron reportes de la literatura basados en matrices de telurio modificadas con ZnO. En muchos de estos trabajos se informaba que la incorporación de ZnO promovería una mejora estructural y un efecto positivo en la movilidad de iones litio^{1,2,3,4}.

Los vidrios compuestos por ZnO- TeO_2 son estables y fáciles de preparar debido a la formación de unidades estructurales de ZnTeO_3 . Cuando aumenta el contenido de ZnO en un vidrio de telurio, disminuye la rigidez y los módulos elásticos mientras que se observa una despolimerización en los mismos, paralelamente, se crean una gran fracción de oxígenos no puente (NBOs)^{5,6,7,8,9}.

6.1- Difracción de Rayos X

En la fig.6.1.1 se muestran los patrones de difracción de todo el rango de composiciones preparadas. Se observa que el sistema no presenta ningún pico cristalográfico característico que identifiquen estructuras cristalinas, y por este motivo se confirma su estado vítreo^{10,11,12,13,14}.

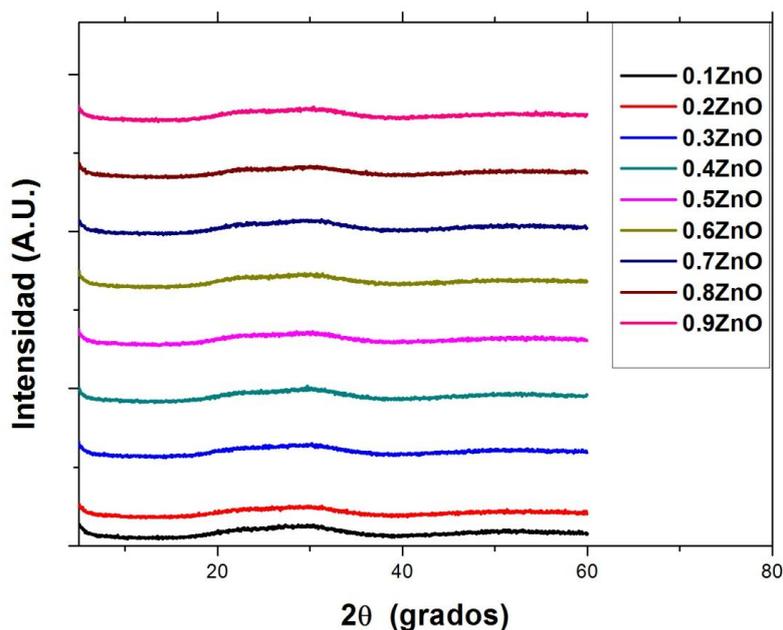


Fig.6.1.1: Patrones de difracción de rayos X para cada composición [0.7 (xZnO (1-x)Li₂O)0.3(0.5V₂O₅0.5MoO₃)₂TeO₂]

6.2- Análisis térmico diferencial (DTA) – Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

El análisis de DTA se realizó con el fin de encontrar la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada composición. Se utilizó una velocidad de 10K/min desde temperatura ambiente hasta 673K y se usaron 15-20 mg de muestra molida en un mortero de ágata.

De los resultados presentados en la fig.6.2.1 se puede ver una disminución de las T_g con el aumento del contenido de Li_2O (0.1 a 0.9 moles). La T_g aumenta cerca del 5% cuando se reemplaza totalmente el Li_2O por el ZnO . Este comportamiento es el esperado cuando el óxido modificador es un óxido alcalinotérreo que genera una rigidez en la matriz vítrea debido a la interacción de cationes bivalentes con el oxígeno^{1,15,16}. La rigidez causa un aumento en la temperatura de transición vítrea que es lo que ocurre en el sistema estudiado de este capítulo cuando aumenta la cantidad de ZnO , generando un aumento en la conectividad de la matriz vítrea.

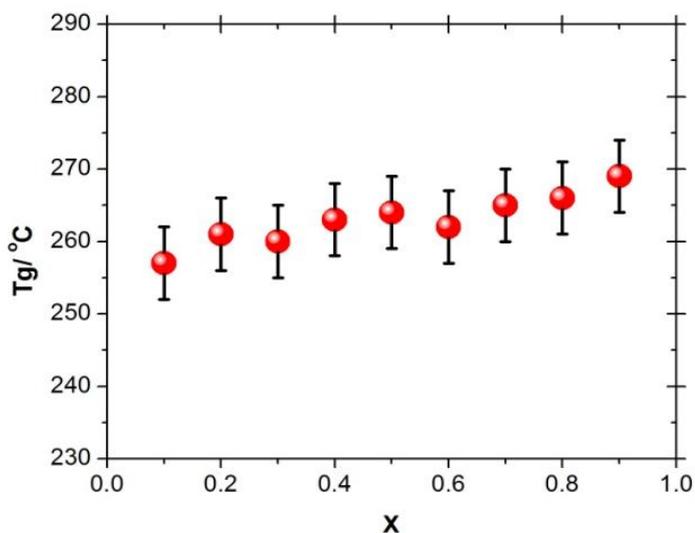


Fig.6.2.1: La T_g en función de x [0.7 (xZnO (1-x)Li₂O)0.3(0.5V₂O₅0.5MoO₃)₂TeO₂]

6.3- Método de Arquímedes para la determinación de la densidad

A partir de los valores de densidad se puede evaluar lo compacto de un material esta propiedad se ve afectada por el ablandamiento/compacto estructural, por el cambio en el número de coordinación y las dimensiones

intersticiales del vidrio. Por lo tanto, una propiedad física que detecta los cambios estructurales de la matriz amorfa.

En la fig.6.3.1 se detallan los valores de las densidades en función de la composición (cantidades crecientes de ZnO) donde en $X = 0.5$ aparece un máximo de 1.14% más alto que las composiciones $X= 0.1$ y $X= 0.9$. Se debe considerar aquí la diferencia en las masas de los componentes que se están reemplazando en el sistema ($\text{Li}_2\text{O} = 29.88 \text{ g / mol}$ $\text{ZnO} = 81,37 \text{ g / mol}$)

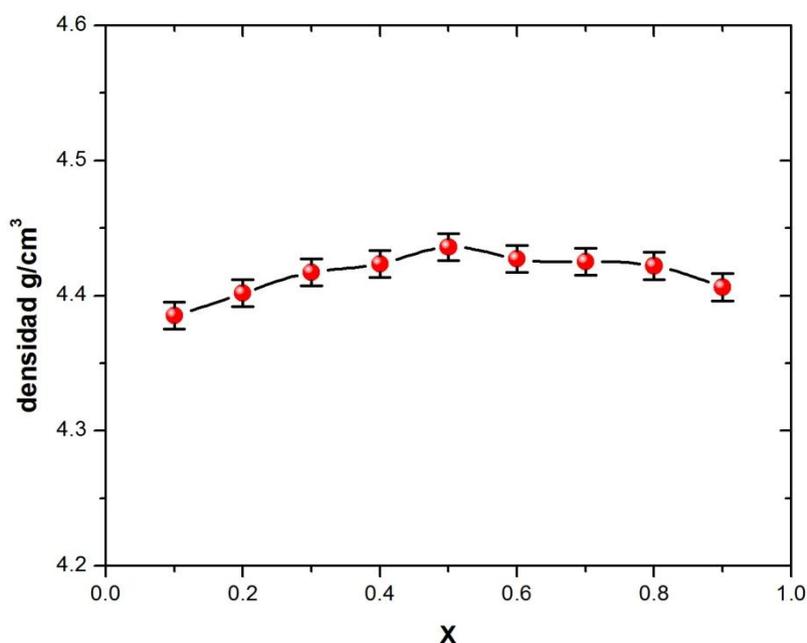


Fig.6.3.1: Densidad en función de x $[0.7 (x\text{ZnO}(1-x)\text{Li}_2\text{O})0.3(0.5\text{V}_2\text{O}_50.5\text{MoO}_3)2\text{TeO}_2]$

Por otra parte, la densidad de empaquetamiento de oxígeno (OPD) está correlacionada con el comportamiento que muestra la T_g , es decir que, cuando aumenta la T_g disminuye el OPD, la modificación inducida por la incorporación de ZnO hace que la matriz vítrea de telurio sea más estable frente a cambios de temperatura.

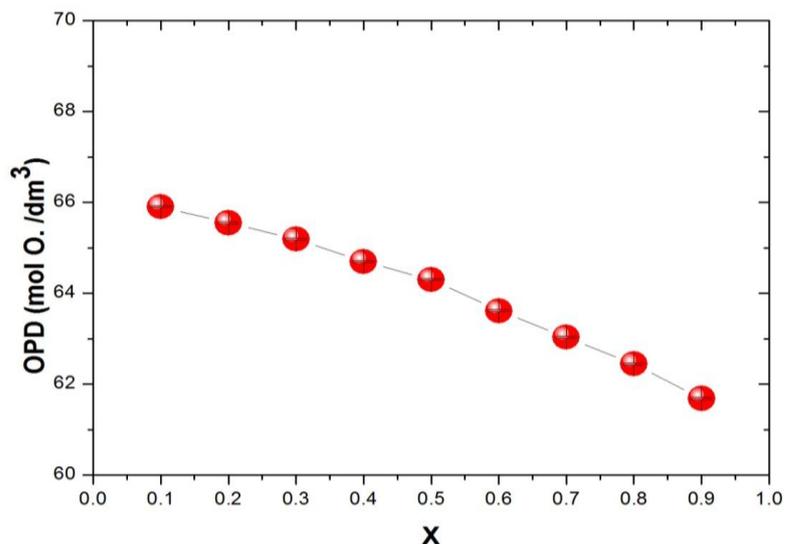


Fig.6.3.2: OPD en función de la composición [0.7 (xZnO(1-x)Li₂O)0.3(0.5V₂O₅0.5MoO₃)2TeO₂]

La expansión que se observa dentro de la matriz de átomos de oxígeno tiene una relación directa con el ión bivalente de Zn²⁺. La incorporación de ZnO reduce un 14% su valor^{17,18}.

En la fig.6.3.3 el volumen molar disminuye con el aumento del contenido de Li₂O y la disminución de ZnO, esto revela que la matriz vítrea está más abierta cuando aumenta la cantidad de ZnO. Por lo tanto y teniendo en cuenta los resultados obtenidos hasta este momento se llega a la conclusión que el comportamiento observado en los valores de densidad es debido a las masas de los óxidos modificadores que se van intercambiando, más que a un reordenamiento del esqueleto amorfo. La incorporación de ZnO estabiliza la matriz vítrea de Teluro generando una disminución en los cambios estructurales cuando hay un incremento en la temperatura.

El OPD tiene una relación directa con el catión bivalente (Zn^{2+}), por lo tanto, el Li^+ tiene más espacio libre para que se incorpore a la matriz vítrea sin la necesidad de expandir el esqueleto amorfo debido a interacciones Coulómbicas^{17,18}.

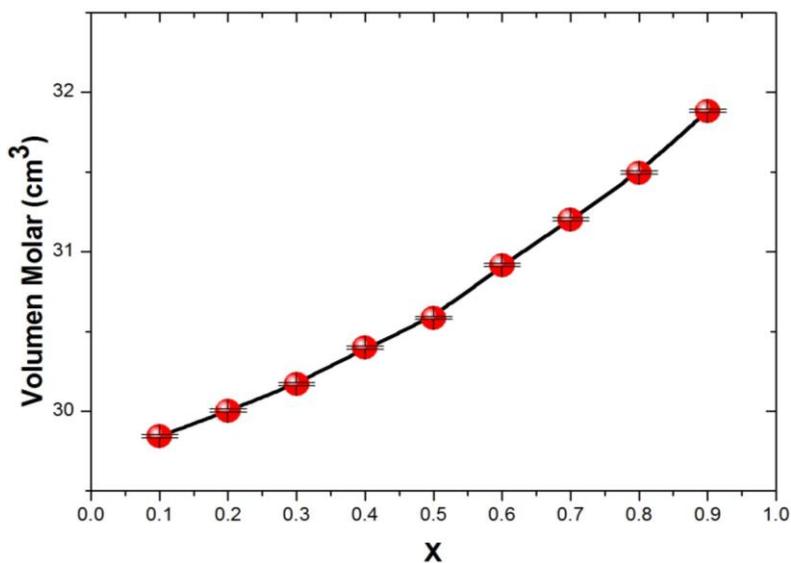


Fig.6.3.3: Volumen Molar en función de la composición [0.7 (xZnO(1-x)Li₂O)0.3(0.5V₂O₅0.5MoO₃)2TeO₂]

La fig.6.3.4 muestra el valor estimado de las distancias entre iones Zn-Zn, Li-Li y V-V en función del porcentaje de Litio, calculadas de la misma manera que se explicó para el sistema estudiado en el capítulo 5.

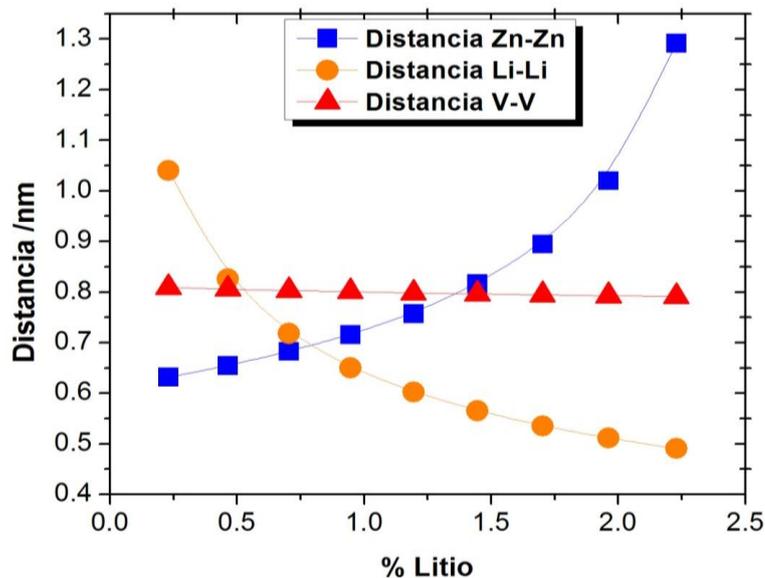


Fig.6.3.4: Distancia en función del % Li⁺

Se puede observar que la distancia entre átomos V-V permanece casi constante, mientras que la distancia entre átomos Zn-Zn aumenta considerablemente cuando aumenta el porcentaje de Litio, esto justifica el aumento de la conductividad en $X_{ZnO} = 0.1$ que veremos inmediatamente, ya que la distancia entre átomos Zn-Zn es relativamente grande y esto genera una apertura en la matriz vítrea para que el portador de carga tenga paso libre durante el mecanismo de conducción^{19,20,21,22,23,24}.

6.4- Espectroscopia de Impedancia

Se estudiaron las propiedades eléctricas del material en donde se ha medido la impedancia ($|Z|$) y el ángulo de fase (ϕ) en función de la frecuencia y temperatura para las diferentes composiciones, los datos obtenidos se analizaron con el software específico Spectrum Analyser²⁵.

Teniendo en cuenta que a partir de la intersección del semicírculo con el eje real de la impedancia (Z') en un diagrama de Nyquist (fig.6.4.1) se puede obtener el valor de la resistencia para cada temperatura y, posteriormente, calcular los valores de conductividad.

En la fig.6.4.1 se muestran ejemplos típicos de los semicírculos característicos de la impedancia compleja ($Z' - Z''$) de todas las composiciones medidas a 150°C que tienen la característica de presentar una depresión del semicírculo indicando un proceso de relajación no-Debye²⁶.

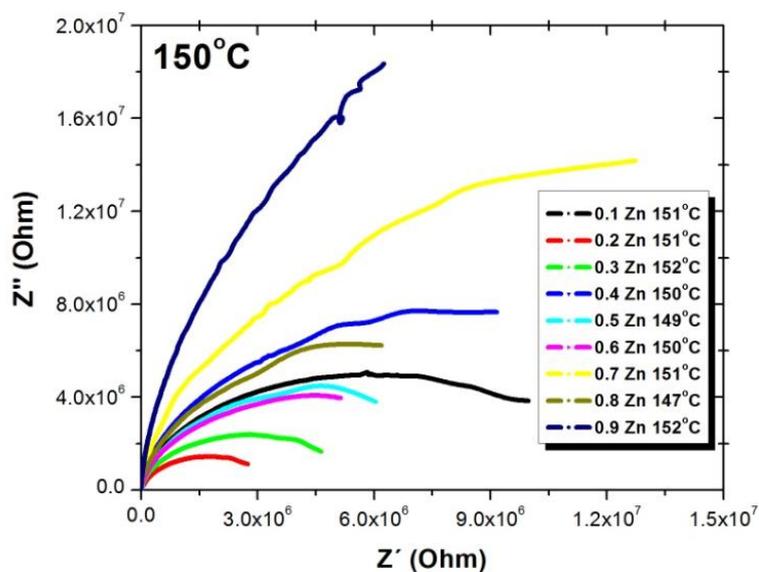


Fig.6.4.1: Nyquist característico para todas las composiciones a $T = 150^{\circ}\text{C}$

Los valores de resistencia de los semicírculos de la fig.6.4.1 se obtuvieron ajustando con el programa EIS (spectrum analyser), con un circuito equivalente de un elemento de fase constante en paralelo con una resistencia, los errores del ajuste son reportados para cada uno como se ejemplifica en las siguientes figuras:

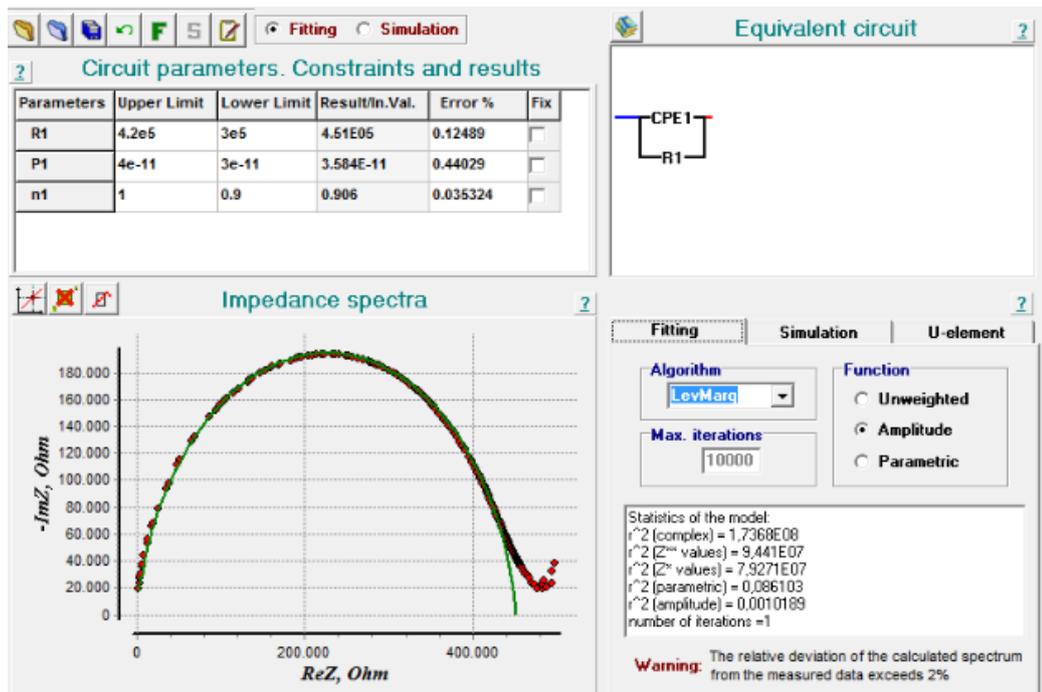


Fig.6.4.2: Nyquist característico de la muestra 0.1Zn para T= 212°C.

Los valores de capacidad reportados se corresponden con el tipo de material medido. Una observación a tener en cuenta es que el círculo graficado tiene su centro por debajo del eje X mostrando una desviación del comportamiento Debye.

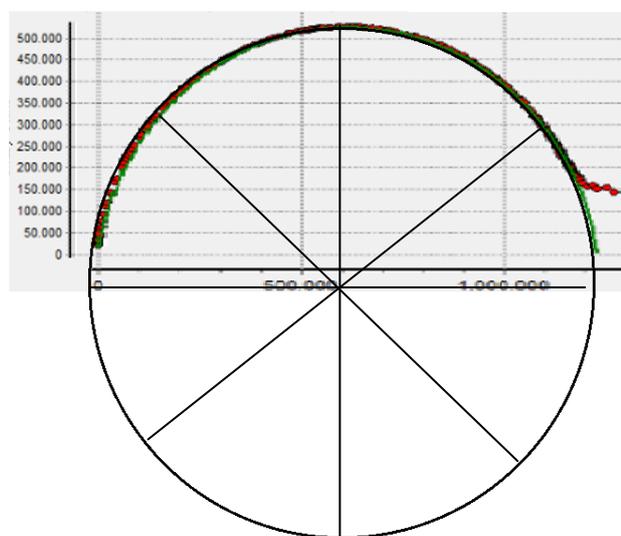


Fig.6.4.3: Nyquist característico de la muestra 0.1Zn para T= 212°C mostrando el comportamiento no-Debye.

La fig.6.4.4 muestra la variación de $\log[\sigma T]$ vs $1/T$ para todas las composiciones. Los datos se ajustaron de acuerdo con la ecuación:

$$\sigma T = \sigma_0 e^{(-E_a/kT)} \quad (\text{ec.6.1})$$

donde:

E_a = Energía de activación de la conductividad

σ_0 = Factor pre-exponencial,

K = Constante de Boltzmann

T = Temperatura absoluta.

Se puede observar que para todas las composiciones hay una única pendiente en el intervalo de temperaturas ($90^\circ\text{C} - 230^\circ\text{C}$) y por esto aceptamos que hay una sola energía de activación implicada, por lo tanto el proceso de transporte de carga está dominado por un único mecanismo²⁷.

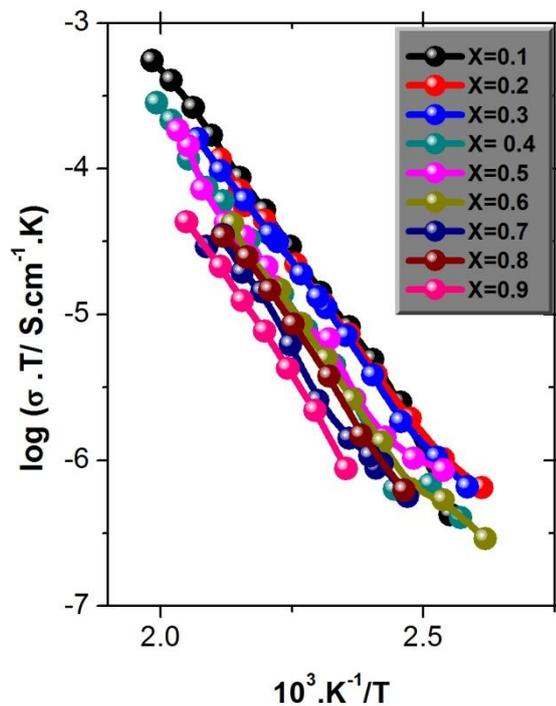


Fig.6.4.4: Gráfica tipo Arrhenius $\log \sigma T$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$) en función de $1000/T$

En la fig.6.4.5 se muestran los parámetros de conducción (la energía de activación y el factor pre-exponencial) en función del contenido de ZnO.

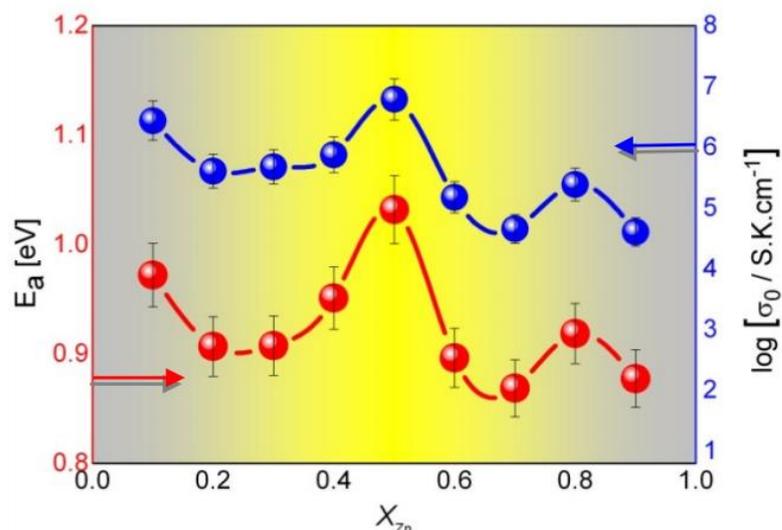


Fig.6.4.5: Energía de Activación y el factor pre-exponencial en función de la composición [x= 0.1-0.9 ZnO]

Tanto la energía de activación como el factor pre-exponencial presentan un máximo en $X=0.5$. Si el efecto del ión mixto estuviese presente, la isoterma de conductividad (fig.6.4.6) debería mostrar un mínimo próximo a $x= 0.5$. Sin embargo, desde el análisis detallado de la conductividad se puede confirmar que el Zn^{2+} es capaz de transportar carga en la matriz, debido a que cuando el Li_2O está casi totalmente sustituido por el ZnO ($x \rightarrow 1$) la conductividad del vidrio es prácticamente igual a la obtenida cuando está presente solamente Li^+ ($x \rightarrow 0$) (fig.6.4.6).

Swenson and Adams²⁸ encontraron, por medio del análisis de enlaces de valencia utilizando el método Monte Carlo, que en el sistema vítreo $\text{Li}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PO}_3$ el efecto alcalino mixto (EAM) está muy pronunciado, ya que en la composición intermedia ($x=0.5$) disminuye la conductividad en 6-8 órdenes de magnitud. Los resultados obtenidos por Hall²⁹ del sistema vítreo $\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_3$ muestran este efecto pero menos pronunciado, por lo cual, llegaron a la conclusión que este comportamiento se genera porque ambos cationes son similares en sus tamaños.

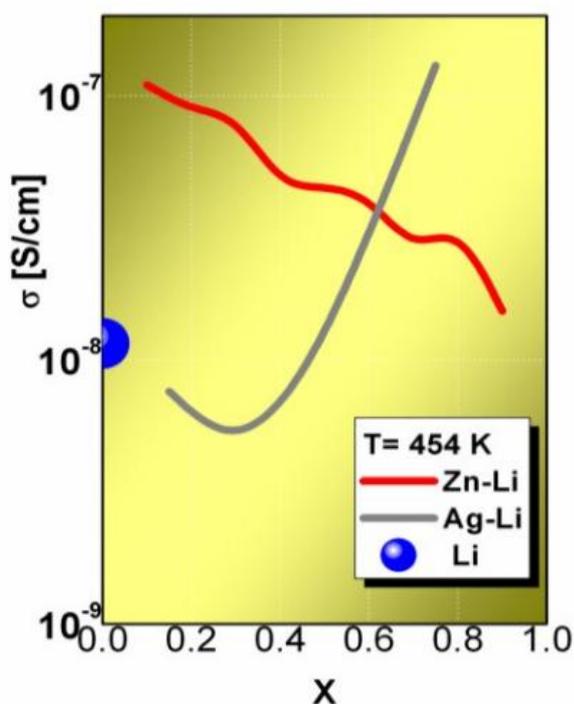
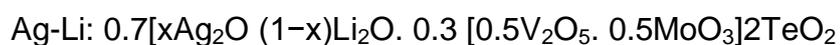
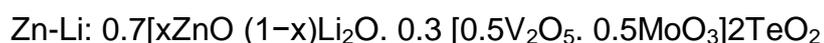


Fig.6.4.6: Isoterma de conductividad M=Zn y M= Ag [0.7 (xM_yO (1-x)Li₂O)0.3(0.5V₂O₅0.5MoO₃)2TeO₂]



De los resultados aquí presentados podemos entonces decir que una pequeña cantidad de ZnO incorporada en esta matriz vítrea permite un aumento en la conductividad del Li^+ de un orden de magnitud (10^{-8} hasta 10^{-7} S.cm^{-1} para 454K).

Como dijimos al principio del capítulo estábamos interesados en comparar estos resultados con los obtenidos por el vidrio de fórmula $[0.7[x\text{Ag}_2\text{O} (1-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.3 [0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3]2\text{TeO}_2]$ ya que este sistema había mostrado un comportamiento eléctrico que comprobamos es diferente: cuando el contenido de Ag_2O reemplaza en un 40% al Li_2O se observa que la conductividad aumenta y que sigue aumentando para $x > 0.4$. Dicho comportamiento ha sido explicado por P.E.di Prátula^{30,31} suponiendo que la conductividad es mixta (polaronica e iónica) en lugar de puramente iónica. Si nos centramos en los valores entre $X=0.1$ y $X=0.4$ en la fig.6.4.6 se puede entender que el efecto de la sustitución del Li_2O por el Ag_2O genera el comportamiento inverso que genera el ZnO. Tal comportamiento refuerza la conclusión del efecto positivo que genera el ZnO en la conductividad del Litio.

Para reforzar esta afirmación se analizó la conductividad en función del OPD como se observa en la fig.6.4.7, a primera vista uno podría aceptar que el incremento en los valores de conductividad es debido a un incremento en la movilidad de los iones litio como antes dijimos. Sin embargo, ahora de la fig.6.4.7 es posible considerar que ambos óxidos modificadores (Li_2O y ZnO) siguen un mecanismo por caminos independientes y la conductividad total medida es la suma de las dos conductividades iónicas, en donde el efecto de ión mixto (MMIE) no se evidencia en estos materiales.

En los vidrios de Zn-Li no parece haber ninguna evidencia de que la presencia de cationes de Zn^{2+} perturbe la conductividad dado por la migración de los cationes Li^+ , solo se observa una facilitación de esta migración. El aumento de la conductividad en el dominio donde la concentración de iones Li^+ es grande es debido a la presencia de una pequeña proporción de Zn^{2+} que permite la difusión más libremente de estos iones, a pesar de que no hay una modificación importante en la matriz vítrea debido a que el OPD varía un 14% y la T_g sólo un 6%³⁰.

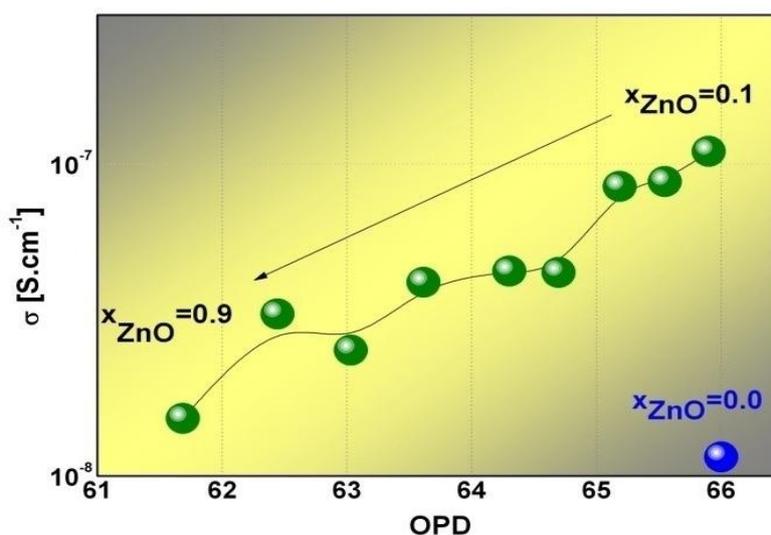


Fig.6.4.7: Conductividad en función del OPD (densidad de empaquetamiento de oxígeno)

Para mostrar con más claridad estas conclusiones, en la fig.6.4.7 se muestra la variación de los valores de la conductividad en función del OPD. Teniendo en cuenta estos resultados se puede concluir que la movilidad de los portadores de carga (Li^+) se ve más favorecida cuando hay pequeñas cantidades de ZnO.

Sin embargo es interesante destacar que la energía de activación en los sistemas es de 0.93 eV, mientras que cuando se reemplaza un 10% del Li₂O por ZnO es de 0.98 eV, pero contrariamente el factor pre-exponencial (ec.6.1) del sistema modificado por ZnO es de $2.7 \cdot 10^6$ S.K.cm⁻¹, es decir, alrededor de diez veces más grande que en el sistema sin ZnO ($1.99 \cdot 10^5$ S.K.cm⁻¹). La diferencia que se observa en los valores del pre-exponencial justifica el aumento de la respuesta eléctrica observada cuando el 10% del Litio se sustituye por ZnO en el vidrio y puede ser explicado, la conductividad iónica, por la ecuación propuesta por Almond y West³²:

$$\sigma_o = Ne^2 a^2 c (1 - c) \gamma k^{-1} \omega_o e^{(S_a/k)} \quad (\text{ec.6.2})$$

donde:

c= Concentración de los iones móviles

N= Sitios equivalentes por unidad de volumen

a= Distancia del hopping

e= Carga del electrón

γ= Factor de correlación

ω_o= Frecuencia de vibración del ión

S_a= Entropía de activación

A partir de la (ec.6.2) se pudo suponer que la incorporación de ZnO cumple un rol importante tanto en los sitios equivalentes por unidad de volumen

(N) como en la Entropía de activación (S_a), teniendo en cuenta que los demás factores de la ecuación permanecen casi constante.

6.5- Conclusiones

El vidrio de fórmula $[0.7 (x\text{ZnO} (1-x)\text{Li}_2\text{O}) 0.3(0.5\text{MoO}_3 0.5\text{V}_2\text{O}_5)2\text{TeO}_2]$ tiene una conductividad eléctrica fuertemente influenciada por el contenido total del catión modificador y por la estructura de la matriz cuando los óxidos Li_2O y ZnO se van sustituyendo sistemáticamente. Esta sustitución de óxidos modificadores no muestra el efecto de ión mixto como se lo conoce. Los sitios en la vía de conducción para la migración de los cationes Li^+ no se ven afectados por los cationes Zn^{2+} , por el contrario, aparece una mejor conectividad que hace aumentar la conductividad iónica con una pequeña cantidad de ZnO . También es interesante destacar que cuando tenemos un 10% de Li_2O y un 90% de ZnO la respuesta eléctrica es casi igual a la matriz vítrea que contiene 100% de Li_2O . Por lo tanto, es evidente que el mecanismo de la conducción mixta debido a los cationes zinc y litio, y la vía de conexión mejorada en la zona más rica en litio, es debido a la presencia de cationes Zn^{+2} que genera una difusión más libre de iones.

Referencias:

1. Sahar, M. R. and Noordin, N. Oxychloride glasses based on the $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnCl}_2$ system. 184, 137–140 (1995).
2. Kaur, A., Khanna, A., Pesquera, C., González, F. and Sathe, V. Preparation and characterization of lead and zinc tellurite glasses. J. Non. Cryst. Solids 356, 864–872 (2010).
3. Saddeek, Y. B., El-mallawany, R. and A, H. Mechanical relaxation of some tellurovanadate glasses. 418, 28–33 (2015).

4. Sidek, H. A. A., Rosmawati, S., Azmi, B. Z. and Shaari, A. H. Effect of ZnO on the Thermal Properties of Tellurite Glass. 2013, (2013).
5. Assadi, A. A. et al. Spectroscopic and luminescence characteristics of erbium doped TNZL glass for lasing materials. *J. Alloys Compd.* 620, 129–136 (2015).
6. Yang, F. et al. silicon solar cells. 36, 1040–1043 (2014).
7. Gaafar, M. S. and Veeraiah, N. Evaluation of bulk modulus and ring diameter of some. 12, 67–74 (2015).
8. Richard, A. and N, A. Materials characterization. 25, 1992 (1992).
9. Sidkey, M.A., Mallawany, R. El, Nakhla, R.I., El-Moneim, A. Abd. Ultrasonic studies of $(\text{TeO}_2)_{1-x}(\text{V}_2\text{O}_5)_x$ glasses. 215, 75–82 (1997).
10. Goswami, M., Kothiyal, G. P., Montagne, L. and Delevoye, L. MAS-NMR study of lithium zinc silicate glasses and glass-ceramics with various ZnO content. 181, 269–275 (2008).
11. Donald, I. W. Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC. 346, 120–126 (2004).
12. Sreenivasulu, V., Upender, G., Priya, V. V., Mouli, V. C. and Prasad, M. Raman , DSC , ESR and optical properties of lithium cadmium zinc tellurite glasses. *Phys. B Phys. Condens. Matter* 454, 60–66 (2014).
13. McMillan, P. W., Phillips, S. V. and Partridge, G. The Structure and Properties of a Lithium Zinc Silicate Glass-Ceramic. 1, 269–279 (1966).
14. Salman, S. M., Salama, S. N. and Mahdy, E. A. Crystallization and thermo-mechanical properties of $\text{Li}_2\text{O-ZnO-CaO-SiO}_2$ glass-ceramics with In_2O_3 and Fe_2O_3 additives. 215–223 (2015).
15. Widanarto, W. et al. Natural Fe_3O_4 nanoparticles embedded zinc e tellurite glasses : Polarizability and optical properties. 138, 174–178 (2013).
16. Assadi, A. A. et al. Spectroscopic and luminescence characteristics of erbium doped TNZL glass for lasing materials. *J. Alloys Compd.* (2014).
doi:10.1016/j.jallcom.2014.09.120
17. Frechero, M. A., di Prátula, P. E., Cardillo, E. and Teryn S. Chapter: Molybdenum oxide: Its positive action on ionic glassy conductors.
18. Frechero, M. A., Quinzani, O., Pettigrosso, R. and M. Villar, R. M. IR absorption spectra of lithium and silver vanadium – tellurite based glasses. 353, 2919–2925 (2007).

19. Chen, L. and Dai, Y. Structure , physical properties , crystallization and sintering of iron-calcium-aluminosilicate glasses with different amounts of ZnO. *J. Non. Cryst. Solids* 452, 45–49 (2016).
20. Dumas, T. and Petiau, J. Exads study of titanium and zinc environments during nucleation in a cordierite glass. *81*, 201–220 (1986).
21. Wannagon, A., Prasanphan, S. and Sanguanpak, S. Characterization of Li – Zn – Fe crystalline phases in low temperature ceramic glaze. *J. Eur. Ceram. Soc.* 33, 653–660 (2013).
22. Bishay, A. and Maghrabi, C. *10* (1969) 1.
23. Bale, S., Rao, N. S. and Rahman, S. Spectroscopic studies of Bi₂O₃ e Li₂O e ZnO e B₂O₃ glasses. *10*, 326–331 (2008).
24. Bale, S. and Rahman, S. Electrical conductivity studies of Bi₂O₃ – Li₂O – ZnO – B₂O₃ glasses. *47*, 1153–1157 (2012).
25. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>.
26. Shanmugavelu, B. and Ravi Kanth Kumar, V. V. Thermal, structural and electrical studies of bismuth zinc borate glasses. *Solid State Sci.* 20, 59–64 (2013).
27. Irvine, B. J. T. S., Sinclair, D. C. and West, A. R. *Electroceramics : Characterization by Impedance Spectroscopy.* 2, 132–138 (1990).
28. Swenson, J. and Adams, S. Mixed Alkali Effect in Glasses. 3–6 (2003).
doi:10.1103/PhysRevLett.90.155507
29. Hall, A. et al. Mixed Mobile Ion Effect and Cooperative Motions in Silver-Sodium Phosphate Glasses. 195901, 1–4 (2008).
30. Prátula, P. E. di, Terny, S., Cardillo, E. C. and Frechero, M. A. The influence of transition metal oxides type M⁺/M⁺⁺ on the vanadiumtellurite glasses electrical behavior. *Solid State Sci.* 49, 83–89 (2015).
31. Cardillo, E. C., Montani, R. A. and Frechero, M. A. A weak mixed mobile ion effect in vanadium – tellurite oxide glass modi fi ed by silver and lithium cations. *J. Non. Cryst. Solids* 356, 2760–2763 (2010).
32. Almond, D. P. and G.K. Duncan, A. R. W. The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of ac conductivity. *Solid State Ionics* 8, 159–164 (1983).

33. Jonscher, A. K. and Place, P. 187 presentation and interpretation of dielectric data. 50, 187–204 (1978).
34. Jonscher, A. K. The measurement and interpretation of dielectric properties. 100, 329–334 (1983).
35. A.K.Jonscher. The universal dielectric response. 267, 673–679 (1977).

Capítulo 7

Síntesis de un electrolito vítreo “amistoso”
con el medio ambiente. Notable mejora en
la conducción iónica

Síntesis de un electrolito vítreo “amistoso” con el medio ambiente. Notable mejora en la conducción iónica

Se estudió el comportamiento tanto estructural como eléctrico de los siguientes electrolitos vítreos [LBPB = 19BaO (74P₂O₅ 7Bi₂O₃); LBPB1= 19Li₂O 16BaO (58P₂O₅ 7Bi₂O₃); LBPB2= 24Li₂O 15BaO (55P₂O₅ 6Bi₂O₃); LBPB3= 32Li₂O 32BaO (32P₂O₅ 4Bi₂O₃); LBPB4= 42Li₂O 18BaO (36P₂O₅ 4Bi₂O₃); LBPB5= 55Li₂O 8BaO (33P₂O₅ 4Bi₂O₃); LBPB6*= 19BaO (61P₂O₅ 20Bi₂O₃); LBPB7*= 60Li₂O 7BaO (25P₂O₅ 8Bi₂O₃); LMPB= 55Li₂O 8MgO (33P₂O₅ 4Bi₂O₃) (cantidades en %mol)] constituidos por óxidos amigables con el medioambiente, de bajo costo y reciclables para cumplir con el objetivo principal de obtener el mejor electrolito vítreo para su utilización en baterías de estado sólido que hace 25 años se han convertido en favoritas para la acumulación de energía ya que poseen una alta densidad de energía, un diseño de poco peso y larga vida útil^{1,2,3,4,5,6,7,8,9}.

En el presente capítulo se reportan mejoras en las propiedades eléctricas debido a cambios estructurales provocados por las diferentes composiciones de los óxidos constituyentes explicados en el capítulo 1, introductorio a esta tesis.

7.1- Difracción de Rayos X

Los electrolitos sintetizados se analizaron por difracción de Rayos X (fig.7.1.1) corroborando su estado amorfo debido a la ausencia de picos cristalográficos característicos. Sin embargo el difractograma del sistema LBPB7*, que contiene 60 %mol Li₂O y el doble de Bi₂O₃ (8 %mol), en

comparación con los sistemas LBPB4 y LBPB5, muestra la presencia de picos cristalográficos característicos de determinadas estructuras cristalinas, mientras que la matriz LBPB6 que tiene un 20%mol de Bi_2O_3 y no contiene Li_2O vitrificó sin inconveniente como se observa en el difractograma de la fig.7.1.2. Por eso, la cristalización ocurrida en el sistema LBPB7* se consideró debido al alto contenido de Bi_2O_3 y Li_2O en comparación con los otros sistemas. Como se explicó en el capítulo “introducción” hay una interacción muy fuerte entre estos dos óxidos que generan compuestos cristalinos estables en el seno del material^{10,11,12,13}.

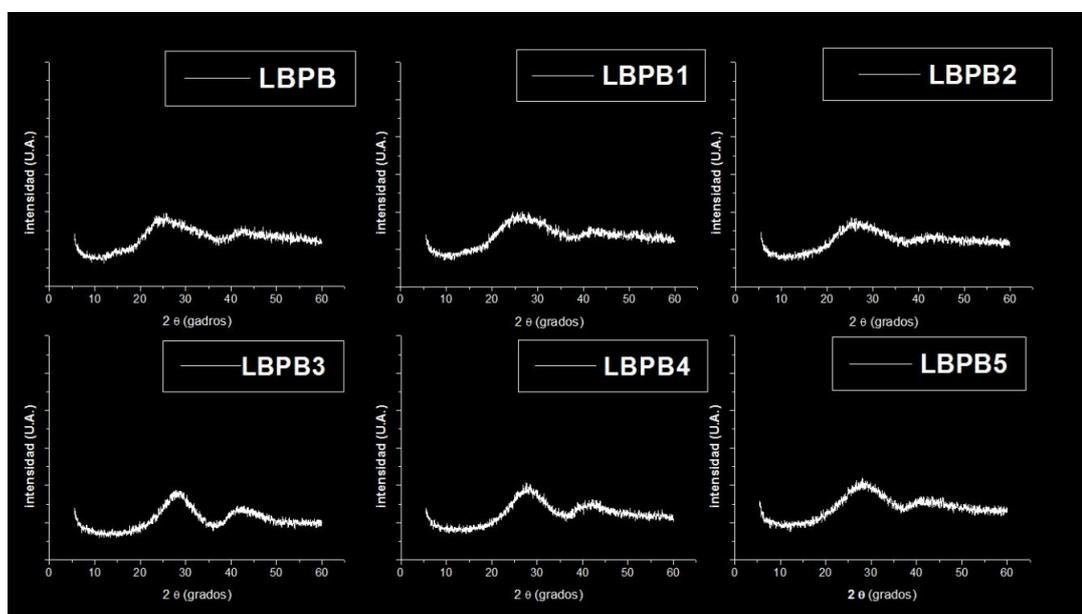


Fig.7.1.1: Patrones de difracción de Rayos X de los sistemas estudiados

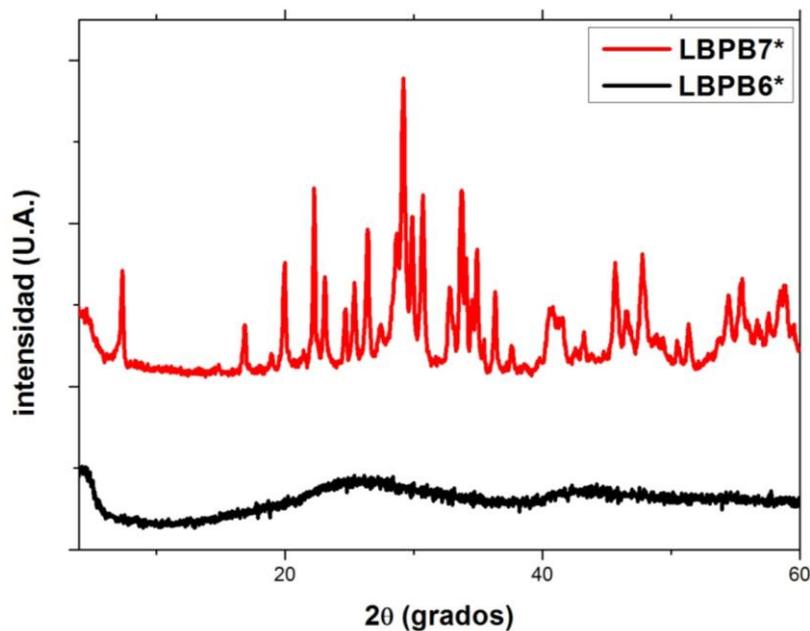


Fig.7.1.2: Patrones de difracción de Rayos X para los sistemas LBPB7* y LBPB6*

La fig.7.1.3 muestra el análisis de los picos cristalográficos del material LBPB7* mediante el software Match! Phase Identification from Powder Diffraction asignando los posibles compuestos:

Compuestos posibles

- Li_2O estructura trigonal (ejes hexagonales).
- $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$ estructura monoclinica.
- Li_2O_2 estructura hexagonal.
- $\text{Bi}_{58.94}\text{Li}_8\text{O}_{152}\text{P}_{24}$ estructura monoclinica.
- $\text{Li}_3(\text{PO}_4)$ estructura ortorrómbica^{14,15,16}.

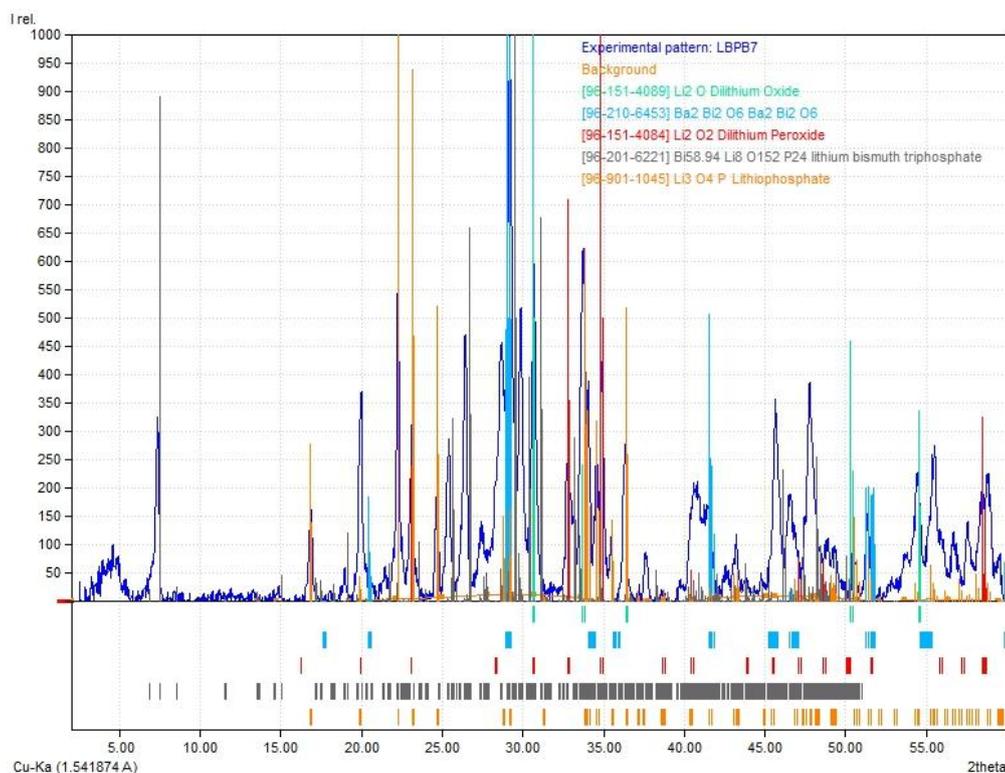


Fig.7.1.3: Análisis de los picos cristalográficos obtenidos en el patrón de difracción de Rayos X del sistema LBPB7*

7.2- Análisis térmico diferencial (DTA) – Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La fig.7.2.1 muestra los termogramas característicos a una velocidad de 10 K/min para cada sistema en el cual se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g), además aparecen algunos picos correspondientes a una transición exotérmica haciendo referencia al crecimiento de estructuras cristalinas analizadas en el capítulo 8 (Análisis térmico para la nucleación y crecimientos de fases cristalinas en materiales vítreos. Estudio del envejecimiento).

La fig.7.2.2 muestra las temperaturas de transición vítreas (T_g) obtenidas del análisis térmico diferencial (DTA) observando un descenso del mismo con

el aumento del contenido de Li_2O , a excepción del material LBPB3 que aumenta drásticamente en comparación con los demás, esto es debido al alto contenido de óxido modificador (BaO) que posee.^{17,18,19,20,21,22}

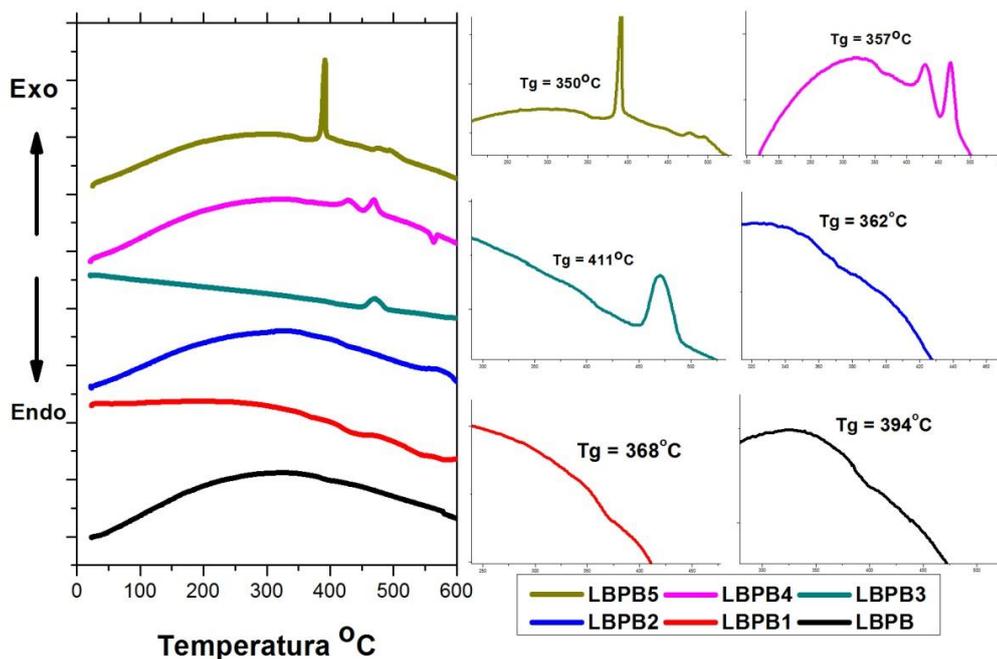


Fig.7.2.1: termogramas del análisis térmico diferencial (DTA) de todos los sistemas

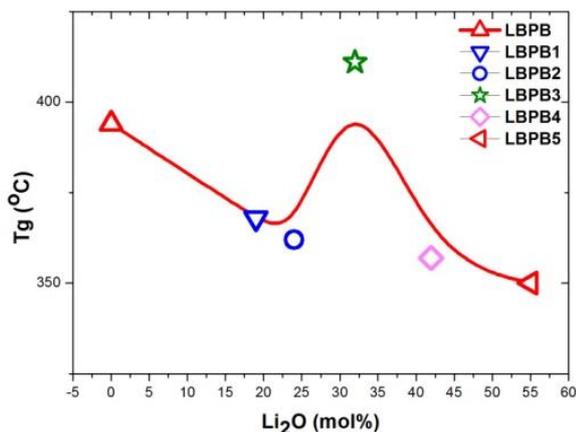


Fig.7.2.2: Temperaturas de transición vítrea (T_g) en función de los %mol de Li_2O

Síntesis de un electrolito vítreo “amistoso” con el medio ambiente.
 Notable mejora en la conducción iónica

7.3- Densidad, volumen molar y OPD

La fig.7.3.1 muestra la disminución de la densidad a medida que aumenta el %mol Li_2O en un rango que varía entre $2.9\text{-}3.8 \text{ g.cm}^{-3}$, teniendo en cuenta que la sustitución de BaO por P_2O_5 implica masas similares ($\text{P}_2\text{O}_5/\text{BaO}$ es aproximadamente igual en ambas muestras(LBPB y LBPB1) [3.9 y 3.6]), la primera disminución es atribuible a la incorporación de Li_2O , por el contrario, en las muestras LBPB2 y LBPB3 como la relación $\text{P}_2\text{O}_5/\text{BaO}$ varía considerablemente de 3.6 a 1.0, la densidad del material LBPB3 aumenta.

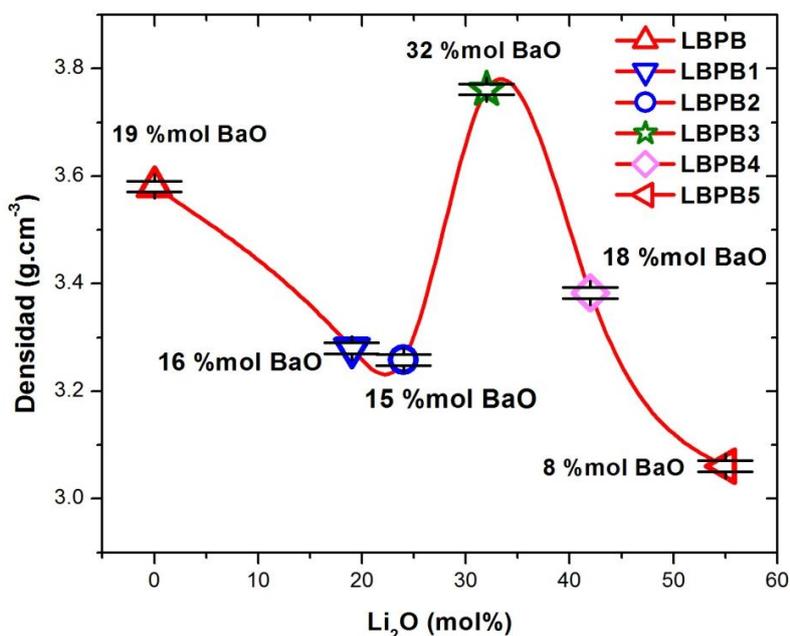


Fig.7.3.1: Densidad en función del %mol Li_2O

Para entender más sobre el comportamiento estructural se obtuvo a partir de la densidad el volumen molar y el empaquetamiento denso de oxígeno (OPD) (fig.7.3.2 y fig.7.3.3). En el volumen molar parece haber una transición que involucraría de un lado los sistemas LBPB, LBPB1 y LBPB2 con

volúmenes molares similares y por otra parte los sistemas LBPB3, LBPB4 y LBPB5, también, con volúmenes molares similares pero menores a los mencionados antes. Una explicación a este comportamiento puede deberse al efecto del bismuto sobre la matriz vítrea ya que la adición de Bi_2O_3 despolimeriza las cadenas de meta-fosfatos y forma enlaces P-O-Bi y estos enlaces son más iónicos y largos que los enlaces P-O-Li generando un incremento del volumen molar^{11,18,23}.

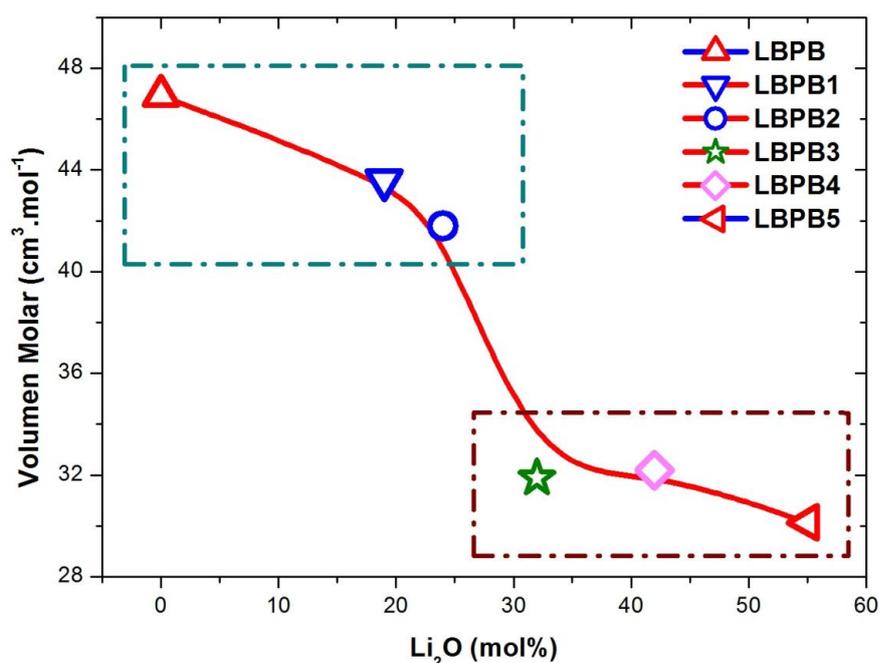


Fig.7.3.2: Volumen molar en función del %mol Li_2O

El OPD puede explicar lo compacto del esqueleto amorfo y las variaciones en la densidad^{19,21,24}. En la fig.7.3.3 se observa un descenso del OPD a causa de una modificación en la matriz vítrea inducida por el agregado de Li_2O , por lo tanto la expansión observada en la matriz por parte de los átomos de oxígenos tiene una relación directa con el catión monovalente, es decir, después de la incorporación del Li_2O el OPD solamente fluctúa alrededor

de un valor similar, que se reduce un 14% con respecto al OPD de la matriz vítrea sin modificar, llegando a la conclusión de que los iones Li^+ encuentran suficiente espacio disponible sin la necesidad de expandir la matriz, teniendo en cuenta a la matriz vítrea como una conexión de poliedros de O-P con enlaces covalentes.

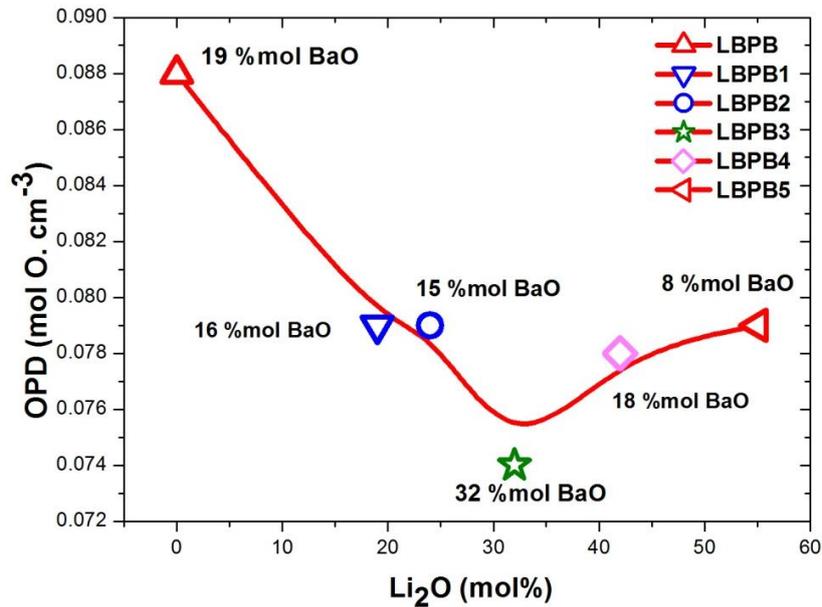


Fig.7.3.3: OPD (empaquetamiento denso de oxígeno) en función del %mol Li_2O

En la fig.7.3.4 se observa la relación entre la masa molar y el volumen molar en función del contenido de Li_2O para entender que el cambio que se produce en el volumen molar y en el OPD no es debido a la masa molar total, ya que, no presenta cambios significativos.

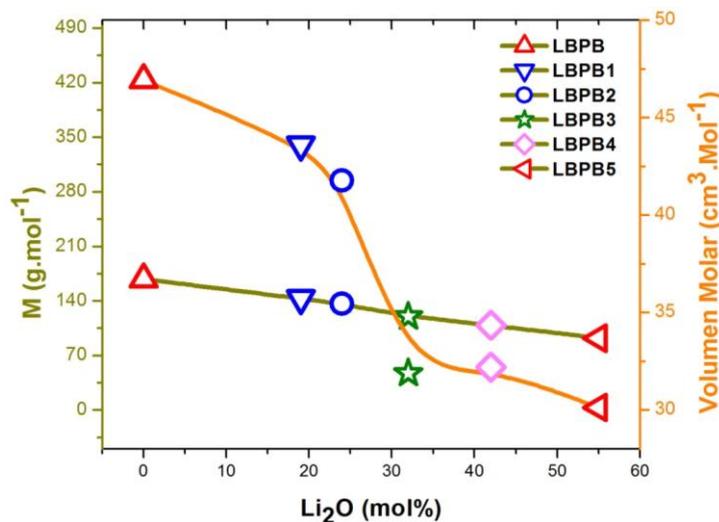


Fig.7.3.4: Masa Molar y Volumen Molar en función del %mol Li₂O

7.4- Espectroscopia UV-Visible

El capítulo 4 (técnicas experimentales) explica el análisis de las muestras por la técnica Espectroscopia UV-Visible. Por lo tanto, a continuación se mostrarán los resultados obtenidos.

La fig.7.4.1 señala los espectros característicos de absorción óptica que identifica la $\lambda_{\text{Cut-off}}$ de los materiales sintetizados y especifica el cambio típico que ocurre en vidrios cuando cambia el rango desde el visible al Ultravioleta.

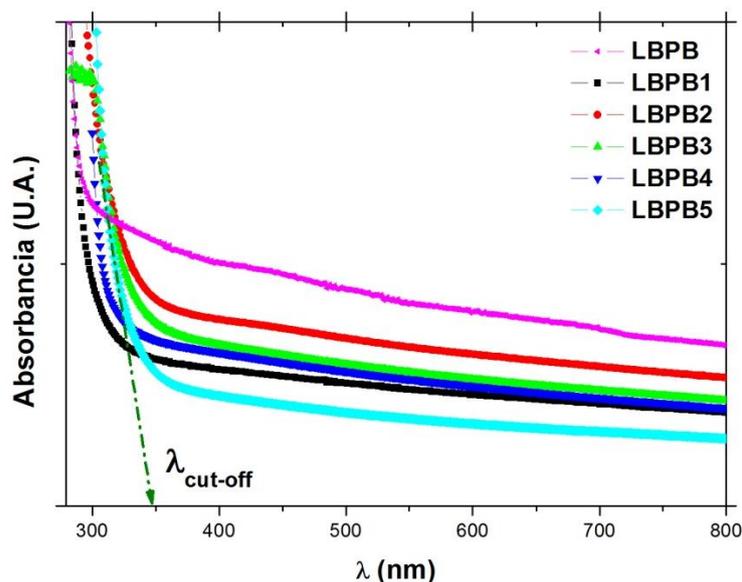


Fig.7.4.1: Espectros UV-Visible de todas las composiciones

En la tabla 7.4.1 se presentan las $\lambda_{\text{Cut-off}}$:

Materiales	$\lambda_{\text{Cut-off}}(\text{nm})$
LBPB	298
LBPB1	299
LBPB2	304
LBPB3	347
LBPB4	325
LBPB5	316

Tabla 7.4.1: Valores obtenidos de las $\lambda_{\text{Cut-off}}$

El aumento en la $\lambda_{\text{Cut-off}}$ indica un incremento en la cantidad de NBOs (oxígenos no puente) en la matriz vítrea²⁵, como se observa en la tabla 7.4.1 el valor más alto de $\lambda_{\text{Cut-off}}$ lo tiene el LBPB3 que es el que posee mayor cantidad de BaO.

Para un análisis exhaustivo de los resultados primero hay que entender que las transiciones ópticas se producen a través de la región entre la banda

de valencia y la de conducción (Band gap) de forma directa o indirectas. Para materiales vítreos las transiciones están descritas como transiciones indirectas formando efectos de aniones en la banda de conducción donde los cationes juegan un papel significativo en las transiciones indirectas que siempre se combina con la absorción y liberación de fonones (cuasipartícula o modo cuantizado vibratorio)^{26,27,28}.

Según David y Mott²⁹ la energía Band gap (E_{opt}) está relacionado con el coeficiente de absorción (α) por la siguiente expresión:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{opt})^S \quad (\text{ec.7.1})$$

donde:

B= Constante independiente de la banda de energía

h= Constante de Planck

E_{opt} = Banda de energía óptica

S= Constante que determina el tipo de transición óptica^{30,31}.

El valor de S puede valer $1/2$, $3/2$, 2 y 3 dependiendo de la naturaleza de las transiciones electrónicas responsables de la absorción. $S = 1/2$ cuando son transiciones directas permitidas, $3/2$ para transiciones directas prohibidas, 2 para transiciones indirectas permitidas y 3 para transiciones directas prohibidas. Para materiales amorfos se utiliza el valor 2 que representa las transiciones indirectas permitidas. También, se obtiene el coeficiente de absorción por la siguiente relación^{31,32,33}:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (\text{ec.7.2})$$

donde:

A= Absorbancia

d= Espesor del material.

Los valores de E_{opt} (Energía Band gap) se determinan extrapolando el ajuste realizado en la región lineal que se observa en la fig.7.4.2 donde se cumple que $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = 0$.

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = B(h\nu - E_{opt}) \quad (\text{ec.7.3})$$

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = 0 \quad (\text{ec.7.4})$$

$$0 = B(h\nu - E_{opt}) \quad (\text{ec.7.5})$$

$$0 = B h\nu - B E_{opt} \quad (\text{ec.7.6})$$

$$B E_{opt} = B h\nu \quad (\text{ec.7.7})$$

$$E_{opt} = h\nu \quad (\text{ec.7.8})$$

Los gráficos $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \text{ (cm}^{-1}\text{eV)}^{1/2}$ en función de $h\nu$ se observan a continuación:

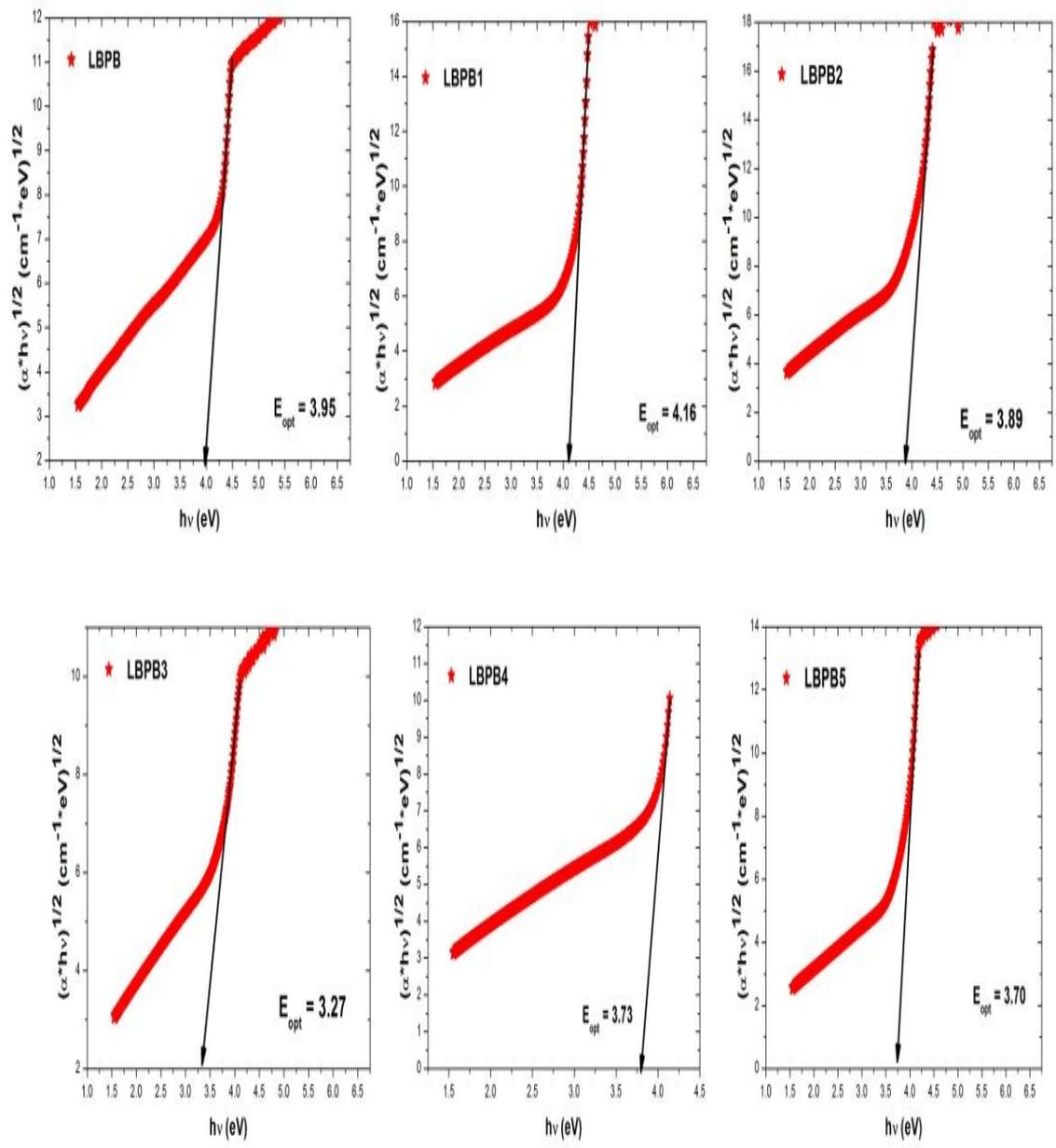


Fig.7.4.2: $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ($\text{cm}^{-1}\cdot\text{eV}$)^{1/2} en función de $h\nu$

La tabla 7.4.2 muestra las E_{opt} para todas las muestras:

Materiales	E_{opt} (eV)
LBPB	3.95
LBPB1	4.16
LBPB2	3.89

Síntesis de un electrolito vítreo “*amistoso*” con el medio ambiente.
 Notable mejora en la conducción iónica

LBPB3	3.27
LBPB4	3.73
LBPB5	3.70

Tabla 7.4.2: Todas las E_{opt} de los materiales vítreos sintetizados

La generación de NBOs parece ser la razón del cambio en la $\lambda_{cut-off}$ (tabla 7.4.1) hacia longitudes de onda más grandes pero también genera una disminución en los valores de E_{opt} (tabla 7.4.2) debido a que los NBO (oxígenos no puente) son más polarizables que los BO (oxígenos puente). Sin embargo, la disminución de la E_{opt} también puede estar relacionada con el cambio de los óxidos constituyentes. En el caso del LBPB3 que tiene gran cantidad de BaO genera más NBOs, pero también, una apertura en la matriz vítrea, como se analizó al principio,^{10,30} confirmado por Satyanarayana y Mingwei^{17,34}.

7.4.1- Energía de Urbach:

En materiales amorfos existe una prolongación de la banda en las energías prohibidas band gap. La extensión de esta banda es una medida del desorden del material y puede ser estimado usando la regla Urbach. El ancho de banda de la energía de Urbach se utiliza para caracterizar el grado de desorden en sólidos amorfos y cristalinos. Los materiales con mayor valor de Energía de Urbach tienen una gran tendencia a convertir los enlaces débiles en defectos^{10,35,36}.

La relación del coeficiente de absorción $\alpha(\nu)$ con la Energía Urbach está dada por la expresión^{37,35,38}:

$$\alpha(\nu) = Ce^{(h\nu/\Delta E)} \quad (\text{ec.7.9})$$

$$\ln\alpha(v) = \ln(C) + \frac{hv}{\Delta E} \quad (\text{ec.7.10})$$

$$\frac{1}{\Delta E} \text{ Pendiente.} \quad (\text{ec.7.11})$$

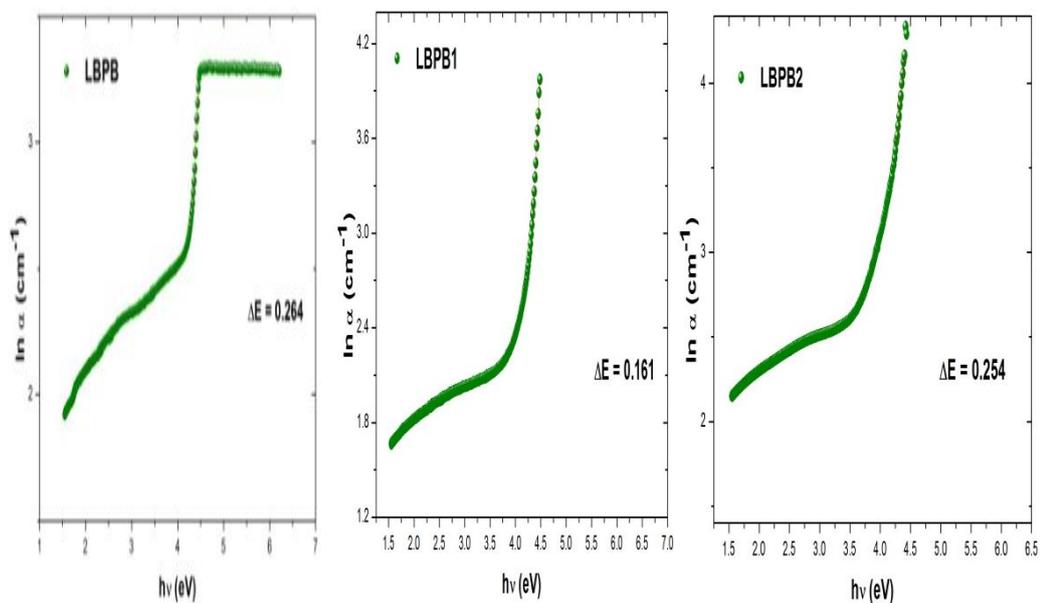
donde:

C = Constante

ΔE = Energía de Urbach (es definida por la diferencia de energías entre los estados localizados en el espacio band gap)³².

7.4.1.1- Gráficos de Urbach:

Las energías de Urbach fueron calculadas a partir de la pendiente de la parte lineal en las siguientes curvas:



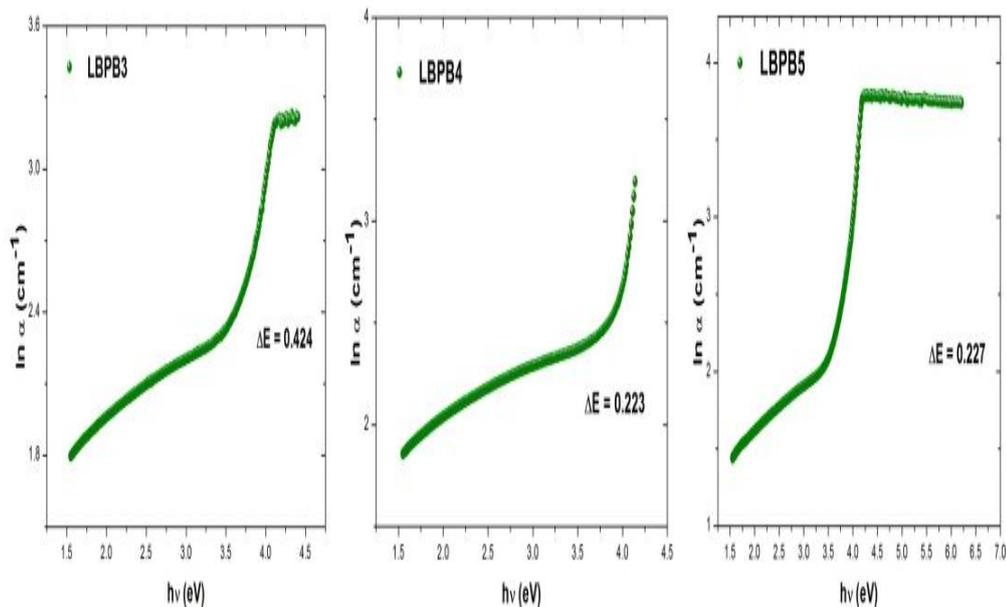


Fig.7.4.1.1.1: $\ln \alpha$ en función de la $h\nu$ de las muestras sintetizadas

Se muestran los valores de ΔE_{Urbach} en la tabla 7.4.1.1.1:

Materiales	ΔE_{Urbach} (eV)
LBPB	0.264
LBPB1	0.161
LBPB2	0.254
LBPB3	0.424
LBPB4	0.223
LBPB5	0.227

Tabla 7.4.1.1.1: Todas las ΔE_{Urbach} para todas las composiciones

Los valores de la ΔE_{Urbach} se encuentran en el rango de 0.16-0.42 eV. Obteniéndose el gráfico inverso (fig.7.4.1.1.2) que el de la E_{opt} . La conclusión es que cuanto más NBOs produce la matriz vítrea más desordenada esta.

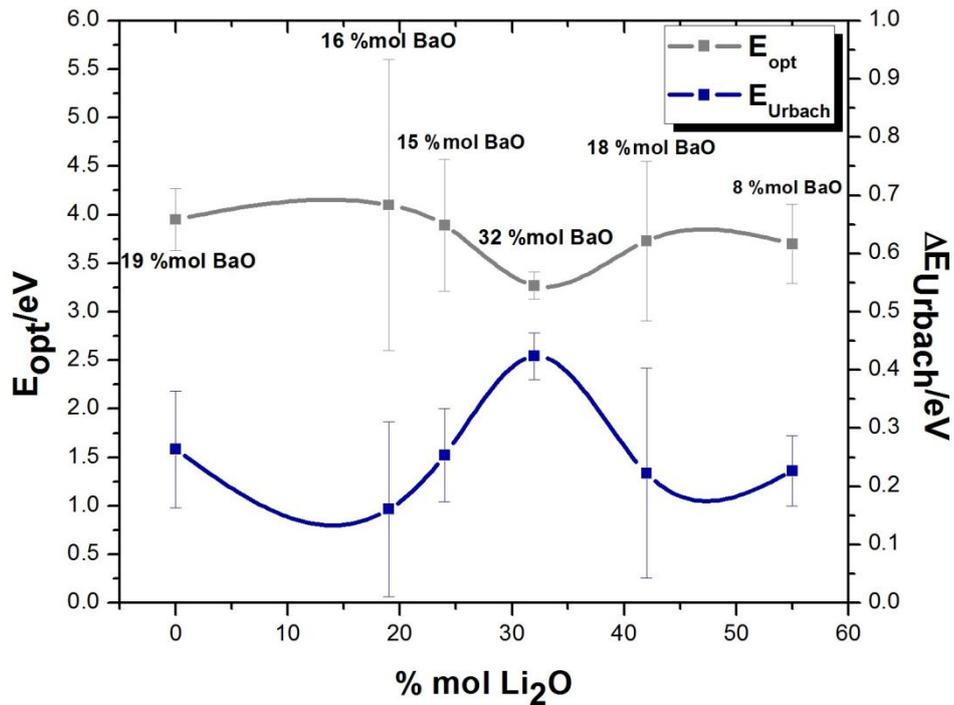


Fig.7.4.1.1.2: La E_{opt} y Energía Urbach en función del %mol Li₂O

7.4.1.2- Índice de Refracción

La relación entre el índice de refracción y la energía óptica band gap (E_{opt}) se establece según³²:

$$\left(\frac{\eta^2-1}{\eta^2+2}\right) = 1 - \sqrt{\frac{E_{opt}}{20}} \quad (\text{ec.7.12})$$

En la tabla 7.4.1.2.1 se observan todos los valores de Índice de Refracción correspondientes a los materiales estudiados.

Materiales	Índice de Refracción
LBPB	2.18
LBPB1	2.14
LBPB2	2.19

LBPB3	2.33
LBPB4	2.22
LBPB5	2.23

Tabla 7.4.1.2.1: Todos los Índices de Refracción para todas las composiciones

Para analizar estos resultados hay que entender que la estructura de los vidrios de fosfato presentan tetraedros $[PO_4]$ unidos entre sí por cadenas de longitud infinita y anillos con dos oxígenos puente (BOs). En nuestros sistemas los cationes modificadores (Ba^{2+}) se encuentra entre los NBOs donde forma enlaces iónicos débiles. Estas cadenas largas se unen a otros grupos $(PO_4)^{-3}$ que comparten tres esquinas por poliedros de oxígenos que contienen $Ba^{+239,40}$. Normalmente, la estructura simple de los vidrios de fosfatos depende de las relaciones de O/P. Un mayor O/P indica cadenas cortas de fosfatos. Para vidrio con O/P = 4, 3.5 y 3 son clasificados como ortofosfatos, pirofosfatos y metafosfatos⁴¹, por lo que el aumento que se observa en el índice de refracción (fig.7.4.1.2.1), que varía entre 2.14–2.33, depende del aumento de los NBOs que crean enlaces más iónicos y se manifiestan con una mayor polarizabilidad que los enlaces covalentes de los BOs. Podemos observar la coherencia entre las magnitudes obtenidas anteriormente (E_{opt} (disminuye) y E_{Urbach} (aumenta)) para el material LBPB3 y también con el aumento de la densidad que se relaciona con el índice de refracción^{32,42,43,44}.

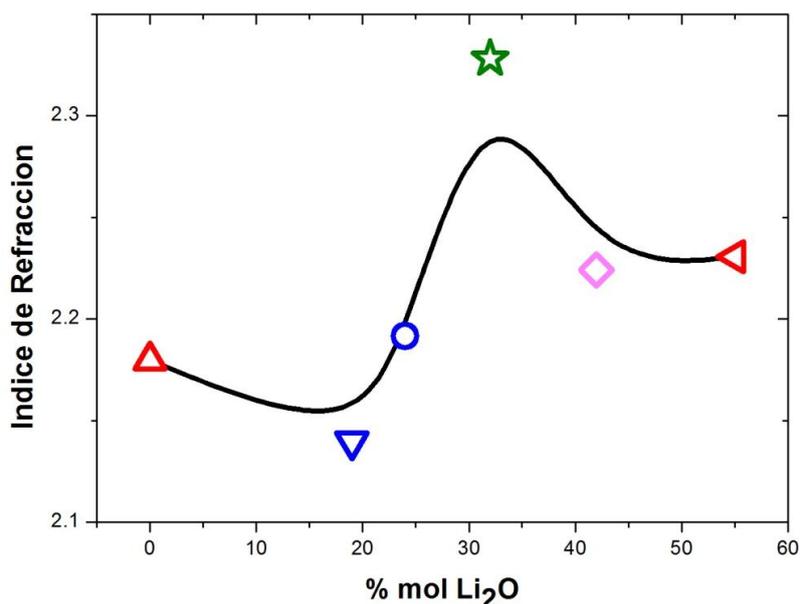


Fig.7.4.1.2.1: Índice de Refracción en función del %mol Li₂O

Hay otra relación que puede dar información estructural entre la refracción molar, el índice de refracción y el volumen molar que está descrita por la ecuación Lorentz-Lorenz^{42,45}:

$$R_m = \left[\frac{(\eta^2 - 1)}{(\eta^2 + 2)} \right] V_m \quad (\text{ec.7.13})$$

donde:

R_m = refracción molar,|

V_m = volumen molar,

η = índice de refracción.

De la refracción molar promedio para sustancias isotrópicas, es decir, para líquidos, vidrios, etc. Dimitrov y Sakka⁴³ calcularon a partir de la ecuación de Lorentz-Lorenz la polarizabilidad electrónica del ión óxido ($\alpha_{O^{2-}}$). La literatura dice que cuando aumenta la polarizabilidad electrónica del ión óxido aumenta el índice de refracción y disminuye la E_{opt} . Una extensión de este trabajo ha sido realizado por Vithal⁴⁴, los datos de la polarizabilidad del ión óxido

proporcionan evidencias de una polarizabilidad de la naturaleza aditiva del ión óxido en el sistema.

Cationes	Número de coordinación
Li ⁺	4
Ba ²⁺	6
P ⁵⁺	4
Bi ³⁺	6

Tabla 7.4.1.2.2: Números de coordinación de los iones constituyentes⁴⁶

Dimitrov y Sakka⁴³ generaron una relación para la refracción molar:

$$R_m = pR_i + qR_{O^{2-}} = 2.52(p\alpha_i + q\alpha_{O^{2-}}) \quad (\text{ec.7.14})$$

donde:

R_i= Refracción iónica del catión

R_{O²⁻}= Refracción iónica del ión óxido

α_i y α_{O²⁻}= Polarizabilidades de los cationes y del ión óxido

Esta relación para la fórmula química A_pO_q conduce a:

$$\alpha_{O^{2-}}(\eta_0) = \left[\left(\frac{V_m}{2.52} \frac{(\eta_0^2 - 1)}{(\eta_0^2 + 2)} \right) \sum \alpha_i \right] q^{-1} \quad (\text{ec.7.15})$$

Usando la ecuación de Lorentz-Lorenz para óxidos simples, Dimitrov y Sakka utiliza la siguiente relación lineal sugerido por Duffy⁴⁷:

$$\sqrt{E_{opt}} = (4.472) \left(1 - \frac{R_m}{V_m} \right) \quad (\text{ec.7.16})$$

Remplazando la (ec.7.17) en la (ec.7.15), dichos autores, obtuvieron la relación entre α_{O²⁻} y E_{opt}.

$$\sqrt{E_{opt}} = (1.23) \left(1 - \frac{R_m}{V_m}\right) + 0.98 \quad (\text{ec.7.17})$$

$$\alpha_{o^{-2}}(E_{opt}) = \left\{ \left(\frac{V_m}{2.52}\right) \left(1 - \left[E_{opt}^{1/2} - \frac{1.14}{0.98}\right]\right) - \sum p\alpha_i \right\} q^{-1} \quad (\text{ec.7.18})$$

La refracción molar está relacionada con la estructura del vidrio y es proporcional a la polarizabilidad electrónica molar del material:

$$\alpha_m = \left(\frac{3}{4}\pi N_a\right)R_m \quad (\text{ec.7.19})$$

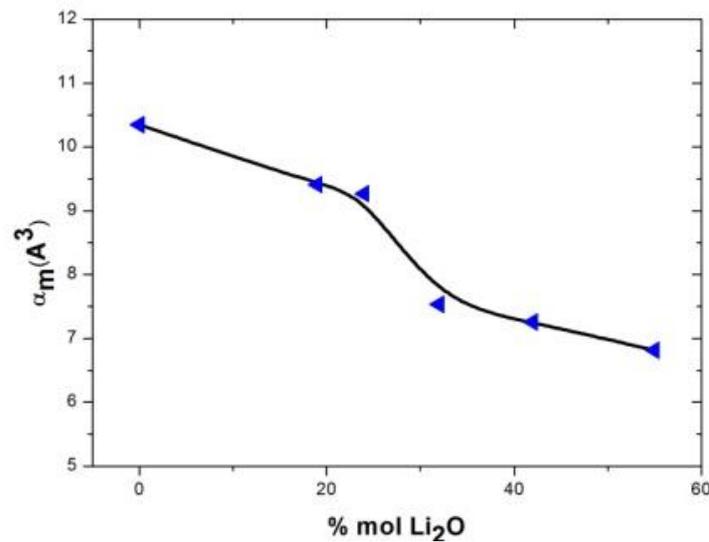


Fig.7.4.1.2.2: α_m en función del %mol Li₂O

La T_g (temperatura de transición vítrea) no sólo depende de la densidad sino también de la polarizabilidad del vidrio⁴⁸. Se calcularon los datos que definen propiedades térmicas y estructurales de los materiales amorfos, por ejemplo, T_g , el promedio de densidad de cross-link (n_c), el número de enlaces por unidad de volumen (n_b) y el promedio de la constante de fuerza de estiramiento (F).

El promedio de densidad de cross-link (n_c) del vidrio se calculó de la siguiente manera:

$$n_c = \frac{[\sum x_i(n_c)_i(N_c)_i]}{\sum x_i(N_c)_i n_c} \quad (\text{ec.7.20})$$

donde:

x_i = Fracción molar

n_c = Número de cross-link por catión (es equivalente al número de enlaces menos dos)

N_c = Número de cationes por fórmula unidad del vidrio.

El número de enlaces por unidad de volumen (n_b) del vidrio se calcula usando la siguiente relación:

$$n_b = \frac{N_a}{V_m \sum (n_f x) n_b} \quad (\text{ec.7.21})$$

donde:

N_a = Número de avogadro

V_m = Volumen molar

n_f = Número de coordinación del catión

x = Fracción molar.

El promedio de la constante de fuerza de estiramiento (F) del vidrio se calculó de la siguiente manera:

$$F = \frac{\sum x_i(n_f)F_i}{\sum x_i(n_f)_i F} \quad (\text{ec.7.22})$$

$$F_i = \frac{17}{r^3} \quad (\text{ec.7.23})$$

donde:

F_i = Constante de fuerza de estiramiento del óxido

r = Longitud de enlace entre el catión y el anión.

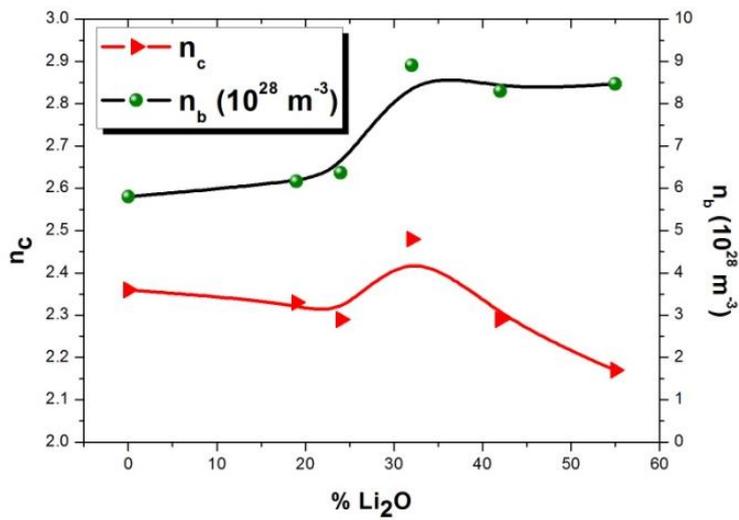


Fig.7.4.1.2.3: n_c en función del %mol Li₂O

M-O	Longitud de enlace (Å)
Li-O	1.606
Ba-O	1.940
P-O	1.638
Bi-O	1.934

Tabla 7.4.1.2.3: Longitudes de enlace de los enlaces constituyentes

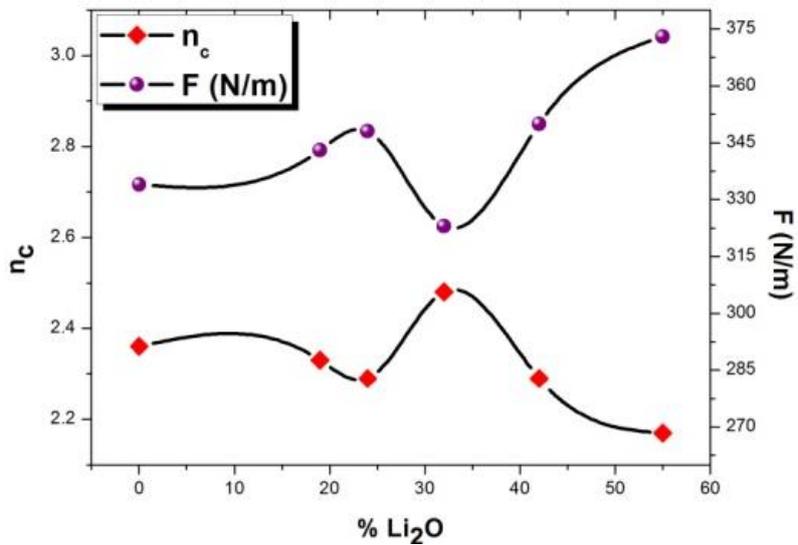


Fig.7.4.1.2.4: n_c y F en función del %mol Li₂O

Síntesis de un electrolito vítreo "amistoso" con el medio ambiente.
 Notable mejora en la conducción iónica

Materiales	Densidad (g/cm ³)	V _m (cm ³ /mol)	OPD (mol/cm ³)	T _g (°C)	n _c	n _b (10 ²⁸ m ⁻³)	F (N/m)	λ _{cut-off} (nm)	E _{opt}	ΔE _{urbach} (eV)	Λ _{th}	η
LBPB	3.58	46.93	0.088	394	2.36	5.8	334	298	3.95	0.264	0.6	2.18
LBPB1	3.279	43.6	0.079	368	2.33	6.16	343	299	4.1	0.161	0.69	2.14
LBPB2	3.2582	41.78	0.079	362	2.29	6.37	348	304	3.89	0.254	0.7	2.20
LBPB3	3.7612	31.88	0.074	411	2.48	8.91	323	347	3.27	0.424	0.86	2.33
LBPB4	3.3828	32.19	0.078	357	2.29	8.3	350	325	3.73	0.223	0.82	2.22
LBPB5	3.0607	30.13	0.079	350	2.17	8.47	373	316	3.7	0.227	0.82	2.23

Tabla 7.4.1.2.4: Magnitudes experimentales de los materiales vítreos sintetizados

Síntesis de un electrolito vítreo “*amistoso*” con el medio ambiente.
Notable mejora en la conducción iónica

7.4.1.3- Teoría de basicidad óptica

Se observa una correlación importante entre el índice de refracción (Fig.7.4.1.2.1), la polarizabilidad del ión óxido (Fig.7.4.1.3.1) y la basicidad óptica (Fig.7.4.1.3.2)

$$\Lambda_{th} = \sum_{i=1}^n \frac{Z_i r_i}{|Z_o| \gamma_i} \tag{ec.7.24}$$

donde:

“n”= Número de cationes disponibles

Z_i= Número de oxidación de los cationes

r_i= Relación entre el número de cationes y la cantidad de óxidos presentes

Z_o= Número de oxidación de cada elemento y los valores de y_i son calculados por dicha ecuación:

$$\gamma_i = 1.36(x_i - 0.26) \tag{ec.7.25}$$

donde:

x_i= Electronegatividad de catión.

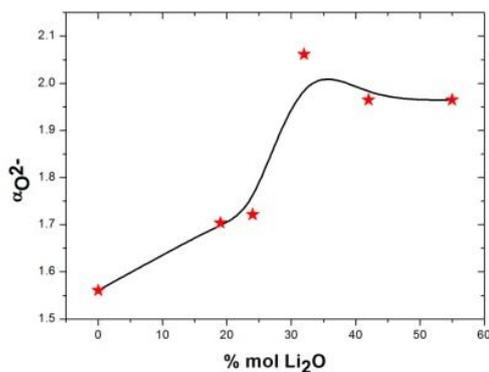


Fig.7.4.1.3.1: α_{O²⁻} en función del %mol Li₂O

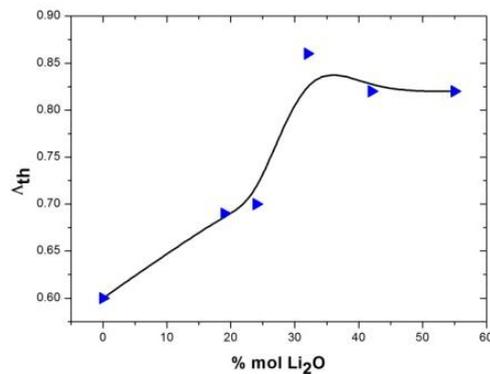


Fig.7.4.1.3.2: Λ_{th} en función del %mol Li₂O

El crecimiento que se observa en la polarizabilidad del ión óxido y en la basicidad óptica depende de algunos factores como el aumento de la cantidad de NBOs que crean enlaces iónicos los cuales presentan una mayor polarizabilidad que los enlaces covalente de los BOs ocasionando un aumento en el índice de refracción.

La (ec.7.26) muestra que cuando aumenta la polarizabilidad de ión oxígeno aumenta la basicidad y disminuye la energía band gap óptico.

$$\Lambda_{th} = 1.67 \left[1 - \left(\frac{1}{\alpha_o^{-2}} \right) \right] \quad (\text{ec.7.26})$$

Muestras	η	α_o^{2-}	Λ_{th}
LBPB	2.17957	1.5605	0.6
LBPB1	2.13961	1.70408	0.69
LBPB2	2.19144	1.72165	0.7
LBPB3	2.32794	2.06173	0.86
LBPB4	2.22413	1.96471	0.82
LBPB5	2.23044	1.96471	0.82

Tabla 7.4.1.3.1: Datos del Índice de refracción, polarizabilidad del ión óxido y Basicidad Óptica de todas las composiciones

Dimitrov y Komatsu⁴² propusieron una escala de basicidad óptica a partir de la relación entre la energía de enlace del O 1s y la polarizabilidad del ión óxido, que muestra que el Li₂O (2.090 A³) y P₂O₅ (1.350 A³) poseen polarizabilidades bajas en comparación con el Bi₂O₃ (3.507 A³) que también posee alta energía de unión del O 1s y baja basicidad óptica.

7.4.1.4- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) la muestra LBPB3 para estudiar las características superficiales y descartar impurezas (EDX).

El material LBPB3 muestra las siguientes imágenes

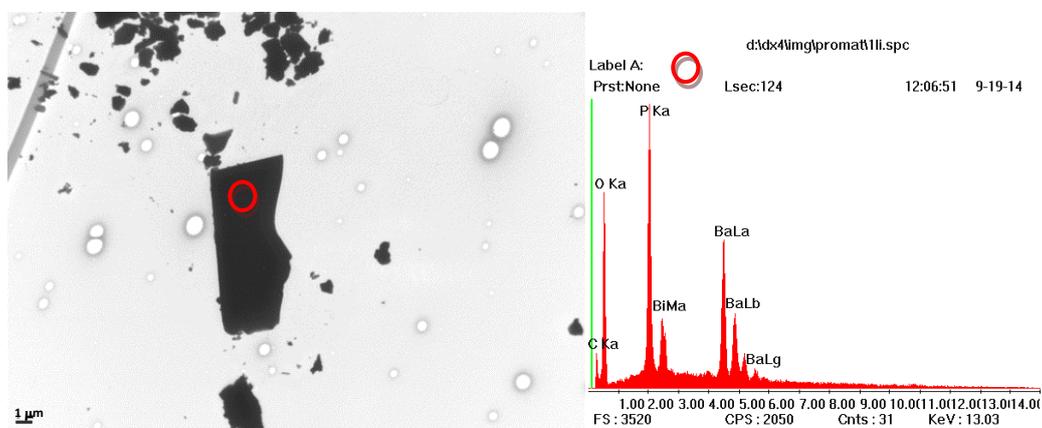


Fig.7.4.1.4.1: Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y su Espectroscopia de Energías Dispersiva de Rayos X (EDX)

La Espectroscopia de Energías Dispersivas de Rayos X (EDX) muestra las concentraciones de los elementos constituyentes del material en una zona de 2nm. Se observa un alto contenido de fósforo con respecto a los otros elementos y aparece una pequeña concentración de carbono que es debido a la metalización de la muestra con grafito.

7.4.1.5- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se analizó la muestra LBPB3 por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes se muestran a continuación:

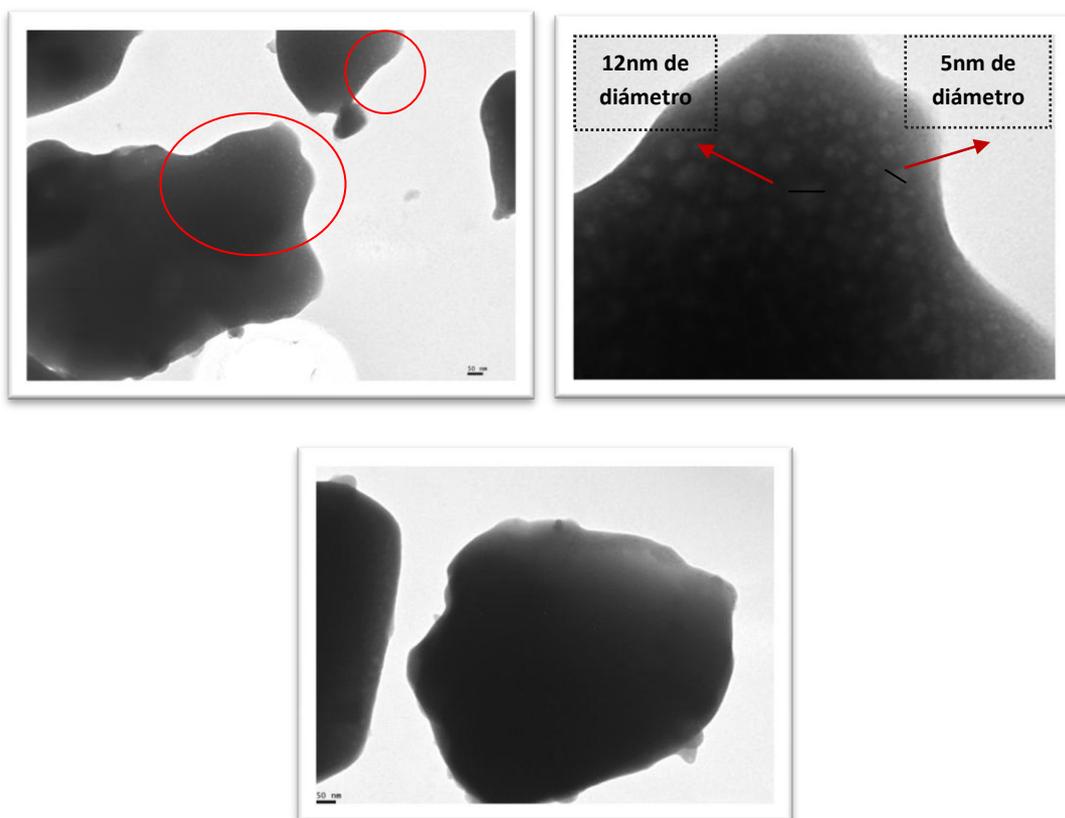


Fig.7.4.1.5.1: Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se observan pequeños círculos blancos que han sido interpretados por una diferencia de densidad, éstos presentan tamaños entre 12-15 nm de diámetro^{49,50}.

7.4.1.6- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se realizaron medidas de FTIR de las muestras LBPB4 y LBPB5 (Fig.7.4.1.6.2), se deconvolucionó el espectro del material LBPB5, ya que el LBPB4 posee las mismas bandas como se observa en la Fig.7.4.1.6.1, y se le asignaron las bandas características mostradas en la tabla 7.4.1.6.1.

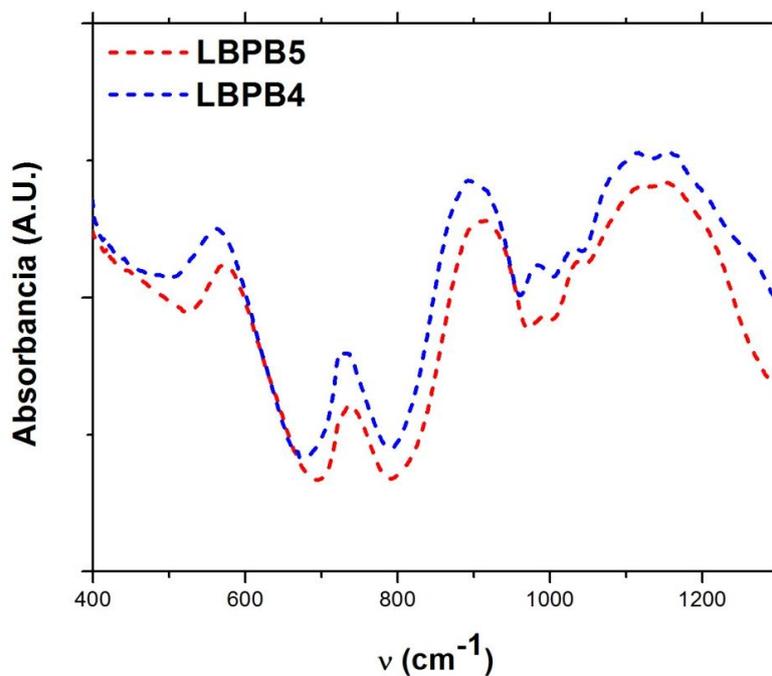


Fig.7.4.1.6.1: Espectros de FTIR a temperatura ambiente de las muestras LBPB4 y LBPB5

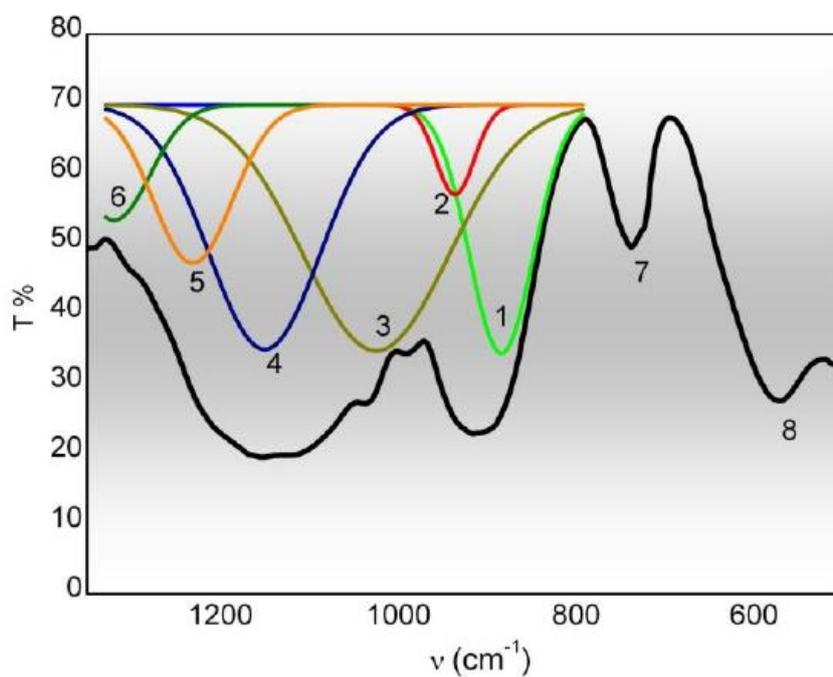


Fig.7.4.1.6.2: Espectro de FTIR a temperatura ambiente de la muestra LBPB5

Bandas	Asignación de las bandas
1= 883 cm^{-1}	ν_s (grupos P-O-P) en unidades estructurales Q^2 , (P-O-P) _{anti-simétrico}
2= 935 cm^{-1}	

Síntesis de un electrolito vítreo “*amistoso*” con el medio ambiente.
 Notable mejora en la conducción iónica

	estiramiento de especies Q¹]
3= 1028 cm⁻¹	P-O⁻ estiramiento especie Q⁰, ν_s (grupos PO₄³⁻) en unidades estructurales Q⁰
4= 1149 cm⁻¹	La frecuencia de grupos P-O⁻ cadena terminal, (PO₃)²⁻ estiramiento anti-simétrico especies Q¹
5= 1232 cm⁻¹ 6= 1319 cm⁻¹,	(PO₂ estiramiento asimétrico de la banda de vibración y PO₂ estiramiento simétrico, (O-P-O) estiramiento asimétrico en unidades de Q².)
7= 739 cm⁻¹	ν_s (grupos P-O-P) unidades estructurales Q¹
8= 571cm⁻¹	Vibraciones de flexión δ (grupos O- P-O), estiramientos vibracionales de enlaces Me-O-P (Me = Ba)]

Tabla 7.4.1.6.1: Asignación de las bandas que corresponden al FTIR del material LBPB5^{10, 30, 51}

La fuerte intensidad en las bandas 3 y 4 es causada por el alto contenido de cationes Li⁺, que sugiere la presencia de una alta concentración de oxígenos no puente (NBOs) proporcionando un gran número de sitios

disponibles y facilitando el mecanismo de transporte de carga para el salto del ión^{30,34,52}. Se sabe que el P_2O_5 es una red convencional formado por unidades estructurales de $[PO_4]$ donde uno de los cuatro oxígenos que posee el $[PO_4]$ tetraedro está unido por un doble enlace al enlace π del fósforo estabilizando la carga pentavalente del mismo (explicado en el capítulo 1 de esta tesis). Los tetraedros PO_4 están unidos entre sí por unión cruzada entre los cationes (Ba^{2+}) y por dos enlaces no puente con los átomos de oxígeno en cada tetraedro, esta estructura conduce a largas cadenas de tetraedros. El BaO es un muy buen modificador y puede entrar en la red vítrea mediante la transformación de dos tetraedros Q^3 en dos tetraedros Q^2 , por lo tanto, el BaO forma poliedros que están rodeados por varios tetraedros Q^2 y Q^3 . La adición de BaO al material conduce a cambios en la posición e intensidad de las bandas mostrando que:

- El incremento en la intensidad en la banda alrededor de 571 cm^{-1} es debido a la ruptura de los enlaces P-O-P y la formación de vínculos como P-O-Ba. Las disminuciones de las intensidades de bandas en 764 cm^{-1} y 926 cm^{-1} resulta en la conversión parcial de unidades de Q^1 ($P_2O_7^{-4}$) en otras unidades de fosfatos que es consistente con la ruptura de enlaces P-O-P cuando el Bario actúa como modificador de la red del material.
- La posición de la banda de 1149 cm^{-1} se desplaza hacia números de onda menores lo que puede ser debido al aumento de los cationes Ba^{2+} que conduce a la formación de P-O⁻ estiramiento especie Q^0 , ν_s (grupos PO_4^{3-}) en unidades estructurales Q^0 terminales.

- Un aumento en las bandas de PO_2 de estiramiento asimétrico de la banda de vibración en Q^2 puede resultar en la reducción de la longitud media de las cadenas de fosfatos por la adición de $\text{BaO}^{30,34,53}$.

7.4.1.7- Espectroscopia de Impedancia Compleja

Unos de los objetivos principales de esta tesis es obtener el mejor electrolito vítreo, por lo tanto aquí se presentan los estudios eléctricos de todos los materiales sintetizados donde se comprobó como logramos mejorar la conductividad en cinco órdenes de magnitud solamente aumentando el contenido de ión Li^+ como se muestra en la fig.7.4.1.7.1 donde aumenta casi linealmente con el contenido de Li_2O .

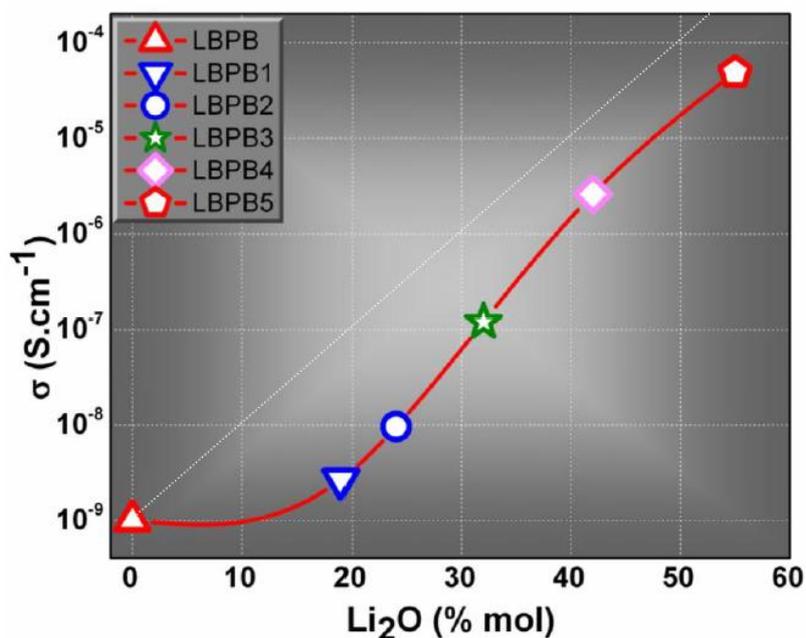


Fig.7.4.1.7.1: Isoterma conductividad eléctrica dc ($T=441\text{K}$) en función del contenido de Li_2O

El espectro de conductividad a.c de los vidrios se estudio en un amplio rango de temperaturas y frecuencias mostrando un comportamiento de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\sigma_{\omega} = \sigma_0 + A\omega^s \tag{ec.7.27}$$

donde:

ω = Frecuencia angular

σ_0 = conductividad dc cuando $\omega \rightarrow 0$

s= Exponente fraccionario

Jonscher y Ngai^{54,55,56} llaman a este comportamiento “respuesta dinámica universal” debido a la gran cantidad de materiales que tienen este comportamiento.

La fig.7.4.1.7.2 muestra la parte real de la conductividad compleja a bajas y altas temperatura (15°C antes de la T_g) del mejor electrolito sintetizado (LBPB5).

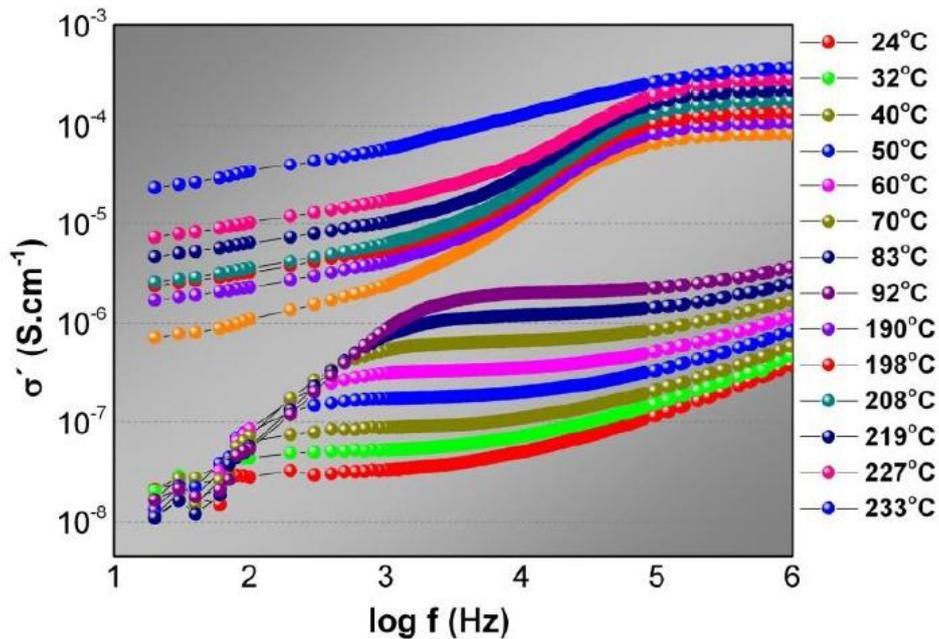


Fig.7.4.1.7.2: Parte real de la conductividad compleja en función de la frecuencia para el material LBPB5

La caracterización de la relajación dieléctrica en vidrios conductores iónicos se representa a través de la parte imaginaria del módulo eléctrico. La

relación entre el módulo complejo (M_{ω}^*) y la conductividad compleja (σ^*) se representa de acuerdo a la expresión^{57,58}:

$$\sigma^* = \frac{i\omega\varepsilon_0}{M_{\omega}^*} \quad (\text{ec.7.28})$$

donde:

ε_0 = Permitividad en el vacío

ω = Frecuencia radial

El formalismo del módulo eléctrico considera la respuesta eléctrica como una función de la frecuencia similar a la relajación de la tensión en líquidos. Los líquidos se relajan a un nuevo estado de equilibrio después de ser perturbado en términos de una función en el dominio del tiempo^{55,59}. El módulo eléctrico se utiliza para hacer una correlación entre la conductividad y la relajación de los iones móviles. El M'' posee un M''_{\max} centrado en la región de dispersión del M' que cambia con respecto a la temperatura. La frecuencia obtenida del M''_{\max} da el tiempo de relajación (τ) más probable para los iones móviles el cual sigue un comportamiento tipo Arrhenius con la temperatura⁶⁰. El tiempo de relajación de los saltos independientes de los portadores de carga se expresa de la siguiente manera:

$$\tau_{o(T)} = \tau_{\infty} e^{E_a/kT} \quad (\text{ec.7.29})$$

$$\sigma_{dc} = \sigma_o e^{E_a/kT} \quad (\text{ec.7.30})$$

En la Fig.7.4.1.7.3 se muestra el M'' en función de la frecuencia donde se observa que el proceso de relajación que se desplaza a bajas frecuencias cuando disminuye la temperatura.

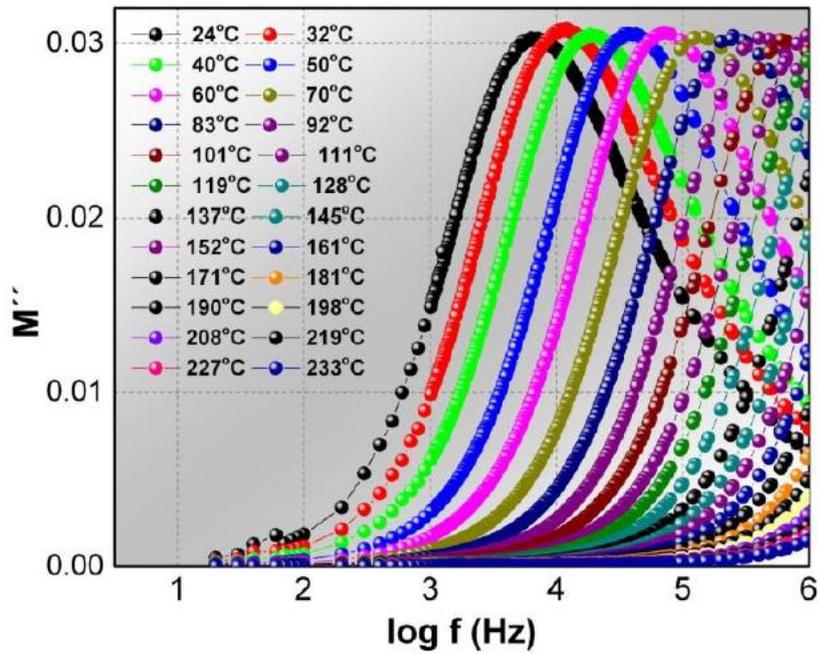


Fig.7.4.1.7.3: Parte imaginaria del modulo eléctrico complejo en función de la frecuencia para el LBPB5

La Fig.7.4.1.7.4 muestra que tanto la conductividad como el máximo de la frecuencia del M'' siguen una relación tipo Arrhenius de acuerdo a las (ec.7.29) y (ec.7.30).

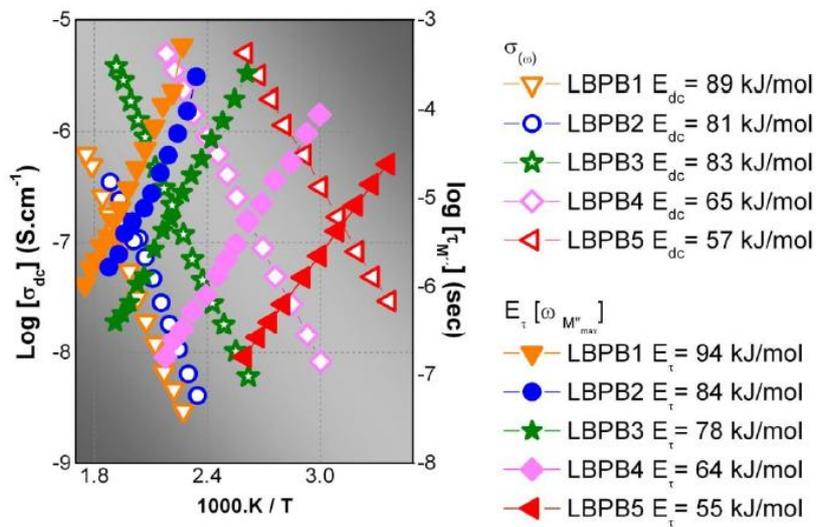


Fig.7.4.1.7.4: Gráfica tipo Arrhenius siguiendo las expresiones (ec.7.29 y ec.7.30). En el lado derecho se observan las E_{dc} y E_{τ} para todos los materiales

Síntesis de un electrolito vítreo "amistoso" con el medio ambiente.
 Notable mejora en la conducción iónica

Se observa que la energía de activación del modulo eléctrico E_{τ} es aproximadamente igual a la energía de activación E_{dc} , por lo tanto vemos que disminuye la energía de activación a medida que aumenta la concentración de Li_2O y la conductividad (fig.7.4.1.7.5). Por otra parte, la concentración del BaO no muestra ninguna influencia sobre la barrera de energía que tiene superar el portador de carga.

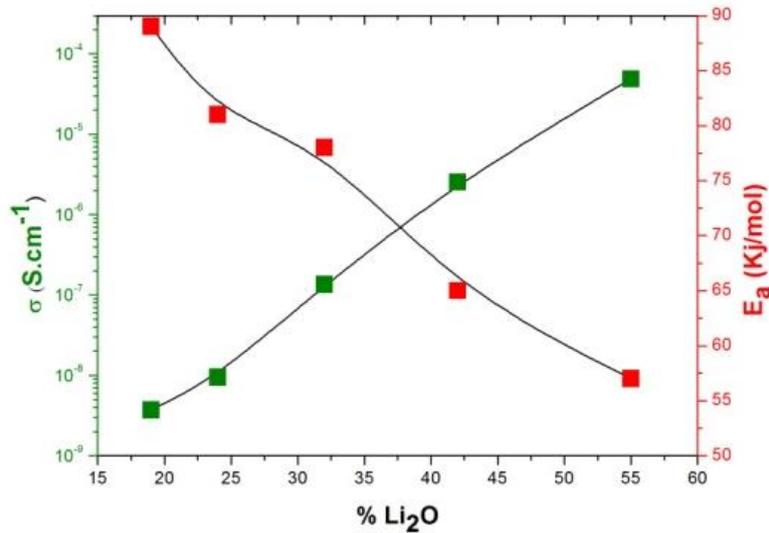


Fig.7.4.1.7.5: conductividad y la E_a en función del % Li_2O

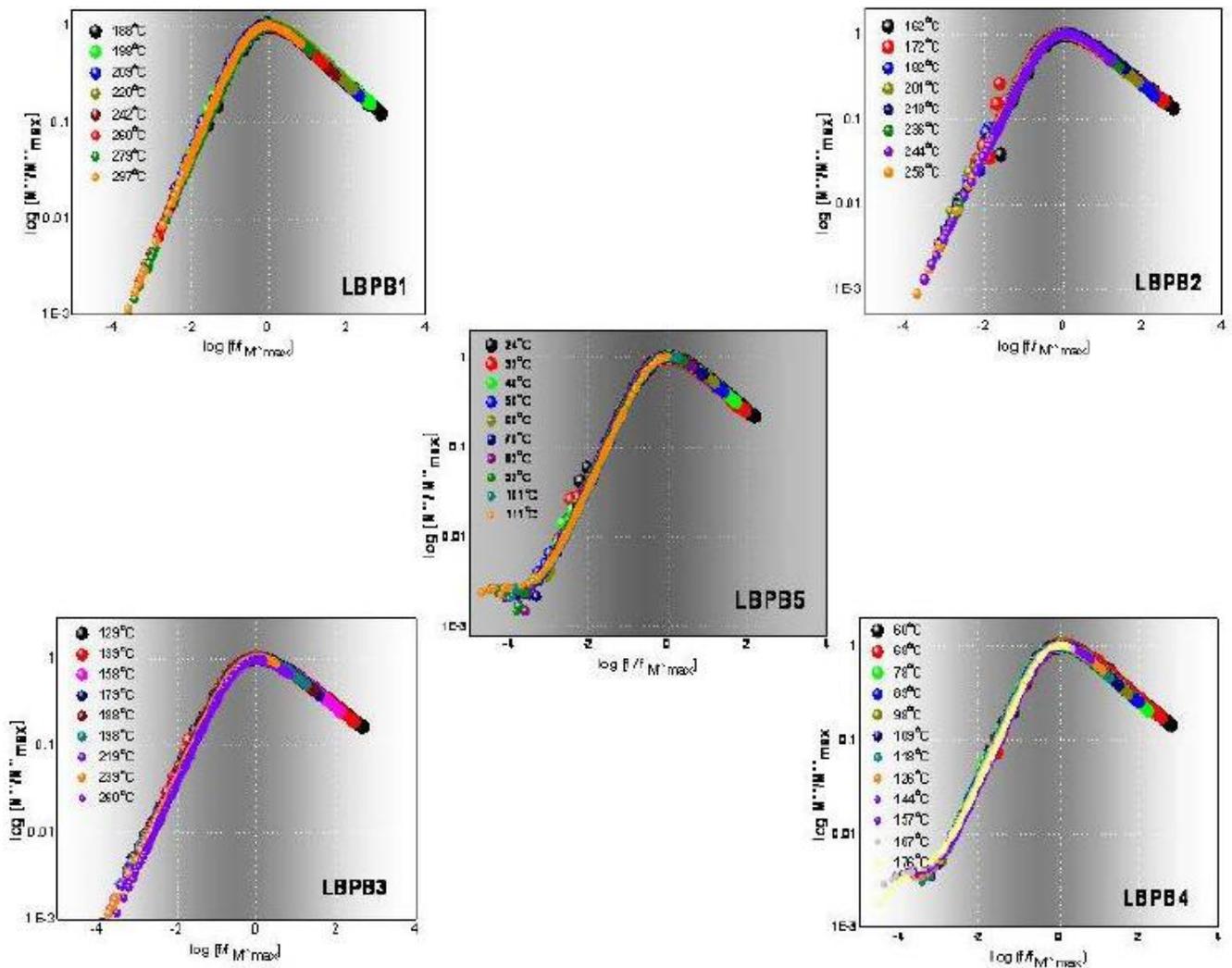


Fig.7.4.1.7.6: M''/M''_{\max} en función de $f/f_{M''_{\max}}$

Las curvas de la Fig.7.4.1.7.6 se solapan perfectamente indicando un proceso dinámico el cual es independiente de la temperatura.

7.4.1.8- Formalismos de la Impedancia:

El estudio de la parte imaginaria del módulo eléctrico permite otro enfoque para examinar el mecanismo de relajación, sabiendo que el valor de $Z''(\omega)$ está dominado por el elemento resistivo en un circuito equivalente mientras que los valores de $M''(\omega)$ están gobernados por los elementos capacitivos. La aparición de picos en los espectros de M'' es una clara

Síntesis de un electrolito vítreo “*amistoso*” con el medio ambiente.
Notable mejora en la conducción iónica

indicación del proceso de relajación de la conductividad. La banda representa un cambio en la movilidad de los iones de largo alcance a corto alcance. Los iones tienen la capacidad de moverse largas distancias por debajo de la región de frecuencia donde se produce el pico, pero están restringidos a moverse sólo dentro de un pozo de potencial por encima del rango de frecuencia⁶¹.

El módulo eléctrico está definido por la inversa de la permitividad dieléctrica compleja ($M^* = 1/\epsilon^*$) que se representa de la siguiente manera:

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) = M_\infty [1 - \int_0^\infty e^{-i\omega t} (-\frac{d\phi}{dt}) dt] \quad (\text{ec.7.31})$$

donde:

$$M_\infty = \left(\frac{1}{\epsilon_\infty}\right) = \text{Valor asintótico de alta frecuencia de la parte real del}$$

módulo eléctrico

$M'(\omega)$ y $\phi(t)$ = Estiramiento de la función exponencial Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)^{62,63}.

La función de KWW está dada por:

$$\phi(T) = e^{[-(\frac{t}{\tau})^\beta]} \quad (\text{ec.7.32})$$

donde:

B = Coeficiente de estiramiento del Kohlrausch que da el grado de correlación entre iones en el transporte iónico

t = Tiempo

τ = Tiempo de relajación

El valor de β varía entre 0 y 1 donde para una relajación ideal tipo Debye el valor de β es igual a 1. El valor de β se calcula en base a estudios del módulo eléctrico llevado a cabo a diferentes temperaturas. El comportamiento

del módulo eléctrico de las muestras se analizaron por la función KWW sugerida por Bergman⁶².

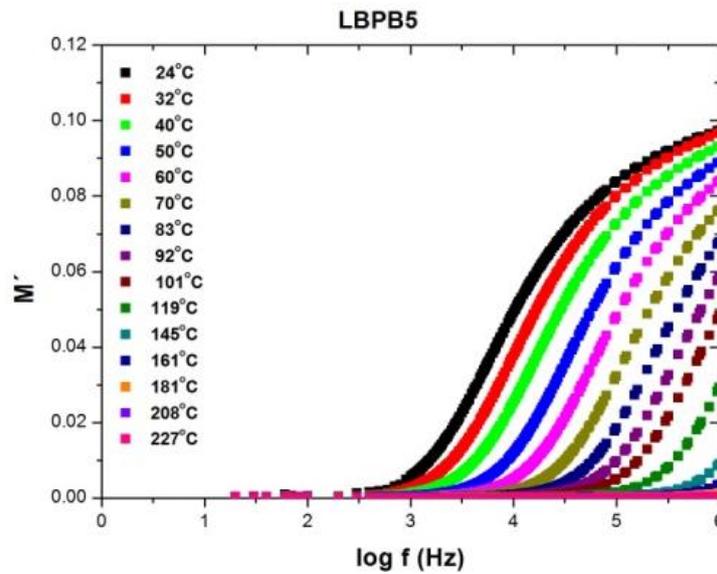


Fig.7.4.1.8.1: M' en función de la frecuencia para el material LBPB5

Se observa en la fig.7.4.1.8.1 que las curvas de la parte real del módulo eléctrico (M') tienden a cero a bajas frecuencias y son constantes e independientes (M_∞) a altas frecuencias, indicando que la dispersión inicial se debe a la relajación en la conductividad.

La parte imaginaria del módulo eléctrico está representada y definida por la siguiente ecuación:

$$M''(\omega) = \frac{M''_{max}}{(1-\beta) + \frac{\beta}{1+\beta} [\beta (\frac{\omega_{max}}{\omega}) + (\frac{\omega}{\omega_{max}})^\beta]} \quad (ec.7.35)$$

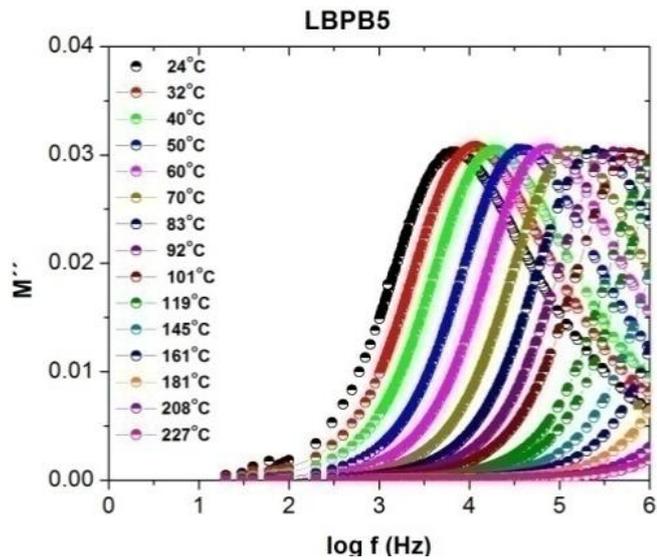


Fig.7.4.1.8.2: M'' en función de la frecuencia para el material LBPB5

Los espectros de M'' muestran las curvas de relajación que pueden interpretarse a la luz de la teoría de volumen libre propuesta por Fox y Flory. Se observa que los valores de M''_{max} presentan una altura constante y la posición del pico con la frecuencia se va desplazando hacia altas frecuencias a medida que aumenta la cantidad de Li_2O . La frecuencia de relajación de la conductividad ω_p corresponde a la de M''_{max} , dando el tiempo de relajación más probable para la conductividad mediante la condición $\omega_p \tau_p = 1$. El parámetro β (coeficiente de estiramiento de Kohlrausch) disminuye al aumentar la cantidad de Li_2O e indica que la relajación es no-exponencial para una temperatura determinada y se calcula usando la mitad del ancho total del máximo de las curvas M'' en función de la frecuencia.

7.4.1.9- Pérdida dieléctrico

Se obtuvieron y analizaron las pérdidas dieléctricas que se observan en la Fig.7.4.1.9.1 donde se representa la $\tan\delta$ ($\frac{\epsilon''}{\epsilon'}$) en función de la temperatura para los diferentes materiales vítreos sintetizados.

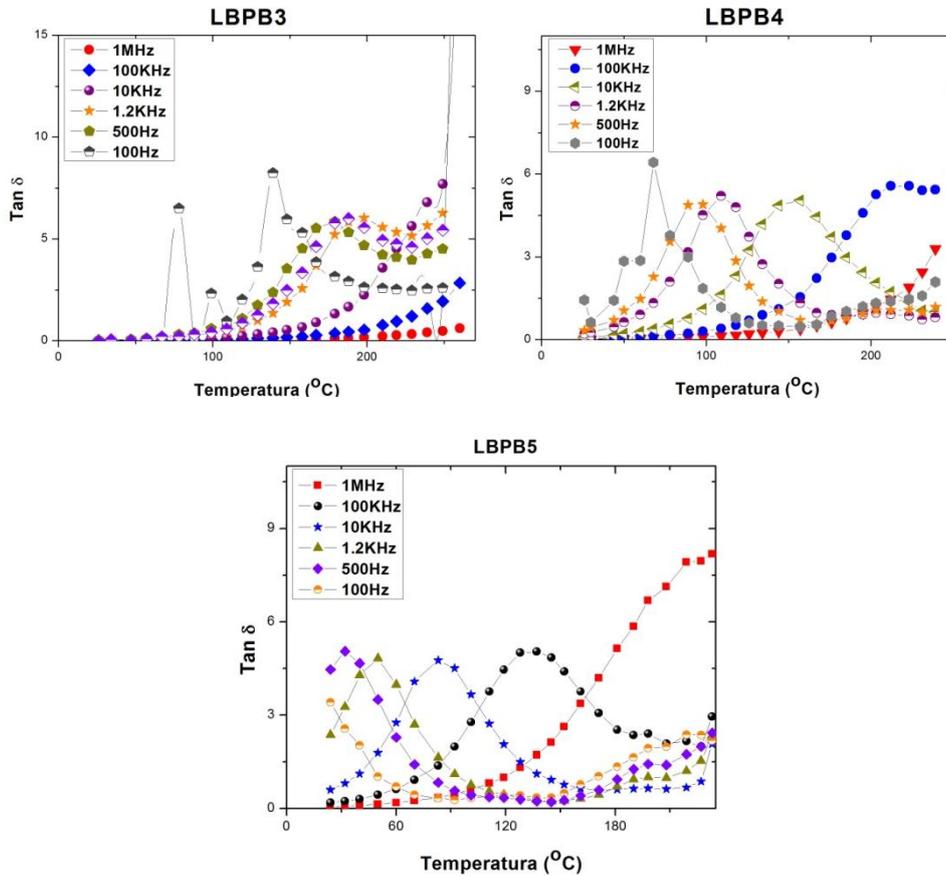


Fig.7.4.1.9.1: $\tan\delta$ en función de la Temperatura para los materiales LBPB3, LBPB4 y LBPB5

Los datos se pueden ver en la tabla 7.4.1.9.1

Materiales	Tanδ (max)	Región de temperatura de la relajación en 500Hz (°C)	Energía de activación de dipolos kJ/mol
LBPB3	3.10	88-229	75
LBPB4	2.62	26-176	65
LBPB5	2.42	≤26-128	55

Tabla 7.4.1.9.1: Valores de Tanδ, la región de temperatura donde ocurre la relajación y la energía de activación de dipolos.

A partir de estas curvas se pueden obtener las energías de activación efectivas de los dipolos representando los datos de frecuencia y temperatura por medio de una ecuación tipo Arrhenius(ec.7.36)^{30,53}.

$$f = f_0 e^{\left(\frac{-w_d}{kT}\right)} \quad (\text{ec.7.36})$$

De la comparación de los resultados del análisis a partir del módulo eléctrico y del pico de pérdida vemos que ambos están en un buen acuerdo.

A continuación se demuestra la igualdad:

$$\tau_{max} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (\text{ec.7.37})$$

$$\tau_{max} = \tau_0 e^{E_a/RT} \quad (\text{ec.7.38})$$

La pendiente de las rectas obtenidas es:

$$\tan\alpha = \frac{E_a}{RT} = \frac{\ln \left[\frac{1/2\pi f_{max1}^{-1}}{1/2\pi f_{max2}^{-1}} \right]}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (\text{ec.7.39})$$

La pendiente de las rectas obtenidas por la frecuencia máxima obtenida de la pérdida dieléctrica (tanδ) es:

$$\tan\alpha = \frac{E_a}{RT} = \frac{\ln [f_{max1} - f_{max2}]}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (\text{ec.7.40})$$

Obtenemos a partir de la (ec.7.38) que:

$$\ln \frac{1}{2\pi f_{max}} = \ln \frac{1}{2\pi f_o} + \frac{E_a}{RT} \tag{ec.7.41}$$

$$\ln \frac{1}{2\pi f_{max}} = \ln 1 - \ln 2\pi - \ln f_{max} + \frac{E_a}{RT} \tag{ec.7.42}$$

$$\ln \frac{1}{2\pi f_{max}} = \ln 1 - \ln 2\pi - \ln f_{max} + \frac{E_a}{RT} \tag{ec.7.43}$$

$$\frac{E_a}{RT} = \frac{-\ln 2\pi - \ln f_{max1} + \ln 2\pi + \ln f_{max2}}{1/T_1 - 1/T_2} \tag{ec.7.44}$$

Comparando la (ec.7.44) con la (ec.7.40) se llega al mismo resultado. De las ecuaciones descriptas anteriormente se dedujo que ambas pendientes, tanto la obtenida por el tiempo de relajación (M''_{max}) como la obtenida por la pérdida dieléctrica ($\tan\delta$), son iguales pero con distinto signo.

A continuación se muestran las gráficas tipo Arrhenius obtenidas a partir de la (ec.36). De las pendientes se obtuvieron las energías de activación que se muestran en la tabla 7.4.1.9.1. Ambas comparables (Fig.7.4.1.7.4).

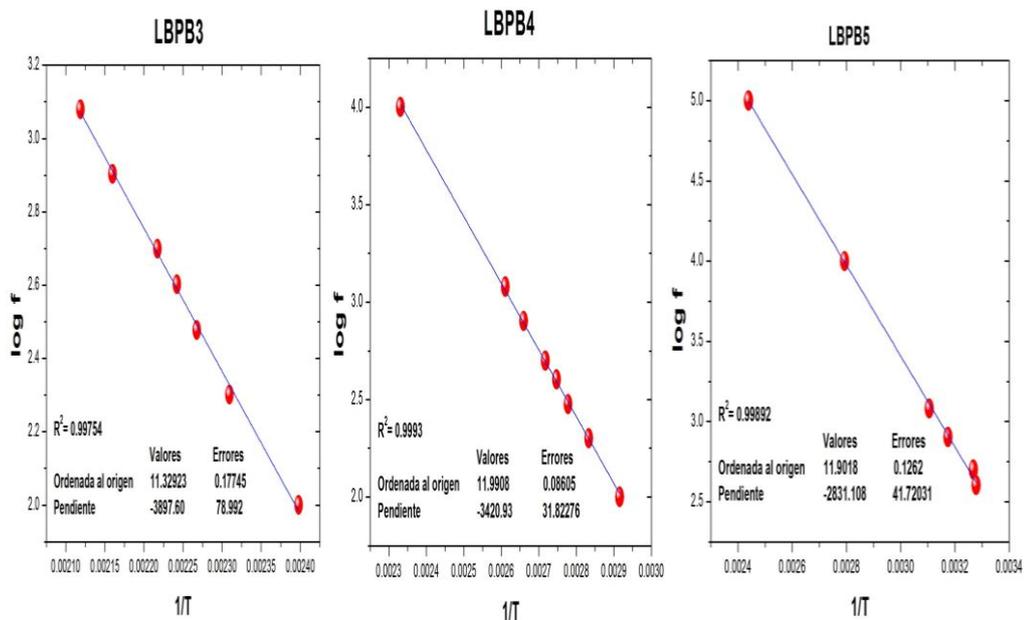


Fig.7.4.1.9.2: log f_{max} en función de 1/T para los materiales LBPB3, LBPB4 y LBPB5

7.4.1.10- Fluorescencia de Rayos X.

Se analizó la muestra LBPB3 por Fluorescencia de Rayos X utilizando un Espectrómetro por fluorescencia de Rayos X Phillips PW1400, en donde se pudo comprobar la ausencia de impurezas en el material.

En la fig.7.4.1.10.1 se muestra el espectro característico.

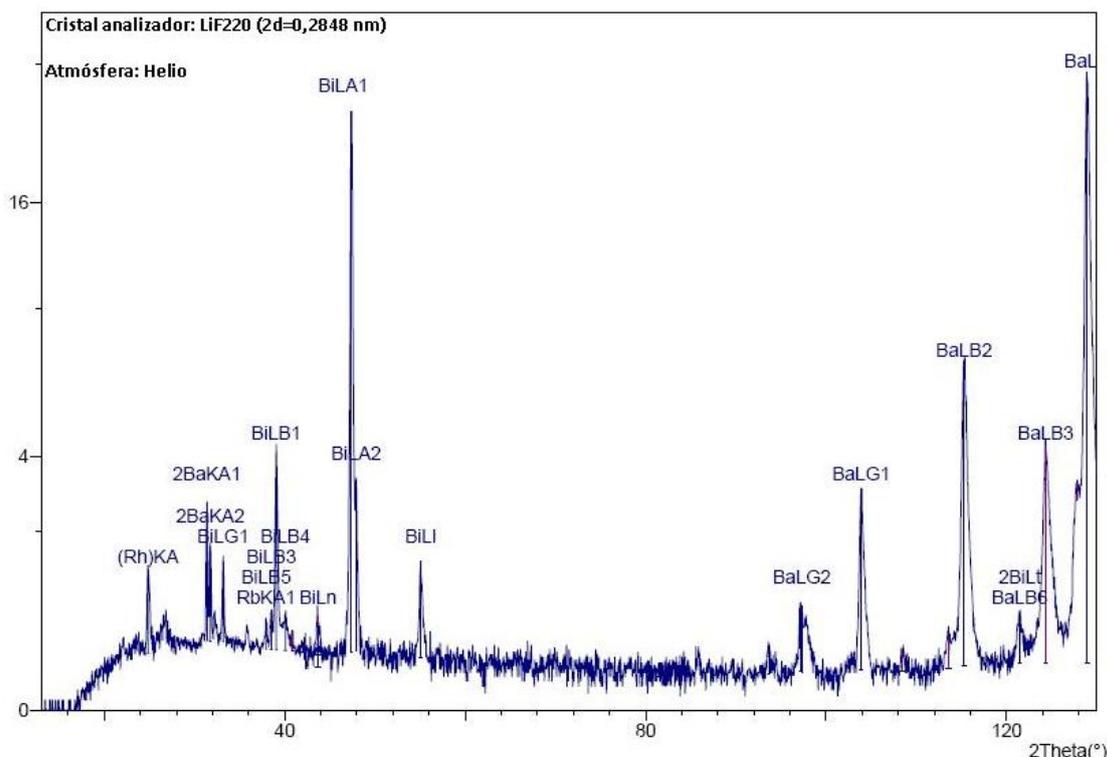


Fig.7.4.1.10.1: Espectro de Fluorescencia de rayos X para la muestra LBPB3

7.5- Conclusiones

En este capítulo se estudiaron las propiedades eléctricas en vidrios compuestos por óxidos de fósforo y bismuto. Las cantidades apropiadas de BaO y Bi₂O₃ muestran un gran impacto en la estabilidad de la matriz vítrea, ya que soportan altos contenidos de Li₂O, esta propiedad es de gran interés para la aplicación de este electrolito vítreo en baterías de estado sólido.

Como resultado final se sintetizó un electrolito sólido de alta conductividad iónica a temperatura moderada presentando una baja energía de activación y sin pérdida de la estabilidad de la matriz.

Referencias:

1. Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. 414, 359–367 (2001).
2. Balakrishnan, P. G., Ramesh, R. and Kumar, T. P. Safety mechanisms in lithium-ion batteries. 155, 401–414 (2006).
3. Bale, S. and Rahman, S. Role of ZnO in Dc Electrical Conductivity of Lithium Bismuthate Glasses. 2013, (2013).
4. Dutta, A. and Ghosh, A. Structural and optical properties of lithium barium bismuthate glasses. 353, 1333–1336 (2007).
5. Hall, D. W., Newhouse, M. A., BorrelH, N. F., Dumbaugh, W. H. and Weidman, D. L. Nonlinear optical susceptibilities of high-index glasses. 54, 1293 (1989).
6. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. and Yushin, G. Li-ion battery materials : present and future. Biochem. Pharmacol. 0, (2014).
7. Fu, J. Lithium alkaline earth bismuthate glasses,. Phys. Chem. Glas. 37, 84–92 (1996).
8. Knaffl, L. Phosphate Glasses. 5–6 (1944).
9. Shaw, A. and Ghosh, A. Influence of Immobile Ions on the Length Scale of Ion Transport in Conducting Phosphate Glasses. (2012).
10. Rani, S., Sanghi, S., Agarwal, A. and Ahlawat, N. Influence of Bi₂O₃ on optical properties and structure of bismuth lithium phosphate glasses. J. Alloys Compd. 477, 504–509 (2009).
11. Shaw, A. and Ghosh, A. Effect of Bi₂O₃ on dynamics of Li⁺ ions in lithium phosphate glasses. AIP Conf. Proc. 1447, 577–578 (2012).
12. Shaim, A. and Et-Tabirou, M. Density, glass transition (T_g) and ionic conductivity of (0.60-x)Na₂O-xBi₂O₃-0.40P₂O₅ glasses. 28, 17–23 (2003).
13. Montagne, L., Daviero, S. and Palavit, G. Glass Network Evolution with Bi³⁺/Ti⁴⁺ Substitution in Phosphate Glasses Formulated with a Constant Oxygen/ Phosphorus Ratio. EXAFS, XANES, and 31P Double Quantum MAS NMR. Chem. Mater. 15, 4709–4716 (2003).
14. Hu, B. et al. Bismuth phosphate : A novel cathode material based on conversion reaction for lithium-ion batteries. J. Alloys Compd. 579, 18–26 (2013).
15. Doe, R. E., Persson, K. A., Hautier, G. and Ceder, G. First Principles Study of the Li – Bi

- F Phase Diagram and Bismuth Fluoride Conversion Reactions with Lithium. 125–128 (2009). doi:10.1149/1.3117249
16. Rathore, M. and Dalvi, A. Effect of conditional glass former variation on electrical transport in $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ glassy and glass-ceramic ionic system. *Solid State Ionics* 263, 119–124 (2014).
 17. Satyanarayana, T., Kalpana, T., Ravi Kumar, V. and Veeraiah, N. Role of Al coordination in barium phosphate glasses on the emission features of Ho^{3+} ion in the visible and IR spectral ranges. *J. Lumin.* 130, 498–506 (2010).
 18. Dutta, A. and Ghosh, A. Ionic conductivity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 351, 203–208 (2005).
 19. Pratula, P. E. di, Terny, S., Cardillo, E. C. and Frechero, M. A. The influence of transition metal oxides type M^+/M^{++} on the vanadiumtellurite glasses electrical behavior. *Solid State Sci.* 49, 83–89 (2015).
 20. Terny, S. et al. Comportamiento eléctrico de vidrios funcionales con base en TeO_2 . 53, 15–20 (2014).
 21. Terny, S., Rubia, M. A. De, Alonso, R. E., Frutos, J. De and Frechero, M. A. Structure and electrical behavior relationship of a magnesium – tellurite glass using Raman and impedance spectroscopy. *J. Non. Cryst. Solids* 411, 13–18 (2015).
 22. Terny, S., Rubia, M. A. De, Frutos, J. De and Frechero, M. A. A new transition metal-tellurite glass family : Electrical and structural properties. *J. Non. Cryst. Solids* 433, 68–74 (2016).
 23. Suzukia, T. and Ohishi, Y. Ultrabroadband near-infrared emission from Bi-doped $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass. 88, 191912-1-191912–3 (2006).
 24. Terny, C. S., Cardillo, E. C., E, di P., Villar, M. A. and Frechero, M. A. Electrical response of bivalent modifier cations into a vanadium – tellurite glassy matrix. *J. Non. Cryst. Solids* 387, 107–111 (2014).
 25. Rani, S., Sanghi, S., Ahlawat, N. and Agarwal, A. Influence of Bi_2O_3 on thermal, structural and dielectric properties of lithium zinc bismuth borate glasses. *J. Alloys Compd.* 597, 110–118 (2014).
 26. Rani, S., Sanghi, S., Agarwal, A. and Seth, V. P. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* Study of optical band gap and FTIR spectroscopy of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ glasses. 74, 673–677 (2009).
 27. Yousef, E. S., Elokr, M. M. and Aboudeif, Y. M. Optical, elastic properties and DTA of TNZP host tellurite glasses doped with Er^{3+} ions. *J. Mol. Struct.* 1108, 257–262 (2016).
 28. Kaur, R., Singh, S. and Pandey, O. P. Gamma ray irradiation effects on the optical properties of $\text{BaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glasses. 1048, 78–82 (2013).
 29. Davis, N. F. M. and E. A. *Electronic processes in non-crystalline materials.* (1979).
 30. Rao, P. S., Rajyasree, C., Babu, A. R., Teja, P. M. V and Rao, D. K. Effect of Bi_2O_3 proportion on physical, structural and electrical properties of zinc bismuth phosphate

- glasses. J. Non. Cryst. Solids 357, 3585–3591 (2011).
31. Rani, S. et al. Influence of Bi₂O₃ on physical, electrical and thermal properties of Li₂O · ZnO · Bi₂O₃ · SiO₂ glasses. (2014). doi:10.1016/j.jallcom.2014.09.029
 32. Upender, G., Ramesh, S., Prasad, M., Sathe, V. G. and Mouli, V. C. Optical band gap, glass transition temperature and structural studies of (100–2x)TeO₂–xAg₂O–xWO₃ glass system. J. Alloys Compd. 504, 468–474 (2010).
 33. Duffy, J. A. Ultraviolet transparency of glass: a chemical approach in terms of band theory, polarisability and electronegativity. 42, 151–157 (2001).
 34. Mingwei, L. et al. The crystallization and structure features of barium-iron phosphate glasses. Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 148, 1–6 (2015).
 35. Urbach, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic Absorption of Solids [8]. Phys. Rev. 92, 1324 (1953).
 36. Ambrosone, G., Coscia, U., Giorgis, S. F. F., Mandracci, P. & Pirri, C. F. Structural and optical properties of hydrogenated amorphous silicon-carbon alloys grown by plasma-enhanced chemical vapour deposition at various rf powers. Philos. Mag. B 82, 35–46 (2002).
 37. KURIK, N. V. Urbach Rule. 9, 1–37 (1971).
 38. Ambrosone, G. and Coscia, U. Structural and optical properties of hydrogenated amorphous silicon-carbon alloys grown by plasma-enhanced chemical vapour deposition at various rf powers. Philos. Mag. 82, 35–46 (2002).
 39. Majjane, A., Chahine, A. & Et-tabirou, M. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and FTIR studies of vanadium barium phosphate glasses. Mater. Chem. Phys. 143, 779–787 (2014).
 40. Hafid, M., Jermoumi, T., Niegisch, N. and Mennig, M. Thermal and infrared characterization of new barium – iron – metaphosphate glasses. 36, 2375–2382 (2001).
 41. Chakraborty, S. and Arora, A. K. Vibrational Spectroscopy Temperature evolution of Raman spectrum of iron phosphate glass. Vib. Spectrosc. 61, 99–104 (2012).
 42. Dimitrov, V. and Komatsu, T. Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses. 249, 160–179 (1999).
 43. Dimitrov and Sakka. Linear and nonlinear optical properties of simple oxides. II. 1741, (1996).
 44. Vithal, M., Nachimuthu, P., Banu, T. and Jagannathan, R. systems glass systems. 7922, (2007).
 45. Widanarto, W. et al. Natural Fe₃O₄ nanoparticles embedded zinc e tellurite glasses: Polarizability and optical properties. 138, 174–178 (2013).
 46. W. M. Haynes, P. D., David R. Lide, P. D. and Thomas J. Bruno, P. D. CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition.
 47. Duffy, J. A. Chemical bonding in the oxides of the elements: A new appraisal. J. Solid State Chem. 62, 145–157 (1986).

48. Abdel-baki, M., El-diasty, F. and Wahab, F. A. A. Optical characterization of $x \text{TiO}_2 - (60 - x) \text{SiO}_2 - 40\text{Na}_2\text{O}$ glasses : II . Absorption edge , Fermi level , electronic polarizability and optical basicity. 261, 65–70 (2006).
49. Singh, S. P. and Karmakar, B. Synthesis and characterization of low softening point high Bi_2O_3 glasses in the $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ system. Mater. Charact. 62, 626–634 (2011).
50. Shim, H., Cho, S., Yie, H. and Kim, H. Crystallization behavior of bismuth oxide nano-glass studied via in situ transmission electron microscopy. Ceram. Int. 41, 2196–2201 (2015).
51. Yung, S. W. et al. Thermal, optical and structural properties of Tb doped zinc aluminum phosphate glasses. Ceram. Int. 41, 877–888 (2015).
52. Jha, P. K., Pandey, O. P. and Singh, K. Structure and crystallization kinetics of Li_2O modified sodium-phosphate glasses Paramjyot. 1094, 174–182 (2015).
53. Narendrudu, T. et al. Structural investigations of lead germanosilicate glasses doped with Nb_2O_5 by means of spectroscopic and dielectric studies. 1098, (2015).
54. A.K.Jonscher. The universal dielectric response. 267, 673–679 (1977).
55. Ngai, K. L. 9, 141 (1980).
56. Ngai, K. L. 9, 127 (1979).
57. PB, M., CT, M. and R, B. The Role of Ionic Diffusion in Polarisation in Vitreous Ionic Conductors. 13, 171–179 (1972).
58. Nowick, A. S., Vaysleyb, A. V and Liu, W. Identification of distinctive regimes of behaviour in the ac electrical response of glasses. 105, 121–128 (1998).
59. Provenzano, V., Boesch, L. P., Volterra, V., Moynihan, C. T. and Macedo, P. B. 55, 492–496 (1972).
60. Dutta, A., Sinha, T. P., Jena, P. and Adak, S. Ac conductivity and dielectric relaxation in ionically conducting soda – lime – silicate glasses. 354, 3952–3957 (2008).
61. Barsoukov, E. and Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. America (2005).
62. Ngai, K. L. and Martin, S. W. Correlation between the activation enthalpy and Kohlrausch exponent for ionic conductivity in oxide glasses. Phys. Rev. B 40, 10550–10556 (1989).
63. Mogus, A.; Milankovic; Licina, V.; Reis, S.T.; Day, D.E. Electronic relaxation in zinc iron phosphate glasses. J. Non. Cryst. Solids 353, 2659–2666 (2007).

Capítulo 8

Estudio de la entalpía de
relajación estructural

Estudio de la entalpía de relajación estructural

8.1- Temperatura de transición vítrea

De acuerdo con Secrist y Mackenzie¹ “*un vidrio es un sólido no cristalino*”. Los vidrios son materiales termodinámicamente (meta) estables, que permanecen sin transformarse debido a un impedimento en el reordenamiento atómico.

Como ya se explicó en el capítulo 1 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 del C_p 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. Planteada de esta manera la T_g parece ser una temperatura muy precisa pero no lo es. Se ha encontrado que ha velocidades de enfriamiento lentas la T_g disminuye, por lo tanto 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, entonces, que debería haber una discontinuidad en las variables intensivas, tales como el coeficiente de expansión térmica (α_T), el factor de compresibilidad (κ_T) y la capacidad calorífica a presión constante (C_p) que es

obtenida de la derivada con respecto a la temperatura a la cual cambia la pendiente

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) \quad (\text{ec.8.1})$$

La capacidad calorífica del vidrio es semejante a la del cristal, pero mucho menor que la del líquido. Por este motivo es posible encontrar una variación de la C_p en la T_g expresada como $\Delta C_{p(T_g)}$.

Como la T_g no está bien definida existe otro parámetro para su identificación 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 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.

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. Por lo tanto, la expresión para el calor específico a presión constante queda dada por:

$$C_p = \left(T \frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \quad (\text{ec.8.2})$$

Lamentablemente, esta interpretación de la transición vítrea falla en varios aspectos. Ya que se sabe que la temperatura de transición vítrea depende de la historia térmica o de la velocidad de enfriamiento a la cual se somete el fundido, por lo que se puede observar variaciones de algunas

decenas de grados. Aunque no se esperarían variaciones en esta magnitud debida a factores cinéticos, si esta fuese una verdadera magnitud termodinámica.

Una mayor influencia de la entropía, fue puntualizada por Kauzmann (1948)², con relación a la precipitada disminución de el C_p (T_g). Siendo 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 el C_p medido es debido a los grados de libertad configuracionales que posee el material en el estado de líquido superenfriado. Recordando aquí 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 dichos por Kauzmann sugiere que tal límite existe, y a partir de este concepto surge la conocida "*paradoja de Kauzmann*", por debajo de esta temperatura la entropía extrapolada del líquido superenfriado podría ser menor de la entropía del cristal, lo cual no tiene sentido físico y da origen a la paradoja, pero permite establecer la existencia de una temperatura de transición entre esa temperatura ideal y la temperatura de fusión.

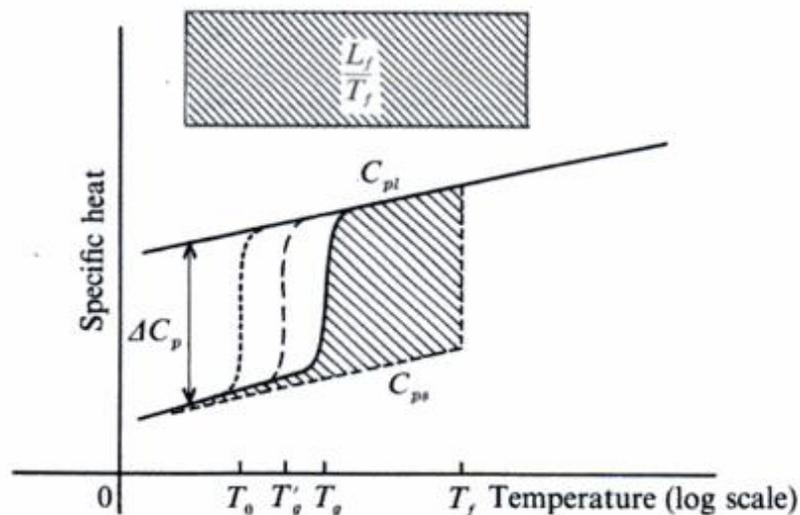


Fig.8.1.1: Determinación de la entropía en exceso de un vidrio. La variación de C_p para menores velocidades de enfriamiento se muestra en líneas de trazos. El rectángulo representa la entropía de fusión del cristal³.

De los conceptos aquí revisados surge la necesidad de una inspección detallada de la temperatura de transición vítrea de cada composición como así también de los $\Delta C_{p(T_g)}$ medidos experimentalmente con el objeto de obtener un mayor conocimiento del comportamiento de la matriz.

8.2- El proceso de relajación estructural

La relajación estructural en un líquido formador de vidrio se refiere al reordenamiento de la estructura del líquido que está cinéticamente impedido, que ocurre como respuesta al cambio de variables externas como la temperatura, la presión o el campo eléctrico.

Como se muestra esquemáticamente en la fig.8.2.1, el fundido muestra un cambio brusco en la entalpía H , asociado con los grados de libertad vibracional del “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 temperatura T_2^4 .

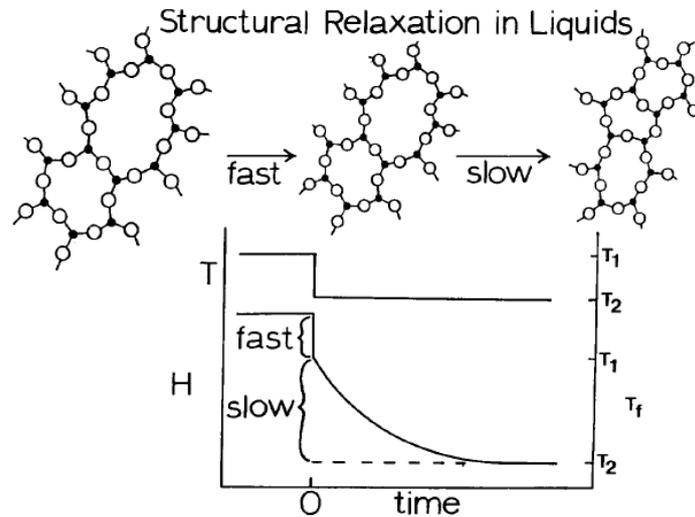


Fig.8.2.1: Entalpia y temperatura ficticia (T_f) en función del tiempo de relajación estructural isotérmica durante un cambio en la temperatura⁴.

La dependencia de la temperatura ficticia con el tiempo para una relajación estructural isotérmica, puede ser descrita con bastante precisión para pequeñas desviaciones del equilibrio por la siguiente función de relajación:

$$\phi(t) = \frac{T_f(t) - T_2}{T_1 - T_2} = \sum_i g_i e^{(-\int_0^t dt' / \tau_i)} \quad (\text{ec.8.3})$$

La función de relajación $\phi(t)$ es no exponencial con el tiempo y requiere de una distribución de tiempos de relajación τ_i con los correspondientes factores de ponderación g_i ($\sum_i g_i = 1$). En segundo lugar, esta función de relajación es no lineal con la temperatura, por lo que los tiempos de relajación τ_i dependen tanto de la temperatura como de la estructura a cada instante⁴. Dado que T_f varía con el tiempo, τ_i también depende del tiempo. Dicha dependencia está dada por:

$$\frac{d \ln \tau_i}{d(1/T)} = \frac{\Delta H^*}{R} \quad (\text{ec.8.4})$$

donde:

τ_i = Tiempo de relajación

ΔH^* = Energía de activación para la relajación estructural.

R = constante de los gases

T = Temperatura

El calentamiento o enfriamiento de un líquido o un vidrio a una velocidad $q = \frac{dT}{dt}$ puede ser pensado como una serie de escalones pequeños de temperatura ΔT , seguido por intervalos isotérmicos de duración $\Delta t = \Delta T/q$. Estos escalones se ilustran esquemáticamente en la fig.8.2.2(a). A altas temperaturas los τ_i son lo suficientemente cortos como para que el sistema se pueda relajar por completo y por lo tanto presenta un comportamiento similar a un líquido durante el intervalo de tiempo Δt . A bajas temperaturas, los τ_i son muy 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 . Dado que el tiempo de relajación τ_i se incrementa cuando disminuye la temperatura, esto cambiará la región de transición del vidrio a temperaturas más bajas. 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 un arreglo atómico local, 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 la 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 menores como muestra esquemáticamente en la fig.8.2.3.

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 para la relajación estructural (ΔH^*) de la ec.8.4 para los tiempos de relajación estructural.

La T_f puede ser determinada integrando el C_p o obteniendo el flujo de calor de la curva de recalentamiento tal como se observa en el DSC (calorimetría diferencial de barrido) o DTA (análisis térmico diferencial) ilustrado en la fig.8.2.4.

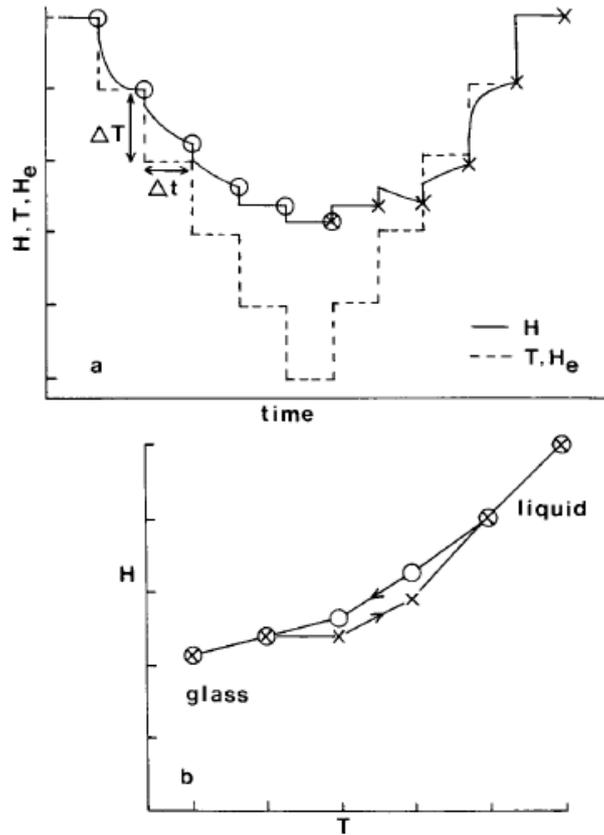


Fig.8.2.2: (a) variaci3n de la temperatura T con el tiempo, equilibrio ent3lpico H_e , y la entalpia experimental H y (b) H vs T durante el enfriamiento gradual y recalentamiento en la regi3n de transici3n v3trea.

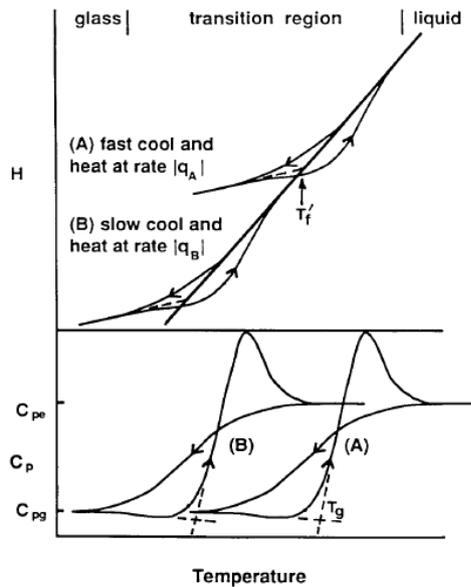


Fig.8.2.3: Representaci3n gr3fica de la entalpia H y la capacidad calor3fica C_p durante el enfriamiento y recalentamiento a lo largo de la regi3n de transici3n v3trea a dos velocidades diferentes.

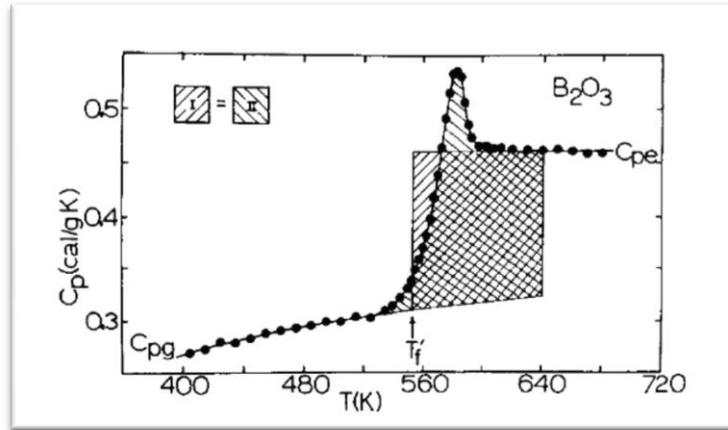


Fig.8.2.4: capacidad calorífica vs la temperatura. T_f es la temperatura límite ficticia alcanzada por el vidrio durante el enfriamiento por debajo de la T_g

Una primera técnica involucra la medida de la T_f en función de la velocidad de calentamiento q_h . Hay una restricción importante a tener en cuenta que previo al calentamiento el vidrio debe ser enfriado hasta muy por debajo de la transición vítrea con una velocidad de enfriamiento q_c igual o proporcional a la velocidad de calentamiento q_h . En función de esto se ha demostrado que:

$$\frac{d \ln q_h}{d(1/T_f)} = -\frac{\Delta H^*}{R} \quad (\text{ec.8.5})$$

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, se obtiene:

$$\frac{d \ln q^+}{d(1/T_f^+)} = -\frac{\Delta H^*}{R} \quad (\text{ec.8.6})$$

donde:

q^+ = Velocidad de calentamiento empleada

T_f = Temperatura ficticia que depende de la velocidad de calentamiento

ΔH^* = Energía de activación para la relajación estructural.

R = constante de los gases

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

8.2- Procedimiento experimental

Se realizó el siguiente protocolo de trabajo: Se trabajó con rampas de calentamiento-enfriamiento sucesivas, de 5°C/min; 10 °C/min; 15 °C/min; 20°C/min, en un rango establecido aproximadamente [$T_g \pm 10^\circ\text{C}$] para tres materiales estudiados en esta tesis (LBPB3, LBPB4 y LBPB5). En todos los casos, los datos fueron analizados con el Software propio del instrumento.

8.3- Resultados y discusión

Los valores obtenidos en cada caso de la T_f y ΔC_p se muestran en la tabla 8.3.1. En donde se puede observar que tal como se explicó anteriormente la T_f y el ΔC_p aumentan con la velocidad de calentamiento. También, se muestran en la fig.8.3.1 las curvas DSC experimentales de los sistemas LBPB3, LBPB4 y LBPB5:

LBPB3		
Velocidad de calentamiento	T_f (Temperatura de Transición Vítrea) °C	ΔC_p (J/g.°C)
•5°C	•421.57	•0.129
•10°C	•425.49	•0.133
•15°C	•430.19	•0.137
•20°C	•432.79	•0.251

LBPB4		
Velocidad de calentamiento	T_f (Temperatura de Transición Vítrea) °C	ΔC_p (J/g.°C)
•5°C	•369.02	•0.207
•10°C	•373.76	•0.210
•15°C	•376.63	•0.249
•20°C	•380.22	•0.289

LBPB5		
Velocidad de calentamiento	T_f (Temperatura de Transición Vítrea) °C	ΔC_p (J/g.°C)
•5°C	•357.95	•0.204
•10°C	•365.07	•0.23
•15°C	•368.5	•0.317
•20°C	•371.94	•0.346

Tabla 8.3.1: Valores de T_f y ΔC_p para las diferentes velocidades de calentamiento

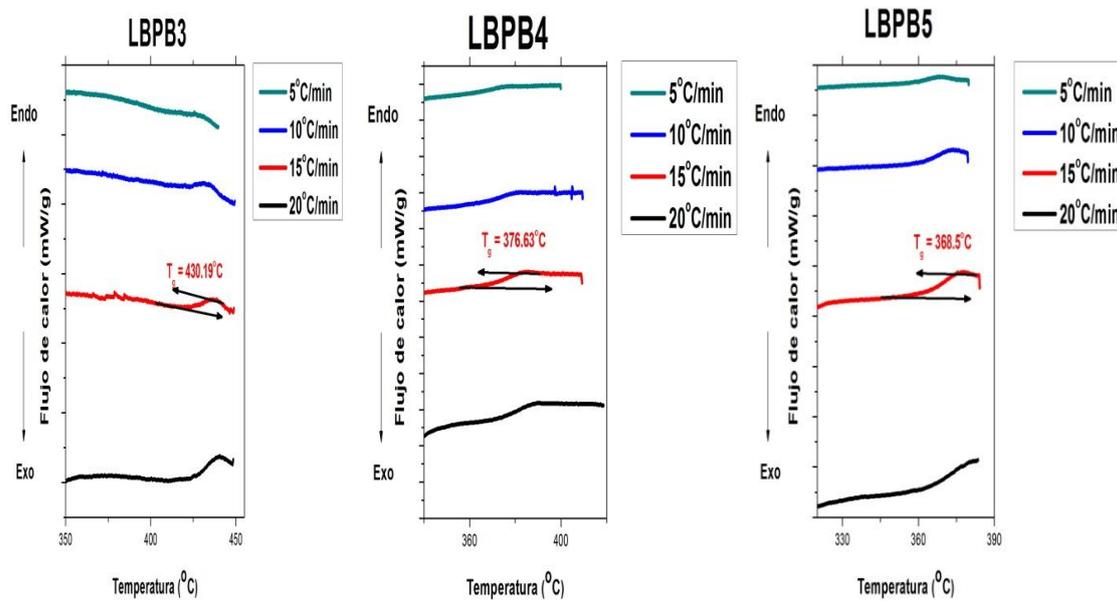


Fig.8.3.1: Registros de DSC para cada velocidad de calentamiento de los tres materiales analizados

Como antes dijimos cuando la velocidad de calentamiento es pequeña, disminuye la temperatura de transición vítrea, y es lo que describe en detalle Moynihan⁴. Si tenemos en cuenta que el fundido se enfría a través de la región de transición del vidrio, hay un aumento de los tiempos de relajación para una determinada velocidad de enfriamiento (q). Cuando se recalienta el sistema como se observa en los termogramas de la fig.8.3.1 el flujo de calor es proporcional a la capacidad calorífica (C_p) y a la temperatura T_g o T_f que refleja algunas características de la estructura que se ha fijado. Esta dependencia se relaciona con los tiempos de relajación de acuerdo con la expresión de Tool-Narayanaswamy⁵, de la que se obtiene una relación de dependencia entre la temperatura de la relajación estructural y la velocidad de enfriamiento-calentamiento y se obtuvo el ΔH^* de la siguiente ecuación:

$$\frac{d \ln \tau}{dT^{-1}} = - \frac{d \ln q_h}{dT_g^{-1}} = \frac{\Delta H^*}{R} \tag{ec.8.7}$$

La magnitud ΔH^* es una magnitud que refleja la estabilidad relativa de la matriz vítrea.

Los resultados fueron $\Delta H_{LBPB3} = 485.66 \pm 6.6$ kJ/mol, $\Delta H_{LBPB4} = 404.27 \pm 3$ kJ/mol y $\Delta H_{LBPB5} = 339.71 \pm 1.33$ kJ/mol representan la cantidad de energía que se absorbe por un grupo de átomos en la región vítrea de modo que es posible un salto de un estado meta-estable a otro. Implica también el movimiento molecular y el reordenamiento de átomos alrededor de la T_g . Podemos concluir que el material LBPB5 necesita menor energía para que la matriz vítrea se reordene alrededor de la T_g comparado con los otros dos materiales, es decir que el LBPB5 es menos estable térmicamente que los otros dos materiales como se observan en las siguientes fig.8.3.2 y por lo tanto más propenso al envejecimiento:

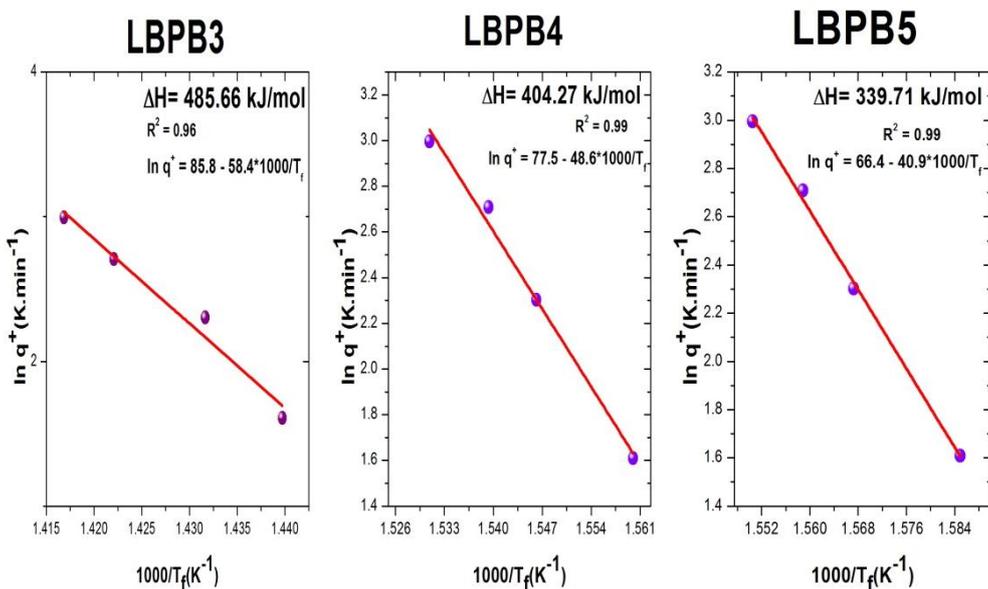


Fig.8.3.2: Las gráficas tipo Arrhenius de las velocidades de calentamiento de los tres materiales analizados

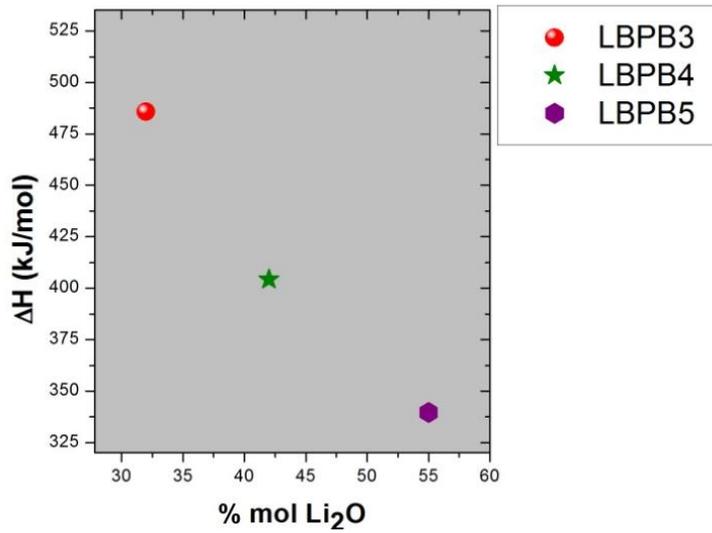


Fig.8.3.3: ΔH de relajación estructural en función del %mol Li_2O para los tres sistemas estudiados

Cuando la concentración del catión modificador es elevada, la sensibilidad a la historia térmica disminuye, lo que se traduce en valores de ΔC_p menos variables como se observa en la fig.8.3.4.

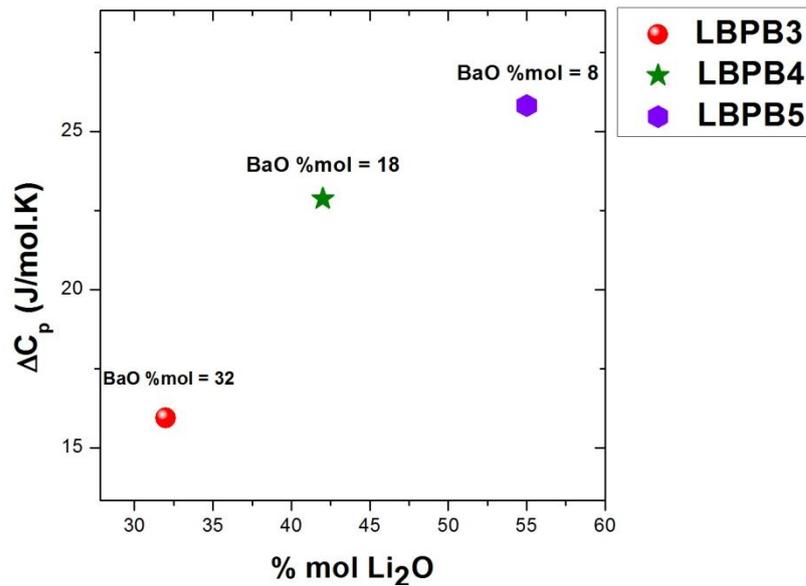


Fig.8.3.4: ΔC_p en función del %mol Li_2O para los tres materiales estudiados

Del análisis realizado 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 [Li⁺].

Con respecto a la energía de activación para la relajación estructural que es una medida de la estabilidad de la matriz. Se puede observar que grandes concentraciones de catión modificador móvil (Li⁺) disminuyen la entalpía de relajación estructural haciendo que la matriz tenga una mayor propensión al envejecimiento.

Referencias:

1. Secrist, D. R. and Mackenzie, J. D. Modern Aspects of the Vitreous State. 3, (1960).
2. Kauzmann, W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. 1, 219–256 (1948).
3. Zarzycki, J. Glasses and the Vitreous State. (1991).
4. Moynihan, C. T., Lee, S.-K., Tatsumisago, M. and Minami, T. Estimation of activation energies for structural relaxation and viscous flow from DTA and DSC experiments. Thermochim. Acta 280/281, 153–162 (1996).
5. Moynihan, C. T., Easteal, A. J., Debolt, M. Ann and Tucker, J. Dependence of the Fictive Temperature of Glass on Cooling Rate. 8, 12–16 (1975).
6. Soares, R. S., Monteiro, R. C. C. and Elisa, M. Phase transformation and microstructural evolution after heat treatment of a terbium-doped lithium – aluminum phosphate glass. 4601–4611 (2014). doi:10.1007/s10853-014-8162-y
7. Giridhar, A. Calorimetric measurements a. giridhar. 8, (1986).

Capítulo 9

Análisis térmico para la nucleación y crecimientos de fases cristalinas en materiales vítreos. Envejecimiento

Análisis térmico para la nucleación y crecimientos de fases cristalinas en materiales vítreos. Envejecimiento

9.1- Introducción

La nucleación y cristalización se pueden definir como los procesos térmicos y cinéticos en virtud de los cuales, a partir de una fase estructuralmente desordenada, se forma una fase sólida estable con un orden geométrico regular; esto ocurre por una disminución de la energía libre del sistema cuando el fundido es enfriado por debajo de la temperatura del líquido¹. Ver fig.9.1.1.

La cristalización tiene lugar cuando un compuesto puro fundido se enfría a una temperatura determinada (temperatura de “liquidus”) a la que coexisten en equilibrio la fase cristalina y la fase vítrea. Dicho proceso transcurre como consecuencia de una disminución de la energía libre de Gibbs $G = H - TS + pv$ en el sistema. Si la temperatura desciende por debajo de la temperatura “liquidus” sin que haya una separación cristalina se tiene un líquido subenfriado que se halla termodinámicamente en un estado metastable de equilibrio. El enfriamiento de una masa vítrea constituye un ejemplo de subenfriamiento que debido a la gran viscosidad del fundido la movilidad de los constituyentes reticulares es tan limitada que impide su agrupación geométrica en una red cristalina.

Bajo determinadas condiciones es posible desarrollar fases cristalinas en los vidrios que comprenden dos procesos diferentes, la formación de gérmenes

estables (nucleación) y la deposición de material sobre estos núcleos primarios (crecimiento de los cristales)².

Como los materiales vítreos se encuentran en un estado de subenfriamiento con un contenido energético mayor que el de equilibrio termodinámico, pueden evolucionar en condiciones favorables para formar especies cristalinas estables. Este fenómeno se lo denomina “Desvitrificación” ya que constituye un fenómeno que se opone a la naturaleza del vidrio.

De acuerdo con la teoría de Dietzel³ la tendencia a la desvitrificación se favorece al aumentar la intensidad del campo del catión modificador. Esta influencia ha sido estudiada encontrando que el tamaño de las áreas de inmiscibilidad aumenta con la misma proporción de componente formador, al sustituir el elemento modificador por otro de mayor intensidad de campo, el orden es $K^+ < Na^+ < Li^+$.

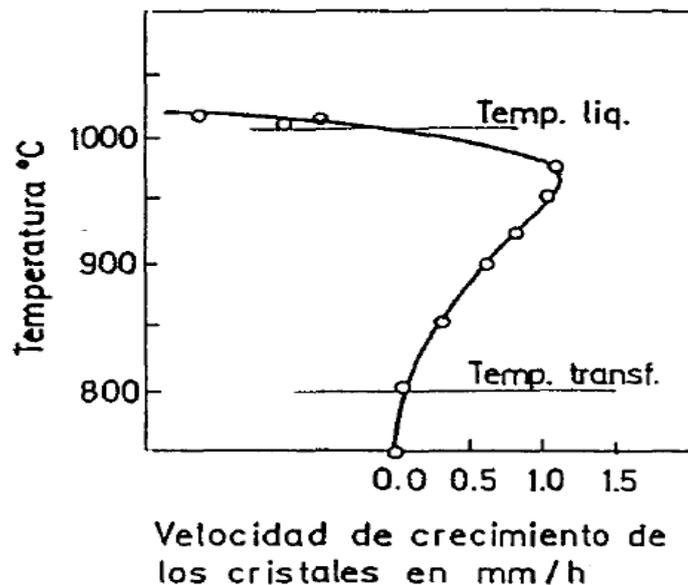


Fig.9.1.1: Curva general de variación de la velocidad de crecimiento de cristales en un vidrio en función de la temperatura en el intervalo entre la temperatura de transformación vítrea (T_g) y la temperatura del líquido (T_L)¹

Las bases científicas que estableció Tamman⁴ cuyas investigaciones pusieron de manifiesto la existencia de dos etapas principales que determinan el proceso de desvitrificación: nucleación o formación de estructuras cristalinas. Que se explicaran más adelante.

En la década de los 60 y 80 quedaron establecidas algunas teorías generales sobre nucleación y cristalización debido a la importancia que adquiere el control de la desvitrificación en la producción de materiales vitrocerámicos.

El proceso vitrocerámico es la obtención inicial de un vidrio en donde mediante tratamientos térmicos de nucleación y cristalización se obtienen materiales vitrocristalinos con microestructuras y propiedades que están en función de la composición química original y de las aplicaciones posteriores del material⁵, es evidente que de todo el proceso vitrocerámico el control de la cristalización o nucleación del vidrio de partida es el aspecto más delicado del mismo. La desvitrificación controlada de un vidrio depende de factores relacionados con su composición y/o su estructura y de su comportamiento termodinámico y cinético el cual determina los ciclos térmicos adecuados que hay que aplicar para obtener el material final deseado.

Termodinámicamente, la nucleación de un cristal se inicia cuando existe un agrupamiento molecular ordenado de los componentes del vidrio, estos núcleos cristalinos generan una disminución en la energía libre del sistema pero no será suficiente la obtención de cristales si los núcleos formados no alcanzan un tamaño igual o superior al valor crítico que exige su estabilidad la cual depende de la energía de cristalización y de la tensión superficial en la

interfase núcleo-fundido. Teniendo en cuenta que este último factor resulta menos afectado térmicamente que la energía de cristalización, la variación de la energía libre del sistema tomada como la energía de activación necesaria para superar las barreras termodinámicas de la nucleación es menor y se favorece la formación de núcleos cuanto mayor sea la energía de cristalización liberada en el proceso de formación de los mismos, la cual es directamente proporcional a la temperatura de nucleación considerada^{1,5}.

El ΔG_{\max} es la variación de la energía libre cuando se forma un núcleo y viene determinado por dos términos uno negativo que corresponde a la energía de cristalización liberada por unidad de volumen al producirse la cristalización y otro de signo contrario que expresa el trabajo necesario para la generación de una nueva superficie, suponiendo que los núcleos son esféricos y de radio r la variación del ΔG viene dada por¹(fig.9.1.2):

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (\text{ec.9.1})$$

donde:

ΔG_V = Energía libre de la fase vítrea

σ = Tensión superficial en la interfaz cristal-fundido

r = radio de los núcleos

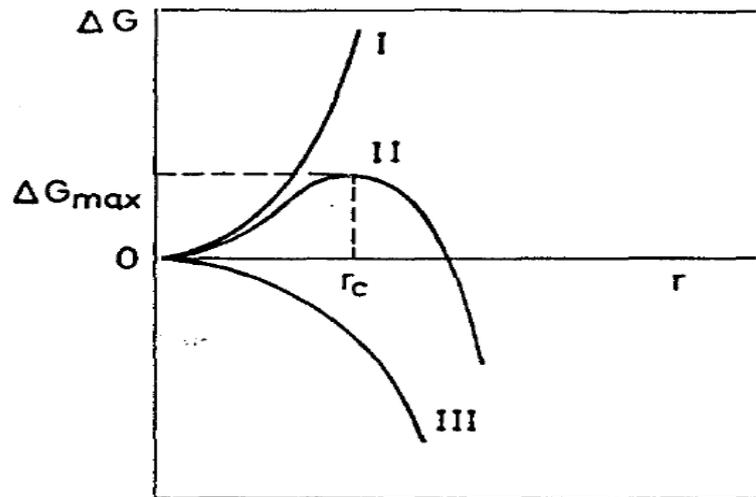


Fig.9.1.2: (I) Variación de la energía de superficie, (II) Energía de nucleación, (III) Energía de cristalización en función del radio de los núcleos⁵.

Dependiendo de que predomine el primero o segundo término, en la (ec.9.1), la nucleación esta favorecida o impedida respectivamente.

Derivando la (ec.1) respecto del radio e igualando a cero se tiene el valor del radio crítico:

$$R_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \tag{ec.9.2}$$

Cuando se produce un agrupamiento al azar suficientemente importante que permita la formación de cristales estables cuyo $r \geq r_c$ se habla de núcleos de cristalización, si el $r \leq r_c$ los cristales formados se llaman embriones.

Desde el punto de vista cinético, las velocidades de nucleación y cristalización presenta intervalos máximos de desarrollo con respecto a la temperatura (fig.9.1.2), la velocidad de nucleación depende de la probabilidad de formación de núcleos estables y de la difusión de los distintos constituyentes necesarios para el desarrollo del mismo. Asimismo, la velocidad de crecimiento cristalino también se ve influida por la capacidad de transporte de los componentes químicos hasta el cristal en desarrollo. Cuanto menor sea la

temperatura de nucleación mayor será la energía de cristalización y menor la energía libre del sistema, favoreciendo la nucleación hasta un máximo que corresponde a un valor igual a la energía libre y de la energía de activación de la difusión. A partir de esto el último: decrece la velocidad de nucleación ya que se produce un fuerte incremento de la viscosidad del fundido y, por lo tanto, disminuye la posibilidad de difusión. De la misma forma el crecimiento cristalino presenta un máximo de la velocidad de cristalización. A temperaturas altas la cristalización se ve frenada por la dificultad de disipar el calor de cristalización liberado en el sistema, mientras que a bajas temperaturas se ve impedida por el rápido y continuo incremento de la viscosidad dificultando también el proceso de difusión.

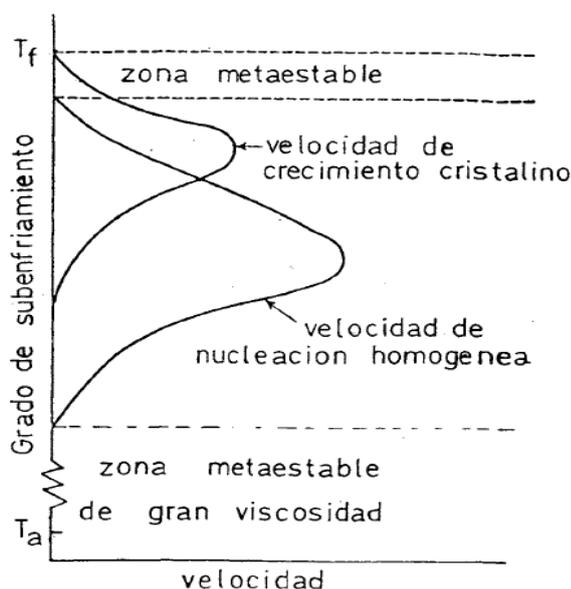


Fig.9.1.3: Variación de las velocidades de nucleación y crecimiento cristalino en vidrios en función del grado de subenfriamiento. En la zona meta-estable de alta temperatura los núcleos formados no tienen el tamaño crítico necesario para su estabilidad y se redisuelven en el fundido¹

La velocidad de desvitrificación o de recristalización depende del grado de subenfriamiento del vidrio donde pasa por un máximo cuando disminuye la temperatura (Fig.9.1.1).

Cuando la velocidad de nucleación es máxima se cumple que:

$$U = \frac{K}{\eta} (T_L - T) \quad (\text{ec.9.3})$$

donde:

U= Velocidad de cristalización

K= Constante de cristalización

q= Viscosidad

T_L= Temperatura del líquido

(T_L - T)= Grado de sub-enfriamiento.

La velocidad de nucleación se suele determinar midiendo la variación del tamaño de los núcleos en función del tiempo de tratamiento térmico para cada temperatura o representando la variación del número de núcleos con el tiempo, (N/t), el cual es igual al número de núcleos por unidad de volumen multiplicado por el volumen total considerado de acuerdo con la expresión de Tamman⁴:

$$\frac{N}{t} = N_V V \quad (\text{ec.9.4})$$

La nucleación de fases cristalinas en vidrios se produce por dos mecanismos diferentes:

- Nucleación homogénea: Cuando los núcleos se originan a partir de los propios constituyentes del fundido teniendo la misma composición química de la fase cristalina

- Nucleación heterogénea: Cuando los cristales se nuclean a partir de partículas de composición diferente a la del fundido tales como impurezas y burbujas, o sobre interfaces correspondientes a las superficies que limitan el fundido: fundido - aire, fundido – paredes del crisol, etc.

9.2- Nucleación homogénea

La nucleación homogénea (N.H.) se produce a partir del propio vidrio, sin la influencia de agentes externos. Este tipo de nucleación, es muy difícil de conseguir, aunque puede darse en vidrios con altos contenidos de ión Li⁺, donde este favorece la desvitrificación debido a su alta intensidad de campo (Mc Millan 1982)^{6,7,8}.

La velocidad de nucleación depende:

- De la probabilidad que se formen núcleos críticos
- De la energía libre del sistema
- De la variación de la energía de activación (Rincón, 1992; Callejas, 1988)^{9,10}.

De acuerdo con la siguiente ecuación general:

$$I = Ae^{\left(\frac{-\Delta G_{max} + \Delta E_D}{kT}\right)} \quad (\text{ec.9.5})$$

Donde A puede expresarse como (James, 1982)¹¹:

$$A = 2n_V V^{\frac{1}{3}} \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{\sigma}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \approx n_V \left(\frac{kT}{h}\right) \quad (\text{ec.9.6})$$

donde:

n_v = Número de átomos o fórmula unidad de los componentes de la fase cristalizada por unidad de volumen de líquido

V = Volumen por fórmula unidad

σ = Energía libre interfacial por unidad de área entre cristal y líquido

h =Constante de Planck's

k = Constante de Boltzman.

Por lo explicado con anterioridad, se llega a la conclusión de aquello que en un principio eran procesos no deseables en la obtención del vidrio, por la generación de defectos, se convirtió en un mecanismo indispensable para obtener materiales cerámicos con propiedades tecnológicas útiles⁵.

Los cerámicos de vidrio son materiales que se crean a través de una cristalización controlada¹². Debido a la excelente capacidad de ajuste de las composiciones y microestructuras, las vitroceramicas que contienen materiales cristalinos de alta permitividad dispersas dentro de la fase vítrea hacen que estos vidrios sean buenos candidatos para la aplicación en condensadores de alta energía por encima de los ferroeléctricos cristalinos¹³.

Desde el aspecto para el uso práctico es mucho más interesante los conductores de iones Li^+ que son químicamente estables en el aire y en general, más fácil de fabricarlos y manejarlos. Dado que la presencia de los límites de grano en electrolitos cristalinos que se produce durante el proceso de vitrificación puede ser que en algunos casos aumente la conductividad en la estructura amorfa. Por lo tanto, es útil comparar el comportamiento eléctrico de

los vidrios y materiales cristalinos de la misma composición. En algunos casos los vidrios cristalizados muestran mayor conductividad total que el vidrio^{14,15}.

Las ventajas de los electrolitos vítreos sobre su contraparte cristalina incluyen continua isotropía física, composición variable y buena manejabilidad. La capacidad de los vidrios para ser fabricados en películas les permite hacer un mejor contacto con los electrodos en todos los dispositivos de estado sólido, que es importante para la producción de micro baterías y micro sensores. Sin embargo, en baterías a menudo es preferible utilizar polvos compactados por razones tecnológicas^{16,17,18}.

9.3- Procedimiento experimental

Para el análisis de nucleación y cristalización se estudió el material LBPB5 presentado en el apartado “síntesis”. La motivación para realizar este estudio surgió del Análisis Térmico Diferencial (DTA) realizado para obtener la temperatura de transición vítrea (T_g). En estos termogramas se observó un pico exotérmico muy estrecho y de gran intensidad (fig.9.3.1) y en virtud de su proximidad a la T_g es que estudiamos la respuesta del material en función del tiempo y la temperatura.

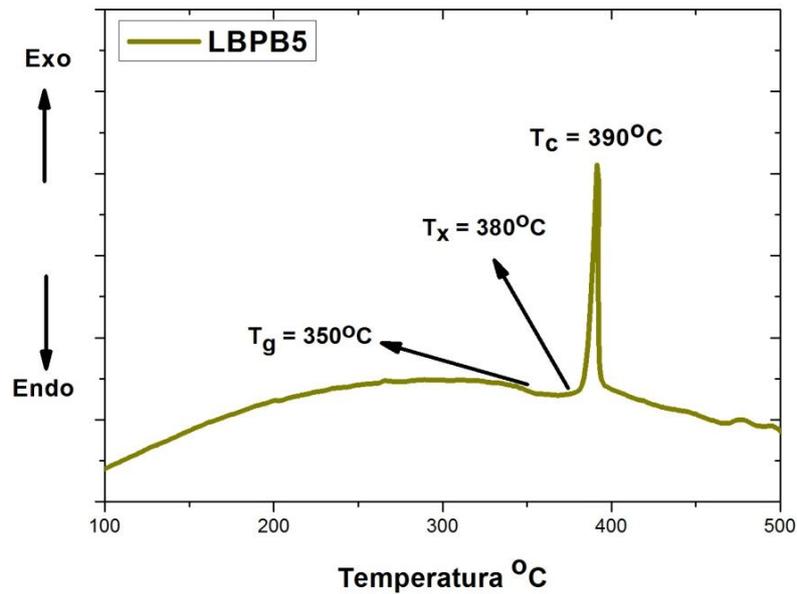


Fig.9.3.1: Análisis Térmico Diferencial (DTA) del material LBPB5

Como se dijo al principio de este capítulo, a medida que aumenta el contenido del Li_2O (el óxido modificador) se favorece la desvitrificación debido a su alta intensidad de campo. Esto se puso en evidencia en el capítulo 7, donde para las composiciones LBPB, LBPB1 y LBPB2 no se observa con claridad el pico de desvitrificación debido a su bajo contenido de ión Li^+ .

Por lo tanto se procedió a realizar el estudio de la variación de las propiedades de la composición LBPB5 realizando un tratamiento térmico a 390°C en distintos periodos de tiempo:

- 1 hora
- 2 horas
- 3 horas
- 24 horas
- 72 horas.

Por otra parte en la literatura encontramos un parámetro que se emplea para estimar la estabilidad del vidrio desde el punto de vista de la resistencia a la desvitrificación, definida:

$$\Delta T_c = T_c - T_g \quad (\text{ec.9.7})$$

donde:

T_c = Temperatura de cristalización y desvitrificación

T_g = Temperatura de transición vítrea

Se ha establecido que cuanto mayor sea ΔT_c , mayor será la estabilidad del material contra la cristalización.

M. Saad y M. Poulin¹⁹ han recomendado otro parámetro para medir la estabilidad térmica de un vidrio:

$$S = \frac{(T_c - T_x)(T_x - T_g)}{T_g}$$

(ec.9.8)

Donde S refleja la capacidad de formación del cristal durante el enfriamiento del fundido del vidrio. A mayor parámetro S mayor estabilidad frente a la cristalización.

9.4- Cinética de cristalización

La base teórica para identificar el mecanismo de cristalización de materiales amorfos es proporcionada por la ecuación general de Johnson-Mehl-Avrami (JMA)²⁰, de acuerdo con esta ecuación una fracción del material (X) que cristalizó bajo condiciones isotérmicas está dado por:

$$X = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (\text{ec.9.9})$$

donde:

n = Exponente de Avrami²¹⁻²⁴

El valor de n ofrece algunos detalles sobre la dimensionalidad en el crecimiento de los cristales y k es una medida de la velocidad de cristalización. El parámetro k se representa con una ecuación tipo Arrhenius para su dependencia con la temperatura:

$$K = K_0 e^{\left(-\frac{E_c}{RT}\right)} \quad (\text{ec.9.10})$$

donde:

k_0 = Factor de frecuencia indicando el número de intentos de superar la barrera de energía

E_c = La energía de activación de la cristalización

Sobre la base de la ecuación de JMA se han desarrollado una gran cantidad de aproximaciones para calcular las cantidades de E_c y n . Una de ellos es la relación que deriva Marotta²⁵ que se muestra en la siguiente ecuación:

$$\ln \alpha = -\frac{E_c}{RT_c} + \text{Const.} \quad (\text{ec.9.11})$$

donde:

α = Fracción del volumen de cristalización a una temperatura T .

E_c = Energía de activación del crecimiento de los cristales.

La relación modificada de Kissinger²⁶ es otro modelo que se utiliza para evaluar la E_c , la relación viene dada por:

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_c^2}\right) = -\frac{E_c}{RT_c} + \text{Const.}$$

(ec.9.12)

Otro método de aproximación para determinar la E_c fue desarrollado por Augis y Bennett²⁷ en donde sigue la siguiente relación:

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_c^2}\right) = -\frac{E_c}{RT_c} + \text{Const.}$$

(ec.9.13)

El exponente de Avrami^{21,22,24} (n) puede ser extraído de la ecuación de Marotta y Osawa^{25,28}:

$$\ln\Delta T = -\frac{nE_c}{RT_c} + \text{Const.} \quad (\text{ec.9.14})$$

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n\ln\alpha + \text{Const.} \quad (\text{ec.9.15})$$

donde:

α = Velocidad de calentamiento

R= Constante de los gases

T_c = Temperatura de cristalización

ΔT = Diferencia de temperaturas

X= Fracción del volumen de cristalización

E_c = Energía de activación para la cristalización

9.5- Parámetros a tener en cuenta para estudiar la estabilidad térmica

Estos parámetros están basados en temperaturas características tales como la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de inicio de cristalización (T_x), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_m).

La estabilidad térmica de los vidrios según Sakka y Mackenzie²⁹ se basa en la relación T_g/T_m .

Usando las temperaturas características, Hruby³⁰ desarrolló el criterio H_r , donde $\Delta T/(T_m - T_c)$, y Saad y Poulain¹⁹ obtienen otros dos criterios más, la estabilidad térmica ponderada H' ($H' = (\Delta T/T_g)$) y el criterio S ($S = (T_c - T_x)\Delta T/T_g$), el factor de formación del vidrio dado por $\kappa_{gl} = (T_x - T_g)/(T_m - T_g)$ que resulta más adecuado para la estimación de la estabilidad térmica que el ΔT .

A la luz de todos los parámetros para obtener una medida de la estabilidad vítrea que hemos encontrado en la literatura, a continuación mostramos los resultados del comportamiento del crecimiento de estructuras cristalinas en el sistema LBPB5 después del tratamiento térmico que antes describimos.

En esta primera imagen presentamos los cambios observados visualmente:

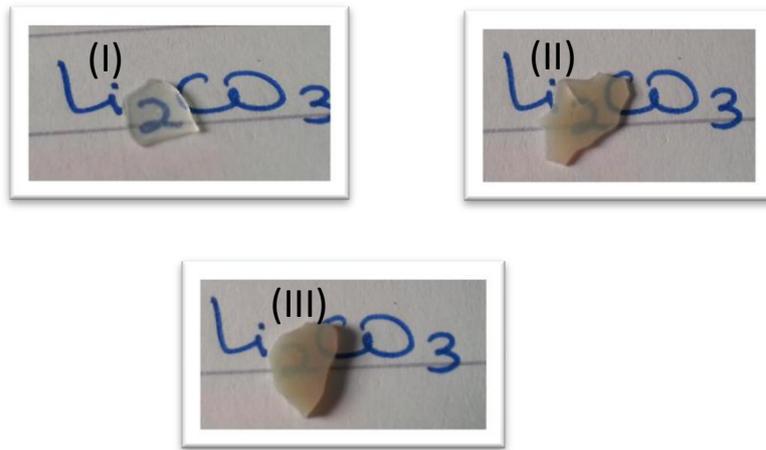


Fig.9.5.1: (I) Muestra sin tratamiento, (II) Tratamiento a 390°C por 1 horas, (III) Tratamiento a 390°C por 2 Horas

Luego utilizamos un microscopio óptico con luz polarizada Olympus Petrográfico con BX50 Luz Transmitida, para registrar el crecimiento de estructuras cristalinas en función del tiempo. A continuación se muestran las imágenes obtenidas.

Material sin tratamiento:



Fig.9.5.2: (I) Vidrio sin tratamiento sin luz polarizada (50X); (II) Vidrio sin tratamiento con luz polarizada (50X)

En ninguna de las dos imágenes se observan formaciones cristalinas.

Tratamiento de 3 horas a 390°C :

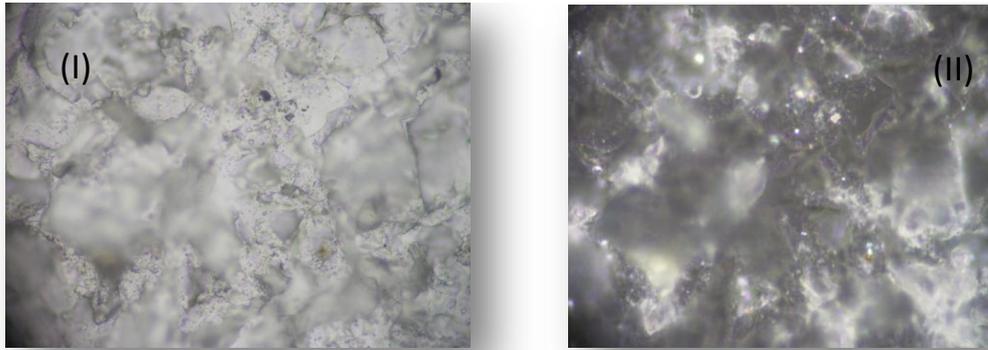


Fig.9.5.3: (I) Vidrio con 3 Horas de tratamiento sin luz polarizada; (II) Vidrio con 3 Horas de tratamiento con luz polarizada

En la Fig.9.5.3 se observa la aparición de cristales distribuidos al azar por todo el material pero no se observan aglomeraciones. Complementariamente se realizó el estudio de difracción de rayos X con el objeto de comprender si la nucleación es homogénea y de procurar establecer la composición química de las estructuras que se desarrollan.

Difracción de rayos X

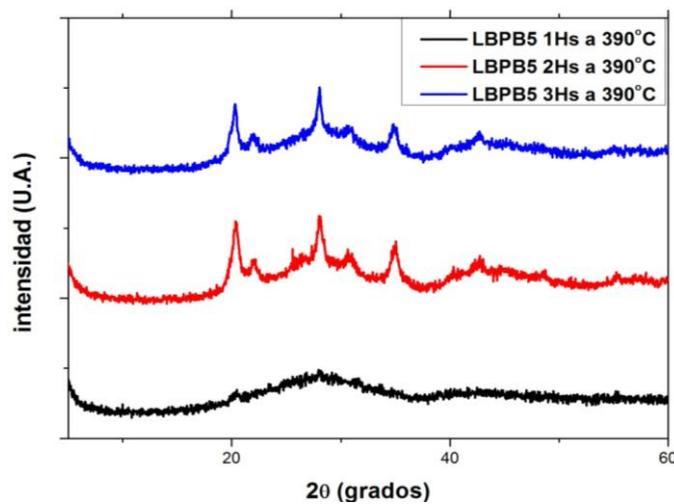


Fig.9.5.4: Difractogramas de los tres tratamientos realizados a 1 hora, 2 horas y 3 horas del material LBPB5

En el difractograma se puede ver los mismos picos cristalográficos a 2 horas y 3 Horas de tratamiento térmico, por lo que inferimos que no aparecen estructuras distintas de las iniciales a medida que transcurre el tiempo.

Utilizando el software Match! como se representa en la fig.9.5.5. Se propone la siguiente lista de posibles compuestos.

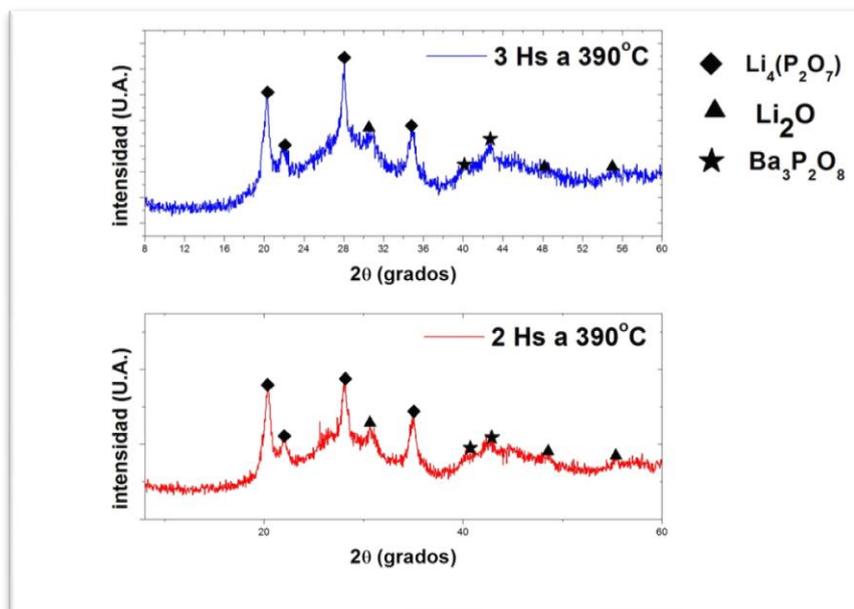


Fig.9.5.5: Difractograma del tratamiento térmico de 3 horas y 2 horas

Como vemos, los picos más intensos están directamente relacionados a compuestos de Litio. Por otra parte, se realizó un estudio “in situ” calentando la muestra por 3 horas a 390°C en un microscopio óptico Olympus BX50 Petrografico con luz Transmitida equipada con una platina de calentamiento Linkam MDS 600 obteniendo una imagen cada 5 minutos, posteriormente se agruparon todas las imágenes y se realizó un video (ver material suplementario). La secuencia de imágenes muestra cómo se desarrollan

pequeños puntos negros alrededor de ciertas líneas que se hacen evidentes en la imagen.

9.6- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopias de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) del material sin tratar

Primeramente analizamos por SEM el vidrio antes del tratamiento térmico. Luego, repetimos el análisis con el que fue tratado térmicamente por 3 días a 390°C. En la fig.9.6.1 (I) se muestran los materiales metalizados con grafito y en la fig.9.6.1 (II) muestra los vidrios sin tratar y con el tratado por 3 días, donde se observa cómo va disminuyendo su transparencia.

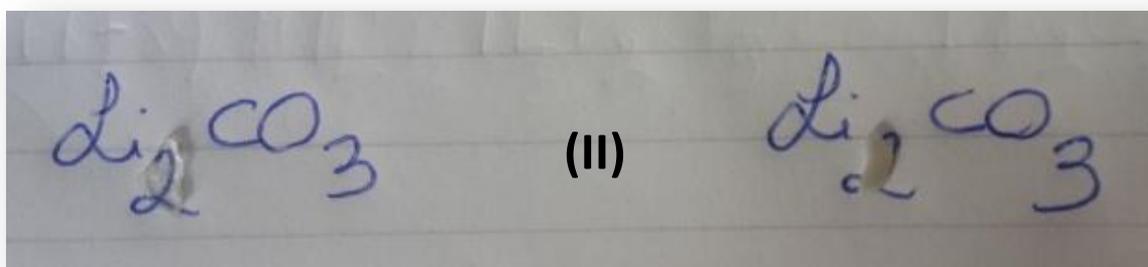
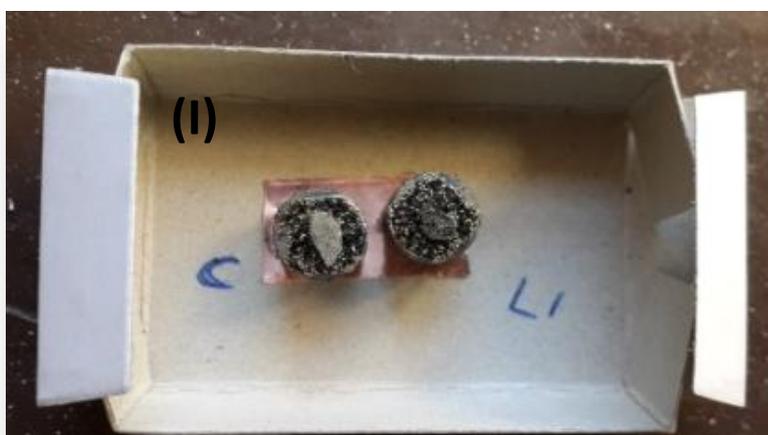


Fig.9.6.1: (I) Recubrimiento de grafito; (II) Lado izquierdo: muestra sin tratamiento, lado derecho: muestra tratada por 3 días

A continuación se ven las imágenes obtenidas de la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y los EDX en diferentes zonas de la muestra (aproximadamente 2nm de diámetro).

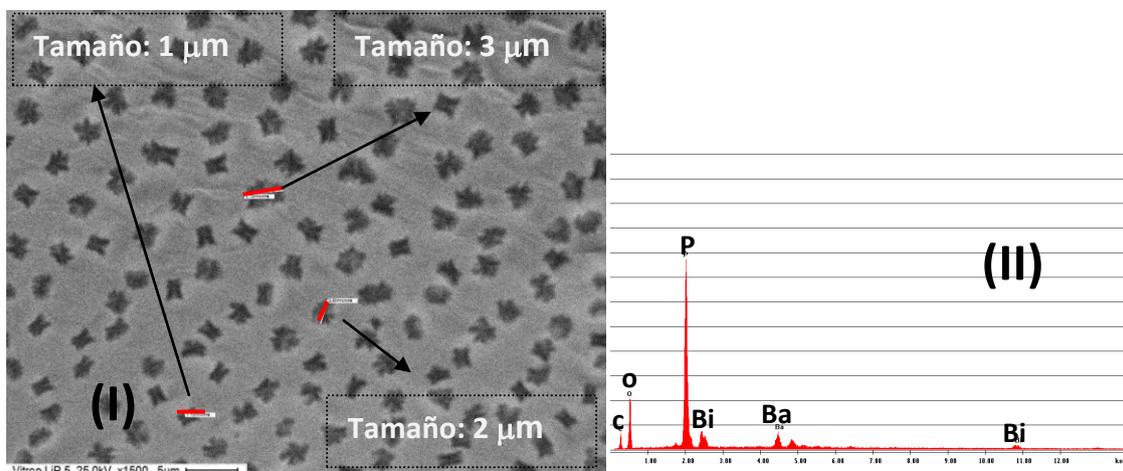


Fig.9.6.2: (I) SEM del material vítreo sin tratar con un aumento de x1500; (II) EDX de la zona interna del cráter

En la fig.9.6.2 (I) se puede observar cráteres de tamaño de 3, 2 y 1 μm de diámetro. También aparecen láminas, a la que hemos denominado hojas, hay láminas que se separan de la superficie del vidrio y están distribuidos bastante homogéneamente en toda la superficie.

Para tratar de explicar las distintas morfologías observadas en las imágenes, se realizó un comparativo de las cantidades relativas de los átomos P, Bi y Ba que se determinaron por el EDX. En la tabla 9.6.1 se observan las cantidades relativas que difieren dependiendo de la zona analizada. Se pudo comprobar que en las “hojas” hay una menor cantidad de fósforo que en las otras zonas. También las cantidades de Bario mucho menor es en las zonas de afuera de los cráteres que en los cráteres específicamente y en las “hojas”.

Muestra sin tratamiento	%Wt O (k)	%Wt P (k)	%Wt Bi (M)	%Wt Ba (L)
Zona de cráteres	36.92	36.60	15.18	11.30
cráter	22.37	35.29	24.34	18.00
“Hoja”	26.97	31.72	23.08	18.25

Tabla 9.6.1: Las cantidades relativas de los átomos involucrados en la matriz vítrea de todas las zonas identificadas.

9.7- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopias de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) del material tratado por 3 días a 390°C

Se analizó la muestra tratada por 3 días donde prácticamente se observa el mismo comportamiento salvo, y algo muy importante que se notó, es que los cráteres que se veían en las fig.9.6.2 (I) fueron desapareciendo. Solo se observaban en algunas zonas aisladas y también mientras se hacía el barrido con el haz de electrones las “hojas” blancas que se ven en las figuras anteriores y también después del tratamiento se aplastaban en la superficie teniendo una interacción repulsiva contra el haz de electrones esto nos indica que dichas láminas de alguna manera se cargaron negativamente después del tratamiento.

Imágenes obtenidas sobre la muestra tratada por 3 días:

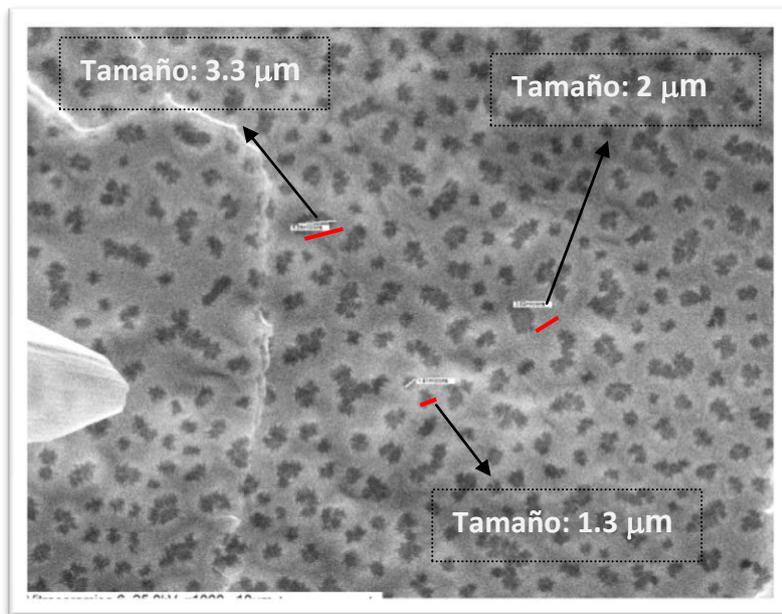


Fig.9.7.1: SEM del material vítreo tratado por 3 días con un aumento de x1000 zona de cráteres

En la fig.9.7.1 se muestra que los cráteres de la muestra tratada tienen un diámetro muy parecido a las analizadas para la muestra sin tratamiento, la diferencia se encuentra en la cantidad de cráteres que hay antes y después del tratamiento, en donde en la muestra tratada disminuyen.

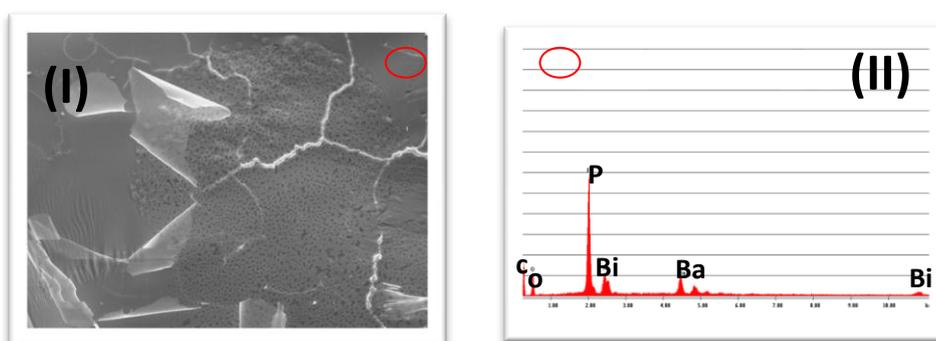


Fig.9.7.2: (I) SEM del material vítreo tratado por 3 días con un aumento de x1500; (II) EDX de la superficie en la zona sin cráteres

En la fig.9.7.2 (I) se pueden ver como las hojas están aplastadas en la superficie del vidrio formando un contorno blanco. Se realizó el EDX que se muestra en la fig.9.7.2 (II) y se analizaron las cantidades relativas de este contorno en la tabla 9.7.1.

Muestra 3 días a 390°C	%Wt O (k)	%Wt P (k)	%Wt Bi (M)	%Wt Ba (L)
Contorno de las "hojas"	20.96	36.68	24.54	17.82
base	30.78	30.19	21.28	17.75
"Hoja"	35.14	28.95	21.26	14.64
"Hoja" cerrada	20.71	34.42	25.26	19.61

Tabla 9.7.1: las cantidades relativas de los átomos involucrados en la matriz vítrea tratada de todas las zonas identificadas.

Las imágenes de la muestra tratada donde crecieron las estructuras cristalinas en la base sin las "hojas" presenta un 10% más de oxígeno, pero tiene un 4% menos de fósforo, 4% menos de bismuto y un 2% menos de bario³¹.

De acuerdo con lo que dijimos en la introducción de este capítulo, es de interés tecnológico conocer como varían las propiedades de los materiales cuando se los somete a elevadas temperaturas. Por esta razón, a continuación presentamos la variación de la respuesta eléctrica como resultado del tratamiento térmico.

9.8- Espectroscopia de impedancia Compleja

Los resultados se presentan en la siguiente figura para la muestra original y a distintos tiempo del tratamiento:

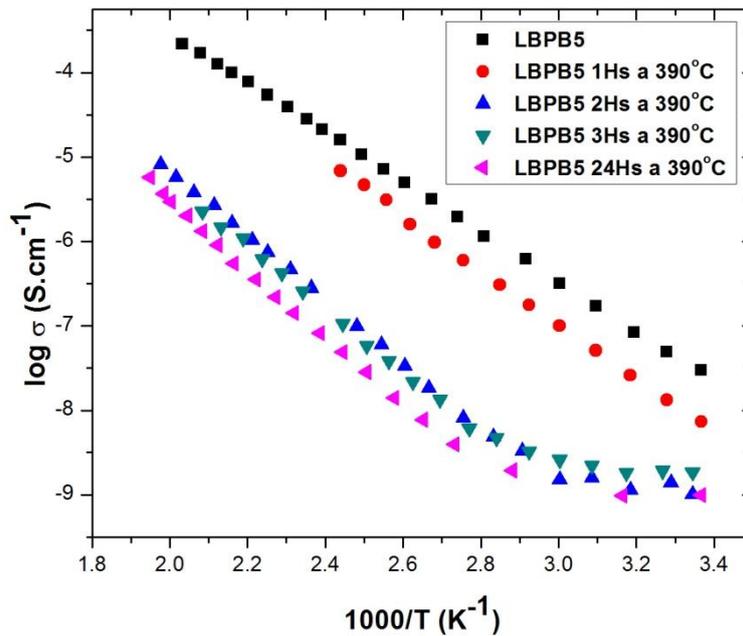


Fig.9.8.1: Conductividad en función de T⁻¹ para los diferentes tratamientos

En la fig.9.8.1 se observa como la conductividad va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico. Comparando este resultado con la fig.9.5.5 donde se muestran los difractogramas característicos de los tratamientos de 2 horas y 3 horas y las estructuras cristalinas que crecieron, se llega a la conclusión de que como el litio forma parte de estas estructuras cristalinas disminuye el número de Li⁺ móviles en la fase vítrea, quedando en las estructuras cristalinas confinados a una red, la disminución de la conductividad es debido a la disminución de la cantidad de litio en el esqueleto amorfo.

Análisis de la relajación dieléctrica a partir de los distintos formalismos eléctricos.

9.8.1- Parte imaginaria del módulo eléctrico a bajas, intermedias y altas temperaturas

A continuación se muestran los resultados de la parte imaginaria del módulo eléctrico de todos los tratamientos realizados para el material LBPB5 en tres regiones de temperatura, bajas, intermedias y altas. Se observa un desplazamiento del máximo del M'' hacia frecuencias menores. Esto indica un cambio en los tiempos de relajación que podría deberse a que al portador de carga le va a costar más moverse dentro de la matriz vítrea.

A temperaturas intermedias se observa (fig.9.8.1.2) como el M'' de la muestra tratada por 24 horas y la tratada por 3 horas se empieza a generar dos máximos, es decir, comienzan a definirse dos tiempos de relajación diferentes, esto pone en evidencia la respuesta de dos fases con propiedades diferentes.

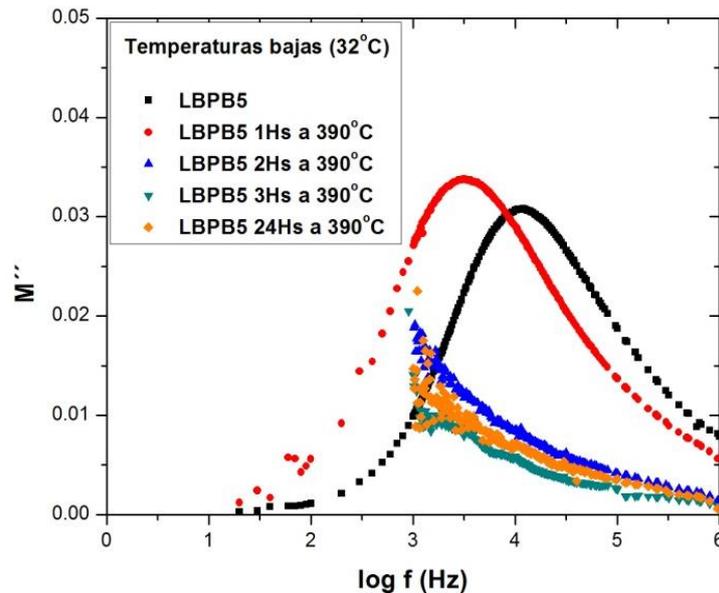


Fig.9.8.1.1: Gráfica de la parte imaginaria del módulo eléctrico a 32°C del material sin tratar y de los diferentes tiempos de tratamiento

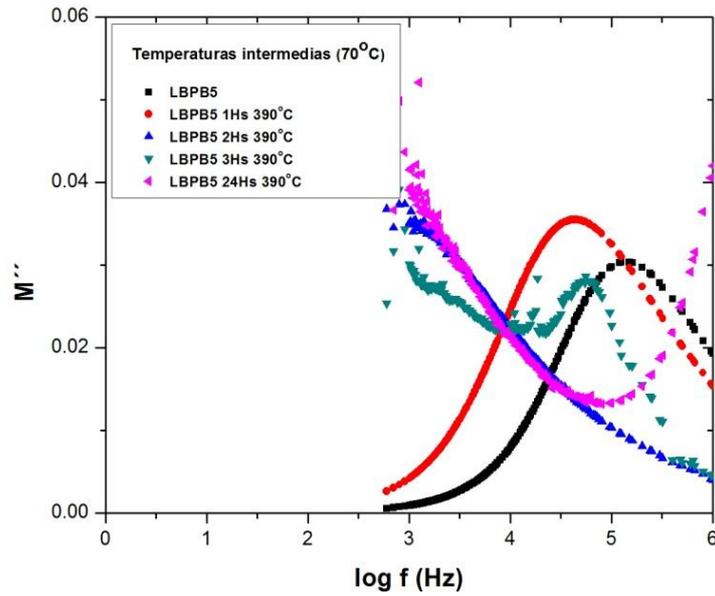


Fig.9.8.1.2: Gráfica de la parte imaginaria del módulo eléctrico a 70°C del material sin tratar y de los diferentes tiempos de tratamiento

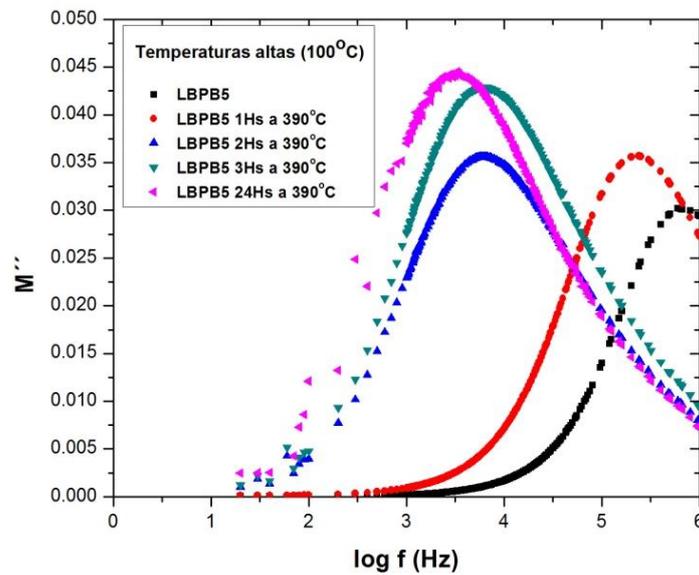


Fig.9.8.1.3: Gráfica de la parte imaginaria del módulo eléctrico a 100°C del material sin tratar y de los diferentes tiempos de tratamiento

9.8.3- Parte real de la conductividad a temperaturas bajas, intermedias y altas

En las figuras siguientes se observa la disminución progresiva de la conductividad a.c. a medida que aumentan los tiempos de tratamiento hasta

llegar al mismo comportamiento que la matriz vítrea sin portador de carga (sin Li_2O).

Se ha mencionado que las estructuras cristalinas que crecen en el seno y/o superficie del material contienen litio, esto quiere decir que el esqueleto amorfo se va quedando sin portador de carga a medida que los tiempos de tratamiento aumentan, y en las estructuras cristalinas el portador de carga parece no tener movilidad a las temperaturas estudiadas. Otro factor a tener en cuenta es que los cristales no están conectados entre sí, por todos estos motivos la conductividad disminuye.

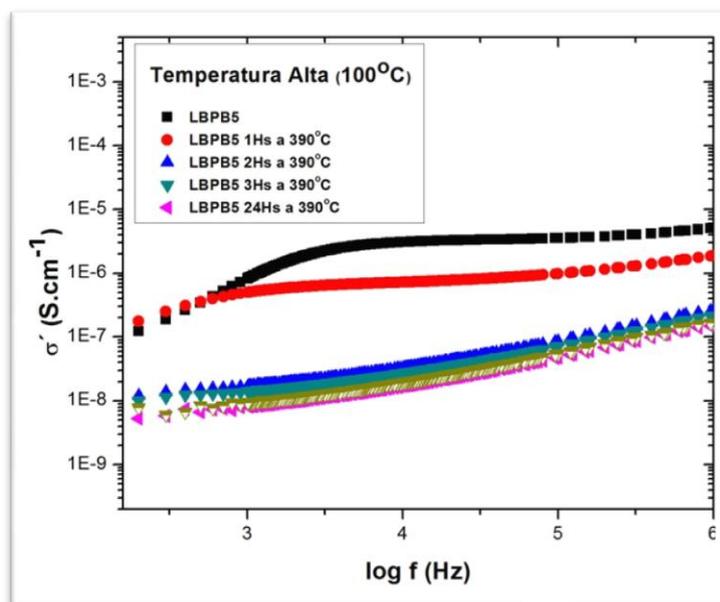


Fig.9.8.3.1: Gráfica de la conductividad real a 100°C del material sin tratar y de los diferentes tiempos de tratamiento

9.8.4- Parte real de la conductividad de todos los tratamientos térmicos y la matriz (LBPB)

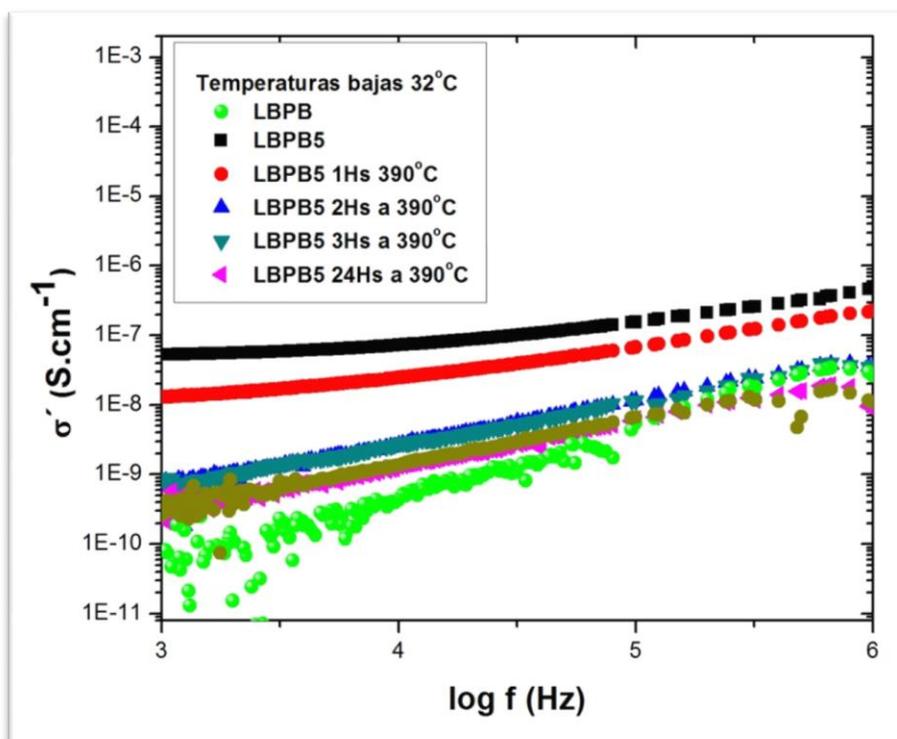


Fig.9.8.4.1: Gráfica de la conductividad real a 32°C del material sin tratar, de los diferentes tiempos de tratamiento y matriz sin portador de carga

En esta figura se muestra la conductividad a.c. en un intervalo de frecuencia para mostrar en detalle como a medida que aumenta el tiempo del tratamiento térmico la σ' del LBPB5 va asemejándose progresivamente al de la matriz (LBPB). Poniendo de manifiesto “la perdida” de portadores de carga móviles.

9.8.5- Respuesta desde la permitividad

En la fig.9.8.5.1 se observa el comportamiento de la ϵ' con la temperatura para la muestra LBPB5; por el aumento del proceso de migración o de oscilación a través del esqueleto amorfo³⁴.

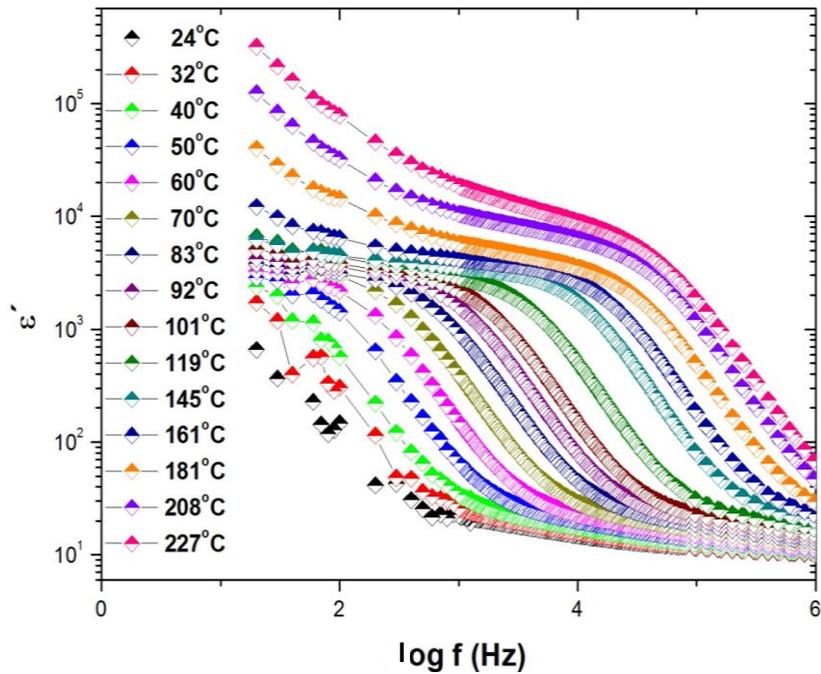


Fig.9.8.5.1: Gráfica de la parte real de la permitividad en función de la frecuencia para un rango de temperatura entre [24-227°C] del material LBPB5 antes del tratamiento térmico

La disminución de la constante dieléctrica máxima (ϵ'_{max}) con el aumento de la frecuencia se puede atribuir a la demora de las moléculas detrás de la alternancia del campo eléctrico a mayores frecuencias^{35,36}.

9.9- Conclusión

De los resultados que aquí hemos presentado podemos concluir que en este material el alto contenido de iones con un alto campo asociado (Li^+) induce una fuerte tendencia hacia la nucleación homogénea. Del resultado del crecimiento de estas estructuras cristalinas el material pierde progresivamente sus características de conductor iónico. Otra forma de envejecimiento de las propiedades eléctricas inherentes a su composición.

Referencias:

1. Navarro, J. M. F. El Vidrio. (2003). ISBN: 9788400081584
2. Jackson, K. A. nucleation from the melt. 57, 29–32 (1965).
3. Dietzel, A. Gase in Glass. Glashütte 75, 125–127 (1948).
4. Tamman, G. No Title. Z. Anorg. Allg. Chem. 158:1, (1926).
5. McMillan, P. W. Glass-ceramics - Second Edition. (1979). ISBN 10: 0124856608 / ISBN 13: 9780124856608
6. Mcmillan, P., Piriou, B. and Navrotsky, A. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate , silica-sodium aluminate , and silica-potassium aluminate. (1982).
7. Navrotsky, A., Perwdeau, G., Mcmillan, P. and Coutures, J. A thermochemical study of glasses and crystals along the joins silica-calcium aluminate and silica-sodium aluminate. 46, 2039–2047 (1982).
8. McMillan, P. A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO₂. 69, (1984).
9. Rincon, J. M. Glasses and Glass-Ceramics for Nuclear Waste Management, 2nd Ed. Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas. 69, 645–659 (1984).
10. Callejas, P. and Rincón, J. M. Microestructure and properties of new glass-ceramics form vermiculite-amblignonite. Ceram. Today- Tomomvs Ceram. Part. C. Mater. Sci. Publ. B 1799–1806 (1991).
11. James, P. F. In Advances in Ceramics. (1982).
12. Beall, G. H. Synthesis and Design of Glass-ceramics. J. Mater. Educ. 14, 315 (1992).
13. Herczog, A. Application of Glass-Ceramics for Electronic Components and Circuits. php 9, 247–256 (1973).
14. Hosono, H. and Abe, Y. Fast lithium conducting glass-ceramics in the Li₂O-CaO-TiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ system. 44, 293–297 (1991).
15. Machida, N. Preparation of new glasses with high ionic conductivities. 13, 203–208 (1992).
16. Makyta, M., Levasseur, A. & Hagenmuller, P. The lithium ion conductivity of materials

- formed by pressed vitreous borosulfide slices. *Mat. Res. Bull.* 19, 1361–1366 (1984).
17. Kennedy, J. H. and Yang, Y. A Highly Conductive Li -Glass System, (1 - x)(O.4SiS₂-O.6Li₂S)-xLiI. *J. Electrochem. Soc* 133, (1986).
 18. Abrahams, I. and Hadzifejzovic, E. Lithium ion conductivity and thermal behaviour of glasses and crystallised glasses in the system Li₂O – Al₂O₃ – TiO₂ – P₂O₅. 134, 249–257 (2000).
 19. Saad, M. and Poulain, M. Glass Forming Ability Criterion. *Mater. Sci. Forum* 20, 11–18 (1987).
 20. Johnson, W. A. and Mehl, R. F. No Title. *Trans. Am. Inst. Miner.* 135, 416 (1939).
 21. Avrami, M. J. *Phys. Chem.* 7, 1103 (1939).
 22. Avrami, M. J. *Phys. Chem* 8, 212 (1940).
 23. Mglek, J. The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses'. 267, 61–73 (1995).
 24. Avrami, M. J. *Phys. Chem* 9, 177 (1941).
 25. Marotta, A., Buri, A., Branda, F. & Saiello, S. Nucleation in glass forming systems. A DTA Study. *A.* 85, 231–234 (1985).
 26. Kissinger, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. 1702–1706 (1957).
 27. Augis, J. A. and Bennett, J. E. Kinetics of the Transformation of Metastable Tin-Nickel Deposits. 330–334 (1978).
 28. Branda, F., Marotta, A., A. B. and Saiello, S. Kinectics of crystal growth in Na₂O SiO₂ glass. A DTA Study. 77, 13–18 (1984).
 29. Sakka, S. Relation between apparent glass transition. 6, (1971).
 30. Hruby. Evaluation of Glass-forming Tendency by means of DTA. 22, (1972).
 31. Sanghi, S.; Rani, S.; Agarwal, A.; V.P., Seth. Li⁺ ion constriction in presence of Bi₂O₃ and ac conductivity in Li₂O P₂O₅ Bi₂O₃ glasses. *Phys. B* 404, 1969–1973 (2009).
 32. Sharma, M. V. N. V. D., Sarma, A. V. and Rao, R. B. Electrical conductivity, relaxation, and scaling analysis studies of lithium alumino phosphate glasses and glass ceramics. *J Mater Sci* 44, 5557–5562 (2009).
 33. Elliott, S. R. Frequency-dependent conductivity in ionically and electronically conducting

- amorphous solids. *Solid State Ionics* 70/71, 27–40 (1994).
34. Murawski, L. and Barczyfiski, R. J. Dielectric properties of transition metal oxide glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 185, 84–93 (1995).
 35. El-Anwar, I. M. and Saad, S. M. No Title. *Bull. NRC, Egypt* 8:151, (1983).
 36. Nada, A. M. A., Dawy, M. and Salama, A. H. Dielectric properties and ac-conductivity of cellulose polyethylene glycol blends. 84, 205–215 (2004).
 37. El-kader, F. H. A., Osman, W. H., Mahmoud, K. H. Ā. and Basha, M. A. F. Dielectric investigations and ac conductivity of polyvinyl alcohol films doped with europium and terbium chloride. 403, 3473–3484 (2008).
 38. Kokubo, T. Crystallization of $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Glasses and Dielectric Properties of their Crystallized Products. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 47, 572–583 (1969).

Capítulo 10

**Prototipo de una batería
de estado sólido.**

**El inicio de una nueva
etapa.**

Prototipo de una batería de estado sólido. El inicio de una nueva etapa

Las baterías de ion litio se caracterizan por ser: limpias, económicas, eficientes, con larga vida útil, seguras y con altas capacidades específicas (másicas y volumétricas). Estas propiedades han hecho de estas baterías fuentes de alimentación únicas para el mercado de la electrónica de consumo, desempeñando un papel importante en la tecnología moderna. Por esta razón se han desarrollado una enorme cantidad de materiales con el fin de incrementar la eficiencia tanto de los electrodos como de los electrolitos que la conforman.

El objetivo de este capítulo es presentar el inicio de una etapa orientada al desarrollo de un prototipo de batería sólida de ion litio utilizando los nuevos electrolitos sintetizados en el capítulo 7 de esta tesis y utilizando un electrodo conocido de la literatura.

El electrolito utilizado es el LBPB3 y el electrodo es $0.375\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.25 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.375\text{P}_2\text{O}_5$ vítreo. Los materiales (electrolito y electrodo) fueron caracterizados estructural y eléctricamente mediante técnicas calorimétricas (DSC/DTA), difracción de Rayos X (XRD), Fluorescencia de Rayos X, espectroscopia FTIR, UV-V, microscopia con luz polarizada, Microscopía de barrido (SEM-EDX), microscopía de transmisión (TEM), medidas de densidad por el método del desplazamiento y EIS (Espectroscopía de Impedancia Compleja).

Tal como lo presentamos al inicio de esta tesis, el objetivo fundamental para estos electrolitos estaba signado por la búsqueda de una composición a

base de elementos “amigables con el medioambiente” persiguiendo incrementar la conductividad de ión Li^+ , incrementar la densidad corriente y desarrollar una celda que soporte, eficientemente, un gran número de ciclos de carga-descarga con un incremento de su vida útil.

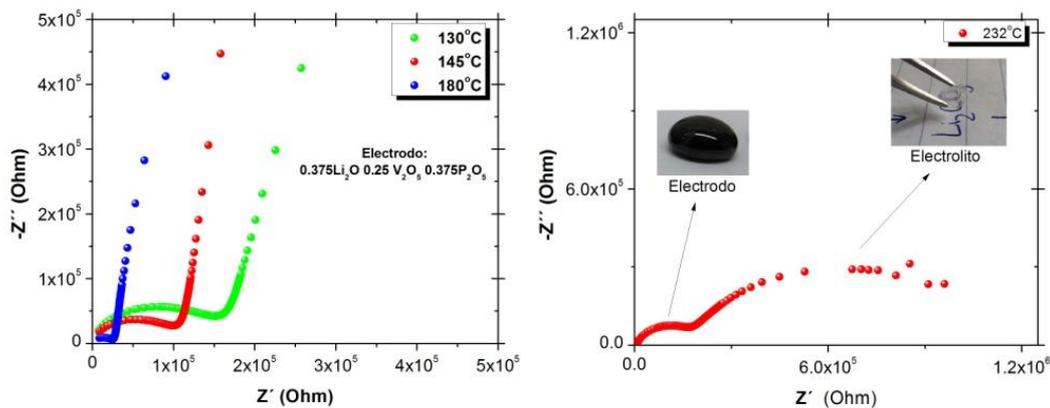


Fig.10.1: (I) Diagramas de Nyquist del electrodo; (II) Diagrama de Nyquist del ensamble electrodo-electrolito

Los primeros estudios de Espectroscopía de Impedancia Compleja han revelado una buena respuesta frente al ensamblado **electrodo-electrolito**. Por otro parte, las primeras medidas de los ciclos de carga-descarga muestran ser satisfactorios tal como se esperaba (no presentados aquí).

Se espera seguir trabajando en el desarrollo de baterías de estado sólido, a partir de los electrolitos y electrodos desarrollados en este grupo de trabajo.

Capítulo 11

Conclusiones generales

Conclusiones generales

A modo de resumen final podemos decir que:

- ❖ Se esclareció que la configuración electrónica del ión Cu^+ (orbital 3d) y del ión Ag^+ (orbital 4d), en el sistema $[\text{xM}_2\text{O} (1-\text{x})0.5\text{V}_2\text{O}_5 0.5\text{MoO}_3]2\text{TeO}_2]$ donde $\text{M} = \text{Cu}^+$ o Ag^+ , son las responsables de las distintas interacciones con iones vanadio (orbital 3d), permitiendo así el salto del polarón entre los iones (V-Ag y V-Cu). Como estos óxidos modificadores presentan diferencias en su tamaño y masa, los resultados obtenidos permitieron establecer que este sistema se comporta como un conductor mixto (conductividad polaronica e iónica).
- ❖ Demostramos que la conductividad del ion litio en el vidrio de fórmula $[0.7 (\text{xZnO} (1-\text{x})\text{Li}_2\text{O}) 0.3(0.5\text{MoO}_3 0.5\text{V}_2\text{O}_5)2\text{TeO}_2]$, puede ser fuertemente mejorada por la incorporación de pequeñas cantidades de óxido de Zn en la matriz vítrea de TeO_2 . Es importante resaltar que esta mezcla de óxidos modificadores no da lugar al efecto conocido como Ión Móvil Mixto (MMIE por sus siglas en inglés). Hemos podido explicar que esto se debe a que los canales de migración de los cationes Li^+ no se ven afectados por la incorporación de los cationes Zn^{2+} , por el contrario, aparece una mejor conectividad que hace aumentar la conductividad iónica con una pequeña cantidad de ZnO.
- ❖ Finalmente logramos el objetivo fundamental de este trabajo mediante el desarrollo de la formulación de un electrolito sólido

con óxidos de baja toxicidad ambiental y de excelente respuesta eléctrica. Pudimos poner en evidencia que el agregado de cantidades “apropiadas” de BaO y Bi₂O₃ permiten modificar la estabilidad de la matriz vítrea de fosfatos, soportando no solamente altos contenidos de Li₂O, sino también evitando el inconveniente de la higroscopicidad típica de estos materiales. Sin duda, estas fueron dos mejoras de sustancial interés para su potencial aplicación en baterías de estado sólido. Por esta razón profundizamos en el estudio de la propiedad de envejecimiento (*aging*) del material por técnicas de tratamiento térmico. Mostramos que, como resultado del efecto del sobrecalentamiento pueden desarrollarse estructuras cristalinas que conllevan progresivamente al deterioro de sus características eléctricas como conductor iónico inherentes a su composición. Información tecnológica relevante para una futura aplicación.

- ❖ Por último, un nuevo punto de partida surge de los resultados obtenidos. Hemos construido una batería de estado sólido, a partir de los electrolitos y electrodos desarrollados en este grupo de investigación: Físicoquímica de conductores iónicos de estado sólido- Departamento de química–UNS (Universidad Nacional del Sur). Nuestros primeros resultados son alentadores y por esto hemos presentado una breve descripción de lo realizado.

Apéndice

Presentaciones a Congresos

Publicaciones

Presentaciones a congresos

97° Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina - 25 al 28 de septiembre de 2012, Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina.

Título: “*Comparación de la conductividad eléctrica de los sistemas vítreos (V_2O_5 - TeO_2) modificados con Cu_2O o Ag_2O ”.*

Autores: TERNY, Soledad; di PRÁTULA, Pablo; MONTANI, Rubén; FRECHERO, Marisa. Instituto de Química del Sur - Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

98° Reunión Nacional de la Asociación Física – 24 al 27 septiembre de 2013, ciudad de S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

Título: “*Estudio estructural y eléctrico de un sistema vítreo con base de Bi_2O_3 ”.*

Autores: di PRÁTULA, Pablo; TERNY, Soledad; FRECHERO, Marisa. Instituto de Química del Sur - Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

Título: “*Comparación de las propiedades estructurales y eléctricas del sistema $(xM_2O (1-x)(0.5V_2O_5 \cdot 0.5MoO_3)_2TeO_2)$, con $M = Cu$ o Ag ”.*

Autores: di PRÁTULA, Pablo; TERNY, Soledad; FRECHERO, Marisa. Instituto de Química del Sur - Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica – 9 al 12 de abril de 2013, Rosario. Asistencia.

Primer Congreso Internacional Científica y Tecnológico – 19 al 20 de septiembre de 2013, Teatro Argentino de la ciudad de la Plata.

Trabajo: “*Estudio estructural y eléctrico de un sistema vítreo con base de Bi_2O_3* ”.

Autores: di Prátula, Pablo; Terny, Soledad; Frechero, Marisa. Instituto de Química del Sur - Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

Miembro del Comité Organizador del Congreso de Física estadísticas y sus aplicaciones a la Materia Condensada (TREFEMAC).

Congreso de Energías Sustentables en Bahía Blanca, “*Uso de Materiales Magnéticos Blandos Nanocristalizados en Estator de Generador modular con Imanes Permanentes de flujo Transversal para Turbina Eólica*”.

Autores: di Prátula, Horacio R.; Guillermo, Eduardo; Rossi, Andrea; Bocero, Rodolfo; Frechero, Marisa Alejandra; di Prátula, Pablo E.

Departamento de Ingeniería Eléctrica – Grupo GESE – Universidad Tecnológica Nacional Facultad; Departamento de Química UNS - INQUISUR- UNS – “*Formulación de nuevos materiales vítreos. Reaprovechamiento de desechos industriales*”.

Autores: di Prátula Pablo; Terny Soledad; Cardillo, Evangelina; Frechero Marisa. 9-2014, UTN-FRBB.

XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica de la Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica (AAIFQ), Ciudad autónoma de Buenos Aires, Centro de Convenciones Palais Rouge, 12-15 de abril del 2015, *“Celda de Litio con electrolito vítreo a base de óxidos de fósforo y bismuto”*.

Autores: di Prátula, Pablo E.; Modsching, Norbert; Terny, Soledad; Cardillo, Evangelina; Sola Mariela; Frechero Marisa A.

“Síntesis y caracterización de nuevos sistemas vítreos formados a partir de óxidos inorgánicos. Aplicaciones en electroanalítica”.

Autores: Pierini, Gastón; di Prátula, Pablo; Di Nezio, María Susana; Centurión, María Eugenia; Frechero, Marisa.

99º Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina - 22 al 25 septiembre de 2014, ciudad de Buenos Aires, Tandil, Argentina.

“Reaprovechamiento de desechos industriales para la síntesis de nuevos materiales vítreos”.

Autores: di Prátula, Pablo; Terny, Soledad; Cardillo, Evangelina; Sola, Mariela; Frechero, Marisa.

“Estudio de electrolitos sólidos de interés en el campo de las energías Verdes” Cardillo, Evangelina; di Prátula, Pablo; Terny, Soledad; Sola, Marisa; Frechero, Marisa.

VI Reunión Nacional de Sólidos – 9 al 12 de Noviembre del 2015. La Plata, “*Desarrollo y caracterización de nuevos sistemas vítreos modificados con Oxido de Grafeno (OxG), Nanotubos de Carbono (NC) y grafito (G)*”.

Autores: Pierini, Gastón; di Prátula, Pablo E.; Di Nezio, María Susana; Centurión, María Eugenia; Frechero, Marisa.

“*Síntesis y caracterización de nuevos electrolitos a base de Bismuto y electrodos polianionicos con aplicación en baterías de ión Litio*”.

Autores: di Prátula, Pablo; Terny, Soledad; Frechero, Marisa.

100º Reunión Nacional de Física – 22 al 25 de Septiembre del 2015, “*Novedoso electrolito de ión litio. Una nueva batería de estado sólido*”

Autores: di Prátula, Pablo E.; Modsching, Norbert; Terny, Soledad; Cardillo, Evangelina; Sola, Mariela; Frechero, Marisa.

XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica – 14 al 17 de Abril del 2015 “*Celda de Litio con electrolito vítreo a base de óxidos de fósforo y bismuto*”.

Autores: di Prátula, Pablo E.; Modsching, Norbert; Terny, Soledad; Cardillo, Evangelina; Sola, Mariela; Frechero, Marisa.

101° Reunión de la Asociación Física Argentina - 4 al 7 de Octubre 2016.

“Materiales innovadores aplicables a fuentes de energía para un futuro Sustentable”.

Autores: di Prátula, Pablo; Terny, Soledad; Scmidt, Fernando; Tavoliere, Maximiliano; Vivas E, Hernández García Luis; Cardillo, Evangelina; Sola, Mariela; Frechero, Marisa.

II Congreso Argentino de Energías Sustentables – 26 al 28 de Octubre 2016. *“Maquina eléctrica modular de flujo transversal con materiales compositos vítreos – nanoparticulas”.*

Autores: diPrátula, H.R.; Frechero, Marisa A.; garcia, Andres; di prátula, Pablo; Anton, Marcelo; Petris, Diego.



Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Sciences

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

The influence of transition metal oxides type M^+/M^{++} on the vanadium–tellurite glasses electrical behavior



Pablo E. di Prátula, Soledad Temy, Evangelina C. Cardillo, Marisa A. Frechero*

INQUISUR-Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, CP 8000, Bahía Blanca, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:
Received 11 December 2014
Received in revised form
28 September 2015
Accepted 2 October 2015

Keywords:
Tellurite glass
Mixed conductivity
Polarons
Impedance spectroscopy
Transition metal oxides glass modifiers

ABSTRACT

In this work, the electrical behavior and structural features of the system $x\text{Cu}_2\text{O} (1-x) (0.5\text{V}_2\text{O}_5-0.5\text{MoO}_3) \cdot 2\text{TeO}_2$ compared to $x\text{Ag}_2\text{O} (1-x) (0.5\text{V}_2\text{O}_5-0.5\text{MoO}_3) \cdot 2\text{TeO}_2$ (which was already studied) are explored. The main goal is to determine whether the electronic configuration of Cu^+ and Ag^+ ions is the key to understand the interactions of these ions with vanadium ions in the glassy matrix studied and to establish the nature of the particular electrical conductivity response. It is shown that despite the fact that both ions (Cu^+ and Ag^+) have similar electronic configurations but different sizes they have similar electrical behaviors contrary to what is commonly accepted (i.e. silver modified glasses are completely ionic systems, while copper modified glasses are purely electronic – polaronic – semi-conductors). It is expected that both behave as mixed electrical conductors, neither pure polaronic nor pure ionic. It has been found that the minimum observed in the isotherm of conductivity can be explained by the structural features of this glassy matrix and not by a change in its mechanism of conduction.

© 2015 Published by Elsevier Masson SAS.

1. Introduction

The study of oxide glasses with transition-metal ions in their composition is of technological interest because of the many potential applications such as memory switching, micro-ionic devices based on ion conduction or ion exchange properties, electrical and optical devices, etc. [1,2].

Particularly, the electrical conductivity behavior of these glasses shows a semiconducting nature when the transition metal ions are present in different oxidizing states simultaneously [3]. In 1954, E.P. Denton, H. Rawson and J.E. Stanworth [4] explained that vanadium tellurite glasses are remarkable for their physical properties such as low annealing temperature, relatively low electrical resistivity and, in spite of the fact that their color is rather dark they have quite good infra-red transmission properties. In their work they showed that all the vanadium glasses prepared for their studies were semiconductors and their conduction was of an n-type. Later, in 1957, P.L. Baynton, H. Rawson and J.E. Stanworth studied the electrical properties of several other vanadium glasses [5] of formula $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ with V_2O_5 contents

ranging between 50 and 87 mol% which behave as semiconductors; the highest V_2O_5 contents having a specific conductivity of the order of $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature. From those results, they have postulated that the introduction of other oxides like Na_2O or BaO into the glass disturbs the balance of the $\text{V}^{5+} \rightleftharpoons \text{V}^{4+}$ equilibrium. When vanadium oxide is present in glassy matrices, it usually shows mixed valence states such as $\text{V}^{\text{reduced}}$ and $\text{V}^{\text{oxidized}}$ which then in turn build a path between those different valence states, i.e. a chain where the charge transfer extends depending on the percentage of V_2O_5 present. This kind of chains seems to be disrupted by the presence of the alkali and alkali-earth oxides.

In our previous works [6–10], we have investigated other tellurite glassy systems of general formula: $x\text{M}_2\text{O} \cdot (1-x) (0.5\text{V}_2\text{O}_5-0.5\text{MoO}_3) \cdot 2\text{TeO}_2$; $x\text{M}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{V}_2\text{O}_5-2\text{TeO}_2$ ($M = \text{Li, Na, Ag}$) and $x\text{NO} \cdot (1-x) (0.5\text{V}_2\text{O}_5-0.5\text{MoO}_3) \cdot 2\text{TeO}_2$ ($N = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$). We have shown that all the M ions decrease their electrical conductivity response when their concentrations increase from 0.0 to around 0.5. Then, when x reaches a value between 0.5 and 1.0, the conductivity increases again but now due to the ionic conductivity of the mobile cations in those systems. An important difference is observed for N ions (Mg, Ca, Sr, Ba), they involve a more intense conductivity decrease in the same range (from 0.0 to about 0.5). Nevertheless, for greater x values of alkali earth cations with larger radius, the conductivity either becomes constant or it increases (e.g.

* Corresponding author.
E-mail addresses: frechero@uns.edu.ar, marisafrechero@gmail.com (M.A. Frechero).



Dielectric relaxation of vanadium–molybdenum tellurite glasses modified by alkaline-earth oxides



S. Terny^{a,b}, P.E. di Prátula^a, J. De Frutos^b, M.A. Frechero^{a,*}

^a INQUISUR-CONICET, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

^b POBMM-CEMDATIC, E.T.S.I. Telecomunicación, UPM, Avda. Complutense, 30, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 February 2016

Received in revised form 19 April 2016

Accepted 22 April 2016

Available online 7 May 2016

Keywords:

Oxide glasses

Impedance spectroscopy

Electrical properties

Ionic conductivity

Dielectric properties

ABSTRACT

Electrical response changes due to the incorporation of alkaline-earth oxides in the vanadium–molybdenum tellurite glassy matrix have been studied. The results are explained by analyzing the electric formalisms representations. A non-straightforward relationship to the modifier oxide ionic radius was found and the results suggest poor charge carrier interactions even at high alkaline-earth concentrations. The electrical behavior of the studied materials gives strong evidence that alkaline-earth modified tellurite glasses are poor candidates to become good ionic glassy conductors.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In 1998, C.T. Moyzihan had showed that the use of the electric modulus M^* in analysis of electrical responses in ionically-conducting glasses is useful because it allows a comparison between electrical relaxation results and structural relaxations results [1]. When one discusses the electrical response of ionic conductors, it is necessary to make a distinction between relaxation and dispersion as J.R. Macdonald highlighted in his review in 2010, he distinguishes between a dispersion of dielectric relaxation times (Debye's response contains a single time constant) and resistive relaxation times (which consist of a discrete or continuous distribution of relaxation times) that involve mobile charges [2].

Electrical measurements in ionic glasses are very useful to carry out in a frequency domain. In general, what is measured is the parallel conductance (G) and the capacitance (C) of the sample using an admittance bridge or the magnitude of the sample impedance [Z] and the phase angle ϕ , using an impedance meter. Usually, those results are expressed in terms of complex permittivity (ϵ^*) or the complex conductivity (σ^*) which are related by the following expression:

$$\sigma^* = i\omega\epsilon_0\epsilon^* \quad (1)$$

where ϵ_0 is the permittivity of vacuum, ω is the angular frequency and i is the imaginary unity.

* Corresponding author.

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

Two characteristic properties of a material, definable in terms of the quantities presented in Eq. (1) are: the dc electrical conductivity which involve the long range displacement of mobile ions, σ_{dc} (when $\omega \rightarrow 0$); and the high frequency dielectric constant, ϵ_∞ (when $\omega \rightarrow \infty$).

However, nowadays, analysis of such data tends to focus on the frequency dependence of either the real part of the conductivity or of the complex modulus. The electric modulus formalism, M^* , was firstly developed by Macedo et al. [3,4] to consider the electrical response as a function of frequency, in an analogous manner to the mechanical shear stress relaxation in liquids, where a system initially in equilibrium is perturbed. The kinetics of its approach to a new equilibrium state is described in terms of a relaxation function in the time domain $\phi_{(t)}$. In the time domain, the relaxation (to zero at long times) of the electric field $E_{(t)}$ in an ionic conductor under the constrain of the constant displacement vector D imposed at time zero is given by:

$$E_{(t)} = E(0) \int_0^\infty g_{(\tau)} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \quad (2)$$

where $\phi_{(t)}$ is the electric field relaxation function, τ an electric field relaxation time and $g_{(\tau)}$ is the normalized probability density function for τ .

In the frequency domain, the corresponding electric field relaxation is described in terms of the electric modulus M^* :

$$M^* = M' + iM'' = M_\infty \int_0^\infty g_{(\tau)} \left[\frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} \right] d\tau. \quad (3)$$



Electrical response of bivalent modifier cations into a vanadium–tellurite glassy matrix



C.S. Terny^a, E.C. Cardillo^a, P.E. diPrátula^a, M.A. Villar^b, M.A. Frechero^{a,*}

^a INQUISUR, Dpto. de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, CP 8000, Bahía Blanca, Argentina

^b PLAPIQUI, Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, CP 8000, Bahía Blanca, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 September 2013

Received in revised form 19 December 2013

Available online 22 January 2014

Keywords:

Ionic conductivity;

Oxide glasses;

Tellurite glasses;

Impedance spectroscopy

ABSTRACT

In this work, we suggest an explanation of the electrical conductivity behavior of tellurite glassy systems modified with barium when transition metal oxides (V_2O_5 - MoO_3) present in the glassy matrix are replaced progressively by barium oxide. These glasses of formula $xBaO(1-x)(0.5V_2O_5 \cdot 0.5MoO_3)2TeO_2$ are obtained by the standard quenching technique and analyzed by means of impedance spectroscopy. We also report some structural results that explain the effect of the bivalent cation (Ba^{+2}) on the electrical response in comparison to the effect of univalent cations on this kind of glassy matrix. The results confirm the existence of a transition from a typical hopping of small polarons response (when the content of BaO is low) to a weak ionic conductive response (when more than 50% of the transition metal oxides content has been replaced by BaO). The independent migration path is suggested by the observed electrical conductivity behavior. In this system, vanadium gives the active centers responsible for the polaron hopping mechanism while barium cations seem to be responsible for the ionic transport regimen.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

During the last decades, many works have tried to explain the structural features of tellurite glasses. It has been shown that the main structural units in the glassy tellurite matrix are trigonal bipyramid TeO_4 and that the proportion of trigonal pyramids increases when the concentration of modifier oxides rises [1].

The study by Raman spectroscopy of binary tellurite glassy systems modified with oxide of Mg, Sr, Ba and Zn reveals that glasses with low BaO concentration have a continuous network constructed by shared corners of TeO_4 trigonal bipyramids and of TeO_3 polyhedron, having one non-bridging oxygen (NBO) atom. In these glasses, the TeO_3 trigonal pyramids with NBO atoms are also formed in the continuous network but, a high BaO concentration tellurite glass shows isolated structural fragments, such as TeO_3^{2-} and $Te_2O_7^{2-}$ ions, coexisting with but not bonded to the surrounding network [2].

Additionally, it is also well known that the incorporation of transition metal oxides like V_2O_5 in the tellurite glasses gives an electrical conduction response that can be described by the hopping of small polarons among different valence states V^{5+}/V^{4+} . S. Sen and A. Ghosh have studied the temperature dependence of the electrical conductivity for the semi-conducting glasses of formula $(100-x)BaO \cdot xV_2O_5$ and they have found that Mott's variable range hopping model is consistent with the data at lower temperatures. The values of the parameters obtained from

the fits of the model compared to the experimental data are in reasonable agreement and the polaron hopping model of Schnakenberg is also consistent with the temperature dependence of the conductivity [3]. After that, glasses of formula V_2O_5 - TeO_2 - BaO , with several BaO concentration (15–30%) and different ratios of V_2O_5/TeO_2 were studied. In every case, a polaron hopping in the conductivity behavior was found but, depending on the vanadium oxide concentration, the conduction was adiabatic or non-adiabatic [4]. On the other hand, it was observed a deep minimum in the conductivity isotherm of glass system of formula $Li_2O:WO_3:P_2O_5$ due to the strong coupling of the oppositely charged current carriers, an effect designated as ion-polaron-effect, which appears because the mobilities of ions and electrons are comparable in magnitude [5].

In this work, we have analyzed the system of formula $xBaO(1-x)(0.5V_2O_5 \cdot 0.5MoO_3)2TeO_2$ and our main objective is to show that the MoO_3 can reduce the electronic conductivity given by the vanadium oxide. Additionally, its incorporation allows us to measure the ionic conductivity given by the BaO. The incorporation of this alkaline-earth oxide raises the transition temperatures (with the increase of barium oxide) and this allows having the glassy (solid) state in a larger temperature domain, a much appreciated improvement for technological applications.

Furthermore, the incorporation of barium oxide in tellurite glasses develops a larger activation enthalpy for structural relaxation which involves slower aging of the material.

2. Material and methods

Tellurite glasses of the formula: $xBaO(1-x)(0.5V_2O_5 \cdot 0.5MoO_3)2TeO_2$ with $x = 0.0$ to 0.9 were prepared by the standard melted

* Corresponding author. Av. Alem 1253 - Bahía Blanca - Buenos Aires - Argentina CP 8000.
E-mail address: freche@iis.uns.edu.ar (M.A. Frechero).

¹ Tel./fax: +54 291 459 4500.

A REMARKABLE IMPROVEMENT OF IONIC CONDUCTION IN AN ENVIRONMENTAL FRIENDLY GLASSY LITHIUM ELECTROLYTE

P. E. DI PRÁTULA, S. TERNY, M. E. SOLA
and M. A. FRECHERO

Departamento de Química
Universidad Nacional del Sur (UNS)
Av. Alem 1253
CP 8000-Bahía Blanca
Argentina
e-mail: frechero@uns.edu.ar

Abstract

A new modified lithium-phosphate glass has been obtained by environmentally friendly components. This glass has provided a remarkable lithium ion solid electrolyte. Frequency-dependent electrical data of several lithium-phosphate glass compositions has been discussed in the framework of the electric modulus representation. The origin of the non-Debye behaviour of relaxations (distribution of relaxation times) has been discussed in terms of inter-ionic Coulombic interactions. Structural properties studied by X-ray diffraction, density and FTIR are correlated to the electrical behaviour of the glass. The material electrical behaviour suggests an exceptional candidate for being solid electrolyte in all solid state lithium ion batteries.

*Manuscript

[Click here to view linked References](#)

Reinforced ionic conductivity of a tellurite glass by ZnO doped.

P.E. di Prátula, S. Temy, M. E. Sola, M.A. Frechero^{*}

INQUISUR- CONICET- Departamento de Química
Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, CP 8000 - Bahía Blanca - Argentina
Phone: +54 0291 459-5100 (3528)

** Corresponding author, e-mail: frechero@uns.edu.ar*

Abstract

The reinforcement of the ionic conductivity in a lithium-vanadium-molybdenum tellurite glass is possible by the doped with zinc oxide. X-Ray diffraction, density, and other structural quantities show a correlated effect between the structural features induced by zinc cation on the glassy matrix with the electrical behavior of the modified glass. The electrical response of the Zn/Li tellurite glass studied in the present work gives evidence that its ionic conductivity is improved due to the