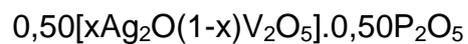


**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

CONDUTIVIDADE IÔNICA E ELETRÔNICA EM VIDROS



Juan Jairo Diaz Marin

São Carlos  
2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

CONDUTIVIDADE IÔNICA E ELETRÔNICA EM VIDROS  
 $0,50[xAg_2O(1-x)V_2O_5].0,50P_2O_5$

Juan Jairo Diaz Marin

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Ana Candida Martins Rodrigues  
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos  
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D542c Diaz Marin, Juan Jairo  
Condutividade iônica e eletrônica em vidros  
0,50[xAg20(1-x)V205].0,50P205 / Juan Jairo Diaz  
Marin. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
93 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2016.

1. Materiais vítreos. 2. Condutividade mista. I.  
Título.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidad de Antioquia –  
Medellín, Colômbia (2011).



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Juan Jairo Díaz Marin, realizada em 27/10/2016:

---

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues  
UFSCar

---

Profa. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza  
UFSCar

---

Prof. Dr. Eduardo Antonelli  
Unifesp



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todas as pessoas que me ajudaram com a realização deste trabalho, colegas, técnico de laboratório, IC, namorada, amigos e professores, muito especialmente à professora Ana Candida Martins Rodrigues e ao professor Jean-Louis Souquet, pelo compromisso e dedicação, fornecendo parte do seu tempo sempre que precisei deles, mesmo em dias e horários não laborais. Igualmente agradeço a minha família pelo apoio para que este mestrado muito longe de casa fosse uma realidade.



## RESUMO

Materiais vítreos condutores mistos apresentam em sua composição, além de um formador de vidro, um elemento metálico em dois estados de oxidação e íons com alta mobilidade, em geral íons alcalinos ou  $\text{Ag}^+$ . Esses materiais podem ser utilizados em baterias de estado sólido. Porém, de um ponto de vista científico, ainda existem algumas questões a serem resolvidas, como por exemplo, qual é o mecanismo que melhor explica o comportamento da condução elétrica nestes materiais, e por que ocorre uma queda acentuada da condutividade em função da composição, geralmente para composições equimolares entre o modificador que introduz a condução iônica, e o óxido de metal de transição que introduz a condução eletrônica. Portanto, para avançar na fronteira do conhecimento sobre os mecanismo de condução presentes em vidros condutores mistos, foi escolhido o sistema ternário da família de vidros  $0,50[\text{xAg}_2\text{O}(1-\text{x})\text{V}_2\text{O}_5].0,50\text{P}_2\text{O}_5$ , ( $0 \leq \text{x} \leq 1$ ). Cada composição vítrea foi sintetizada e caracterizada por difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), picnometria com Hélio, e espectroscopia de impedância. As medidas de espectroscopia de impedância da composição  $\text{x}=0,6$  revelaram um semicírculo com uma deformação em baixas frequências. Este semicírculo não pode ser ajustado por um circuito RC simples. A análise do fator pré-exponencial e das energias de ativação dos vidros mostra valores menores para os vidros ricos em vanádio, isto é, na região “eletrônica”, quando comparados ao fator pré-exponencial dos vidros da região mais rica em prata, ou seja, na região “iônica”. Este comportamento está de acordo com as expressões teóricas para cada um dos mecanismos de condutividade. Na tentativa de se quantificar as contribuições iônicas e eletrônicas, foi aplicado o método da força eletromotriz (F.E.M). Este método foi selecionado por, teoricamente, permitir uma quantificação precisa das condutividades eletrônicas e iônicas. No entanto, os resultados experimentais mostraram que a célula eletroquímica gerada não correspondeu ao esperado, portanto, não foi possível fazer uma quantificação das contribuições iônica e eletrônica à condutividade elétrica total.



## IONIC AND ELECTRONIC CONDUCTIVITY OF 0.50[xAg<sub>2</sub>O(1-x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>].0.50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> GLASSES

### ABSTRACT

Mixed conductive glassy materials have in their composition, in addition to a glass former, a metallic element in two oxidation states and ions with high mobility, generally alkaline or Ag<sup>+</sup> ions. These materials can be used in solid state batteries. However, from a scientific point of view, there are still some issues to be solved, such as the mechanism that best explains the behavior of electric conduction in these materials, and why there is a marked drop in conductivity as a function of composition, for equimolar compositions between the modifier that introduces the ionic conduction, and the transition metal oxide that introduces the electronic conduction. Therefore, to advance the frontier of knowledge about the conduction mechanisms present in mixed conductive glasses, the ternary system of the glass family 0.50[xAg<sub>2</sub>O(1-x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>].0.50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (0 ≤ x ≤ 1) was chosen. Each vitreous composition was synthesized and characterized by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, Helium pycnometry, and impedance spectroscopy. The impedance spectroscopy measurements of the composition x=0.6 revealed a semicircle with a deformation at low frequency. This semicircle cannot be adjusted by a single RC circuit. The analysis of the pre-exponential factor and the activation energies of the glasses shows lower values for the glasses rich in vanadium, that is, in the "electronic" region, when compared to the pre-exponential factor of the glasses of the region richest in silver, or in the "ionic" region. This behavior is in accordance with the theoretical expressions for each of the conductivity mechanisms. In an attempt to quantify the ionic and electronic contributions, the electromotive force method (F.E.M) was applied. This method was selected because, theoretically, it allows a precise quantification of the electronic and ionic conductivities. However, the experimental results showed that the generated electrochemical cell did not correspond to the expected one, therefore it was not possible to quantify the ionic and electronic contributions to the total electrical conductivity.



## **PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO**

- MARÍN, J.D; RODRIGUES, A.M; Caracterização elétrica de vidros do sistema  $0,50[xAg_2O(1-x)V_2O_5].0,50P_2O_5$ . In: Anais do 60° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Apresentação em pôster de trabalho completo. Águas de Lindóia – SP. Maio – 2016.

- MARÍN, J.D; RODRIGUES, A.M; Métodos para determinar ou quantificar as contribuições iônica e eletrônica em materiais condutores mistos: revisão e critérios de seleção. In: Anais do 60° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Apresentação em pôster de trabalho completo. Águas de Lindóia – SP. Maio – 2016.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VII
PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO.....	IX
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	XI
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XV
ÍNDICE DOS SÍMBOLOS E ABREVIACÕES MAIS UTILIZADOS.....	XXI
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Vidros condutores iônicos.....	5
2.1.1 Dependência da condutividade iônica com a temperatura.....	5
2.1.2 Dependência da condutividade iônica com a composição.....	7
2.2 Vidros óxidos condutores eletrônicos.....	9
2.3 Vidros condutores mistos.....	11
2.4 Número de transporte e métodos para sua quantificação.....	13
2.4.1 Número de transporte.....	13
2.4.2 Métodos de quantificação dos números de transporte.....	13
2.4.2.1 Método de Wagner.....	13
2.4.2.2 Método de Tubandt.....	16
2.4.2.3 Método de F.E.M.....	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1 Síntese dos vidros.....	21
3.2 Caracterização do vidro.....	23
3.2.1 Determinação da temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) e temperatura de fusão (T <sub>f</sub> ) do material.....	23
3.2.2 Confirmação da estrutura amorfa.....	24
3.2.3 Determinação da densidade.....	25
3.3 Medidas de condutividade elétrica.....	25

3.3.1	Condutividade elétrica e espectroscopia de impedância complexa .....	25
3.4	Aplicação do método da FEM para quantificação das condutividades iônicas e eletrônicas em relação à condutividade total.....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
4.1	Aparência dos vidros em estudo .....	37
4.2	Temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ).....	37
4.3	Densidade .....	39
4.4	Estrutura não cristalina ou amorfa.....	42
4.5	Espectroscopia de impedância complexa .....	43
4.6	Condutividade elétrica.....	51
4.6.1	Análise do termo pré-exponencial.....	56
4.6.2	Análise do termo pré-exponencial na condução eletrônica.....	57
4.6.3	Análise do fator pré-exponencial na condução iônica.....	60
4.6.4	Análise geral do fator pré-exponencial.....	62
4.7	Força eletromotriz (F.E.M) .....	63
4.7.1	F.E.M da pilha com eletrólito sólido puramente iônico .....	63
4.7.2	F.E.M com um separador condutor eletrônico entre os eletrodos .....	66
4.7.3	Resultados esperados para F.E.M com separador condutor iônico-eletrônico entre os eletrodos .....	68
4.7.4	Resultados obtidos de F.E.M com separador condutor iônico-eletrônico entre os eletrodos .....	69
5	CONCLUSÕES.....	73
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	75
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77
8	APÊNDICE .....	85
8.1	Resultados de espectroscopia de impedância complexa.....	85
8.2	Resultados de condutividade elétrica.....	89

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Matérias primas utilizadas para a síntese dos vidros deste trabalho. .....	21
Tabela 3.2 Composições fundidas nesta dissertação. ....	22
Tabela 4.1 Densidade dos vidros da série $0,50[xAg_2O(1-x)V_2O_5].0,50P_2O_5$ . Os erros indicam o desvio padrão entre 10 medidas realizadas pelo equipamento. ....	39
Tabela 4.2 Densidade dos vidros $0,50V_2O_5-0,50P_2O_5$ e $0,50Ag_2O-0,50P_2O_5$ deste trabalho e de outros autores. ....	40
Tabela 4.3 Massa e volume molar dos vidros da série $0,50[xAg_2O(1-x)V_2O_5].0,50P_2O_5$ . ....	41
Tabela 4.4 Valores de energia de ativação, $\log \sigma_0$ e $\log \sigma$ a $55^\circ C$ de todas as composições estudadas. ....	52
Tabela 4.5 Valores calculados de $n_v$ , $\lambda$ , e $\alpha$ para diferentes composições. ....	59
Tabela 4.6 Valores experimentais e calculados do logaritmo do fator pré- exponencial ( $\sigma_0 i$ ) das amostras com $0,5 \leq x \leq 1$ , para os vidros $0,50[xAg_2O(1-x)V_2O_5].0,50P_2O_5$ . ....	61
Tabela 4.7 Média dos valores experimentais da FEM para as células eletroquímicas usando AgI e $AgPO_3$ como eletrólito sólido. ....	66
Tabela 4.8 FEM para as pilhas usando um condutor eletrônico como separador entre dois eletrodos: $(-)Ag / 0,50V_2O_5-0,50P_2O_5 / AgAu_{8,8\%}\rho(+)$ em diferentes temperaturas. ....	67



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Exemplo de diagrama tipo Arrhenius para a condutividade iônica de vidros condutores por íons prata e por íons lítio, baseado em [27]. .....	6
Figura 2.2 Efeito da concentração de álcali na condutividade elétrica a 300°C em vidros silicatos de sódio [28]. .....	7
Figura 2.3 Exemplos da sensibilidade da condutividade com a composição em vidros condutores iônicos; (a) influência da concentração do modificador, (b) influência do sal dopante, (c) efeito do alcalino misto, (d) efeito do formador misto [21]......	8
Figura 2.4 Arranjo elétrico para medida do número de transporte iônico pelo método de <i>Wagner</i> [50]......	14
Figura 2.5 Esquema do método de <i>Tubandt</i> para um eletrólito sólido [21]. $t_c$ representa o número de transporte catiônico, $\Delta m$ a diferença de massa nos eletrodos, $I$ a corrente aplicada e $\tau$ o tempo utilizado, $F$ é a constante de Faraday. ....	17
Figura 2.6 Célula eletroquímica ilustrativa para medidas de F.E.M usada neste trabalho. ....	18
Figura 3.1 Imagem sequencial do processo de síntese dos vidros estudados neste trabalho. a) pesagem dos pós, acima: pó amarelo com $V_2O_5$ ; abaixo: pó branco com $AgNO_3+NH_4H_2PO_4$ , b) cadinho de alumina no forno de fusão, c) vertimento do material liquido fundido, d) prensagem entre duas placas de aço. ....	23
Figura 3.2 Plano complexo da impedância ou Diagrama Nyquist, para um circuito elétrico equivalente RC em paralelo (R= resistência, C= capacitância)......	26
Figura 3.3 a) Amostras antes e depois de recobrimento com ouro e b) equipamentos utilizados neste projeto mostrando o impedâncímetro (à direita) e o forno (à esquerda) contendo o porta-amostra.....	29

- Figura 3.4 Imagem das placas metálicas de Ag e da liga AuAg<sub>8,8%p</sub> e de uma amostra prensada, utilizadas para a confecção das pilhas, cuja FEM foram medidas com um milivoltímetro. .... 32
- Figura 3.5 Célula eletroquímica ilustrativa para medidas de F.E.M. mostrando o deslocamento dos íons prata (Ag<sup>+</sup>) através do eletrólito desde o catodo, lado com maior concentração de prata, até o anodo, lado com menor concentração de prata. Figura igual à Figura 2.6, repetida aqui para maior clareza. .... 33
- Figura 3.6 Fotografia da montagem experimental mostrando: a) vista lateral, superior e inferior; b) a pilha ou célula eletroquímica completa constituída da pastilha descrita em a) e colocada entre o anodo (Ag) e o catodo (liga AuAg<sub>8,8%p</sub>). A placa de Ag (anodo) liga-se ao milivoltímetro pelo contato com a base do porta-amostra, também de platina, e um dos outros fios de Pt recobertos com alumina, visíveis na foto..... 34
- Figura 3.7 Montagem completa para medidas de FEM (força eletromotriz), a) porta-amostra com a pilha completa dentro do forno *Büchi*, b) controlador do forno *Büchi*, c) milivoltímetro. .... 35
- Figura 4.1 Determinação da temperatura de transição vítrea a partir de uma curva de DSC (vidro com x=0,4) utilizando o método de interseção da tangente. .... 38
- Figura 4.2 Variação da temperatura de transição vítrea em função da composição, para os vidros do sistema 0,50[xAg<sub>2</sub>O(1-x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>].0,50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A linha é um guia para os olhos. .... 38
- Figura 4.3 Espectros de DRX de todos os vidros (0,50[xAg<sub>2</sub>O(1-x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>].0,50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0 ≤ x ≤ 1)..... 42
- Figura 4.4 Curvas de impedância complexa das amostras x=0 (a) e x=1 (b). Para a composição x=0, (0,50V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) o gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K..... 44
- Figura 4.5 Curva de impedância complexa da amostra x=0,6..... 45

- Figura 4.6 Plano complexo de impedância de uma segunda amostra de composição  $x=0,6$  a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $308\text{ K}$ ), mostrando comportamento ligeiramente diferente da amostra na Figura 4.5..... 46
- Figura 4.7 Exemplo de *Fitting* (linha verde) ou ajuste dos pontos experimentais (pontos azuis) obtidos a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , do gráfico de *Nyquist* para a composição do vidro com  $x=0,6$  ( $0,30\text{Ag}_2\text{O}-0,20\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5$ ) (Figura 4.5). O *fitting* foi obtido usando o software *Z-view* e a) um circuito equivalente RC em paralelo, b) dois circuitos RC em serie e c) o circuito equivalente de *Maxwell*..... 47
- Figura 4.8 Diagrama de Bode da amostra  $x=0,6$  ( $0,30\text{Ag}_2\text{O}-0,20\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5$ ) a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $308\text{ K}$ ) e  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $368\text{ K}$ )..... 49
- Figura 4.9 Partes imaginárias da impedância e modulo elétrico para a composição  $x=0,6$  ( $0,30\text{Ag}_2\text{O}.0,20\text{V}_2\text{O}_5.0,50\text{P}_2\text{O}_5$ ) a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $308\text{ K}$ ) (a) e  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $368\text{ K}$ ) (b)..... 50
- Figura 4.10 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos vidros do sistema  $0,50[\text{xAg}_2\text{O}(1-\text{x})\text{V}_2\text{O}_5].0,50\text{P}_2\text{O}_5$ . ..... 51
- Figura 4.11 Evolução da energia de ativação e do fator pré-exponencial com a composição ( $x$ ), nos vidros do sistema  $0,50[\text{xAg}_2\text{O}(1-\text{x})\text{V}_2\text{O}_5].0,50\text{P}_2\text{O}_5$ . ..... 53
- Figura 4.12 Evolução do logaritmo da condutividade elétrica a  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com a composição ( $x$ ), nos vidros do sistema  $0,50[\text{xAg}_2\text{O}(1-\text{x})\text{V}_2\text{O}_5].0,50\text{P}_2\text{O}_5$ . ..... 54
- Figura 4.13 Dependência da condutividade elétrica com a energia de ativação ( $E_a$ ) de condução e com o fator pré-exponencial sigma zero ( $\log \sigma_0$ ) no sistema vítreo  $0,50[\text{xAg}_2\text{O}(1-\text{x})\text{V}_2\text{O}_5].0,50\text{P}_2\text{O}_5$ , ( $0 \leq x \leq 1$ ). ..... 55
- Figura 4.14 Voltagem em função do tempo em  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  da pilha (-)Ag / AgI / AuAg<sub>8,8%ρ</sub>(+). ..... 64
- Figura 4.15 Voltagem (FEM) em função da temperatura para as pilhas (-)Ag / AgPO<sub>3</sub> ou AgI ou AgCl / AgAu<sub>8,8%ρ</sub>(+). Os valores da voltagem nas três diferentes temperaturas da pilha com AgCl foram obtidos

extrapolando a curva de força eletromotriz em função da temperatura elaborada por <i>Wachter</i> [59].....	65
Figura 4.16 Comportamento da voltagem em função da temperatura para pilhas (-)Ag / vidro $x=0$ ( $0,50V_2O_5-0,50P_2O_5$ ) / AuAg <sub>8,8%p</sub> (+).....	67
Figura 4.17 Curva isotérmica esperada da F.E.M (voltagem) em função da composição dos separadores (eletrólitos) da célula eletroquímica em estudo.....	68
Figura 4.18 Curvas isotérmicas obtidas da F.E.M (voltagem) em função da composição. ....	69
Figura 4.19 Célula ilustrativa para indicar a difusão local da prata dentro das células eletroquímicas com composições vítreas mistas. ....	70
Figura 8.1 Curvas de impedância complexa da amostra de composição $x=0,2$ , ( $0,10Ag_2O-0,40V_2O_5-0,50P_2O_5$ ). O gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K. ....	85
Figura 8.2 Curvas de impedância complexa da amostra de composição $x=0,4$ , ( $0,20Ag_2O-0,30V_2O_5-0,50P_2O_5$ ). O gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K. ....	86
Figura 8.3 Curvas de impedância complexa da amostra de composição $x=0,5$ , ( $0,25Ag_2O-0,25V_2O_5-0,50P_2O_5$ ). O gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K. ....	86
Figura 8.4 Curvas de impedância complexa da amostra de composição $x=0,7$ , ( $0,35Ag_2O-0,15V_2O_5-0,50P_2O_5$ ). O gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K. ....	87
Figura 8.5 Curvas de impedância complexa da amostra de composição $x=0,8$ , ( $0,40Ag_2O-0,10V_2O_5-0,50P_2O_5$ ). O gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K. ....	87
Figura 8.6 Curvas de impedância complexa da amostra de composição $x=0,9$ , ( $0,45Ag_2O-0,05V_2O_5-0,50P_2O_5$ ). O gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K. ....	88
Figura 8.7 Gráfico de Arrhenius para duas amostras da composição vítrea $x=0,0$ , ( $0,50V_2O_5-0,50P_2O_5$ ). ....	89

- Figura 8.8 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,2$ ,  $(0,10\text{Ag}_2\text{O}-0,40\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5)$ . ..... 89
- Figura 8.9 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,4$ ,  $(0,20\text{Ag}_2\text{O}-0,30\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5)$ . ..... 90
- Figura 8.10 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,5$ ,  $(0,25\text{Ag}_2\text{O}-0,425\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5)$ . ..... 90
- Figura 8.11 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,6$ ,  $(0,30\text{Ag}_2\text{O}-0,20\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5)$ . ..... 91
- Figura 8.12 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,7$ ,  $(0,35\text{Ag}_2\text{O}-0,15\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5)$ . ..... 91
- Figura 8.13 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,8$ ,  $(0,40\text{Ag}_2\text{O}-0,10\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5)$ . ..... 92
- Figura 8.14 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,9$ ,  $(0,45\text{Ag}_2\text{O}-0,05\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5)$ . ..... 92
- Figura 8.15 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=1,0$ ,  $(0,50\text{Ag}_2\text{O}-0,50\text{P}_2\text{O}_5)$ . ..... 93



## ÍNDICE DOS SÍMBOLOS E ABREVIações MAIS UTILIZADOS

$a$	Atividade química
$C$	Fração molar de sítios ocupados por elétrons
$C_0$	Capacitância da célula vazia (F)
CPE	( <i>Constant phase element</i> ) Elemento de fase constante
$E_a$	Energia de ativação para a condução elétrica (eV)
$E_H$	Energia de salto em condução eletrônica (J)
$E_D$	Energia de desordem resultante da diferença de energia entre dois centros de salto em condução eletrônica (J)
$e$	Carga do elétron (C)
$F$	Constante de Faraday (96500 C/mol)
FEM(exp.)	Força eletromotriz experimental (V ou mV)
FEM(ref.)	Força eletromotriz de referencia (V ou mV)
$f, \omega$	Frequência (Hz)
$\Delta G$	Varição da energia livre (J)
$I$	Corrente elétrica (Amperios)
$k_B$	Constante de Boltzmann ( $8,617 \times 10^{-5}$ eV/K)
$\Delta m$	Diferença de massa nos eletrodos
$M^*$	Módulo elétrico
$M''$	Parte imaginaria do módulo elétrico
$M_i$	Massa molar de um elemento, material ou composto (g/mol)
$n_v$	Concentração de portadores de carga (at.cm <sup>-3</sup> )
$N$	Número de elétrons trocados na reação eletroquímica
$R$	Constante dos gases (8,314 J/molK)
RC	Resistência – Capacitância
$T$	Temperatura absoluta (K)
$t_i$ e $t_e$	Número de transporte iônico e número de transporte eletrônico
$T_g$ e $T_f$	Temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão em (°C ou K)
$V$	Voltagem (V ou mV)
$V_m$	Volume molar (mol/cm <sup>3</sup> )

$\nu_0$	Frequência característica do fônon ( $s^{-1}$ )
Z	Valência do íon
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
$\emptyset$	Ângulo
$\Omega$	Condutividade elétrica ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ou $Scm^{-1}$ )
$\sigma_i$ e $\sigma_e$	Condutividades iônica e eletrônica
$\Omega_0$	Fator pré-exponencial da condutividade elétrica na expressão de Arrhenius ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ )
$\rho$	Densidade ( $g/cm^3$ )
$\mu$	Mobilidade ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )
$\theta_D$	Temperatura de Debye (K)
$\lambda$	Separação entre um nível receptor e um nível doador (cm)
$\alpha$	Comprimento de localização inversa da função de onda tipo-s assumida para descrever o estado localizado em cada sitio, ou fator de tunelamento

## 1 INTRODUÇÃO

Quando uma determinada composição vítrea apresenta íons tais como os alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), íons  $\text{Ag}^+$  ou outro íon que apresente mobilidade na matriz vítrea, responsáveis pela condução iônica, esse vidro será um condutor iônico, e poderá ser aplicado como eletrólito sólido [1]. Por outro lado, quando o vidro apresenta em sua composição metais de transição como Ferro, Vanádio, Cromo, dentre outros que possam mudar de estado de oxidação, esse vidro apresentará condutividade eletrônica. Nesse caso, diferentes estados de oxidação do metal permitem a condutividade eletrônica devido ao salto de elétrons, entre cátions do mesmo metal, porém com diferentes estados de oxidação, como por exemplo,  $\text{V}^{4+}$  e  $\text{V}^{5+}$  no caso do Vanádio [2,3]. Assim, sistemas ternários que apresentem, além do formador vítreo, tanto íons alcalinos ou íons  $\text{Ag}^+$  e metais de transição em sua composição serão condutores mistos. Esses materiais podem ser aplicados, por exemplo, como materiais de catodo em pilhas e baterias do estado sólido [4,5].

De um ponto de vista científico, são materiais bastante interessantes, pois a separação e quantificação das condutividades iônica e eletrônica não estão ainda resolvidas, e encontram-se na literatura diferentes métodos para se realizar esta quantificação, porém nenhum desses métodos leva a respostas definitivas.

Alguns dos sistemas vítreos mistos que já foram estudados são aqueles constituídos por óxido de lítio como  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  [6],  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  [7],  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$  [8], entre outros. Condutores por íon lítio são mais intensamente estudados, já que materiais de condução mista em que a condução iônica é realizada por íons lítio são atraentes para aplicação como material de catodo em pilhas ou baterias de lítio. Por sua vez, sendo o lítio um material leve e muito eletropositivo, baterias de lítio fornecem uma alta densidade de energia.

Porém, outros sistemas ternários condutores mistos com outros íons alcalinos como  $\text{Na}^+$  [9–11] foram pesquisados, pois poderiam ser substitutos do

lítio, uma vez que as reservas deste elemento estão acabando e seu custo é altíssimo.

Alguns outros sistemas usando a prata como elemento condutor iônico em condutores mistos também foram já pesquisados por alguns autores [12–15] em vidros contendo  $V_2O_5$  e  $TeO_2$  [12,14,15] ou  $V_2O_5$ ,  $TeO_2$  e  $MoO_3$  [12].

Alguns autores [16–18] empregaram a técnica de espectroscopia de impedância complexa na tentativa de separar e quantificar as contribuições eletrônica e iônica da condutividade total em vidros fosfatos de prata e vanádio contendo iodeto de prata (AgI). Este aspecto é importante e chama a atenção, pois são poucos os trabalhos sobre materiais vítreos condutores mistos onde é feita uma quantificação das contribuições, provavelmente pela dificuldade que isto implica. De fato, naquelas pesquisas onde é feita a quantificação das contribuições elétricas geralmente são utilizados materiais em que a condutividade é predominantemente iônica e é usado o método convencional de polarização também conhecido como método de Wagner [19–21].

Usando um sistema do tipo  $xAg_2O.(1-x)V_2O_5.P_2O_5$ , com o óxido de fosforo ( $P_2O_5$ ) como óxido formador de vidro, o óxido de prata ( $Ag_2O$ ) como modificador de rede, além de ser o responsável por fornecer os íons  $Ag^+$  para a condução iônica, e o óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) como formador intermediário de vidro e fornecedor dos íons  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$  que permitem a condução eletrônica, seria possível fazer uma caracterização elétrica do sistema quando se substitui o óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) pelo óxido de prata ( $Ag_2O$ ). Em sistemas deste tipo se tem uma ampla gama de composições de vidro, já que é possível mudar o valor de  $x$  desde 0 até 1 ( $0 \leq x \leq 1$ ), obtendo assim composições de vidros condutores exclusivamente por elétrons ( $x=0$ ), exclusivamente por íons ( $x=1$ ) e condutores mistos em composições intermediárias de  $x$ . Além de fazer uma caracterização elétrica completa do sistema também se tem a oportunidade de aplicar o método da F.E.M [21,22] em uma família de vidros cuja condutividade varia desde puramente eletrônica até puramente iônica, passando por condutividades mistas.

O método de força eletromotriz é um método pouco usado para este tipo de análise e apresenta algumas dificuldades experimentais, mas foi

selecionado por, teoricamente, permitir uma quantificação precisa das condutividades eletrônicas e iônicas.

Deste modo para avançar a fronteira do conhecimento sobre os mecanismos de condução presentes em materiais condutores mistos e também com o objetivo de aplicar o método da força eletromotriz (F.E.M) para quantificar as contribuições iônica e eletrônica, à condutividade elétrica total foi escolhido o sistema ternário da família de vidros  $0,50[x\text{Ag}_2\text{O}(1-x)\text{V}_2\text{O}_5].0,50\text{P}_2\text{O}_5$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) para desenvolver esta pesquisa.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Vidros condutores iônicos

A condutividade iônica em vidros foi inicialmente estudada por Warburg em 1884, que demonstrou a existência do transporte de íons sódio ( $\text{Na}^+$ ) em uma lâmina de vidro [23]. Posteriormente, na década de 80, a condutividade iônica de vidros, e particularmente a condução por íons lítio despertaram grande interesse [24–26] devido principalmente ao potencial do uso destes vidros como eletrólito sólido em baterias de lítio [25]. No entanto, os mecanismos de condução iônica determinada pela concentração e mobilidade dos íons alcali ainda não são completamente elucidados, e por esse motivo, ainda continuam as pesquisas sobre este tema. A expressão geral da condutividade iônica em um material vítreo com um só portador de carga pode ser escrita como:

$$\sigma = nZe\mu \quad (2.1)$$

onde,  $\sigma$  = condutividade elétrica ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  ou  $\text{Scm}^{-1}$ ),  $n$  = concentração de portadores de carga ( $\text{at.cm}^{-3}$ ),  $e$  = carga do elétron (C),  $Z$  = valência do íon e  $\mu$  = mobilidade ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).

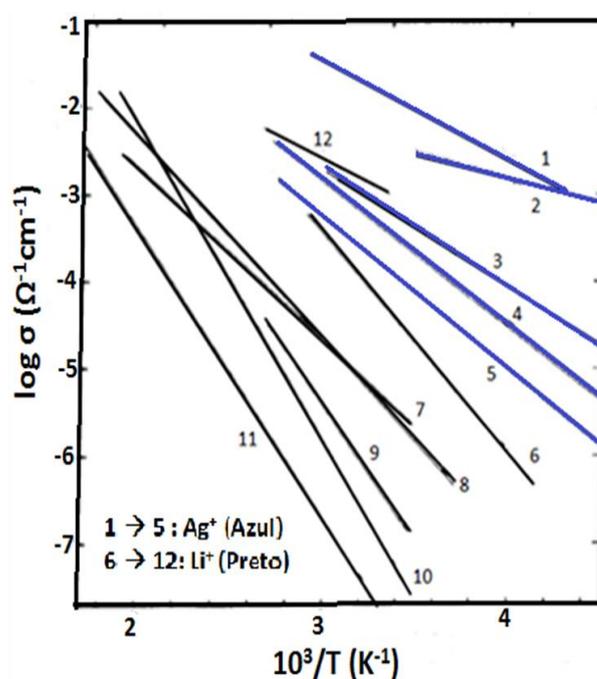
#### 2.1.1 Dependência da condutividade iônica com a temperatura

A relação da condutividade iônica ( $\sigma$ ) em função da temperatura segue um comportamento do tipo Arrhenius (Figura 2.1) para temperaturas abaixo de  $T_g$ , conforme a relação:

$$\sigma^i = \sigma_o^i \exp\left(-\frac{Ea}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

Nesta expressão o termo  $E_a$  (eV) representa a energia de ativação para a condução,  $\sigma_0$  o fator pré-exponencial ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $k_B$  a constante de Boltzmann (eV/K) e  $T$  a temperatura absoluta (K).

A Figura 2.1 apresenta a variação da condutividade elétrica em gráfico de Arrhenius para diferentes vidros óxidos e sulfetos, condutores por íons prata e lítio [27]. Observa-se que todas as retas tendem a um mesmo ponto, quando  $10^3/T$  tende a zero, o que significa que o fator pré-exponencial ( $\sigma_0$ ) de todas as composições tendem para o mesmo valor.



1.  $\text{AgPO}_3\text{-AgI}$ , 2.  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-AgI}$ , 3.  $\text{AgPO}_3\text{-AgBr}$ , 4.  $\text{GeS}_2\text{-GeS-AgI}$ , 5.  $\text{AgAs}_2\text{-Ag}_2\text{S}$   
 6.  $\text{GeS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ , 7.  $\text{LiTaO}_3$ , 8.  $\text{B}_3\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-LiCl}$ , 9.  $\text{LiPO}_3$ , 11.  $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ , 12.  $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S-LiI}$

Figura 2.1 Exemplo de diagrama tipo Arrhenius para a condutividade iônica de vidros condutores por íons prata e por íons lítio, baseado em [27].

### 2.1.2 Dependência da condutividade iônica com a composição

Além da temperatura, a condução iônica em vidros é fortemente dependente de sua composição. São conhecidos quatro efeitos principais:

1) Concentração de álcalis: a condutividade iônica é fortemente dependente da concentração de álcalis. Uma variação de duas vezes na concentração do modificador pode levar a uma variação de até duas ordens de grandeza na condutividade conforme Figuras 2.2 e 2.3a.

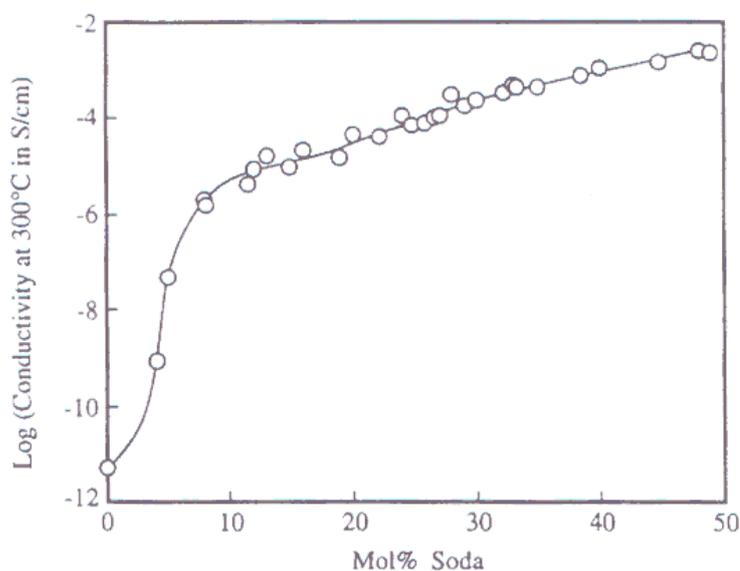


Figura 2.2 Efeito da concentração de álcali na condutividade elétrica a 300°C em vidros silicatos de sódio [28].

2) Efeito de sal dopante: os halogenetos alcalinos, como LiF, LiCl, LiBr, LiI, são muitas vezes chamados de “sal dopante”. A adição desses sais provoca um aumento na condutividade iônica maior do que aquele provocado pela mesma concentração em modificador  $M_2O$  (Figura 2.3b.).

3) Efeito de alcalino misto: para a mesma concentração em formador, quando se substitui um alcalino por outro, existe um mínimo acentuado de várias ordens de grandeza na condutividade, geralmente para a proporção equimolar da mistura álcali (Figura 2.3c.).

4) Efeito de formador misto: neste caso, se mantém a concentração em modificador constante e se varia a proporção entre dois formadores. Em geral,

o efeito é contrário ao de alcalino misto, isto é, a condutividade aumenta em ordens de grandeza, aparecendo, muitas vezes, dois máximos. O exemplo mais clássico são os borofosfatos de sódio (Figura 2.3d.). No entanto, recentemente tem-se colocado em evidência efeito de formador misto negativo, em que a condutividade elétrica diminui com a mistura de dois formadores, como, por exemplo, em vidros boroteluratos de sódio [29].

Todos esses efeitos, resumidos na Figura 2.3, apesar de bastante conhecidos, não encontram explicação definitiva na literatura.

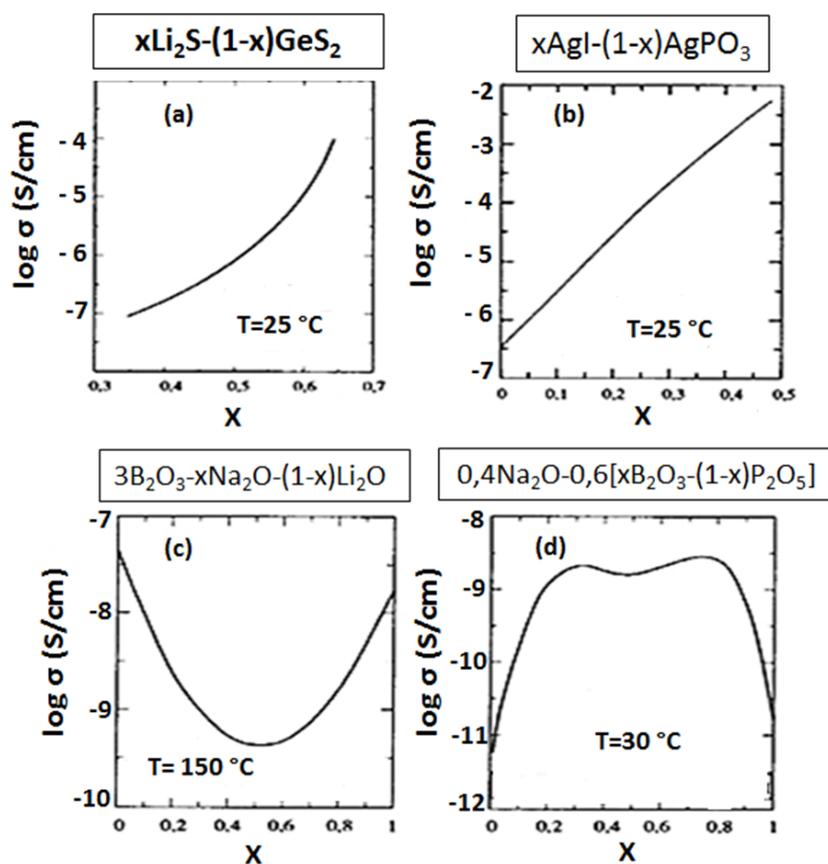


Figura 2.3 Exemplos da sensibilidade da condutividade com a composição em vidros condutores iônicos; (a) influência da concentração do modificador, (b) influência do sal dopante, (c) efeito do alcalino misto, (d) efeito do formador misto [21].

## 2.2 Vidros óxidos condutores eletrônicos

Se, além dos formadores tais como  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$  o vidro possuir em sua composição, um óxido de metal de transição, esse vidro apresentará condutividade eletrônica. O metal de transição geralmente está presente em dois estados de oxidação diferentes, possibilitando assim a transferência eletrônica entre esses íons.

Entre os muitos sistemas vítreos que podem ser formados com óxidos de metal de transição aqueles que são até agora mais conhecidos e estudados são os vidros com óxido de ferro e óxido de vanádio, pois são vidros relativamente fáceis de preparar e com estes metais de transição (Fe e V) se conseguem valores relativamente baixos de energia de ativação e resistividade [30–32].

Estes metais de transição geralmente são estudados em vidros com diferentes óxidos formadores, entre os mais estudados se destacam óxidos como o  $P_2O_5$  e  $B_2O_3$ . Ferro e vanádio também podem formar vidros com  $TeO_2$  e  $Bi_2O_3$  com os quais se observam amplas regiões de formação vítrea e elevados valores de condutividade elétrica, [33–36] da ordem de ( $10^{-1}$ - $10^{-4}$  S/cm) acima de 220 °C e ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$  S/cm) à temperatura ambiente.

Durante a síntese de vidros óxidos, isto é, durante a fusão das matérias primas a altas temperaturas, os óxidos metálicos de transição podem ser parcialmente reduzidos resultando na presença do metal de transição em dois estados de valência diferentes. No caso do vanádio, por exemplo, este estará presente nos estados de oxidação  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$ . O mecanismo pelo qual se dá a condução eletrônica é o mecanismo de salto (ou hopping), pois os elétrons se movimentam por “pulos” entre os centros de  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$ . Este mecanismo é também conhecido por pequeno *polaron*.

Este comportamento foi principalmente estudado por Mott [37,38] que propôs a seguinte expressão para a condutividade eletrônica:

$$\sigma = \frac{v_0 n e^2 \lambda^2 c (1 - c)}{k_B T} \exp(-2\alpha\lambda) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

em que  $\nu_0$  é a frequência característica do fônon ( $s^{-1}$ ),  $n$  o número de sítios de íons de metais de transição ou átomos por unidade de volume ( $at.cm^{-3}$ ),  $e$ = carga de um elétron (C),  $T$ = temperatura (K),  $k_B$  = constante de Boltzmann (eV/K),  $\lambda$  a separação entre um nível receptor e um nível doador (cm),  $c$  é a fração molar de sítios ocupados por elétrons e  $\alpha$  o comprimento de localização inversa da função de onda tipo-s assumida para descrever o estado localizado em cada sítio, também conhecido por fator de tunelamento. O termo  $exp(-2\alpha\lambda)$  descreve a sobreposição dos orbitais tipo-s e portanto a probabilidade de tunelamento.  $Ea$ = Energia de ativação (eV) para a condução do elétron.

A energia de ativação ( $Ea$ ) pode ser dividida em dois termos com diferentes dependências com a temperatura.

$$Ea = \begin{cases} Ea = E_H + E_D, & \text{para } T > \frac{\theta_D}{2} \\ Ea = \frac{1}{2}E_D, & \text{para } T < \frac{\theta_D}{4} \end{cases} \quad (2.4)$$

onde,  $E_H$  é a energia de salto,  $E_D$  a energia de desordem resultante da diferença de energia entre dois centros de salto e  $\theta_D$  a temperatura de Debye. Em alguns textos a energia de ativação pode aparecer como  $W$ .

A equação 2.3 pode ser vista como o produto de três probabilidades. O termo  $c(1-c)$  pode ser entendida como a probabilidade de encontrar um sítio receptor perto de um sítio doador, o termo  $exp(-2\alpha\lambda)$  é a probabilidade de uma transferência eletrônica acontecer entre dois sítios adjacentes, e o termo  $exp(-Ea/kT)$  pode ser entendida como a probabilidade de fornecer localmente a energia necessária para formar um estado de transição. Esta equação pode ser simplificada da forma:

$$\sigma^e = \sigma_o^e \exp\left(-\frac{Ea}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

### 2.3 Vidros condutores mistos

Geralmente os vidros pesquisados e encontrados na literatura têm um componente eletrônico ou iônico dominante na condutividade. No entanto, em alguns casos, quando a composição do vidro óxido apresenta um óxido alcalino e um metal de transição, as contribuições iônica e eletrônica estarão ambas presentes. Estes últimos são conhecidos como condutores mistos (eletrônico-iônico) e estão ganhando maior interesse, tanto de um ponto de vista científico quanto tecnológico.

Uma possível aplicação para estes materiais é como material de catodo para baterias de lítio ou sódio [39]. No entanto, outras aplicações já foram citadas como sensores, janelas inteligentes, microbaterias, entre outras [39,40].

Além destas aplicações a caracterização destes materiais vítreos de condução mista fornece um aporte ao enriquecimento da literatura neste campo de pesquisa.

A principal controvérsia nestes materiais consiste na explicação do mecanismo de condução já que parece que existe um mínimo de condutividade elétrica em vidros condutores mistos, muitas vezes para concentrações próximas à equimolar entre o formador condutor eletrônico e o modificador condutor iônico. De fato, no sistema  $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  [41], esse mínimo existe para composições com 0,4%mol de  $\text{Li}_2\text{O}$  e diferentes relações de  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  com  $\sigma = 10^{-7} \text{ S/cm}$  a  $127^\circ\text{C}$ . No sistema  $\text{Li}_2\text{O.WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  [42] o mínimo é evidente nas composições entre 0,10%mol e 0,20%mol de  $\text{Li}_2\text{O}$  com  $\sigma = 10^{-5} - 10^{-7} \text{ S/cm}$  entre  $144^\circ\text{C}$  e  $253^\circ\text{C}$ . No sistema  $x\text{Ag}_2\text{O}(1-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{-}2\text{TeO}_2$  [12] o mínimo aparece em composições próximas de  $x=0,5$  a  $441 \text{ K}$  ( $168^\circ\text{C}$ ) com condutividades com ordem de grandeza de  $10^{-8} \text{ S/cm}$ . No sistema  $0,27\text{Ag}_2\text{O}\text{-}0,73[y\text{V}_2\text{O}_5(1-y)\text{TeO}_2]$  [14] o mínimo aconteceu em composições próximas de  $y=0,3$  e com o aumento da temperatura desde  $97^\circ\text{C}$  até  $181^\circ\text{C}$  este mínimo foi menos pronunciado. Enquanto que para o sistema  $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  [43,44] o mínimo aparece em  $x=0,7$  com  $\sigma \approx 10^{-8} \text{ S/cm}$  a  $127^\circ\text{C}$  e para o sistema  $2\text{TeO}_2\text{-}x\text{Na}_2\text{O}\text{-}(1-x)\text{V}_2\text{O}_5$  [45] o mínimo é evidente em  $x=0,5$  com  $\sigma \approx 10^{-11} \text{ S/cm}$  a  $190^\circ\text{C}$ .

Existem duas teorias que tentam explicar esse mínimo em condutividade elétrica que acontece nos vidros condutores mistos. Uma destas teorias é descrita por *Bazan et al.* [42] que sugerem que *polarons* carregados negativamente interagem fortemente com cátions móveis para formar entidades sem carga, podendo ser este um fenômeno geral em condutores mistos. A segunda teoria conhecida é a deduzida por *Jayansighe et al.* [45] explicando que existem dois mecanismos de condução presentes nos vidros condutores mistos, um deles é uma condução por salto de pequeno *polaron* em condutores eletrônicos e o outro é a condução por par intersticial entre oxigênios não ponteantes em materiais iônicos formando caminhos independentes para a condução iônica e eletrônica. Assim quando é adicionado um modificador de rede como  $\text{Ag}_2\text{O}$  em uma matriz vítrea composta de um formador vítreo e um condutor eletrônico o modificador de rede bloqueará progressivamente os caminhos eletrônicos causando uma diminuição na condução eletrônica e um comportamento semelhante, aconteceria se fosse adicionado progressivamente um condutor eletrônico ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), em uma matriz vítrea de formador de vidro e um condutor iônico diminuindo a condução iônica pelo bloqueio dos pares intersticiais ao longo da cadeia vítrea devido à alta concentração de íons com diferentes estados de oxidação. *Ungureanu et al.* [43] apoiam esta última hipótese ou teoria interpretando estas variações ou substituições de mecanismos como um efeito de diluição prevalente de portadores de carga, elétrons ou íons. Assim, quando se adiciona um modificador (por exemplo,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) em um vidro eletrônico composto por formador+metal de transição, essa adição faz com que a concentração do metal de transição diminua, diminuindo assim a condutividade eletrônica. O mesmo raciocínio se aplica à adição de óxido de metal de transição a um vidro formador+modificador, diminuindo a concentração de portadores iônicos. Assim por exemplo, uma variação molar do  $\text{V}_2\text{O}_5$  de 0,10%mol leva a uma variação em torno de uma unidade de grandeza logarítmica na condutividade para vidros  $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  [34,46]. Por outro lado, a alta sensibilidade da condutividade iônica com o conteúdo em óxido alcalino é muito usual, como já foi mencionado anteriormente. Uma das

interpretações a esta grande variação de condutividade devido a variações na concentração dos portadores de carga leva em conta a atividade termodinâmica do óxido alcalino [47].

## **2.4 Número de transporte e métodos para sua quantificação**

### **2.4.1 Número de transporte**

O número de transporte [48] é definido como a fração de carga total que é transportada por íons ou elétrons e se expressa por meio da relação:  $t_i = \sigma_i / \sigma$  ou  $t_e = \sigma_e / \sigma$ . Onde  $t_i$  = número de transporte iônico,  $t_e$  = número de transporte eletrônico,  $\sigma_i$  e  $\sigma_e$  são, respectivamente, as condutividades iônica e eletrônica e  $\sigma$  é a condutividade total. A soma das contribuições deve ser a unidade ( $t_i + t_e = 1$ ).

### **2.4.2 Métodos de quantificação dos números de transporte**

Existem vários métodos propostos para a quantificação dos números de transporte, mas aqui só serão mencionados três dos mais importantes e utilizados na literatura. Estes são: o método de *Wagner* [19–21], o método de *Tubandt* [49], e o método de F.E.M (força eletromotriz) [21]. Este último, descrito por *Deportes et al.* [21] possui poucos exemplos em literatura.

#### **2.4.2.1 Método de Wagner**

O método de polarização assimétrica, ou método de *Wagner* é o método mais utilizado e aparentemente mais simples para a avaliação do número de transporte em materiais que possuem condução iônica predominante. Neste método, utilizam-se eletrodos bloqueantes, ou em outras palavras, o transporte

eletrônico ou iônico é suprimido em um condutor misto pela escolha adequada dos eletrodos permitindo assim que a contribuição das espécies não suprimidas possa ser determinada.

A ideia básica deste método é colocar a amostra, para a qual procuramos o número de transporte ou de transferência, entre dois eletrodos bloqueantes aos íons e aplicar uma tensão ou voltagem DC através deles (Figura 2.4).

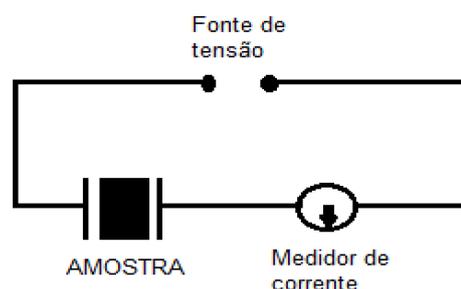


Figura 2.4 Arranjo elétrico para medida do número de transporte iônico pelo método de *Wagner* [50].

A corrente é monitorada em função do tempo. Inicialmente um pico de corrente é obtido sendo que a corrente logo diminui rapidamente devido à polarização dos íons na interface eletrodo/eletrólito. Após certo tempo, a corrente fica estável e atinge um valor constante (condutores mistos) ou aproxima-se a zero (condutores iônicos).

A corrente total ( $I_t$ ) é obtida da corrente instantânea quando o circuito é fechado. A corrente estabilizada final é a condutividade eletrônica ( $I_e$ ), já que os íons estarão bloqueados pelo eletrodo [50]. O número de transferência iônica ( $t_{ion}$ ) pode então ser determinado pela relação:

$$t_{ion} = \frac{I_t - I_e}{I_t} \quad (2.6)$$

S. S. *Das et al.* [51,52], utilizaram este método em vidros de fosfato condutores por íons prata,  $Ag_2O-P_2O_5-xMCl_y$  (onde  $x = 0, 1, 5, 10$  e  $15\%p$  e  $y = 1$  quando  $M = Li$  ou  $Na$  e  $y = 2$  quando  $M = Mg, Pb$  ou  $Cu$ ) e  $(50-x)Ag_2O-50P_2O_5-xCoCl_2$  onde, em um primeiro trabalho [51] foram medidas as

propriedades de transporte para estimar a adequação dos materiais para seu uso em múltiplos dispositivos. Os resultados obtidos ( $\%t_i = 90,6 - 98,3$ ) indicaram que o transporte de carga nos vidros preparados era predominantemente iônico. Em um segundo trabalho [52] os resultados ( $\%t_i = 90,2 - 93,6$ ) indicaram um transporte de carga principalmente iônico, no entanto, fizeram a observação que uma pequena condutividade eletrônica não devia ser totalmente excluída. Esses autores argumentam que neste método o número de transferência iônico ( $t_{ion}$ ) geralmente será um pouco menor do que um (1), mesmo para um condutor iônico puro, pois alguma polarização espontânea pode ocorrer na amostra antes da leitura da corrente inicial. Portanto, há uma possibilidade do resultado indicar uma condução parcial "eletrônica", mesmo com o material sendo principalmente um condutor iônico.

De fato, esse método está sujeito a falhas. Por exemplo, *Barde e Wanguley* [53], aplicando eletrodos "bloqueantes" de grafite (portanto, eletrodos bloqueantes aos íons) em vidros  $60V_2O_5-5P_2O_5-(35-x)B_2O_3-xDy_2O_3$  mediram números de transporte iônico, entre 0,82 e 0,96. Ora, esses vidros possuem alta concentração em vanádio e nenhum íon móvel. Espera-se, portanto, que vidros desta família sejam condutores eletrônicos. O decréscimo na corrente elétrica com o tempo, que aqueles autores observaram quando aplicaram uma ddp nos vidros em estudo pode ser devido ao relaxamento elétrico do vidro, ou a algum artefato na montagem experimental. Fato é que este resultado prova que muitos fatores talvez ainda desconhecidos influenciam no método proposto por Wagner, e que, portanto, este método não é totalmente confiável.

*Takahashi et al.*, [41] citam o uso deste método usando eletrodos de Pt em um sistema de  $Li_2O-V_2O_5-P_2O_5$ , concluindo apenas que para baixas e altas concentrações de  $Li_2O$  a condução é respectivamente predominantemente eletrônica e iônica, sem dar detalhes de cálculo ou apresentar as medidas de corrente em função do tempo. O que deixa uma inconformidade no trabalho, confirmando a difícil aplicabilidade do método. No entanto, estes mesmos autores através da análise da variação do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius sigma zero ( $\sigma_0$ ), determinaram que para baixas concentrações de  $Li_2O$  (% molar de lítio < menor que 30),  $\sigma_0 \approx 10^1$  (S/cm) e para altas

concentrações de  $\text{Li}_2\text{O}$  (% molar de lítio > maiores que 30),  $\sigma_0 \approx 10^3$  (S/cm). Portanto, esta segunda região é ionicamente dominante, e para baixos conteúdos de  $\text{Li}_2\text{O}$  (< 30 mol%) a região indica uma condutividade eletrônica. Assim, a variação do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, pode ser um bom indício sobre o mecanismo predominante de condução, se iônico e eletrônico.

#### 2.4.2.2 Método de Tubandt

Este método baseia-se na lei de Faraday de eletrólise e geralmente é usado em condutores iônicos. Consiste na aplicação de um potencial através do eletrólito colocado entre dois eletrodos durante um tempo determinado, onde os íons positivos podem se mover na direção do ânodo e os íons negativos podem se mover na direção do cátodo. Se tais íons podem se dissolver nos eletrodos, então a massa de um deles aumentará enquanto a outra diminuirá [20,54]. Assim conhecendo-se a quantidade de carga total que passa através do eletrólito com ajuda de um coulômetro, a diferença de massa dos eletrodos e o tempo usado para o procedimento, pode-se determinar o número de transporte fazendo-se uso da expressão:

$$t_c \sim \frac{\Delta m}{I\tau} \quad (2.7)$$

onde,  $t_c$  representa o número de transporte catiônico,  $\Delta m$  a diferença de massa nos eletrodos,  $I$  a corrente aplicada e  $\tau$  o tempo utilizado.

A Figura 2.5 ilustra o princípio da medida do número de transporte catiônico de um eletrólito sólido pelo método de Tubandt. Nesta figura  $m_0$  pode ser identificado como a massa do eletrólito,  $m_1$  e  $m_2$  são as massas iniciais de duas pastilhas em contato com os eletrodos,  $m_1'$  e  $m_2'$  são as massas das pastilhas  $m_1$  e  $m_2$  depois da passagem de corrente,  $\Delta m$  é o valor absoluto da diferença entre a massa inicial e a massa final das pastilhas  $m_1$  ou  $m_2$ ,  $I$  é a

intensidade da corrente de eletrólise,  $M$  é a massa molar do composto,  $F$  é a constante de Faraday e  $\tau$  é o tempo da eletrólise.

Este método pode ser utilizado em qualquer material (cerâmicas, vidros, polímeros) que apresente uma condução iônica pura ou mista (eletrônica e iônica) [21].

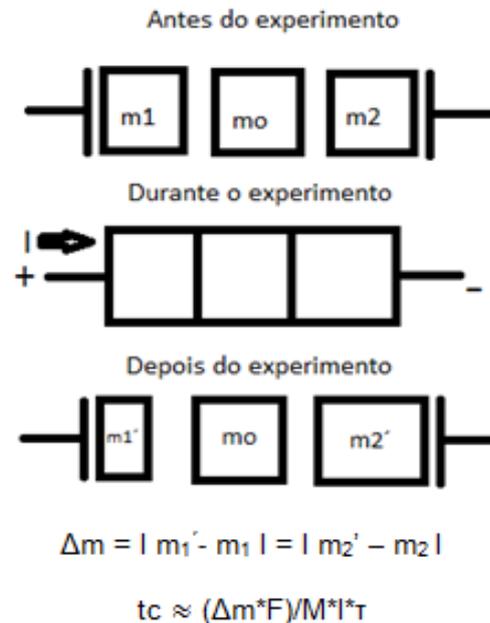


Figura 2.5 Esquema do método de *Tubandt* para um eletrólito sólido [21].  $t_c$  representa o número de transporte catiônico,  $\Delta m$  a diferença de massa nos eletrodos,  $I$  a corrente aplicada e  $\tau$  o tempo utilizado,  $F$  é a constante de Faraday.

Este método foi utilizado por *A. Magistris et al.* [55] em um sistema vítreo de boro-fosfato de prata, onde foram testadas tanto amostras dopadas com iodeto de prata (AgI), como não dopadas obtendo valores nos números de transporte aproximadamente igual a 1, valores que concordam com valores de trabalhos prévios em sistemas de óxidos condutores de íons prata [56] e cristais de  $Ag_3SI$  [57].

Outro caso onde foi reportado este método foi no trabalho de *K. Singh et al.* [58] onde foram testados vidros de fosfato de molibdênio e prata em várias composições formando células de:

(+)Ag / mistura de vidro-prata / vidro / mistura de vidro-prata / Ag (-),

usando uma baixa densidade de corrente ( $1-10 \mu A/cm^2$ ). Estes autores observaram que os íons de prata do sistema eram os únicos portadores de carga o que foi corroborado com os resultados de força eletromotriz de células Ag/vidro/ $I_2$  que concordaram com os valores termodinâmicos calculados para esta célula. No entanto, os resultados dos valores de  $t_i$  e  $t_e$  não foram apresentados no trabalho e não há detalhes dos resultados da aplicação do método de *Tubandt*. Não fica claro, portanto, por que ou como o método de *Tubandt* levou os autores à conclusão que o único portador de carga são os íons  $Ag^+$ . Ressalta-se que o molibdênio possui vários estados de oxidação, podendo, teoricamente, apresentar condução eletrônica.

#### 2.4.2.3 Método de F.E.M.

Este é um método que permite relacionar a força eletromotriz de uma célula composta pelo material em estudo (eletrólito) entre dois eletrodos reversíveis diferentes com o número de transporte do eletrólito (Figura 2.6) [21,22].

Do lado direito no anodo ( + ) ocorrerá uma reação de oxidação e no lado esquerdo no cátodo ( - ) ocorrerá uma reação de redução. A reação total na célula será a soma das duas reações (oxidação + redução).

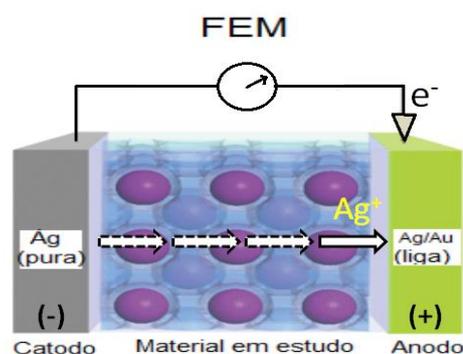


Figura 2.6 Célula eletroquímica ilustrativa para medidas de F.E.M usada neste trabalho.

Como foi mencionado anteriormente o método consiste em medir experimentalmente a diferença de potencial em uma célula composta da amostra que será estudada entre dois eletrodos reversíveis e usar, como referência, um valor conhecido da literatura onde estejam envolvidas as mesmas reações de oxidação e redução. Nesta dissertação foi usada a célula descrita na Figura 2.6 e o valor de referência será aquele descrito por *Wachter* [59] que usou os mesmos eletrodos (Ag e AuAg) usados neste trabalho, com um eletrólito de AgCl sólido.

Tendo esses dois resultados e usando a relação da F.E.M. com o número de transporte (Equação 2.8) os números de transferência tanto eletrônicos como iônicos, podem ser estimados.

$$\frac{FEM(exp.)}{FEM(ref.)} = 1 - t_e = t_i \quad (2.8)$$

A expressão acima pode ser facilmente compreendida: se o eletrólito utilizado é um condutor 100% iônico, a  $FEM(exp)$  medida será igual à  $FEM(ref)$ , indicando um número de transporte iônico igual a 1. No entanto, se o eletrólito utilizado possuir alguma condução eletrônica, a  $FEM(exp)$  será menor que a  $FEM(ref)$ , pois parte dos elétrons passarão pelo eletrólito, diminuindo a diferença de potencial entre os dois eletrodos, e portando, a FEM. Se entre os eletrodos for colocado um condutor 100% eletrônico, os elétrons passarão pelo material, “curto-circuitando” a pilha e provocando uma  $FEM(exp)$  nula (zero), e um número de transporte eletrônico, calculado pela expressão, igual a 1, ou número de transporte iônico igual a 0. Este método é teoricamente simples, mas ainda assim é pouco usado para o cálculo do número de transporte em materiais vítreos condutores mistos.

Um trabalho onde foi usado este método é no trabalho de *K. Singh et al.* [58], mencionado anteriormente, onde o método (F.E.M) foi usado para corroborar os resultados obtidos pelo método de *Tubandt*. Nesse trabalho a célula usada foi Ag / amostra vítrea / I<sub>2</sub> sendo que os autores encontraram valores de tensão entre 683 e 686 mV na temperatura ambiente, que foram comparados com os valores termodinâmicos para a formação de AgI, (687

mV) demonstrando a confiabilidade deste método. No entanto, os detalhes da pilha utilizada (materiais utilizados, em pó ou não, eficiência do contato entre eletrólito e eletrodo, etc) para obterem esses resultados não estão presentes no trabalho.

No trabalho de *Takahashi et al.* [57] foram utilizados os três métodos anteriormente mencionados (método de *Wagner*, método de *Tubandt* e método de F.E.M) em amostras de  $\text{Ag}_3\text{SI}$ , material cuja condutividade é predominantemente por íons  $\text{Ag}^+$ . Os resultados obtidos confirmaram que a condução presente no sistema é principalmente iônica com números de transporte em torno de 0,98 e esclarecendo que este valor não é totalmente 1 pela possível presença de condução eletrônica. Isto indica, como já foi mencionado, que cada método apresenta inconvenientes ou dificuldades. Também é importante esclarecer que os resultados de número de transferência obtidos pelo método de força eletromotriz não foram adicionados explicitamente na pesquisa destes autores, mas foi anexada uma tabela com os valores obtidos tanto da F.E.M experimental quanto da F.E.M calculada em diferentes temperaturas o que permite calcular o número de transferência de  $\text{Ag}^+$  em  $\text{Ag}_3\text{SI}$  por este método.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Síntese dos vidros

Os reagentes que foram utilizados para sintetizar os vidros do presente trabalho são listados junto com as suas respectivas especificações na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 Matérias primas utilizadas para a síntese dos vidros deste trabalho.

REAGENTE	PRODUTOR	PUREZA
$AgNO_3$ (Nitrato de Prata)	Sigma-Aldrich, EUA	99%
$V_2O_5$ (Pentóxido de Vanádio)	VETEC química fina Ltda, Brasil	99,50%
$(NH_4)H_2PO_4$ (Fosfato de Amônio Monobásico)	Sigma Chemical Company, Índia	98%

Os vidros foram preparados usando o método convencional de *splat-cooling*, pesando e fundindo os reagentes  $V_2O_5$ ,  $AgNO_3$  e  $NH_4H_2PO_4$ , e posteriormente resfriando rapidamente o material fundido entre duas placas de aço conforme detalhes que se seguem:

Após a pesagem dos reagentes nas quantidades desejadas estes foram homogeneizados por meio de moagem a seco, em frasco de plástico transparente para evitar contaminação, já que o material poderia ficar carregado eletricamente pela presença de componentes orgânicos. Foram também usadas 10 bolas de alumina de  $D \approx 12$  mm preenchendo 10% do volume do frasco plástico e um tempo de 30 min para a mistura, tempo suficiente para conseguir uma boa mistura dos reagentes sem aglomeração. Este tempo foi determinado a partir de testes de moagem sometendo os reagentes com as bolas de alumina dentro do frasco plástico a moagem e fazendo medidas cada 10 minutos durante 40 minutos. Assim, tempos maiores de 30 min diminuía muito o tamanho das partículas criando aglomerações dos reagentes nas bolas de alumina e tempos menores de 30 min não diminuía o tamanho das partículas e, além disso, a mistura era pouca pois

eram evidentes as regiões separadas entre os reagentes em pó dentro do frasco plástico.

Posteriormente, o material homogeneizado é colocado em cadinhos de alumina, já que com cadinhos de platina (Pt) os reagentes poderiam ter uma reação com o cadinho quando fundidos.

Foram feitas duas etapas de aquecimento, a primeira para a decomposição do fosfato de amônio monobásico ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) e do nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) em torno de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  e a segunda para a fusão dos componentes. As fusões foram realizadas durante 20 min com temperaturas entre  $480\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  sendo as temperaturas mais altas as necessárias para fundir as amostras ricas em óxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Em nenhuma das fusões foi observada alguma reação entre o material fundido e o cadinho de alumina.

A seguir, o material fundido foi vertido sobre uma placa de aço e imediatamente prensado por outra placa de aço. Este método é conhecido como *splat-cooling*, e tem a finalidade de aumentar a velocidade de resfriamento do material fundido, evitando assim a cristalização do material. Finalmente, cada vidro fundido foi recozido em temperaturas abaixo da sua temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , para liberar tensões térmicas originadas no resfriamento. As composições fundidas estão resumidas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Composições fundidas nesta dissertação.

$$0,50[x\text{Ag}_2\text{O}(1-x)\text{V}_2\text{O}_5].0,50\text{P}_2\text{O}_5, 0 \leq x \leq 1$$

$x=0,0$	$0,50\text{V}_2\text{O}_5 - 0,50\text{P}_2\text{O}_5$
$x=0,2$	$0,10\text{Ag}_2\text{O} - 0,40\text{V}_2\text{O}_5 - 0,50\text{P}_2\text{O}_5$
$x=0,4$	$0,20\text{Ag}_2\text{O} - 0,30\text{V}_2\text{O}_5 - 0,50\text{P}_2\text{O}_5$
$x=0,5$	$0,25\text{Ag}_2\text{O} - 0,25\text{V}_2\text{O}_5 - 0,50\text{P}_2\text{O}_5$
$x=0,6$	$0,30\text{Ag}_2\text{O} - 0,20\text{V}_2\text{O}_5 - 0,50\text{P}_2\text{O}_5$
$x=0,7$	$0,35\text{Ag}_2\text{O} - 0,15\text{V}_2\text{O}_5 - 0,50\text{P}_2\text{O}_5$
$x=0,8$	$0,40\text{Ag}_2\text{O} - 0,10\text{V}_2\text{O}_5 - 0,50\text{P}_2\text{O}_5$
$x=0,9$	$0,45\text{Ag}_2\text{O} - 0,05\text{V}_2\text{O}_5 - 0,50\text{P}_2\text{O}_5$
$x=1,0$	$0,50\text{Ag}_2\text{O} - 0,50\text{P}_2\text{O}_5$

Todo o processo de síntese dos vidros está ilustrado na Figura 3.1.

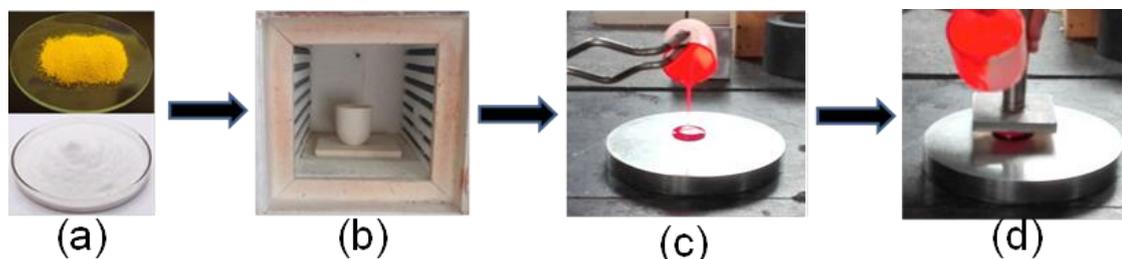


Figura 3.1 Imagem sequencial do processo de síntese dos vidros estudados neste trabalho. a) pesagem dos pós, acima: pó amarelo com  $V_2O_5$ ; abaixo: pó branco com  $AgNO_3+NH_4H_2PO_4$ , b) cadinho de alumina no forno de fusão, c) vertimento do material líquido fundido, d) prensagem entre duas placas de aço.

## 3.2 Caracterização do vidro

### 3.2.1 Determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ) do material

As temperaturas de interesse ( $T_g$  e  $T_f$ ) nesta pesquisa foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura (ou DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) (NETZSCH cell 404, tasc 414/3 controller). A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica de caracterização usada para estudar respostas térmicas dos materiais. O aparelho ou equipamento contém duas bases, uma para a amostra que será estudada ou caracterizada e a outra para o material de referência que não apresenta variações térmicas quando aquecido. Ambas, a amostra de referência e a amostra em estudo são aquecidas simultaneamente. Na temperatura de mudança térmica da amostra em estudo, energia em forma de calor é absorvida ou liberada conforme as transformações ou reações que ocorrem na amostra sejam endotérmicas ou exotérmicas. Essas variações são detectadas pelo equipamento, como

variações de energia necessária para se manter os dois cadinhos, referência e amostra, à mesma temperatura, e são registradas em um gráfico.

Para esta caracterização calorimétrica das diferentes amostras vítreas deste trabalho a temperatura final de varredura foi alterada de acordo com cada composição e foi usada uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. Estas medidas foram realizadas com amostras em pedaços (ou “*bulk*”).

### 3.2.2 Confirmação da estrutura amorfa

A difração de raios X (DRX) é uma importante ferramenta experimental muito usada para a caracterização de materiais, na determinação da estrutura cristalina. Os planos atômicos dos sólidos cristalinos ou policristalinos dispersam ou difratam o feixe de raios X incidente com comprimentos de onda característicos. Quando há difração, os feixes de saída interferem construtivamente uns com os outros satisfazendo a condição de *Bragg*:  $2d\sin\theta = n\lambda$ , sendo,  $d$  = distância interplanar,  $\theta$  = ângulo de incidência dos raios X,  $n$  = ordem de difração e  $\lambda$  = comprimento de onda dos raios incidentes.

No caso de materiais sólidos cristalinos ou policristalinos usualmente é obtido um padrão ou difratograma de picos bem formados, no entanto, para materiais vítreos ou amorfos com estruturas em desordem a ausência de picos no difratograma indica a natureza não cristalina do material. Assim, com o fim de saber se as amostras eram realmente não cristalinas foram realizadas medidas de difração de raios X, DRX (*Rigaku ULTIMA IV*). Para isto foi usado um pouco de material vítreo de cada composição que foi devidamente moído em almofariz de ágata, até obter um pó fino passante por “mesh 80” adequado para ser usado no equipamento. A corrida para a caracterização das diferentes amostras vítreas foi realizada na faixa entre  $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  com passo angular de 0,02 e um tempo de contagem de 0,60 segundos por passo.

### 3.2.3 Determinação da densidade

A densidade das diferentes amostras foi medida pela técnica de picnometria (*Quantachrome Ultrapycnometer 1000*) usando gás Hélio. A técnica de picnometria com Hélio emprega o princípio de Arquimedes de fluido deslocado para determinar o volume. O fluido deslocado é um gás que pode penetrar nos mais finos lugares, assegurando um máximo de precisão. Por essa razão, hélio é recomendado, já que sua pequena dimensão atômica assegura penetração dentro de fendas e poros de aproximadamente 1Å.

No picnômetro, é possível determinar a densidade real de sólidos ou amostras em pó pela medida da diferença de pressão quando uma quantidade conhecida de hélio sob pressão flui de um volume conhecido de referência para um porta amostra contendo o sólido.

No caso deste estudo foram usados pequenos pedaços sólidos de amostra suficientes para preencher dois terços (2/3) da capacidade do porta-amostra de volume igual a 4,5 cm<sup>3</sup>, quantidade ideal para uma boa medida do equipamento.

## 3.3 Medidas de condutividade elétrica

### 3.3.1 Condutividade elétrica e espectroscopia de impedância complexa

Para medir a condutividade elétrica em materiais condutores iônicos ou semicondutores, geralmente é usada a técnica de espectroscopia de impedância complexa. Esta técnica consiste na aplicação de um sinal elétrico senoidal  $V(\omega) = V_0 \sin(\omega t)$  de pequena amplitude em uma ampla faixa de frequências, onde a resposta consiste de outro sinal senoidal de igual período, mas com diferente amplitude defasada do sinal de entrada por um ângulo de fase ( $\varphi$ ),  $i(\omega) = i_0 \sin(\omega t + \varphi)$ . A relação entre os dois sinais  $V(t)/I(t)$  é escrito na forma de um número complexo e chama-se impedância  $Z$  [60].

A representação cartesiana do número complexo impedância pode ser escrita através da soma de sua parte real e imaginária:

$$Z(\omega) = \text{Re}(\omega)(Z) + i \text{Im}(\omega)(Z) \quad (3.1)$$

Para realizar a medida basta colocar a amostra a ser testada entre dois eletrodos nos quais será aplicado um campo elétrico com corrente alternada de frequência variável. Os dados obtidos por este método representam a variação da impedância com a frequência e podem ser representados em gráficos de Bode ou Nyquist, gráficos de Módulo elétrico, gráficos de admitância, entre outros. Especialmente, o diagrama de Nyquist é muito usado na análise dos resultados. Neste gráfico, a parte imaginária da impedância é representada no eixo (Y) (ou as ordenadas) e a parte real no eixo (X) (ou abcissas). A resistência da amostra é lida no ponto de interseção do semicírculo com o eixo das abcissas na região de baixas frequências, à direita, conforme exemplo da Figura 3.2.

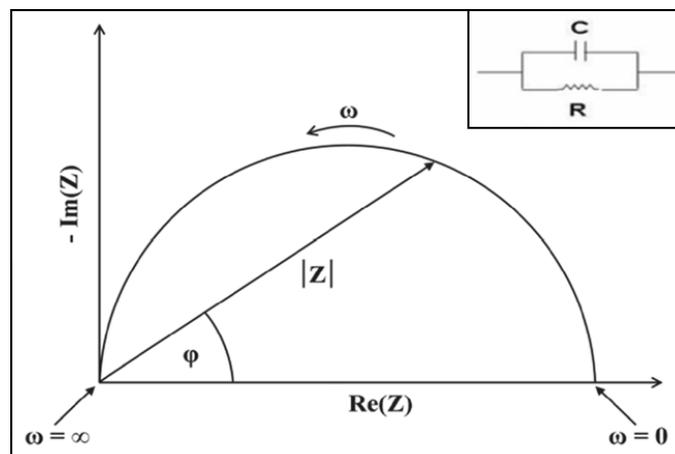


Figura 3.2 Plano complexo da impedância ou Diagrama Nyquist, para um circuito elétrico equivalente RC em paralelo (R= resistência, C= capacitância).

O diagrama de Nyquist fornece também, além da resistência da amostra o ângulo de descentralização, que está diretamente ligado à homogeneidade elétrica da amostra ou da fase correspondente (esse ângulo é zero no exemplo da Figura 3.2.).

*Randles* em 1947 [61] pela primeira vez demonstrou com sucesso que vários processos elétricos acontecendo dentro de uma célula eletroquímica podem ser representados por um circuito elétrico equivalente composto de resistores, capacitâncias, indutores, dentre outros componentes e as combinações em série e paralelo destes componentes, como o circuito RC em paralelo inserido na Figura 3.2. *Randles* propôs esta representação principalmente para fenômenos acontecendo na interface amostra-eletródo. *Macdonald* [60] extrapolou estas informações para os fenômenos que acontecem nas amostras e nas interfaces. O circuito equivalente tenta representar os processos ou fenômenos que ocorrem no interior da célula. Em outras palavras, o circuito equivalente consiste principalmente de resistores e capacitores segundo os quais, a migração de cargas e a polarização ocorrendo dentro da célula podem ser representadas.

As características principais da espectroscopia de impedância (EI) é o fato de que esta técnica emprega corrente alternada em frequência variável. Assim, a EI pode separar fenômenos de constante de tempos (produto RC – R= resistência, C= capacitância) diferentes. De fato, fenômenos com diferentes produtos RC responderão em diferentes frequências. Assim, é possível, por exemplo, separar a resistência do grão e contorno de grão em cerâmicas policristalinas assim como separar a polarização de eletródo que aparece em baixas frequências. Esse fato é importante, pois podemos medir a resistência do vidro eliminando a resistência causada pela polarização de eletródo.

É importante também salientar que, materiais com condução eletrônica não apresentam polarização de eletródo metálico, pois o elétron não é bloqueado na interface eletródo-eletrólito, como acontece com os íons. Assim, pela análise do diagrama de Nyquist - presença ou não de polarização de eletródo metálico - é possível concluir se existe ou não condução iônica.

O diagrama de Bode é uma representação gráfica que serve para caracterizar a resposta em frequência de um sistema. O diagrama de Bode, consiste, em dois gráficos em uma mesma figura: a variação do módulo de grandeza complexa impedância e do ângulo de fase, em função do logaritmo da frequência. Assim, complementando o diagrama de Nyquist, o diagrama de

Bode dá informações sobre a frequência utilizada. No caso de um circuito equivalente composto pela série de dois circuitos RC em paralelo, fornece dois semicírculos no diagrama de Nyquist, e dois patamares no diagrama de Bode.

Os diagramas de Módulo Elétrico servem para realçar fenômenos com menor capacitância e dá informações sobre o desvio da idealidade da resposta de um determinado composto. O módulo elétrico é também uma grandeza complexa e pode ser derivado da grandeza complexa impedância, através da expressão:  $M^* = j\omega C_o Z^*$  ( $\omega = 2\pi f$ ,  $C_o$  = capacitância da célula vazia). Percebe-se, portanto, que ao multiplicar o número complexo impedância pela frequência, os efeitos a altas frequências, como o do “*bulk*” serão realçados, complementando o gráfico de Nyquist, em que, algumas vezes, fenômenos em altas frequências não são visíveis por um problema de escala.

A parte imaginária do módulo é calculada a partir da parte real da impedância através da relação  $M'' = 2\pi f C_o Z'$ .

Na presente dissertação, para conhecer a condutividade elétrica das amostras foram realizadas medidas por espectroscopia de impedância (*Solartron SI 1260 Figura 3.3b, equipado com interface dielétrica*) em uma faixa de frequência entre 1 MHz e 100 mHz. O porta-amostra contendo a amostra foi colocado em um forno (*Novocontro*) que permite variação de temperatura do ambiente até 400°C, com precisão de 0,1°C. Devido à elevada condutividade elétrica dos materiais em estudo, os ensaios foram realizados da temperatura ambiente (298 K) até 200 °C (473 K), não necessitando o emprego de mais altas temperaturas, pois em maiores temperaturas, mantendo constante esta faixa de frequências, não seria possível observar um semicírculo bem formado no gráfico de Nyquist pela falta de pontos em altas frequências.

Foram usadas amostras circulares, de diâmetro aproximadamente de 10,0 mm e espessura variando entre 1,0 e 1,5 mm, e foram levemente polidas com lixa com tamanho de grão 400, para garantir um bom contato com os eletrodos. Posteriormente foram recobertas com ouro em cada lado por *sputtering* (Figura 3.3a).

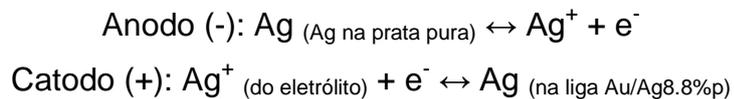


Figura 3.3 a) Amostras antes e depois de recobrimento com ouro e b) equipamentos utilizados neste projeto mostrando o impedâncimetro (à direita) e o forno (à esquerda) contendo o porta-amostra.

### 3.4 Aplicação do método da FEM para quantificação das condutividades iônicas e eletrônicas em relação à condutividade total

No presente trabalho, o método de F.E.M. foi testado, pois teoricamente é possível quantificar as contribuições elétricas a partir de resultados experimentais que podem ser relacionados com um valor de referência. No caso deste trabalho, como já mencionado, foram utilizados valores publicados por *Wachter* [59], que mediu a FEM de células eletroquímicas: Ag / AgCl(sólido) / liga AuAg. Utilizando ligas de AuAg em diferentes concentrações de Ag. No entanto, devido a algumas dificuldades associadas a este método, como por exemplo, medidas de F.E.M em pilhas em estado sólido, envolvendo, portanto, reações eletroquímicas em estado sólido que precisam de tempos maiores de estabilização das medidas de F.E.M (voltagem) que podem levar a tempos maiores de desenvolvimento da pesquisa, este é um método com poucos trabalhos divulgados na literatura. Não obstante, as dificuldades experimentais relacionadas a este método não devem ser maiores que aquelas apresentadas, por exemplo, pelos métodos de *Wagner* ou de *Tubandt*.

Para este trabalho foram montadas células eletroquímicas com cada um dos diferentes vidros do sistema em estudo ( $0,50[xAg_2O(1-x)V_2O_5].0,50P_2O_5$  ( $0 \leq x \leq 1$ )) em pó e foram usados eletrodos de Ag (cátodo) em pó e uma liga  $AuAg_{(8,8\% \text{ em peso})}$  (anodo) em pó. A diferença de potencial (ddp) desta pilha vem do fato de que as atividades de  $Ag^+$  são diferentes em prata pura e na liga Ag/Au. Trata-se, em última análise, de uma pilha de concentração, já que a prata está mais diluída na liga Ag/Au do que no eletrodo de prata pura. A F.E.M. da pilha surge justamente devido a esta diferença de concentração, que causa uma diferença entre a atividade química da prata em cada um dos eletrodos. Portanto, as reações envolvidas são:



(Quando se trata de pilha, ocorre Oxidação no Anodo e Redução no Catodo, o contrário ocorreria em uma eletrólise)

Reação total: Transferência de Ag do eletrodo prata pura para o eletrodo liga  $AuAg_{8,8\%p}$  gerando um aumento de concentração de prata na liga prata-ouro.

Assim, conhecendo as reações envolvidas é possível obter uma relação para o cálculo da FEM de referência:

$$FEM_{(ref.)} = - \frac{\Delta G_{(reação \ da \ pilha)}}{nF} \quad (3.2)$$

$n$ = número de elétrons trocados durante a reação, que no nosso caso é 1. Podemos então re-escrever a reação:

$$FEM_{(ref.)} = - \frac{\Delta G_{(reação \ da \ pilha)}}{F} \quad (3.3)$$

No caso da reação já descrita para a pilha:

$$\Delta G = G_{Ag}(liga AuAg) - G_{Ag}(Ag pura) \quad (3.4)$$

Escreve-se, também, por definição:

$$\Delta G = RT \ln a_{Ag}(liga AuAg) \quad (3.5)$$

Levando à expressão:

$$FEM_{(ref.)} = - \frac{RT \ln a_{Ag}(liga AuAg)}{F} \quad (3.6)$$

$\Delta G$ : Energia livre de dissolução da prata (Ag) na liga AuAg,  $G_{Ag}$ : energia livre da prata,  $n$ : Número de elétrons trocados na reação,  $F$ : Constante de Faraday ( $Cmol^{-1}$ ),  $R$ : Constante dos gases ( $JK^{-1}mol^{-1}$ ),  $T$ : Temperatura absoluta em Kelvin,  $a$ : Atividade termodinâmica.

O valor da FEM de referência pode ser calculado usando a expressão 3.6 ou pode ser tomado de alguma outra medida experimental usando uma célula com eletrólito sólido condutor de íons prata.

No caso do presente trabalho o valor de referência das diferenças de potencial (FEM) que foi usado não foi calculado, mas foi o valor de uma célula com eletrólito sólido, Ag / AgPO<sub>3</sub> ou AgI / Au-Ag<sub>8,8%em peso</sub>, cujo valor deve ser igual ao obtido por *Wachter* usando AgCl, já que AgPO<sub>3</sub> e AgI apresentam condutividade exclusivamente iônica. Além disso foi escolhida a liga de prata-ouro (AuAg<sub>8,8%p</sub>) pois é uma das ligas que também foi estudada por *Wachter* na sua pesquisa. Esclarecemos que *Wachter* fez medidas em altas temperaturas (200 °C – 400 °C), e que os valores apresentam uma variação linear com a temperatura. Os valores de *Wachter* foram, portanto, extrapolados para a faixa de temperatura utilizada nesse trabalho, ou seja, 80 °C - 120°C.

O sistema usado para as medidas de F.E.M pode ser descrito pela célula eletroquímica:

(-) Placa metálica de Ag / Ag (pó) + material vítreo (pó) / material vítreo (pó) / material vítreo (pó) + AuAg<sub>8,8%p</sub> (pó) / Placa metálica da liga AuAg<sub>8,8%p</sub> (+)

Material vítreo: série  $0,50[xAg_2O(1-x)V_2O_5].0,50P_2O_5$ ,  $0 \leq x \leq 1$

O material vítreo em pó é misturado com a prata em pó e com a liga prata-ouro em pó para melhorar o contato na interface amostra – eletrodo metálico. Estas misturas de pó foram prensadas em prensa manual usando uma pressão de 5 Mpa. Um exemplo da pastilha prensada pode ser encontrado na Figura 3.4.



Figura 3.4 Imagem das placas metálicas de Ag e da liga  $AuAg_{8,8\%p}$  e de uma amostra prensada, utilizadas para a confecção das pilhas, cuja FEM foram medidas com um milivoltímetro.

Nas pilhas ou células eletroquímicas basicamente é criada uma diferença de potencial (voltagem) pela diferença de concentração em Ag em ambos os lados do sistema. Assim, portanto, pode-se imaginar que os íons de  $Ag^+$  vão desde o catodo rico em prata até o anodo com uma concentração menor de prata, através da amostra prensada com composição de prata entre 0 e 1 (Figura 3.5). No entanto, convém lembrar que não é necessariamente o mesmo íon prata que se movimenta desde o anodo até o catodo. Esse movimento se dá por saltos e transferências no eletrólito, até que os íons  $Ag^+$  próximos ao anodo, se depositem na forma de prata metálica na interface anodo/eletrólito.

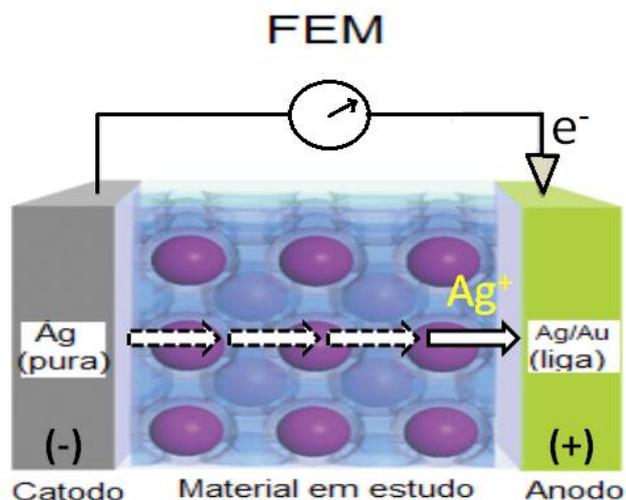


Figura 3.5 Célula eletroquímica ilustrativa para medidas de F.E.M. mostrando o deslocamento dos íons prata ( $\text{Ag}^+$ ) através do eletrólito desde o catodo, lado com maior concentração de prata, até o anodo, lado com menor concentração de prata. Figura igual à Figura 2.6, repetida aqui para maior clareza.

A Figura 3.6a é uma imagem da vista superior (lado com a mistura de vidro<sub>(pó)</sub> + liga  $\text{AuAg}_{8,8\%p}$  (pó)) (à esquerda), inferior (lado com a mistura de vidro<sub>(pó)</sub> +  $\text{Ag}$ (pó)) (à direita) e lateral de uma pastilha completa  $\text{Ag}$  (pó) + *material vítreo* (pó) / *material vítreo* (pó) / *material vítreo* (pó) +  $\text{AuAg}_{8,8\%p}$  (pó) e a Figura 3.6b é a foto da pilha completa, isto é, da mesma pastilha (Figura 3.6a) colocada entre o catodo (prata pura) e o anodo (liga  $\text{AuAg}_{8,8\%p}$ ) em contato com os eletrodos do porta-amostra, que por sua vez estão em contato com os fios do milivoltímetro, em contato com a placa da liga  $\text{AuAg}$ . Esta montagem vai dentro do forno transparente *BUCHI* (*BUCHI Glass oven B-585*) para as medidas de voltagem em diferentes temperaturas.

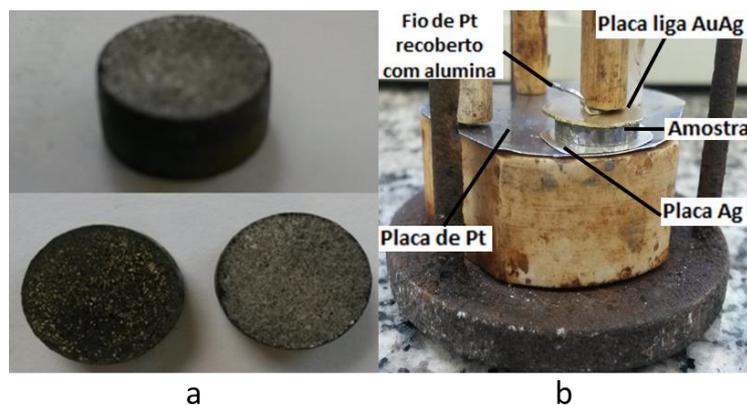


Figura 3.6 Fotografia da montagem experimental mostrando: a) vista lateral, superior e inferior; b) a pilha ou célula eletroquímica completa constituída da pastilha descrita em a) e colocada entre o anodo (Ag) e o catodo (liga AuAg<sub>8,8%p</sub>). A placa de Ag (anodo) liga-se ao milivoltímetro pelo contato com a base do porta-amostra, também de platina, e um dos outros fios de Pt recobertos com alumina, visíveis na foto.

Na Figura 3.7 observamos o sistema “macro” para as medidas de FEM. Do lado esquerdo a) tem-se o sistema “micro” ou pilha completa (ilustrado na Figura 3.6b) dentro do forno transparente, no centro b) encontra-se o controlador do forno e à direita c) está o milivoltímetro responsável pela medida da voltagem.

As pilhas foram medidas em três temperaturas (80 °C, 100 °C e 120 °C). Começando desde a mais alta temperatura (120 °C) para acelerar o processo de estabilização das reações. As pilhas foram mantidas geralmente por 24 hs em cada temperatura, para atingir satisfatoriamente a estabilidade da voltagem. No entanto, em algumas ocasiões foi necessário um tempo menor e em outras um tempo maior.

Para cada composição de vidro analisada foram feitas duas ou três pilhas para teste de reprodutibilidade e estabilidade garantindo assim a confiabilidade dos valores obtidos.

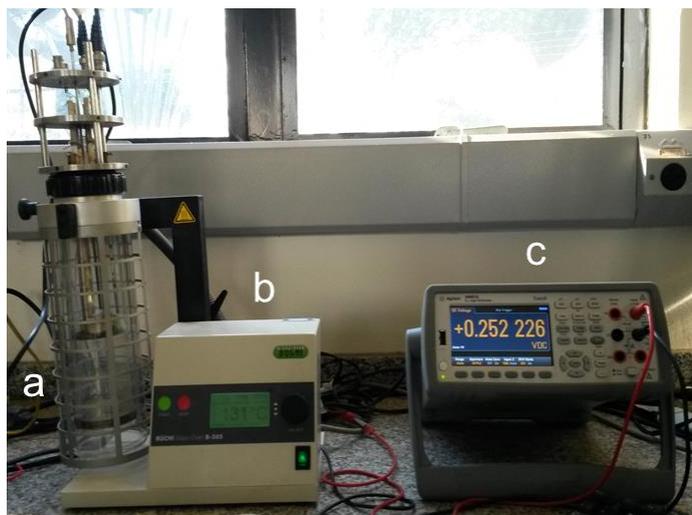


Figura 3.7 Montagem completa para medidas de FEM (força eletromotriz), a) porta-amostra com a pilha completa dentro do forno *Büchi*, b) controlador do forno *Büchi*, c) milivoltímetro.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Aparência dos vidros em estudo

A cor dos vidros obtidos variou entre amarela transparente para a amostra  $\text{AgPO}_3$  ( $x=1$ ) e pretas para as outras composições ( $0 \leq x \leq 0,8$ ). Amostras contendo óxido de vanádio geralmente ficam pretas mesmo com pouca quantidade deste material. Se as amostras são pretas, isso quer dizer que elas absorvem todos os comprimentos da luz visível. Portanto, os íons vanádios em diferentes números de oxidação promovem transições eletrônicas com energias tais que absorvem todos os comprimentos de onda da luz visível.

### 4.2 Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )

As temperaturas de transição vítrea foram determinadas por DSC, sendo que foi empregado nas curvas resultantes, o método de intersecção da tangente, como é ilustrado na Figura 4.1. Lembramos que a transição vítrea,  $T_g$ , promove uma mudança na linha de base da curva de DSC, na direção endotérmica. Esta mudança é provocada por uma diferença entre o calor específico,  $C_p$ , do vidro e do líquido super-refriado.

Os valores de temperatura de transição vítrea variaram entre 170 °C e 440 °C (Figura 4.2), sendo maiores as temperaturas para composições ricas em  $\text{V}_2\text{O}_5$ , provavelmente porque este é um formador condicional de vidro ou formador intermediário [62,63] que junto com o óxido de fósforo cria ligações mais fortes entre os átomos da estrutura do vidro. Ao contrário, o  $\text{Ag}_2\text{O}$  é um modificador de rede que pode quebrar progressivamente as ligações da rede macromolecular do vidro, diminuindo portanto a temperatura de transição vítrea já que estas temperaturas são muito sensíveis a pequenas substituições de óxidos formadores de rede por modificadores de rede [64].

Nenhum dos vidros preparados apresentou, em suas curvas de DSC, picos referentes à temperatura de cristalização.

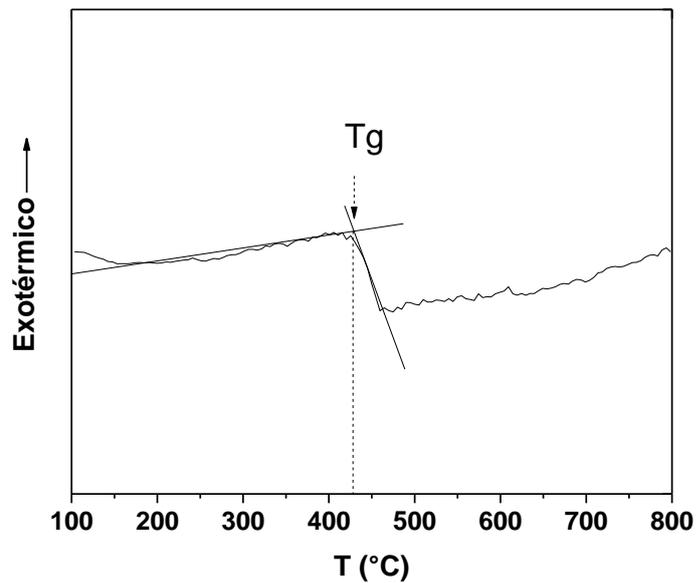


Figura 4.1 Determinação da temperatura de transição vítrea a partir de uma curva de DSC (vidro com  $x=0,4$ ) utilizando o método de interseção da tangente.

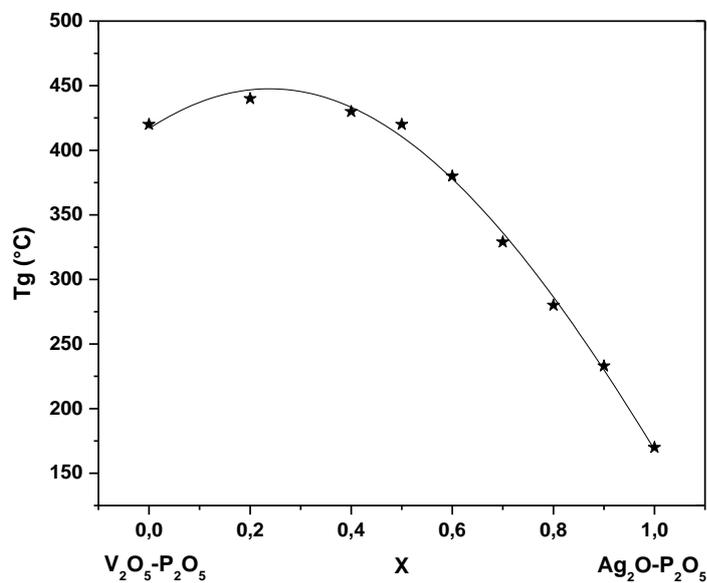


Figura 4.2 Variação da temperatura de transição vítrea em função da composição, para os vidros do sistema  $0,50[x\text{Ag}_2\text{O}(1-x)\text{V}_2\text{O}_5].0,50\text{P}_2\text{O}_5$ . A linha é um guia para os olhos.

### 4.3 Densidade

Para um valor fixo de  $P_2O_5$  a densidade dos vidros aumentou paulatinamente com o aumento da quantidade de  $Ag_2O$  e a diminuição de  $V_2O_5$  (Tabela 4.1). Estes valores de densidade são coerentes, pois o óxido de prata tem uma massa molar maior que o óxido de vanádio, por tanto a densidade das amostras ricas em  $Ag_2O$  deve ser maior, se a introdução de  $Ag_2O$  não alterar significativamente o volume molar dos vidros.

Tabela 4.1 Densidade dos vidros da série  $0,50[xAg_2O(1-x)V_2O_5].0,50P_2O_5$ . Os erros indicam o desvio padrão entre 10 medidas realizadas pelo equipamento.

<b>X</b>	<b>0</b>	<b>0,20</b>	<b>0,40</b>	<b>0,50</b>	<b>0,60</b>	<b>0,80</b>	<b>1</b>
<b>Densidade</b>	2,762	3,123	3,518	3,794	3,992	4,160	4,446
<b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>	±	±	±	±	±	±	±
	0,004	0,009	0,002	0,010	0,005	0,009	0,003

Os valores dos vidros com composições  $x = 0$  ( $0,50V_2O_5-0,50P_2O_5$ ) e  $x = 1$  ( $0,50Ag_2O-0,50P_2O_5$ ) podem ser comparados com resultados experimentais de trabalhos anteriores feitos por outros pesquisadores.

Esses resultados foram pesquisados através do software *Sciglass* (base de dados) e estão resumidos na Tabela 4.2. Como pode ser visto na Tabela 4.2, a variação destes resultados está dentro de uma faixa de dispersão baixa, e os resultados obtidos neste trabalho estão coerentes com os de literatura, o que indica também que o método de picnometria a Hélio utilizado para estas medidas é confiável.

No entanto, para analisar a influência de  $Ag_2O$  no empacotamento do vidro, deve-se calcular seu volume molar, que segue a expressão:

$$V_m = \frac{\sum_i^N x_i M_i}{\rho} \quad (4.1)$$

Onde,  $x_i$  = Fração molar do componente  $i$ ,  $M_i$  = massa molar (g/mol) do componente  $i$ ,  $\rho$  = densidade (g/cm<sup>3</sup>) do vidro.

Tabela 4.2 Densidade dos vidros 0,50V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 0,50Ag<sub>2</sub>O-0,50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> deste trabalho e de outros autores.

0,50V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – 0,50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,50Ag <sub>2</sub> O – 0,50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Autor	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Autor
2,85	Hirashima et al. [65]	4,38	Singh et al. [58]
2,80	Field et al. [66]	4,54	Denoyelle et al. [70]
2,80	Memon et al. [67]	4,45	Bogue et al. [71]
2,81	Kutub et al. [68]	4,47	Cutroni et al. [72]
2,80	Khawaja et al. [69]	4,46 ± 0,07	Média
2,81 ± 0,02	Média	4,446 ± 0,003	Esta dissertação
2,762 ± 0,004	Esta dissertação		

Na Tabela 4.3, encontram-se os valores de volume molar obtidos usando a equação 4.1 e a densidade obtida experimentalmente por meio da técnica de picnometria a Hélio (Tabela 4.1). Como se observa na Tabela 4.3 o volume molar vai diminuindo conforme se adiciona o óxido modificador (Ag<sub>2</sub>O). Sendo a prata um átomo mais pesado que o vanádio, a adição de prata aumenta a massa molar do vidro ( $\sum_i^N x_i M_i$ ). Sabemos também que a densidade (Tabela 4.1) aumenta com a adição de prata. Se o volume molar diminui, isto quer dizer que o aumento da densidade é mais importante ou mais rápido do que o aumento da massa molar. Se na substituição de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por Ag<sub>2</sub>O o número de átomos se mantivesse constante, poder-se-ia concluir que nas composições ricas em prata, os átomos estão mais densamente empacotados ou mais próximos uns dos outros do que nas composições ricas em vanádio. Mas, como na substituição de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por Ag<sub>2</sub>O, o número de átomos diminui, a conclusão acima fica comprometida. No entanto, fazendo o

calculado do volume molar corrigido pelo número de átomos totais, como indicado também na Tabela 4.3, se observa que os valores de volume molar diminuem e logo aumentam. O menor valor de volume e portanto o maior empacotamento se dá nas composições intermediárias  $x=0,5$  e  $x=0,6$ . O aumento dos valores nas composições ricas em  $\text{Ag}_2\text{O}$  é justificada precisamente pela grande presença íons  $\text{Ag}^+$ , pois estes são íons com um relativamente grande raio atômico ( $r = 0,144 \text{ nm}$ ), no entanto para a diminuição entre as composições  $0 \leq x \leq 0,5$  não temos uma justificativa clara e definitiva, porém pode ser devida à distribuição de tamanhos dos átomos de vanádio, oxigênio e prata que favorecem o empacotamento.

Os resultados do volume molar para cada composição podem ser vistos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Massa e volume molar dos vidros da série  $0,50[x\text{Ag}_2\text{O}(1-x)\text{V}_2\text{O}_5].0,50\text{P}_2\text{O}_5$ .

<b><i>x</i></b>	<b><i>Massa molar (g/mol)</i></b>	<b><i>Vol. Molar (cm<sup>3</sup>/mol)</i></b>	<b><i>Vol. Molar corrigido (cm<sup>3</sup>/mol)</i></b>
<b>0</b>	161,91 ± 0,01	58,621 ± 0,002	8,374 ± 0,002
<b>0,2</b>	166,90 ± 0,01	53,441 ± 0,003	8,097 ± 0,003
<b>0,4</b>	171,88 ± 0,01	48,858 ± 0,001	8,010 ± 0,001
<b>0,5</b>	174,38 ± 0,01	45,961 ± 0,003	7,660 ± 0,003
<b>0,6</b>	176,87 ± 0,01	44,305 ± 0,001	7,639 ± 0,001
<b>0,8</b>	181,85 ± 0,01	43,715 ± 0,002	8,095 ± 0,002
<b>1</b>	186,84 ± 0,01	42,024 ± 0,001	8,405 ± 0,001

O erro indicado é calculado pela propagação do erro experimental da densidade e do erro da massa molar, por sua vez calculado por erros tabelados da massa molar dos reagentes químicos.

#### 4.4 Estrutura não cristalina ou amorfa

Os espectros de difração de raios X (Figura 4.3) confirmaram o estado não cristalino das amostras, pois não há evidência de picos que indiquem difração por alguma estrutura cristalina.

Nos difratogramas, ficam claros os halos característicos de materiais não cristalinos, evidenciando-se diferenças na amplitude, intensidade e ângulo onde os halos de cada composição se apresentam. De fato, observa-se um aumento dos ângulos  $2\theta$  na localização do halo amorfo, à medida que se introduz o modificador  $\text{Ag}_2\text{O}$  no sistema. Isto é devido à modificação paulatina da estrutura quando é variada a composição com a adição do óxido modificador ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ).

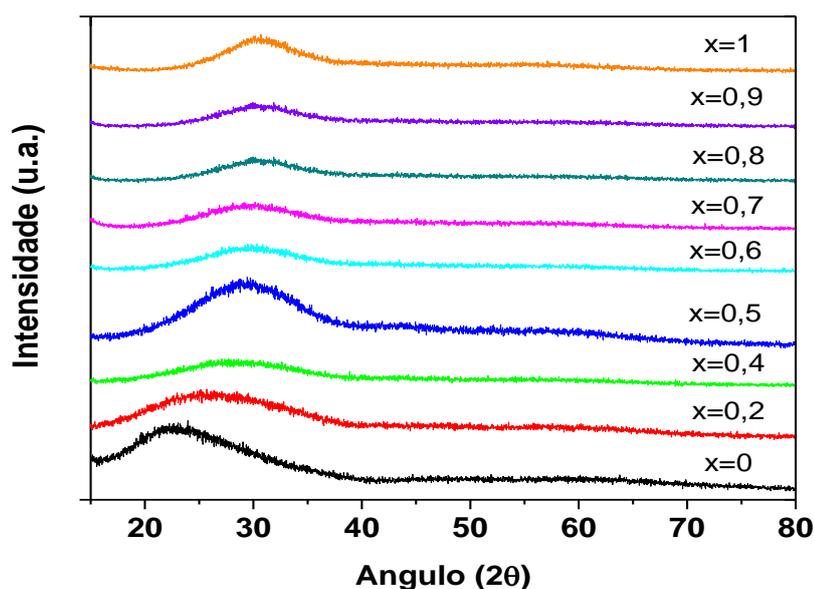


Figura 4.3 Espectros de DRX de todos os vidros  $(0,50[x\text{Ag}_2\text{O}(1-x)\text{V}_2\text{O}_5]0,50\text{P}_2\text{O}_5; 0 \leq x \leq 1)$ .

Para uma análise mais precisa destes resultados devem ser usadas outras técnicas como, aplicação de transformada de *Fourier*, *NMR* e *IR* que brindem maiores informações sobre as estruturas e ligações dos átomos em cada vidro, o que poderia ser interessante em um trabalho futuro, mas que foge

ao escopo deste trabalho. A confirmação do caráter não cristalino das amostras é suficiente para nossa caracterização.

#### 4.5 Espectroscopia de impedância complexa

Os resultados de impedância, apresentados em diagramas de Nyquist, indicam comportamentos diferentes para três faixas de composições, conforme Figura 4.4.

Para as amostras com composições  $0 \leq x \leq 0,5$ , os gráficos de Nyquist são semelhantes aos da Figura 4.4a. Esses gráficos mostram um semicírculo bem definido, e revelam a baixas frequências (lado direito do gráfico), um acúmulo de pontos sem resposta de polarização de eletrodo, indicando ausência de condução iônica, o que é um comportamento típico de uma amostra com condução predominantemente eletrônica. No gráfico também observamos que, com o aumento da temperatura, a resistência da amostra vítrea vai diminuindo. Este comportamento, diminuição da resistência com a temperatura, é comum para todas as composições, e esperado para este tipo de material.

Para as composições ricas em óxido de prata ( $0,7 \leq x \leq 1$ ), o diagrama (Figura 4.4b) é composto por um semicírculo a altas frequências seguido de uma reta em baixas frequências. Esta reta pode representar o bloqueio dos íons no eletrodo, efeito conhecido como polarização de eletrodo, que é característico para materiais com condutividade predominantemente iônica.

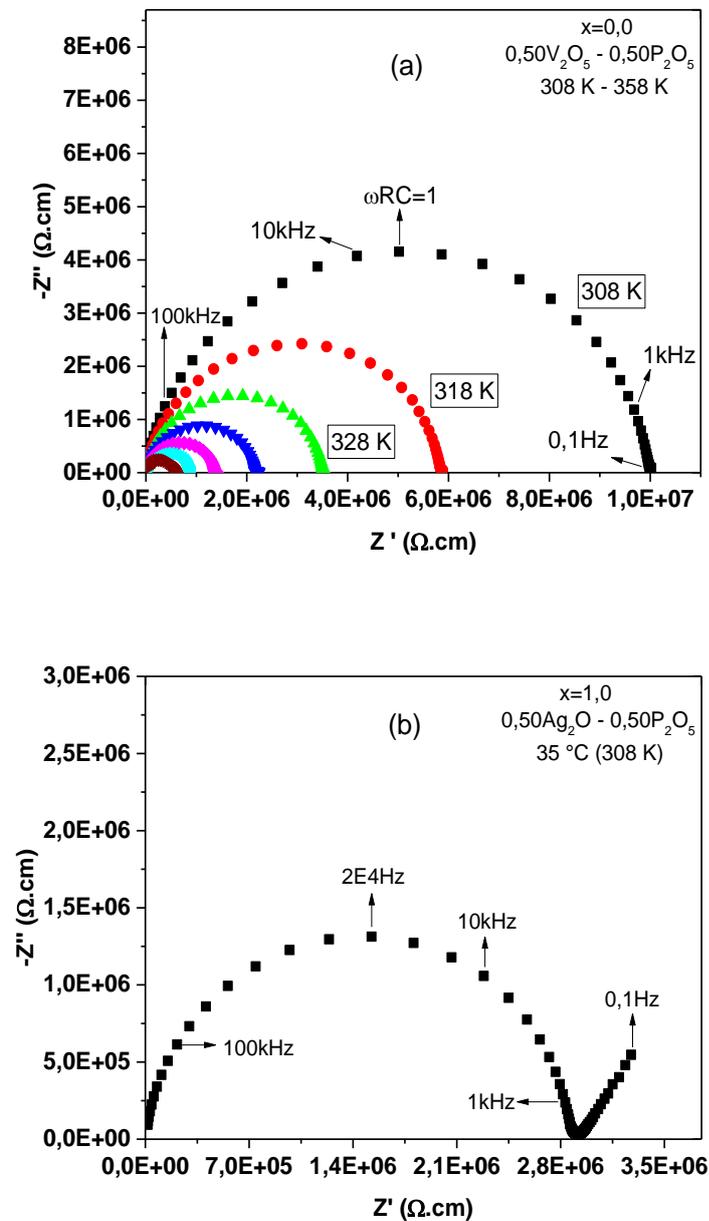


Figura 4.4 Curvas de impedância complexa das amostras  $x=0$  (a) e  $x=1$  (b). Para a composição  $x=0$ , ( $0,50V_2O_5-0,50P_2O_5$ ) o gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K.

A composição intermediária  $x=0,6$  ( $0,25Ag_2O.0,25V_2O_5.0,50P_2O_5$ , Figura 4.5, apresenta um só semicírculo deformado a baixas frequências no gráfico de Nyquist.

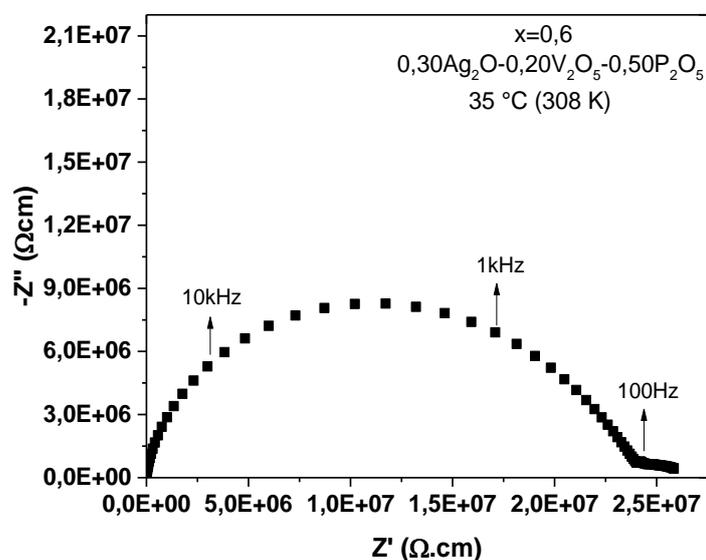


Figura 4.5 Curva de impedância complexa da amostra  $x=0,6$ .

Segundo alguns autores [72] uma sobreposição de dois semicírculos pode corresponder a uma condutividade mista (eletrônica-iônica). No entanto, este comportamento pode também ser devido à sobreposição de dois semicírculos correspondentes à soma da resistência do vidro mais alguma interferência dos eletrodos ou impedância interfacial [15] durante as medidas de condutividade. Ainda assim parece claro que existe uma condução mista já que os conteúdos de  $\text{Ag}_2\text{O}$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  são suficientemente altos para criar condições para o transporte de íons  $\text{Ag}^+$  como também para o transporte de elétrons entre íons  $\text{V}^{4+}$  e  $\text{V}^{5+}$ . Para verificar este resultado, a medida de impedância foi repetida em outra amostra (pastilha diferente, porém do mesmo lote ou *batch* do vidro de composição,  $x=0,6$ , e o resultado apresentado na Figura 4.6. Nesta figura, observa-se que de novo aparece um semicírculo deformado em baixas frequências, mas esta deformação não é exatamente igual à deformação da primeira amostra, o que indica a não reprodutibilidade de algum fenômeno, podendo então ser atribuído à interface eletrodo-amostra. De fato, a interface eletrodo-amostra depende da aderência do eletrodo na amostra, que por sua vez depende do grau de polimento do vidro e das

condições de deposição do eletrodo, o que torna o comportamento dos pontos a baixa frequência pouco reproduzível.

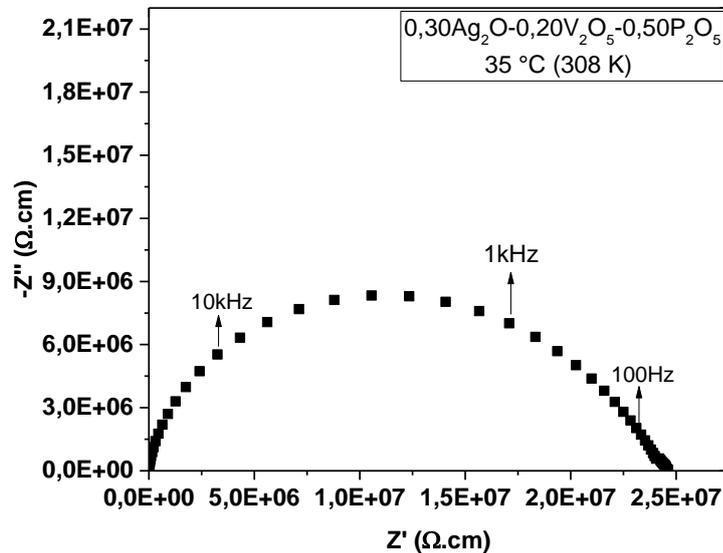


Figura 4.6 Plano complexo de impedância de uma segunda amostra de composição  $x=0,6$  a  $35\text{ °C}$  ( $308\text{ K}$ ), mostrando comportamento ligeiramente diferente da amostra na Figura 4.5.

Com o objetivo de se compreender os fenômenos presentes nessa amostra, foi usado o *software Z-view* para analisar os dados de impedância complexa desta composição ( $x=0,6$ ) a  $35\text{ °C}$  por meio de três diferentes circuitos equivalentes. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 4.7. Na Figura 4.7a se observa claramente que o ajuste usando um circuito equivalente RC simples não se ajusta bem com os pontos experimentais, isto sugere que pode existir mais de um semicírculo no gráfico. Um resultado semelhante aparece na Figura 4.7b, na qual para um circuito com dois RC em série o ajuste com os pontos experimentais é um pouco melhor, porém continua insatisfatório. Finalmente foi usado o circuito equivalente de Maxwell [60,73], Figura 4.7c, que apresentou excelente ajuste com os pontos experimentais, o circuito RC de *Maxwell* escolhido é composto por dois valores de resistência em paralelo com um valor de CPE também em paralelo, e mais uma CPE em série com uma das resistências. Os valores de CPE são de ordens de

grandeza de  $10^{-11}$  e  $10^{-10}$  F, estes valores correspondem, respectivamente a valores de CPE para *bulk* (vidro) e para camada superficial ou interface amostra-eletrodo [74] indicando que a deformação do semicírculo é devido à interferência de uma camada superficial, no entanto não é descartada a opção de alguma interferência na interface eletrodo-amostra. O ajuste dos dados de uma pastilha diferente do mesmo vidro, Figura 4.5, usando o circuito de *Maxwell* forneceu os mesmos resultados.

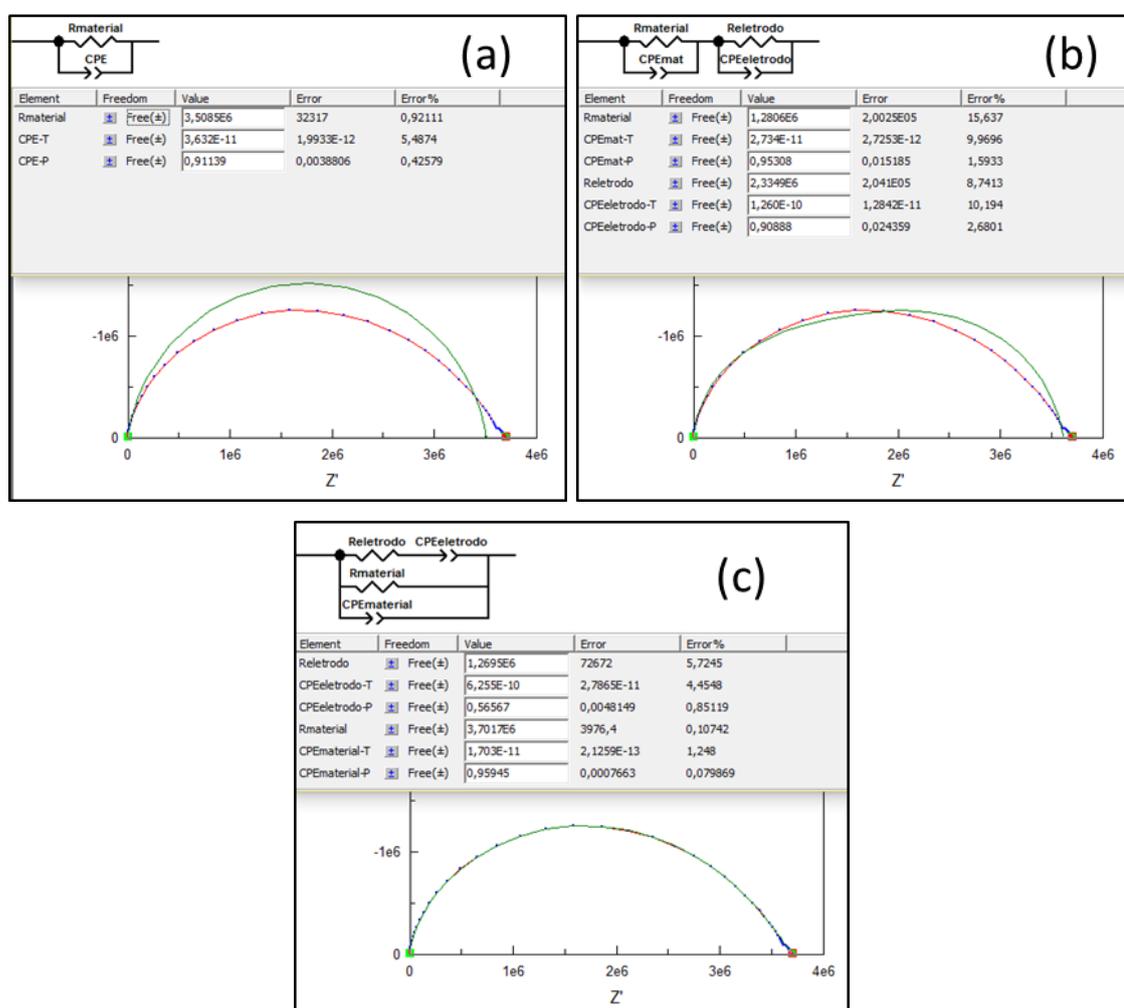


Figura 4.7 Exemplo de *Fitting* (linha verde) ou ajuste dos pontos experimentais (pontos azuis) obtidos a 35 °C, do gráfico de *Nyquist* para a composição do vidro com  $x=0,6$  ( $0,30\text{Ag}_2\text{O}-0,20\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5$ ) (Figura 4.5). O *fiting* foi obtido usando o software *Z-view* e a) um circuito equivalente RC em paralelo, b) dois circuitos RC em serie e c) o circuito equivalente de *Maxwell*.

Além disso, foram feitos gráficos de outros formalismos de impedância (Bode e Módulo Elétrico) que servem como ferramenta para analisar o comportamento elétrico dos materiais em diferentes frequências destacando possíveis fenômenos que nos gráficos de Nyquist não podem ser enxergados inicialmente. Esses gráficos foram feitos para confirmar a suposição de que a aparência do semicírculo da composição  $x=0,6$  é devido ao eletrodo. O contato na interface amostra-eletrodos pode ser afetado por uma camada de ar (oriundo da falta de contato do eletrodo com o eletrólito), umidade superficial, falta de homogeneidade nas superfícies, entre outros.

Como indica a Figura 4.8, para duas temperaturas (35 °C e 95 °C), não existe dois patamares distintos para  $|Z|$  nem picos ou ombros na variação do ângulo de fase.

Na Figura 4.9, diagramas das partes imaginárias do módulo elétrico ( $M''$ ) e impedância ( $Z''$ ) para duas temperaturas (35 °C e 95 °C) observa-se um só pico tanto para  $M''$  quanto para  $Z''$  em toda a faixa de frequências. Nota-se que a frequência de relaxação (frequência no topo do semicírculo) de  $M''$  e  $Z''$  são diferentes, para os dois gráficos, sendo que a frequência máxima para  $Z''$  é ligeiramente inferior, denotando um comportamento não ideal das amostras [75].

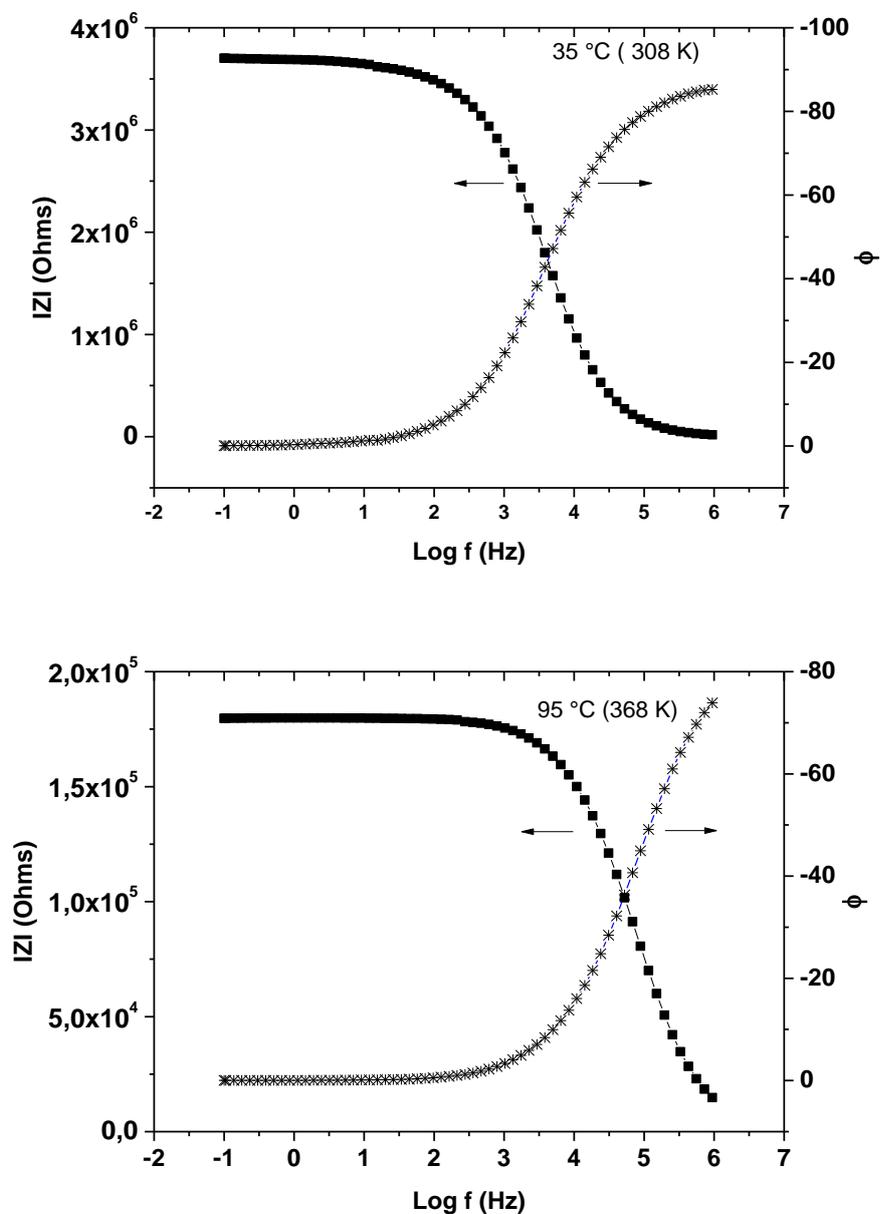


Figura 4.8 Diagrama de Bode da amostra  $x=0,6$  ( $0,30\text{Ag}_2\text{O}-0,20\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5$ ) a 35 °C (308 K) e 95 °C (368 K).

Nestes gráficos não há nenhuma variação ou efeito estranho como algum outro pico ou ombro bem marcado que indicasse a presença de dois fenômenos com tempo de relaxação diferentes. No entanto os gráficos de Nyquist para a composição  $x=0,6$  mostrando um semicírculo deformado sugerem, de fato, dois fenômenos de relaxação diferentes, ou outros

fenômenos que puderam ser ajustados com o circuito de *Maxwell*, conforme Figura 4.9b.

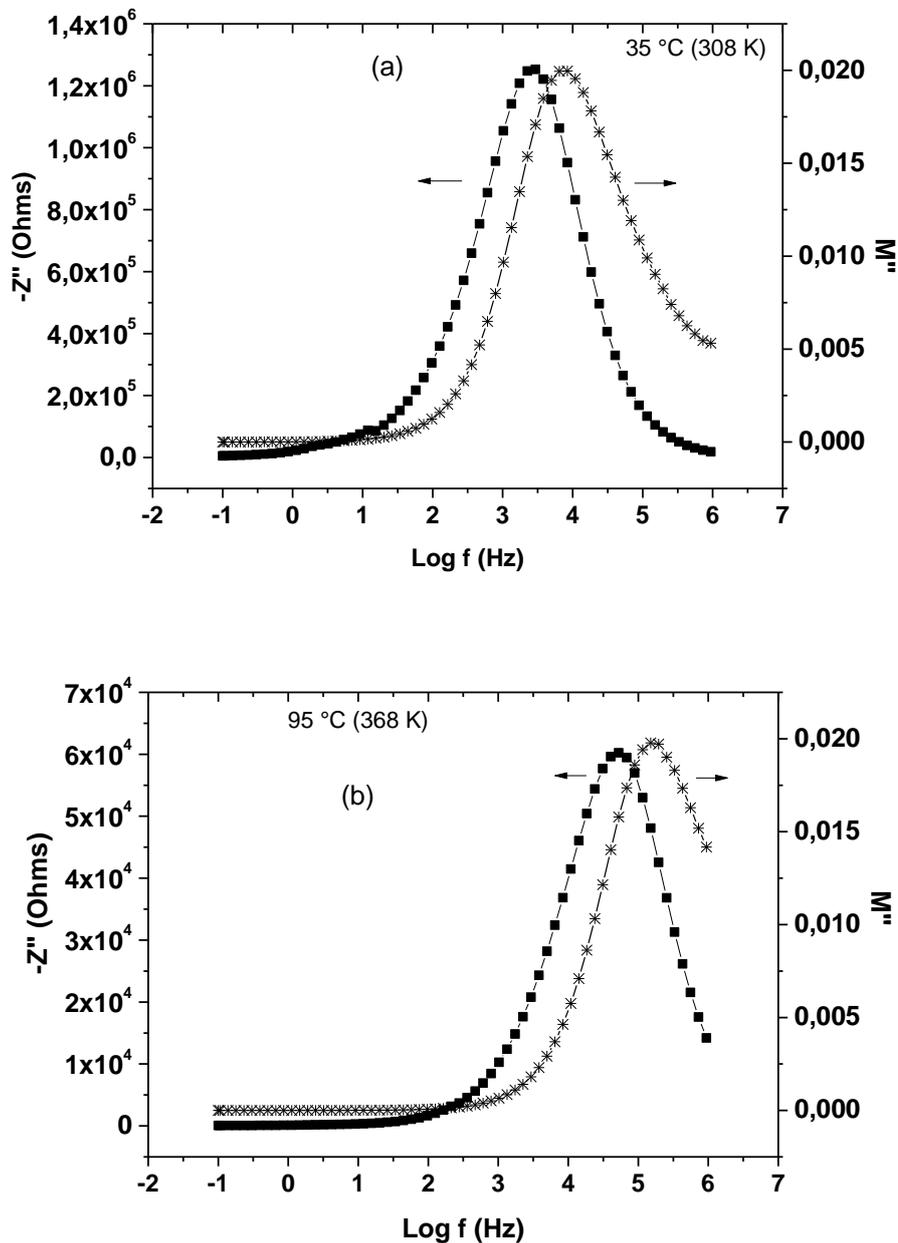


Figura 4.9 Partes imaginárias da impedância e módulo elétrico para a composição  $x=0,6$  ( $0,30\text{Ag}_2\text{O} \cdot 0,20\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,50\text{P}_2\text{O}_5$ ) a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  (308 K) (a) e  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  (368 K) (b).

#### 4.6 Condutividade elétrica

A Figura 4.10 apresenta a condutividade elétrica de todas as amostras em gráfico de Arrhenius. A condutividade elétrica foi calculada segundo a relação:  $\sigma=1/R \cdot L/S$ , onde R é a resistência da amostra, e L/S seu fator geométrico, L= espessura, S = área em contato com o eletrodo. A resistência das amostras foi deduzida através do ajuste dos pontos do diagrama de Nyquist, utilizando um circuito RC simples, como indicado na Figura 4.7a, exceto para a amostra com x=0,6, para a qual foi utilizado o circuito de *Maxwell*, indicado na Figura 4.7c.

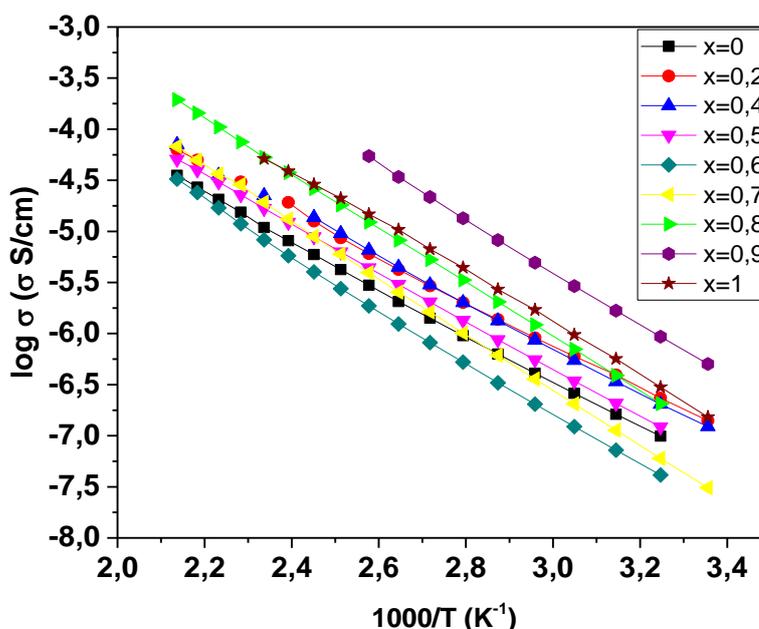


Figura 4.10 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos vidros do sistema  $0,50[xAg_2O(1-x)V_2O_5].0,50P_2O_5$ .

Pode-se observar que, conforme esperado, para todas as amostras a condutividade é favorecida pelo aumento da temperatura seguindo um comportamento do tipo Arrhenius, Equação 2.5, que repetimos aqui para maior clareza:

$$\sigma^e = \sigma_o^e \exp\left(-\frac{Ea}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

Essa equação pode ser “linearizada” para:

$$\log \sigma = \log \sigma_o - \frac{Ea}{2,3k_B T} \quad (4.2)$$

onde,  $Ea$  (energia de ativação) é proporcional à inclinação da reta do gráfico  $\log \sigma \times 10^3/T$  (gráfico de Arrhenius) e  $\sigma_o$  (fator pré-exponencial) é a intersecção da reta com o eixo das ordenadas. Tanto a inclinação da reta quanto a intersecção com o eixo  $y$  são fornecidos pela regressão linear dos pontos experimentais, utilizando-se o *software Origin*<sup>®</sup>.

Percebe-se, pela simples análise visual, que a Figura 4.10 apresenta retas com diferentes inclinações, refletindo diferentes energias de ativação. Os valores de energia de ativação,  $\log \sigma_o$  e condutividade a 55 °C encontram-se na Tabela 4.4. Os valores de energia de ativação e  $\log \sigma_o$  representam a média dos valores obtidos de medidas em duas pastilhas diferentes do mesmo lote, e o erro indicado é o desvio padrão entre os dois valores.

Tabela 4.4 Valores de energia de ativação,  $\log \sigma_o$  e  $\log \sigma$  a 55°C de todas as composições estudadas.

<b>X</b>	<b>Ea (eV)</b>	<b>log <math>\sigma_o</math> (<math>\sigma_o</math>: S/cm)</b>	<b>log <math>\sigma_{55^\circ\text{C}}</math> (<math>\sigma</math>: S/cm)</b>
<b>0,0</b>	0,456 ± 0,002	0,38 ± 0,04	-6,63
<b>0,2</b>	0,433 ± 0,004	0,43 ± 0,06	-5,37
<b>0,4</b>	0,453 ± 0,004	0,67 ± 0,05	-5,38
<b>0,5</b>	0,475 ± 0,002	0,78 ± 0,05	-5,57
<b>0,6</b>	0,513 ± 0,002	1,12 ± 0,02	-5,90
<b>0,7</b>	0,549 ± 0,002	1,71 ± 0,03	-5,62
<b>0,8</b>	0,531 ± 0,002	2,00 ± 0,03	-5,08
<b>0,9</b>	0,511 ± 0,004	2,32 ± 0,06	-4,49
<b>1,0</b>	0,509 ± 0,004	1,77 ± 0,04	-5,00

A variação das energias de ativação assim como do fator pré-exponencial com a composição ( $x$ ) encontra-se na Figura 4.11. Nessa figura os valores de energia de ativação no lado rico em vanádio são relativamente baixos ( $E_a = 0,43 - 0,46$  eV). Para os vidros com composições entre  $0,6 \leq x \leq 1$ , os valores de energia de ativação são mais elevados ( $E_a = 0,51 - 0,55$  eV). Estas composições são ricas em óxido de prata e, portanto, a condutividade é majoritariamente realizada por íons  $Ag^+$ . Assumindo que nestas composições apesar de ter condutividade mista existe uma predominância eletrônica e/ou iônica, estes grupos de valores indicam que o salto de elétrons entre íons  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$  precisa de menor energia do que precisam os íons de  $Ag^+$  para se movimentarem. Além disso, esta acontecendo uma modificação continua no arranjo atômico pela adição progressiva do modificador de rede ( $Ag_2O$ ) que altera a barreira para o salto iônico. Finalmente o vidro com composição intermediária  $x=0,5$  apresenta um valor de  $E_a = 0,48$  eV, valor intermediário entre os dois grupos.

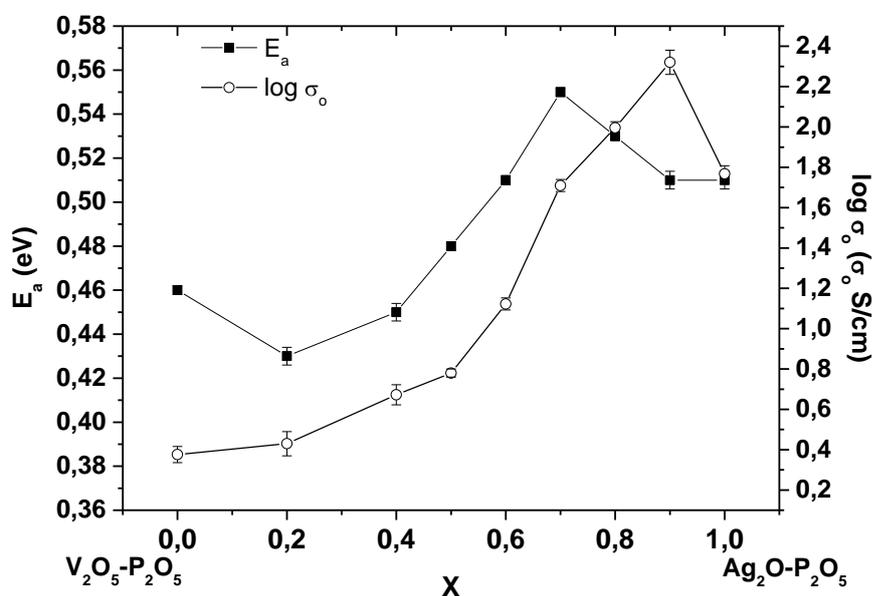


Figura 4.11 Evolução da energia de ativação e do fator pré-exponencial com a composição ( $x$ ), nos vidros do sistema  $0,50[xAg_2O(1-x)V_2O_5].0,50P_2O_5$ .

O comportamento da condutividade com a variação da composição em uma temperatura constante de 55 °C (328 K) pode ser analisado na Figura 4.12, na qual observamos uma depressão ou queda na curva com um mínimo para  $x=0,6$ .

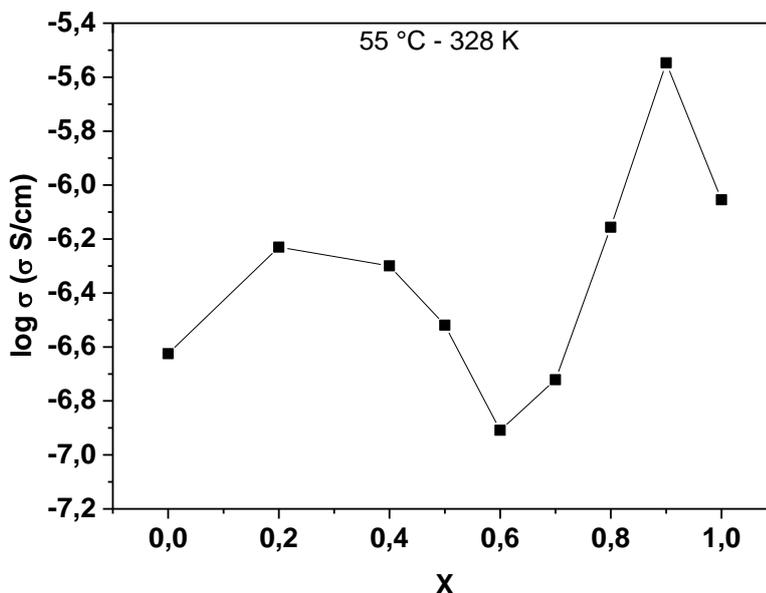


Figura 4.12 Evolução do logaritmo da condutividade elétrica a 55 °C, com a composição ( $x$ ), nos vidros do sistema  $0,50[x\text{Ag}_2\text{O}(1-x)\text{V}_2\text{O}_5].0,50\text{P}_2\text{O}_5$ .

Este comportamento, com mínimo na condutividade elétrica para  $x$  próximo a 0,5, já foi observado em outros sistemas. Como foi mencionado anteriormente, as duas hipóteses formuladas para explicar este fenômeno, são: a) interação entre o cátion móvel e o elétron do pequeno polaron b) efeito de diluição, sem interação entre as cargas negativa do elétron e positiva do cátion. O modelo do efeito de diluição prevê condutividade mista somente para a amostra  $x=0,5$ . Na região rica em  $\text{V}_2\text{O}_5$ , a condutividade eletrônica seria predominante e a iônica desprezível, enquanto na região rica em  $\text{Ag}_2\text{O}$ , a condutividade seria predominante e a eletrônica desprezível.

Para melhor visualizar a dependência da condutividade elétrica com a energia de ativação de condução e com o fator pré-exponencial  $\log \sigma_0$ , a Figura 4.13 apresenta as três variáveis no mesmo gráfico.

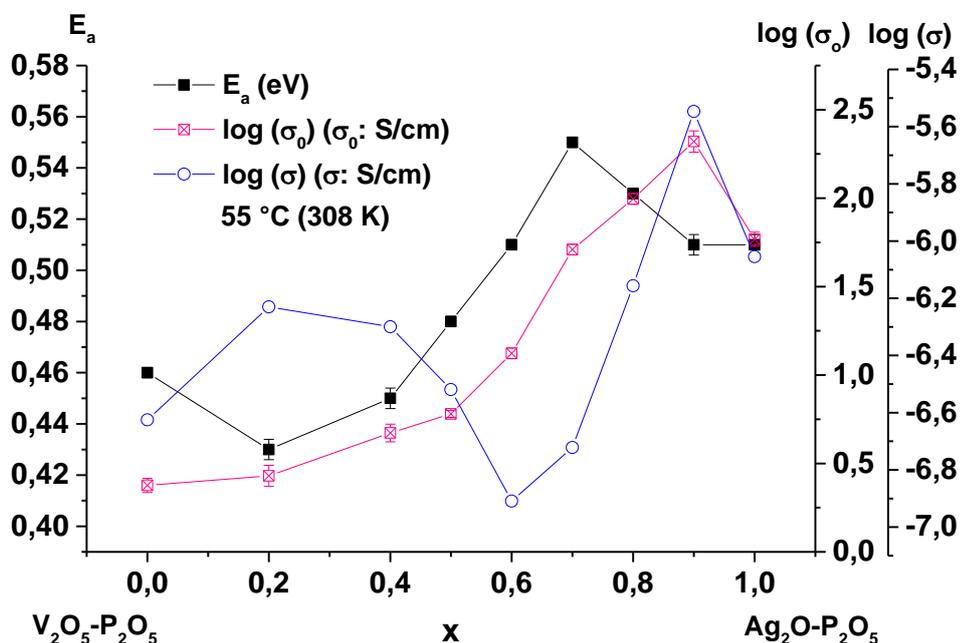


Figura 4.13 Dependência da condutividade elétrica com a energia de ativação ( $E_a$ ) de condução e com o fator pré-exponencial sigma zero ( $\log \sigma_0$ ) no sistema vítreo  $0,50[xAg_2O(1-x)V_2O_5].0,50P_2O_5$ , ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Na faixa de composições  $0 \leq x \leq 0,6$  da Figura 4.13, observa-se um comportamento da condutividade elétrica e da energia de ativação coerente, já que com um aumento da energia de ativação a condutividade diminui e com uma diminuição da energia de ativação a condutividade aumenta. Isto como já é conhecido acontece, pois se os íons ou elétrons precisam de uma menor energia de ativação para se moverem de um sítio para outro, isto vai favorecer a condutividade elétrica. No entanto, na composição  $x = 0,7$ , a condutividade aumenta mesmo com o aumento da energia de ativação ( $E_a$ ) o que só pode ser explicado por uma contribuição feita pelo fator pré-exponencial ( $\sigma_0$ ) que também está aumentando progressivamente, já que de acordo com a equação de Arrhenius,  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / k_B T)$ , se a energia de ativação que está dentro de uma exponencial não está tendo um efeito maior sobre a condutividade aquilo que deve estar afetando mais a condutividade é o fator pré-exponencial que está multiplicando a exponencial da energia de ativação.

Em geral, em uma série de vidros, como por exemplo, em estudos sobre o efeito de alcalino misto [76], ou de formador misto [77,78] o máximo de condutividade coincide com o mínimo de energia de ativação. Isto pode ser compreendido, pois o fator pré-exponencial sigma zero ( $\sigma_0$ ) da equação de Arrhenius (equação 2.2) não varia muito nestes casos. Porém, na Figura 4.13, percebe-se que o mínimo em condutividade não coincide com o máximo em energia de ativação. Isto só pode ser atribuído à contribuição do fator sigma zero ( $\sigma_0$ ), que cresce monotonicamente com x. Esta não coincidência, entre o máximo de energia de ativação e o mínimo de condutividade também foi observado por *Montani* [12,13] nos vidros  $\text{Ag}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ , que também apresentam condutividade mista. Alguns autores como *Souquet et al.* [43] e *Takahashi et al.* [41] sugerem valores distintos para o fator pré-exponencial, na região com predominância eletrônica e na região com predominância iônica. No entanto, no caso deste trabalho, percebe-se que esse fator pré-exponencial muda gradativamente, sugerindo, a existência de uma região de condução mista, ou uma interferência entre os dois mecanismos de condução, iônica e eletrônica.

#### 4.6.1 Análise do termo pré-exponencial

Pode-se também observar que, de acordo com os resultados da Tabela 4.4 e a Figura 4.11 as composições ricas em óxido de vanádio apresentam valores de  $\log \sigma_0$  menores do que 1, as composições ricas em óxido de prata apresentam valores próximos a 2, e composições intermediárias apresentam valores intermediários entre 1 e 2.

Diferenças nos valores de sigma zero ( $\sigma_0$ ) já foram observadas por outros autores, por exemplo, *Takahashi et al.* [41] em vidros  $\text{Li}_2\text{O.V}_2\text{O}_5.\text{P}_2\text{O}_5$  encontraram valores de  $\sigma_0 \approx 10^1$  (S/cm) para composições mais eletrônicas ( $x < 30\%$ mol  $\text{Li}_2\text{O}$ ) e valores de  $\sigma_0 \approx 10^2\text{-}10^3$  (S/cm) para composições mais iônicas ( $x > 30\%$ mol  $\text{Li}_2\text{O}$ ). *Bazan et al.* [42] em vidros  $\text{Li}_2\text{O.WO}_3.\text{P}_2\text{O}_5$  encontraram valores de  $\log \sigma_0 \approx 0,35\text{-}0,85$  (S/cm) para x entre 2 e 10%mol  $\text{Li}_2\text{O}$  e valores de

$\log \sigma_o \approx 2-2,5$  (S/cm) para  $x$  maiores de 10%mol  $\text{Li}_2\text{O}$ . Ungureanu et al. [43] no sistema  $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  encontraram valores de  $\log \sigma_o \approx 1-2$  (S/cm) para  $0 \leq x \leq 0,7$  e valores de  $\log \sigma_o \approx 2,7-3,1$  (S/cm) para  $0,8 \leq x \leq 1$ . Assim, os resultados de literatura concordam para valores de  $\log \sigma_o$  menores ou iguais a 1 no caso de condução eletrônica, e  $\log \sigma_o$  próximo a 2 nos casos de condução iônica.

De fato, ao analisarmos as equações que descrevem os mecanismos para a condução eletrônica e para a condução iônica, pode-se perceber que os fatores pré-exponenciais de cada mecanismo são distintos.

#### 4.6.2 Análise do termo pré-exponencial na condução eletrônica

A condutividade eletrônica por pequeno polaron pode ser expressa com a relação proposta por MOTT [37,38], equação 2.3, que repetimos aqui para maior clareza:

$$\sigma = \frac{\nu_o n e^2 \lambda^2 c (1 - c)}{k_B T} \exp(-2\alpha\lambda) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

Onde  $\nu_o$  é a frequência característica do fonon,  $n$  o número de sítios de íons de metais de transição por unidade de volume,  $\lambda$  a separação entre um nível receptor e um nível doador,  $c$  é a fração molar de sítios ocupados por elétrons e  $\alpha$  o fator de tunelamento. Finalmente  $E_a$  é a energia de ativação para o salto. Esta relação pode ser escrita de uma forma simplificada como:

$$\sigma = \sigma_o^e \exp\left(-\frac{E_a^e}{RT}\right) \quad (4.3)$$

Em que  $\sigma_o^e$  indica o termo pré-exponencial para a condutividade eletrônica:

$$\sigma_o^e = \frac{v_o n e^2 \lambda^2 c (1 - c)}{k_B T} \exp(-2\alpha\lambda) \quad (4.4)$$

Os valores de energia de ativação como já foi mencionado têm uma variação nas composições ricas em vanádio que afeta significativamente a condutividade elétrica, já que esta energia está dentro de uma exponencial. No entanto, os resultados experimentais (Tabela 4.4 e Figura 4.11) mostram que, além da energia de ativação, também os fatores pré-exponenciais têm um aumento progressivo com x. Assim, a variação do fator pré-exponencial  $\sigma_o^e$  também contribui para uma variação na condutividade elétrica destes vidros, sobretudo se lembrarmos que o mínimo de condutividade elétrica não coincide com o máximo de energia de ativação.

Teoricamente, os valores do fator pré-exponencial são muito próximos, pois na equação 4.4 os termos  $v$ ,  $c$ ,  $n$  variam muito pouco e os demais são constantes. Assim, a partir dos resultados experimentais, e usando a equação 4.4, pode-se calcular os termos  $\alpha$  para as diferentes composições de vidro. A distância de salto,  $\lambda$ , pode ser calculada ( $\lambda = (1/n_v)^{1/3}$ ), a partir do número de íons vanádio por unidade de volume ( $n_v$ ), que por sua vez é obtido da densidade das amostras usando a expressão  $n_v = (2fm\rho Na)/Mm(\text{vidro})$ , sendo,  $2fm$  = duas vezes a fração molar de vanádio, (o fator 2 vem do fato de que cada  $V_2O_5$  tem dois átomos de vanádio),  $\rho$ : densidade do vidro,  $Na$ : número de Avogadro e  $Mm$ : massa molar do vidro. A temperatura foi tomada como 400 K que é um valor intermediário da faixa de temperatura usada. Os valores da frequência  $v_o$  e concentração ( $c(1-c)$ ) foram assumidos como  $10^{13}$  Hz e 0,25 respectivamente [79,80]. Assim, tendo-se os valores experimentais de sigmazero ( $\sigma_o$ ), podemos calcular os valores do fator de tunelamento alfa ( $\alpha$ ), para as composições até  $x=0,5$ . Na Tabela 4.5 estão resumidos os valores obtidos.

Tabela 4.5 Valores calculados de  $n_v$ ,  $\lambda$ , e  $\alpha$  para diferentes composições.

	$x=0$	$x=0,2$	$x=0,4$	$x=0,5$
$n_v$ (at/cm <sup>3</sup> )	1,03E+22	9,02E+21	7,40E+21	6,55E+21
$\lambda$ (cm)	4,60E-08	4,80E-08	5,13E-08	5,34E-08
$\alpha$ (1/cm)	5,07E+7	4,68E+7	3,78E+7	3,36E+7
$Exp(-2\alpha\lambda)$	0,009	0,011	0,021	0,028

Na Tabela 4.5 observamos um aumento na distância entre íons vanádio com o aumento paulatino do modificador de vidro  $Ag_2O$ . Isto é coerente, já que a quantidade de íons  $Ag^+$  por unidade de volume vai aumentando, enquanto que a quantidade de íons vanádio por unidade de volume diminui o que altera, portanto, a estrutura vítrea, e aumenta a distância entre íons vanádio.

O fator de tunelamento ( $\alpha$ ) também se vê afetado, diminui, precisamente devido à diminuição de íons  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$ . No entanto, se olharmos o termo  $exp(-2\alpha\lambda)$  da equação 4.4, este termo aumenta, o que não deveria acontecer, pois este termo representa a probabilidade de tunelamento, que deveria diminuir, à medida que a distância entre os íons vanádio aumenta. Este aumento no fator  $exp(-2\alpha\lambda)$  pode também ser atribuído ao aumento de  $(\sigma_o^e)$ .

Portanto, de acordo com a análise realizada do fator pré-exponencial ( $\sigma_o^e$ ) nesta faixa de composições ricas em vanádio, pode se inferir que a variação na condutividade está sendo afetada pela variação da energia de ativação, mas que também existe uma pequena contribuição do fator pré-exponencial  $\sigma_o^e$ , à condutividade.

De acordo, com os resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial (Tabela 4.5 e Figura 4.11) pode-se considerar que, no sistema de vidros em estudo, a região com predominância eletrônica é aquela com  $0 \leq x \leq 0,4$ .

### 4.6.3 Análise do fator pré-exponencial na condução iônica

No caso dos vidros onde a condução iônica predomina, a expressão que relaciona a condutividade elétrica com a temperatura pode ser escrita como [43,81]:

$$\sigma = n \frac{v_o F^2 \lambda^2}{6RT} \exp\left(\frac{\frac{\Delta Sf}{2} + \Delta Sm}{R}\right) \exp\left(\frac{-\frac{\Delta Hf}{2} + \Delta Hm}{RT}\right) \quad (4.5)$$

$n$ : concentração de portadores de carga ( $\text{at.cm}^{-3}$ ),  $v_o$ : frequência característica (Hz ou  $\text{s}^{-1}$ ),  $F$ : constante de Faraday (C),  $\lambda$ : distância média entre portadores de carga (cm ou Å),  $R$ : constante dos gases ( $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$ : temperatura absoluta (K),  $\Delta Sf$ : Entropia de formação do portador de carga (par catiônico ou par intersticial, cuja concentração é igual à concentração de portadores de carga efetivos) (J),  $\Delta Sm$ : Entropia de migração do par catiônico (J),  $\Delta Hf$ : Entalpia de formação de um par intersticial (J) e  $\Delta Hm$ : Entalpia de migração do portador de carga (J).

Onde  $E_a^i$  é a energia de ativação necessária para o deslocamento do íon, representada pela soma das contribuições das entalpias de formação e de migração de um par iônico, associado ao portador de carga.

Assim, desprezando a contribuição dos termos da entropia, já que no material amorfo vidro, espera-se que a diferença de entropia antes e depois do salto seja muito pequena, o termo  $\sigma_o^i$  pode ser reduzido a:

$$\sigma_o^i = n \frac{F^2 \lambda^2 v_o}{6RT} \quad (4.6)$$

Podemos calcular o fator pré-exponencial ( $\sigma_o^i$ ) usando a equação 4.6, onde o número de portadores de carga (íons  $\text{Ag}^+$ ) por unidade de volume ( $n_v$ ) foi obtido a partir da densidade das amostras, a temperatura foi tomada como 400 K, o valor da frequência foi assumido como  $10^{13}$  Hz, e  $\lambda$  foi

calculado a partir da relação  $\lambda=(1/n_v)^{1/3}$ .  $F$  e  $R$  são as constantes de Faraday e dos gases respectivamente. Os resultados tanto dos valores calculados usando a equação 4.6 como os valores experimentais do fator pré-exponencial ( $\sigma_o^i$ ) em logaritmo base 10 estão resumidos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Valores experimentais e calculados do logaritmo do fator pré-exponencial ( $\sigma_o^i$ ) das amostras com  $0,5 \leq x \leq 1$ , para os vidros  $0,50[xAg_2O(1-x)V_2O_5].0,50P_2O_5$ .

$X$	$n_v$ (at/cm <sup>3</sup> )	$\lambda$ (cm)	$\log(\sigma_o^i)$ exp. ( $\sigma_o^i$ em S.cm <sup>-1</sup> )	$\log(\sigma_o^i)$ cal. ( $\sigma_o^i$ em S.cm <sup>-1</sup> )
<b>0,5</b>	6,55E21	5,34E-08	0,88 ± 0,03	2,16
<b>0,6</b>	8,16E21	4,97E-08	1,66 ± 0,04	2,19
<b>0,7</b>	---	---	1,71 ± 0,03	---
<b>0,8</b>	1,10E22	4,49E-08	2,00 ± 0,02	2,24
<b>0,9</b>	---	---	2,32 ± 0,05	---
<b>1</b>	1,43E22	4,12E-08	1,78 ± 0,03	2,27

Teoricamente, o termo pré-exponencial,  $\sigma_o^i$  ou  $\log \sigma_o^i$ , varia muito pouco e normalmente tende a valores muito próximos. De fato, como pode ser observado na Tabela 4.6, os valores de  $\log(\sigma_o^i)$  cal. tendem a aumentar com  $x$ , mas se mantêm muito próximos. Este aumento acontece, já que apesar da distância ( $\lambda$ ) estar elevada ao quadrado na equação 4.6, este valor é pequeno comparado com o valor da quantidade de átomos por unidade de volume ( $n_v$ ), isto é, o aumento de  $n_v$  supera a diminuição da distância entre íons  $Ag^+$ , portanto, o produto destes dois termos,  $n\lambda^2$  aumenta progressivamente.

Neste trabalho, os resultados experimentais indicaram que este termo pré-exponencial  $\log \sigma_o^i$  para o sistema vítreo em estudo aumenta progressivamente com a variação da composição. Em especial, a condutividade elétrica na região “iônica”, faixa de composições ( $0,6 \leq x \leq 1$ ) é afetada não somente pela energia de ativação, mas também pelo aumento progressivo do fator pré-exponencial. Assim, na faixa de composição considerada, o produto entre o valor de  $\sigma_o^i$  (que aumenta) e o valor de  $\exp(-$

$E_a/k_B T$ ) (que diminui, já que  $E_a$  aumenta) gera um aumento da condutividade elétrica ( $\sigma$ ), de acordo com a equação 4.5.

Por outro lado, a diminuição da condutividade entre  $x=0,9$  e  $x=1$  é precisamente devido ao fato de que o fator pré-exponencial ( $\sigma_o^i$ ) diminui enquanto que a energia de ativação permanece constante.

Assim, pelos resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial (Tabela 4.6 e Figura 4.11) pode-se considerar que, no sistema de vidros em estudo, a região com predominância iônica é aquela com  $0,7 \leq x \leq 1$ .

#### 4.6.4 Análise geral do fator pré-exponencial

A hipótese de diluição parece coerente, pois a substituição progressiva de um agente modificador em uma rede vítrea vai transformando e/ou alterando os mecanismos de condução indo desde uma condução principalmente eletrônica devido à presença de  $V_2O_5$ , até uma condução principalmente iônica. A diminuição da condutividade eletrônica, na região rica em  $V_2O_5$ , quando se adiciona o agente modificador  $Ag_2O$  pode ser justificada pelo aumento da distância entre os íons de vanádio quando se adiciona  $Ag_2O$ . Isto faz com que o salto de elétrons entre íons  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$  seja dificultado em relação ao que seria em composições com uma maior concentração de íons vanádio. No caso da região rica em vanádio, até a composição  $x=0,4$  há pouca variação do fator pré-exponencial ( $\sigma_o^e$ ). Nesta região, há um aumento da energia de ativação, mas ainda fica dentro de valores esperados para uma condução eletrônica em vidros com óxido de vanádio ( $E_a \sim 0,5$ ).

A partir de uma certa concentração de  $Ag_2O$ ,  $x=0,7$  os valores do termo pré-exponencial e da energia de ativação sugerem uma condução iônica predominante. No entanto, a variação contínua dos termos pré-exponenciais sugere que, nas amostras com valores intermediários de  $x$ , ( $x=0,5$  e  $0,6$ ), há a contribuição dos dois mecanismos de condução, eletrônico e iônico.





A título de exemplo, na Figura 4.14 podemos observar a estabilidade da voltagem com o tempo em duas temperaturas da pilha tendo AgI como eletrólito. Nessa figura podemos observar também como a temperatura favorece o aumento da voltagem.

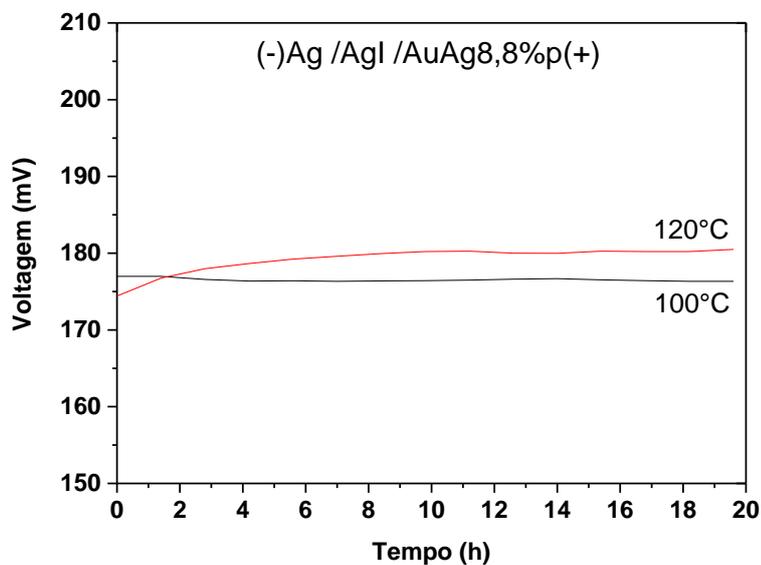


Figura 4.14 Voltagem em função do tempo em 100 °C e 120 °C da pilha (-)Ag / AgI / AuAg<sub>8,8%p</sub>(+).

Os valores de  $FEM_{exp}$  obtidos em três diferentes temperaturas, das pilhas com eletrólitos de AgI e com o vidro  $\text{AgPO}_3$ , assim como os valores  $FEM_{ref}$  extrapolados de *Wachter* [59], que usou eletrólito sólido de AgCl entre os mesmos eletrodos (Ag e liga  $\text{AuAg}_{8,8\%p}$ ) encontram-se na Figura 4.15. Os erros indicam o desvio padrão entre todos os valores lidos no intervalo de tempo considerado, desprezando pequenos intervalos de estabilização iniciais. Foram realizadas, no mínimo duas pilhas para cada eletrólito sólido empregado. Observa-se uma boa coerência entre os valores de voltagem das duas pilhas obtidas experimentalmente, e os valores de *Wachter*. Lembra-se que os valores de voltagem em baixas temperaturas (80 °C, 100 °C e 120 °C) da pilha (-)Ag / AgCl /  $\text{AuAg}_{8,8\%p}$ (+) foram estimados por extrapolação da curva

de força eletromotriz em função da temperatura elaborada por *Wachter* em seu trabalho.

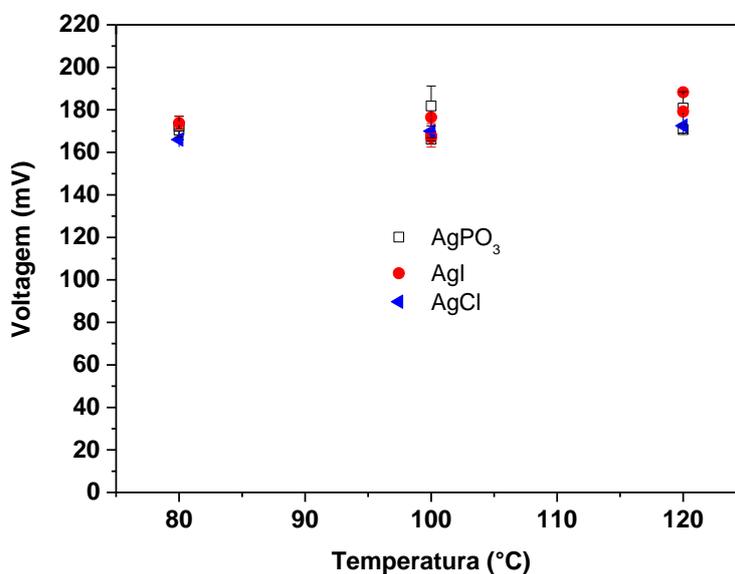


Figura 4.15 Tensão (FEM) em função da temperatura para as pilhas (-)Ag / AgPO<sub>3</sub> ou AgI ou AgCl / AgAu<sub>8,8%ρ</sub>(+). Os valores da tensão nas três diferentes temperaturas da pilha com AgCl foram obtidos extrapolando a curva de força eletromotriz em função da temperatura elaborada por *Wachter* [59].

Na Tabela 4.7, encontram-se resumidas a média dos valores da FEM obtidos para as diferentes células eletroquímicas construídas com um mesmo eletrólito. Pode-se observar que os valores são próximos entre eles como se esperava. Portanto, o valor do número de transferência ( $t_i$ ) para as pilhas com eletrólitos iônicos neste caso foi  $t_i \approx 1$ , confirmando a confiabilidade da metodologia empregada.

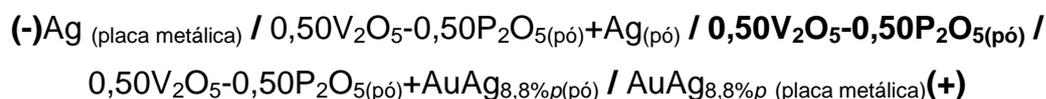
Tabela 4.7 Média dos valores experimentais da FEM para as células eletroquímicas usando AgI e AgPO<sub>3</sub> como eletrólito sólido.

AMOSTRA	FEM (mV) 80 °C	FEM (mV) 100 °C	FEM (mV) 120 °C
<b>AgI</b>	175 ± 3	170 ± 2	186 ± 2
<b>AgPO<sub>3</sub></b>	171 ± 2	174 ± 5	175,8 ± 5
<b>AgCl</b> *	166	170	172,5

\* Valores tomados da referência [59] extrapolando a curva de força eletromotriz em função da temperatura elaborada por *Wachter*.

#### 4.7.2 F.E.M com um separador condutor eletrônico entre os eletrodos

Posteriormente foram preparadas as pilhas empregando como separador a composição vítrea 0,50V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (x=0), que como já foi mencionado, é um condutor puramente eletrônico.



Para estas pilhas se esperava que a voltagem fosse zero por serem amostras sem íons Ag<sup>+</sup>, e com íons vanádio com diferentes estados de oxidação (V<sup>4+</sup> e V<sup>5+</sup>), o que propicia condução 100% eletrônica. Isto foi corroborado com os valores de força eletromotriz obtidos, os quais se encontram resumidos na Figura 4.16 e na Tabela 4.8. Neste caso a relação entre FEM experimental e FEM referencia deve ser zero, pois os elétrons que passam pelo separador “curto-circuitam” a pilha e não existe transferência iônica, portanto,  $t_i = 0$ .

Para as células eletroquímicas com esta composição vítrea x=0 (0,50V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), só foram feitas duas amostras, pois foram suficientes para confirmar o valor zero da força eletromotriz. Esclarece-se que os valores negativos não têm significado, apenas indicam um valor próximo a zero.

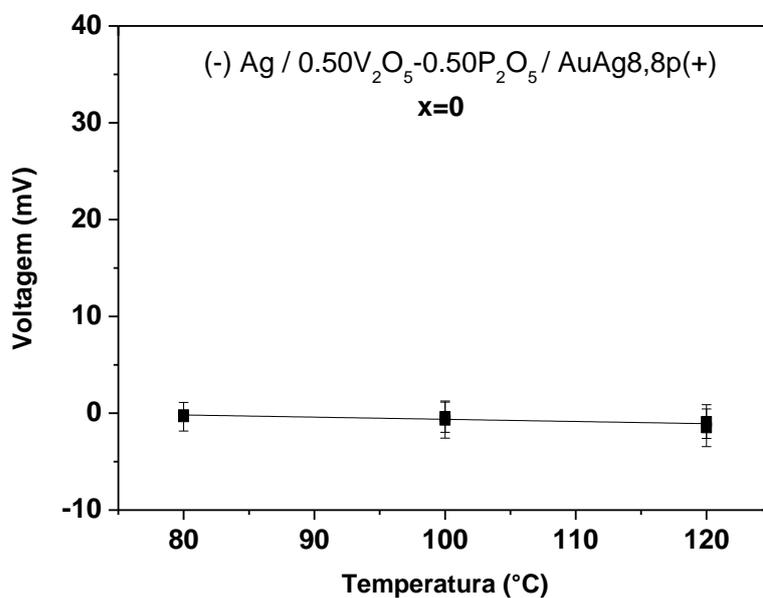


Figura 4.16 Comportamento da tensão em função da temperatura para pilhas (-)Ag / vidro x=0 (0,50V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) / AuAg<sub>8,8%p</sub>(+).

Tabela 4.8 FEM para as pilhas usando um condutor eletrônico como separador entre dois eletrodos: (-)Ag / 0,50V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / AgAu<sub>8,8%p</sub>(+) em diferentes temperaturas.

<b>AMOSTRA</b>	<b>FEM (mV) 80 °C</b>	<b>FEM (mV) 100 °C</b>	<b>FEM (mV) 120 °C</b>
<b>1</b>	-0,4 ± 1,5	-0,7 ± 1,9	-1,5 ± 1,9
<b>2</b>	-0,2 ± 0,4	-0,4 ± 1,6	-0,9 ± 1,7
<b>Media FEM (mV)</b>	-0,3 ± 0,9	-0,5 ± 1,7	-1,2 ± 1,8

### 4.7.3 Resultados esperados para F.E.M com separador condutor iônico-eletrônico entre os eletrodos

Os testes das pilhas com vidros das composições extremas  $x=0$  ( $0,50V_2O_5-0,50P_2O_5$ ) e  $x=1$  ( $0,50Ag_2O-0,50P_2O_5$ ) do sistema vítreo, foram muito satisfatórios, pois, nos dois casos as expectativas inicialmente esperadas foram satisfeitas.

Assim, esperava-se que, para as pilhas com separadores condutores mistos, eletrônico-iônico, com vidros de diferentes composições ( $0,2 \leq x \leq 0,9$ ) ao se aumentar paulatinamente a quantidade de  $Ag_2O$  no eletrólito, enquanto diminui a quantidade de  $V_2O_5$ , ocorresse um aumento progressivo da voltagem ou um comportamento que separasse marcadamente uma região com condutividade predominantemente eletrônica e uma região com condutividade predominantemente iônica como na Figura 4.17. De fato, com o aumento progressivo da concentração de  $Ag_2O$  nos eletrólitos, ou nos separadores das pilhas ou células eletroquímicas, deveria ocorrer um aumento progressivo do número de transferência iônica ( $t_i$ ) desde zero (0) até um (1).

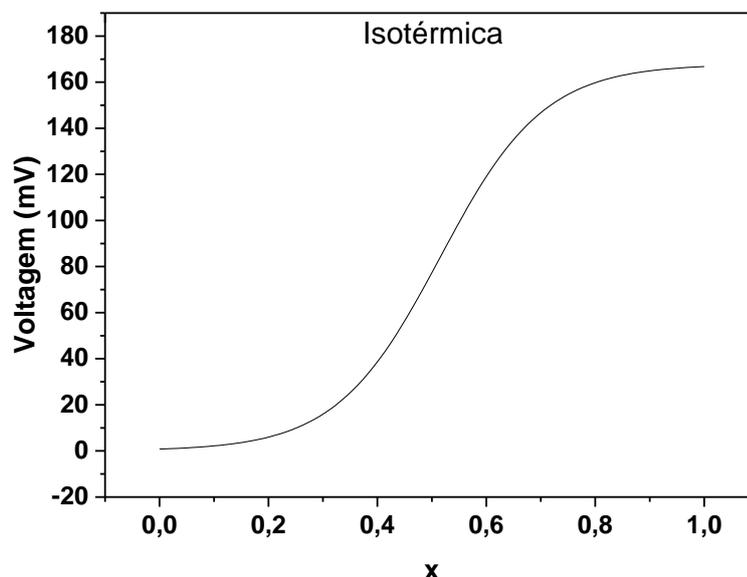


Figura 4.17 Curva isotérmica esperada da F.E.M (voltagem) em função da composição dos separadores (eletrólitos) da célula eletroquímica em estudo.

#### 4.7.4 Resultados obtidos de F.E.M com separador condutor iônico-eletrônico entre os eletrodos

Os resultados experimentais, mostram um aumento na FEM das pilhas com os eletrólitos de composições vítreas  $x=0,5$  ( $0,25\text{Ag}_2\text{O}-0,25\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5$ ),  $x=0,6$  ( $0,30\text{Ag}_2\text{O}-0,20\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5$ ) e  $x=0,7$  ( $0,35\text{Ag}_2\text{O}-0,15\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5$ ) até atingir um valor máximo para a pilha com o eletrólito de composição  $x=0,7$ , superior à FEM da pilha  $(-)\text{Ag}/\text{AgPO}_3/\text{AuAg}_{8,8\%}\text{P}(+)$ , como pode ser observado na Figura 4.18.

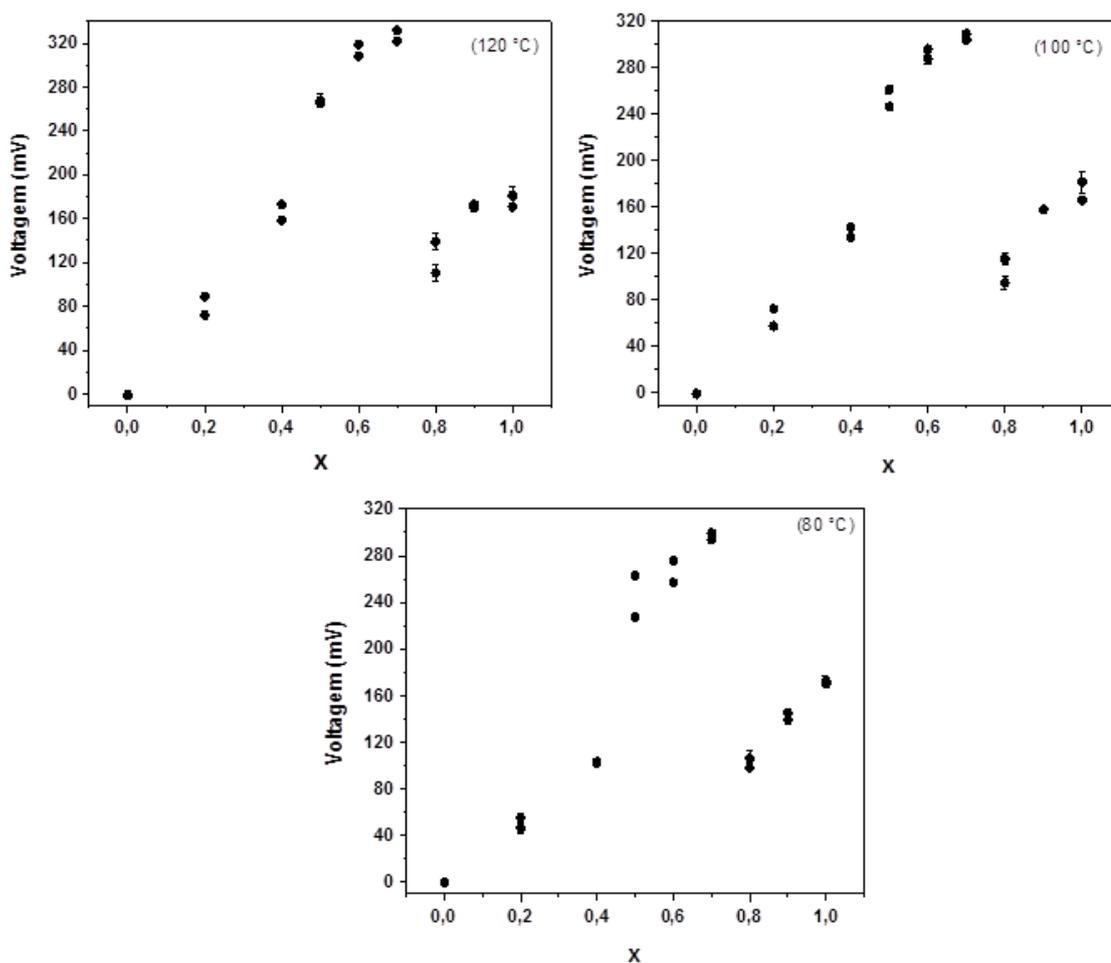


Figura 4.18 Curvas isotérmicas obtidas da F.E.M (voltage) em função da composição.

O máximo observado na Figura 4.18 não era esperado, pois, isso significaria pela expressão 3.8,  $FEM_{(exp.)}/FEM_{(ref.)} = 1 - t_e = t_i$ , que o número de transporte iônico dos eletrólitos das pilhas que forneceram  $FEM_{(exp.)} > FEM_{(ref.)}$ , seria maior do que 1, o que não tem sentido físico.

No entanto, é interessante notar que o máximo da FEM se dá para a pilha com eletrólito de composição na região em que a condutividade elétrica é mínima, Figura 4.12.

A explicação que se dá para este fenômeno é baseada na redução de prata metálica e uma difusão local de íons prata ( $Ag^+$ ) desde a interface eletrodo/eletrólito, em direção ao interior do eletrólito, em ambos os eletrodos da célula eletroquímica. Essa difusão acontece graças à redução da prata, em ambos os eletrodos, favorecida pelos elétrons do sistema, criando uma nova concentração local de  $Ag^+$  dentro da pilha, provocando diferenças de potencial (FEM) maiores que os previstos. Esse fenômeno seria observado nas pilhas com eletrólitos com condutividade iônica e eletrônica comparáveis, pois para que ele ocorra, é necessário a presença tanto de condução iônica quanto de eletrônica (Figura 4.19). Assim, quando se mede a diferença de potencial da célula eletroquímica ou pilha não é realmente medida a diferença de potencial da célula eletroquímica inicialmente prevista, já que o eletrodo AuAg não possui mais a mesma composição química (%p de Au deve aumentar) e a atividade da prata não é mais aquela medida por *Wachter* [59].

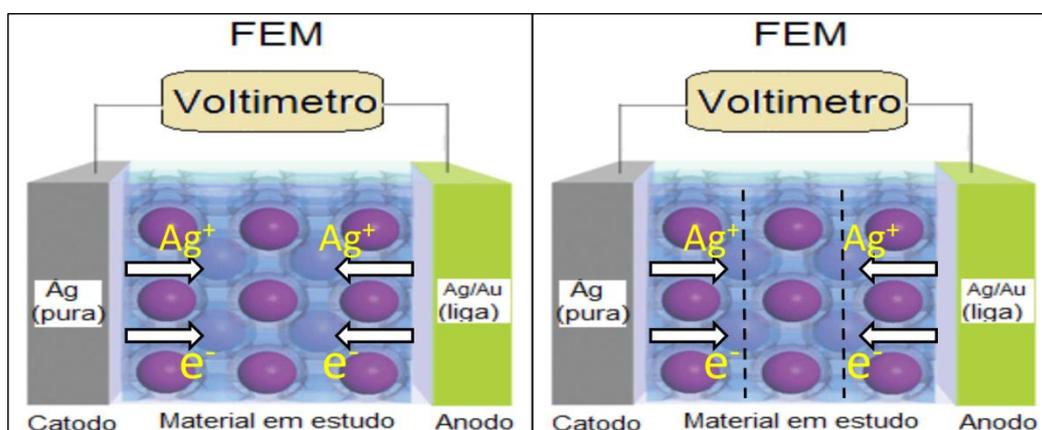


Figura 4.19 Célula ilustrativa para indicar a difusão local da prata dentro das células eletroquímicas com composições vítreas mistas.

Como a concentração da prata no eletrodo  $\text{AuAg}_{8,8\%p}$ , está mudando pela difusão da prata, a atividade da prata no eletrodo também é afetada diretamente e, portanto, a força eletromotriz (F.E.M.). Lembra-se que a FEM da pilha depende diretamente da atividade da prata no eletrodo, conforme equação 3.6, repetida aqui para maior clareza:

$$FEM_{(ref.)} = -\frac{RT \ln a_{Ag(ligaAuAg)}}{F} \quad (3.6)$$

Ou,

$$FEM = -2,3 \frac{RT}{F} \log a_{Ag(liga)} \quad (4.7)$$

O valor da F.E.M neste caso será positivo porque a atividade da liga é menor do que um.

No caso de vidros com composições mistas, a difusão de prata é tão notável que os valores de força eletromotriz são muito mais elevados do que os valores daquelas pilhas com composições puramente iônicas. Isso ocorre nos vidros com composições mistas pois, supõe-se que nessas composições, a contribuição da condutividade eletrônica e iônica sejam equivalentes. E, para haver essa difusão de prata é necessário que o separador apresente tanto condutividade eletrônica quanto iônica.

Assim, calcular uma F.E.M teórica geral de todo o sistema vítreo não é possível, pois a atividade da prata no eletrodo muda constantemente. Portanto, a FEM de referência para cada pilha é diferente, e diferente da FEMref tomada de *Wachter* [59]. Ressalta-se que, se a concentração de prata diminuir no anodo, conforme a hipótese formulada, a FEM da pilha deve aumentar, já que a atividade da prata neste eletrodo deve diminuir (equação 4.7). De fato, os resultados experimentais mostram um aumento inesperado da FEM. O aumento da FEM para ligas com menor concentração de prata, foi também observado por *Wachter*, que estudou a atividade de Ag em ligas AgAu com diferentes concentrações de Ag.

De acordo com os resultados obtidos experimentalmente, não é possível fazer uma quantificação das contribuições iônicas e eletrônicas à condutividade total neste sistema vítreo usando o método de força eletromotriz devido à variação de concentração local dentro das células eletroquímicas que altera a diferença de potencial entre os eletrodos, gerando valores muito mais elevados do que os valores de referência.

## 5 CONCLUSÕES

A cor das amostras, preta, sugere que há presença de condução eletrônica mesmo com pouca concentração de  $V_2O_5$ .

A mudança observada nos gráficos de Nyquist entre semicírculos sem polarização de eletrodo e com polarização do eletrodo é condizente com a mudança do mecanismo de condução eletrônica pelo mecanismo de condução iônica, gerado pela substituição de  $V_2O_5$  por  $Ag_2O$  nos vidros em estudo.

Os maiores valores de energia de ativação e do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, no caso dos vidros com condução predominantemente iônica, são justificados pelas equações que descrevem a condução iônica e eletrônica, respectivamente.

Com a análise do fator pré-exponencial ( $\sigma_0$ ) eletrônico e iônico da equação de Arrhenius para cada mecanismo de condução elétrica, pode-se concluir que neste sistema vítreo a condutividade elétrica na faixa de composições ricas em vanádio,  $0 \leq x \leq 0,4$ , é afetada pela energia de ativação mas também tem uma contribuição do fator pré-exponencial ( $\sigma_0^e$ ). O aumento de condutividade elétrica entre as composições  $x=0,6$  e  $x=0,7$ , apesar do aumento da energia de ativação, é justificado pelo aumento do termo pré-exponencial ( $\sigma_0$ ).

A variação contínua dos termos pré-exponenciais sugere que, nas amostras com valores intermediários de  $x$ , ( $x=0,5$  e  $0,6$ ), há a contribuição dos dois mecanismos de condução, eletrônico e iônico.

Para as pilhas com composições extremas, isto é,  $x=0$  e  $x=1$  os resultados de FEM foram muito satisfatórios já que os valores obtidos de número de transporte ( $t_i$ ) são 0 e 1 respectivamente, satisfazendo as expectativas iniciais. No entanto, para as pilhas com composições intermediárias e composições ricas em  $Ag_2O$  ( $0,5 \leq x \leq 0,7$ ), os valores de FEM foram muito altos comparados com o valor de FEMref, portanto, o número de transporte calculado seria maior do que 1, o que não tem sentido físico. Portanto, não foi possível quantificar as contribuições iônicas e eletrônicas à condutividade elétrica total.

Como não foi possível quantificar as contribuições iônicas e eletrônicas à condutividade total, ainda fica em aberto a questão de qual dos mecanismos propostos, diluição ou interação, pode explicar melhor o mínimo na condutividade elétrica observado em sistemas que, com a variação de composição passam de condutividade eletrônica a iônica, passando por uma condutividade mista, eletrônica-iônica.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Sintetizar os vidros  $x\text{Ag}_2\text{O}-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$  e  $x\text{V}_2\text{O}_5-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$  e medir sua condutividade elétrica, a fim de testar a hipótese de efeito de diluição para explicar o mínimo de condutividade elétrica na série  $0,50[x\text{Ag}_2\text{O}(1-x)\text{V}_2\text{O}_5].0,50\text{P}_2\text{O}_5$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Fazer uso de algum outro método para medida de número de transporte, como o método de Wagner ou o método de Tubandt, e comparar com os resultados obtidos neste trabalho usando o método de força eletromotriz (F.E.M).

Usar o método de força eletromotriz em algum outro sistema vítreo misto e observar se os resultados obtidos são semelhantes aos deste trabalho, isto é, se a FEM obtida é maior do que a FEMref.

Estudar a variação da voltagem com o tempo e tentar encontrar uma relação para a velocidade de difusão dos íons na amostra.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RAVAINÉ, D. Glasses as solid electrolytes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 38–39, p. 353–358, 1980.
- [2] JAYASINGHE, G. D. L. K., DISSANAYAKE, M. A. K. L., BANDARANAYAKE, P. W. S. K., SOUQUET, J. L., FOSCALLO, D. Electronic to ionic conductivity of glasses in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$  system. **Solid State Ionics**, v. 121, n. 1–4, p. 19–23, 1999.
- [3] GARBARCZYK, J. E., WASIUCIONEK, M., JOZWIAK, P., TYKARSKI, L., NOWINSKI, J.L. Studies of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  glasses by DSC, EPR and impedance spectroscopy. **Solid State Ionics**, v. 154–155, p. 367–373, 2002.
- [4] LEVY, M., SOUQUET, J.. Amorphous and vitreous materials as electrodes in electrochemical cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 23, n. 1–2, p. 171–188, 1989.
- [5] MENETRIER, M., LEVASSEUR, A., DELMAS, C., AUDEBERT, J. F., HAGENMULLER, P. New secondary batteries for room temperature applications using a vitreous electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 14, n. 3, p. 257–261, 1984.
- [6] LEE, Y. I., LEE, J. H., HONG, S. H., PARK, Y. Li-ion conductivity in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  glass system. **Solid State Ionics**, v. 175, n. 1–4, p. 687–690, 2004.
- [7] BIH, L., EL OMARI, M., RÉAU, J. M., HADDAD, M., BOUDLICH, D., YACOUBI, A., NADIRI, A. Electronic and ionic conductivity of glasses inside the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  system. **Solid State Ionics**, v. 132, n. 1–2, p. 71–85, 2000.
- [8] ROZIER, P., DUBOIS, T., SALLES, P. Electronic conductivity and structural chemistry in  $\text{Li}-\text{Te}-\text{V}^{5+,4+}$  oxide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 311, p. 241–249, 2002.
- [9] WASIUCIONEK, M., GARBARCZYK, J., KUREK, P., JAKUBOWSKI, W. Electrical properties of glasses of the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  system. **Solid State Ionics**, v. 70/71, p. 346–349, 1994.
- [10] BARCZYNSKI, R. J., KRÓL, P., MURAWSKI, L. Ac and dc conductivities in  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  glasses containing alkaline ions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 37–40, p. 1965–1967, 2010.

- [11] BARCZYNSKI, R. J., MURAWSKI, L. Mixed electronic-ionic conductivity in vanadate oxide glasses containing alkaline ions. **Materials Science-Poland**, v. 24, p. 221–227, 2006.
- [12] MONTANI, R., LORENTE, A., VINCENZO, M.A. Effect of Ag<sub>2</sub>O on the conductive behaviour of silver vanadium tellurite glasses. **Solid State Ionics**, v. 130, n. 1–2, p. 91–95, 2000.
- [13] MONTANI, R., FRECHERO, M.A. The conductive behaviour of silver vanadium–molybdenum tellurite glasses. **Solid State Ionics**, v. 158, n. 3–4, p. 327–332, 2003.
- [14] MONTANI, R., LORENTE, A., FRECHERO, M.A. Effect of Ag<sub>2</sub>O on the conductive behaviour of silver vanadium tellurite glasses: Part II. **Solid State Ionics**, v. 146, n. 3–4, p. 323–327, 2002.
- [15] PANT, M., KANCHAN, D. K., GONDALIYA, N. Transport properties and relaxation studies in BaO substituted Ag<sub>2</sub>O–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–TeO<sub>2</sub> glass system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, n. 1, p. 98–104, 2009.
- [16] WASIUCIONEK, M., GARBARCZYK, J. E., WNGTRZEWSKI, B., MACHOWSKI, P., JAKUBOWSKI, W. Some properties of mixed electronic-ionic glassy conductors of the AgI–Ag<sub>2</sub>O–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. **Solid State Ionics**, v. 92, p. 155–160, 1996.
- [17] GARBARCZYK, J. E., WASIUCIONEK, M., WNETRZEWSKI, B., JAKUBOWSKI, W. Mixed electronic-ionic conduction in glasses of the AgI–Ag<sub>2</sub>O–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. **Physica Status Solidi (a)**, v. 156, n. 2, p. 441–449, 1996.
- [18] GARBARCZYK, J. E., WASIUCIONEK, M., MACHOWSKI, P., JAKUBOWSKI, W. Transition from ionic to electronic conduction in silver–vanadate phosphate glasses. **Solid State Ionics**, v. 119, p. 9–14, 1999.
- 19 WAGNER, C. 7th Meeting of the International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics. In: Butterworths: 1957, p. 361.
- [20] HUGGINS, R.A. Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review. **Ionics**, v. 8, p. 300–313, 2002.
- [21] DEPORTES, C., DUCLOT, M., FABRY, P., FOULETIER, J., HAMMOU,

A., KLEITZ, M., SIEBERT, E., SOUQUET, J.L. **Electrochimie des solides**. Grenoble: Presses Universitaires de Grenoble, 1994.

[22] KIUKKOLA, K., WAGNER, C. Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 104, n. 6, p. 379–387, 1957.

[23] WARBURG, E. Über den Einfluss der Dichtigkeit auf die Viscosität tropfbarer Flüssigkeiten. **Annalen der Physik und Chemie**, v. 258, n. 8, p. 518–522, 1884.

[24] TULLER, H. L., BUTTON, D.P.; UHLMANN, D.R. Fast ion transport in oxide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 40, n. 1–3, p. 93–118, 1980.

[25] TULLER, H. L., BARSOUM, M.W. Glass solid electrolytes: Past, present and near future — the year 2004. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, n. 1–3, p. 331–350, 1985.

[26] MINAMI, T. Recent progress in superionic conducting glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 95–96, n. PART 1, p. 107–118, 1987.

[27] WRIGHT, A. F., DUPUY, J. **Glass...Current Issues**. Netherlands: Nato Science Series E: Applied Science, 1985.

[28] SHELBY, J.E. **Introduction to Glass Science and Technology**. Royal Society of Chemistry, 2005.

[29] LARINK, D., ECKERT, H. Mixed network former effects in tellurite glass systems: Structure/property correlations in the system  $(\text{Na}_2\text{O})_{1/3}[(2\text{TeO}_2)_x(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-x}]_{2/3}$ . **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 226, p. 150–158, 2015.

[30] TSUCHIYA, T., OTONARI, M., TAKAHASHI, A. Internal friction and electrical properties in phosphate glasses containing transition metal oxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 96, p. 1001–1008, 1987.

[31] NAVARRO, F., EGEA, J. Vidrios de vanadio semiconductores. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 13, n. 5, p. 419–429, 1974.

[32] MACKENZIE, D. Semiconducting oxide glasses. General principle for preparation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 47, n. 5, p. 211–

214, 1964.

[33] GREAVES, G.N. Small polaron conduction in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 11, p. 427–446, 1973.

[34] DHAWAN, V. K., MANSIGH, A., SAYER, M. DC Conductivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 51, p. 87–103, 1982.

[35] KHAWAJA, E. E., HUSSAIN, M.S.; KHAN, M. A., HWANG, J.S. Spectroscopic, electrical and EPR studies of binary semiconducting oxide glasses containing. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 2812–2818, 1986.

[36] GHOSH, A.; CHAUDHURI, B.K. Anomalous conductivity and other properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 103, p. 83–92, 1988.

[37] AUSTIN, I. G., MOTT, N.F. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. **Adv. Phys.**, v. 18, p. 41–102, 1969.

[38] MOTT, N.F. Conduction in glasses containing transition metal ions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 1, p. 1–17, 1968.

[39] SOUQUET, J. L., KONE, A., LEVY, M. **Solid State Microbatteries**. Estados Unidos: Plenum Press, 1999.

[40] RIESS, I. Mixed ionic electronic conductors. **Solid State Phenomena**, v. 39–40, p. 89–98, 1994.

[41] TAKAHASHI, H., KARASAWA, T., SAKUMA, T., GARBARCZYK, J.E. Electrical conduction in the vitreous and crystallized Li<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 1–2, p. 27–32, 2010.

[42] BAZAN, J. C., DUFFY, J. A., INGRAM, M. D., MALLACE, M.R. Conductivity anomalies in tungstate-phosphate glasses: Evidence for an ion-polaron interaction? **Solid State Ionics**, v. 86–88, n. PART 1, p. 497–501, 1996.

[43] UNGUREANU, M. C., LÉVY, M., SOUQUET, J.L. Mixed Conductivity of Glasses in the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O System. **Ionics**, v. 4, p. 200–206, 1998.

[44] UNGUREANU, M. C., LÉVY, M., SOUQUET, J.L. Ionic and Electronic Conductivity of Glasses in the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O system. **Ceramics-Silikáty**, v. 44, n. 3, p. 81–85, 2000.

[45] JAYASINGHE, G. D. L. K., DISSANAYAKE, M. A. K. L., CAREEM, M.

- A., SOUQUET, J.L. Electronic to ionic conductivity of glasses in the Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> system. **Solid State Ionics**, v. 93, p. 291–295, 1997.
- [46] LINSLEY, G. S., OWEN, A. E., HAYATEE, F.M. Electronic conduction in vanadium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 4, n. C, p. 208–219, 1970.
- [47] RAVAINÉ, D., SOUQUET, J.L. A thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses. **Phys. Chem. Glasses**, v. 18, p. 27–31, 1977.
- [48] CAPARELLI, A. **Fisicoquímica básica**. Argentina: Editorial de la Universidad de la Plata, 2013.
- [49] TUBANDT, C. **Handbuch Experimentalphysik**. Leipzig: 1932.
- [50] SHAJO, S. (2002). Physical properties of 60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(40-x)PbO-xMCl<sub>2</sub> and 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(50-x)PbO-xMCl<sub>2</sub> (M = Pb, Cd) glasses, Chapter 5.
- [51] DAS, S. S., SINGH, N. P., SRIVASTAVA, P.K. Ion conducting phosphate glassy materials. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, n. 3–4, p. 47–62, 2009.
- [52] DAS, S. S., SINGH, N. P., SRIVASTAVA, V., SRIVASTAVA, P.K. Synthesis, electrical conduction and structure-property correlation in (50 - x) Ag<sub>2</sub>O-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-xCoCl<sub>2</sub> glassy systems. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 40, p. 2325–2329, 2008.
- [53] BARDE, R. V., WAGHULEY, S.A. Transport and physical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses doped with Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 2, n. 3, p. 246–251, 2013.
- [54] AGRAWAL, R.C. DC Polarization: An experimental tool in the study of ionic conductors. **Indian Journal of pure&applied physics**, v. 37, n. April, p. 294–301, 1999.
- [55] MAGISTRIS, A., CHIODELLI, G., DUCLOT, M. Silver borophosphate glasses: ion transport, thermal stability and electrochemical behaviour. **Solid State Ionics**, v. 10, p. 611–616, 1983.
- [56] MALUGANI, J. P., WASNIEWSKI, A., DOREAU, M., ROBERT, G.; RIKABI, A. AL Conductivite ionique dans les verres AgPO<sub>3</sub>-AgX (X = I.Br.Cl). **Materials Research Bulletin**, v. 13, n. 5, p. 427–433, 1978.
- [57] TAKAHASHI, T., YAMAMOTO, O. The Ag/Ag<sub>3</sub>SI/I<sub>2</sub> solid-electrolyte cell.

**Electrochimica Acta**, v. 11, p. 779–789, 1966.

[58] SINGH, K., CHIODELLI, G., MAGISTRIS, A. Ionic conductivity and thermal behaviour of Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> glasses. **Solid State Ionics**, v. 41, p. 714–717, 1990.

[59] WACHTER, A. Thermodynamic properties of solid solutions of gold and silver. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 12, p. 4609–4617, 1932.

[60] MACDONALD, J. R., BARSOUKOV, E. **Impedance Spectroscopy Theory, experiment, and applications**. New Jersey: Wiley, Jhon, 2005.

[61] RANGLES, J.E.B. Kinetics of rapid electrode reactions. **Discussions of the Faraday Society**, v. 1, p. 11–19, 1947.

[62] SINGH, K., RATNAM, L. The influence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the electrical conductivity of Li<sub>2</sub>O:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. **Solid State Ionics**, v. 28–30, p. 821–827, 1988.

[63] RAWSON, H. **Non-Metallic Solids: Inorganic Glass-Forming Systems**. London and New York: Academic Press, 1967.

[64] RAY, N.H. Composition-property relationships in inorganic oxide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 15, n. 3, p. 423–434, 1974.

[65] HIRASHIMA, H., MITSUHASHI, M.; YOSHIDA, T. Electrical conduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v. 90, p. 411–419, 1982.

[66] FIELD, M.B. Elastic and anelastic behavior of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. **J. Appl. Phys.**, v. 40, p. 2628–2532, 1969.

[67] MEMON, A., KHAN, M. N., RAJAB, K. E., TANNER, D.B. Vibrational spectra of some binary semiconducting oxide glasses. **J. Mater. Sci.**, v. 25, p. 511–513, 1990.

[68] KUTUB, A. A., AL-GhHORABIE, F. H., NATTO, S. S., ALSANOOSI, A. M., BARKAIR, S. S., FAIDAH, A.S. Spectroscopic and DSC studies of vanadium-cooper-phosphate glasses. **J. Mater. Sci.**, v. 27, p. 1343–1346, 1992.

[69] KHAWAJA, E. E., SALIN, M .A., KHAN, M. A., AL-ADEL, F. F., KHATTAK, G. D., HUSSAIN, Z. XPS, auger, electrical and optical studies of vanadium phosphate glasses doped with nickel oxide. **Journal of Non-**

**Crystalline Solids**, v. 110, 1989.

[70] DENOYELLE, A., DUCLOT, M.J.; SOUQUET, J.L. Charge carrier concentration mobility from the mixed alkali effect and ionic Hall effect in phosphate based glasses. **Phys. Chem. Glasses**, v. 31, p. 98–102, 1990.

[71] CUTRONI, M., MAGISTRIS, A., VILLA, M. Dynamics and structure of  $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$  glasses studied by ultrasounds and  $^{31}\text{P}$  NMR. **Solid State Ionics**, v. 53–56, p. 1232–1236, 1992.

[72] JOZWIAK, P., GARBARCZYK, J.E. Mixed electronic-ionic conductivity in the glasses of the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  system. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 25–28, p. 2163–2166, 2005.

[73] DELAIZIR, G., SEZNEC, V., ROZIER, P., SURCIN, C., SALLES, P., DOLLÉ, M. Electrochemical performances of vitreous materials in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  as electrode for lithium batteries. **Solid State Ionics**, v. 237, p. 22–27, 2013.

[74] IRVINE, J. T. S., SINCLAIR, D. C., WEST, A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 2, n. 3, p. 132–138, 1990.

[75] WEST, A. R., SINCLAIR, D. C., HIROSE, N. Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy. **Journal of Electroceramics**, v. 1, n. 1, p. 65–71, 1997.

[76] ISARD, J.O. Mixed alkali effect in glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 1, p. 235–261, 1969.

[77] RODRIGUES, A. C. M., DUCLOT, M.J.  $\text{LiX}$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{F}$ ) salt doping effect in lithium borophosphate glasses. **Solid State Ionics**, v. 28–30, p. 766–769, 1988.

[78] Tsuchiya, T.; Moriya, T. Anomalous behavior of physical and electrical properties in borophosphate glasses containing  $\text{R}_2\text{O}$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ . **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 38–39, p. 323–328, 1980.

[79] KAMITSOS, E. I., KARAKASSIDES, M. A., CHRYSSIKOS, G.D. Cation-network interactions in binary alkali metal borate glasses. A far-infrared study. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 22, p. 5807–5813, 1987.

[80] SAKURAI, Y., YAMAKI, J.I. Correlation between microstructure and electrochemical behavior of amorphous  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  in lithium cells. **Journal of**

**the Electrochemical Society**, v. 135, p. 791–796, 1988.

[81] BRUCE, P.G. **Solid state electrochemistry**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.

## 8 APÉNDICE

### 8.1 Resultados de espectroscopia de impedância complexa

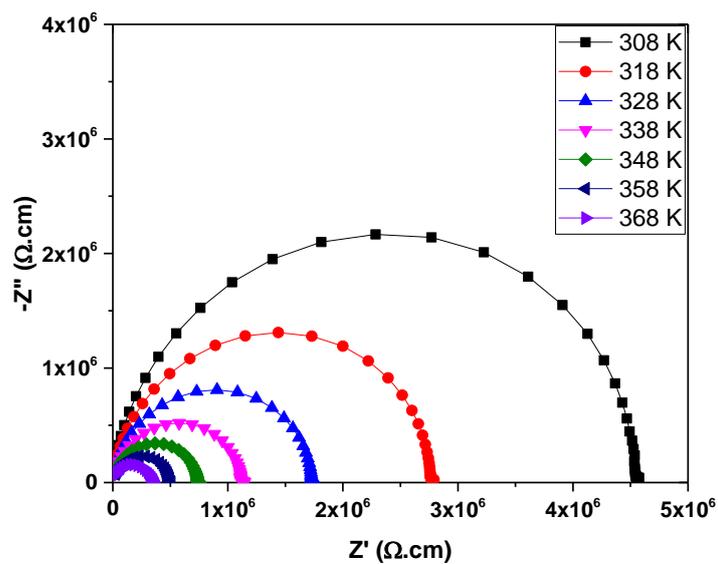


Figura 8.1 Curvas de impedância complexa da amostra de composição  $x=0,2$ ,  $(0,10\text{Ag}_2\text{O}-0,40\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5)$ . O gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K.

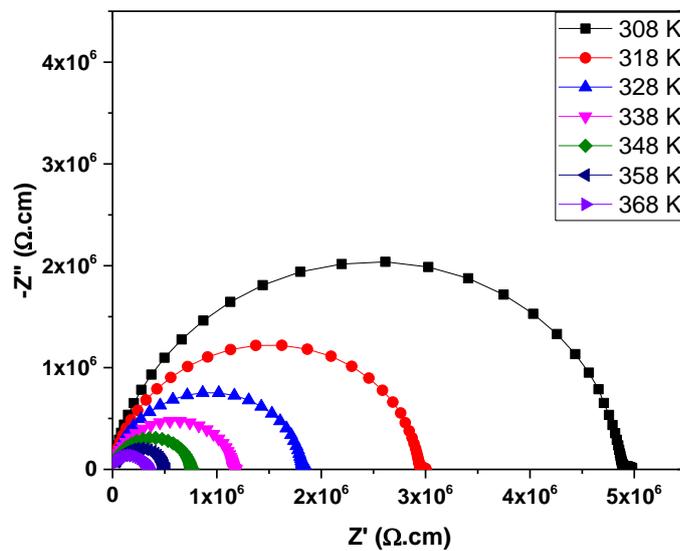


Figura 8.2 Curvas de impedância complexa da amostra de composição  $x=0,4$ ,  $(0,20\text{Ag}_2\text{O}-0,30\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5)$ . O gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K.

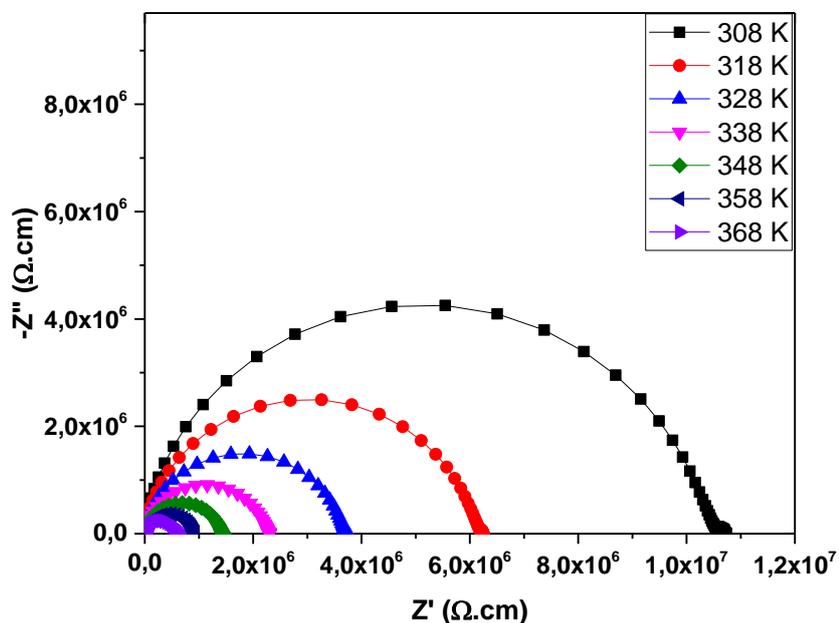


Figura 8.3 Curvas de impedância complexa da amostra de composição  $x=0,5$ ,  $(0,25\text{Ag}_2\text{O}-0,25\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5)$ . O gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K.

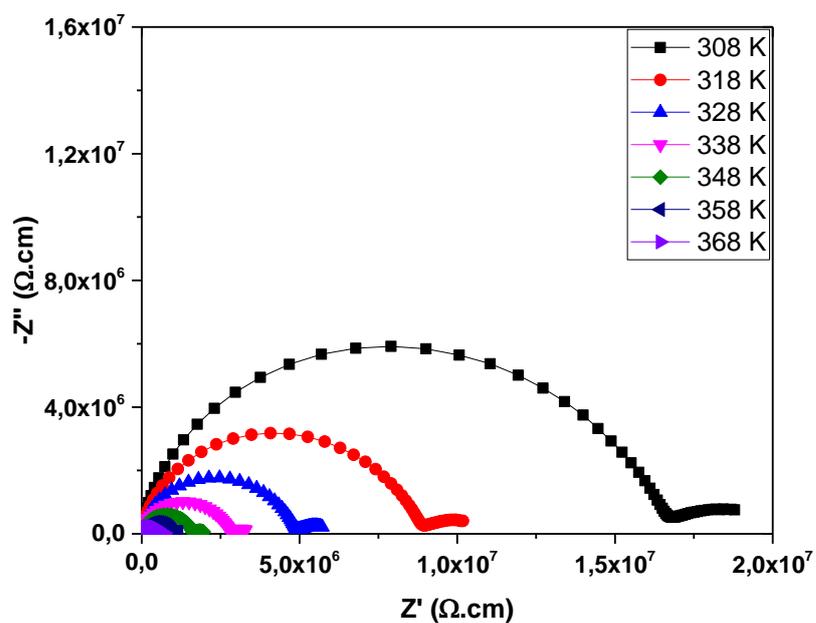


Figura 8.4 Curvas de impedância complexa da amostra de composição  $x=0,7$ ,  $(0,35\text{Ag}_2\text{O}-0,15\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5)$ . O gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K.

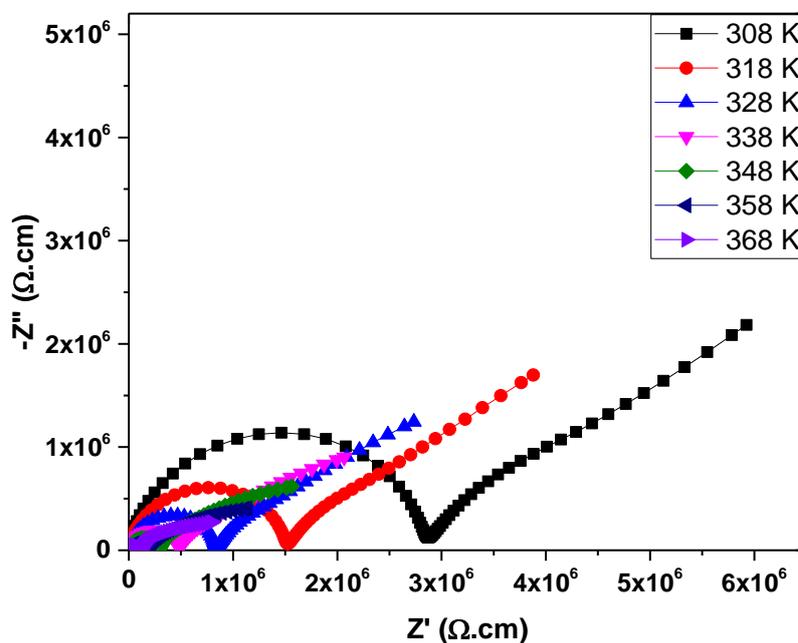


Figura 8.5 Curvas de impedância complexa da amostra de composição  $x=0,8$ ,  $(0,40\text{Ag}_2\text{O}-0,10\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5)$ . O gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K.

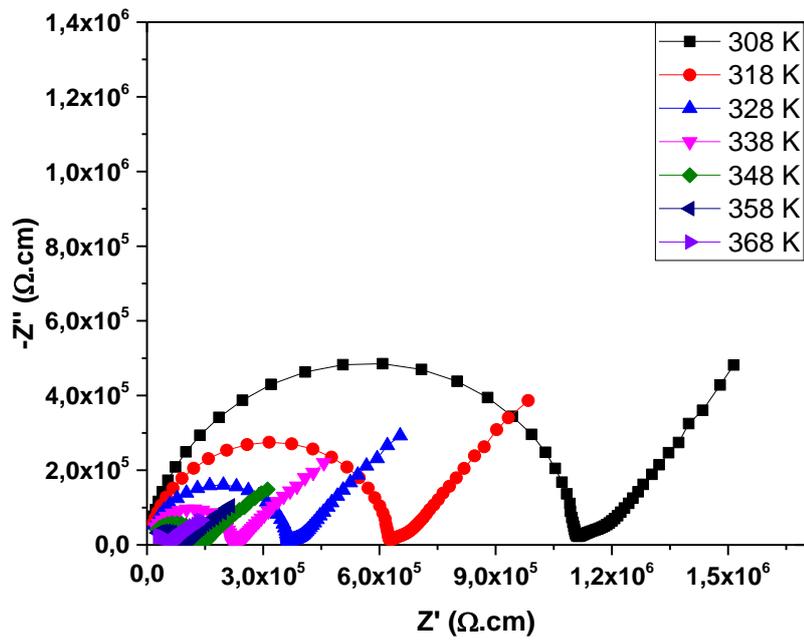


Figura 8.6 Curvas de impedância complexa da amostra de composição  $x=0,9$ , (0,45Ag<sub>2</sub>O-0,05V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). O gráfico mostra medidas em diferentes temperaturas, de 308 K a 368 K.

## 8.2 Resultados de condutividade elétrica

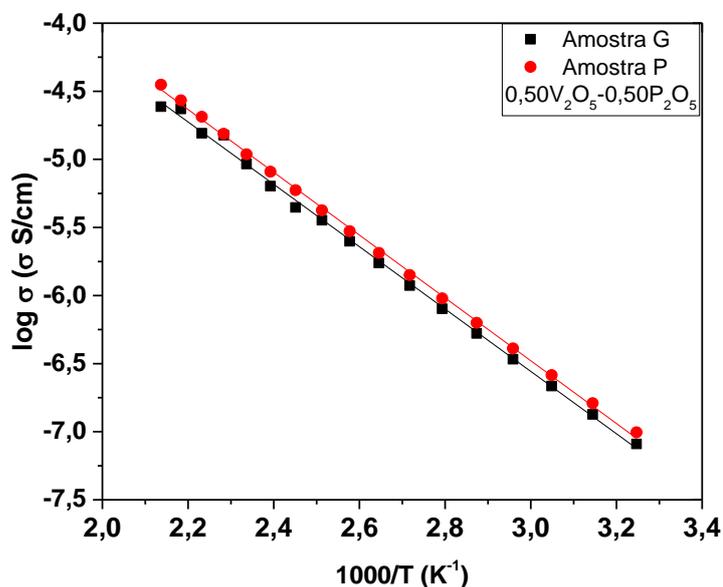


Figura 8.7 Gráfico de Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,0$ ,  $(0,50V_2O_5-0,50P_2O_5)$ .

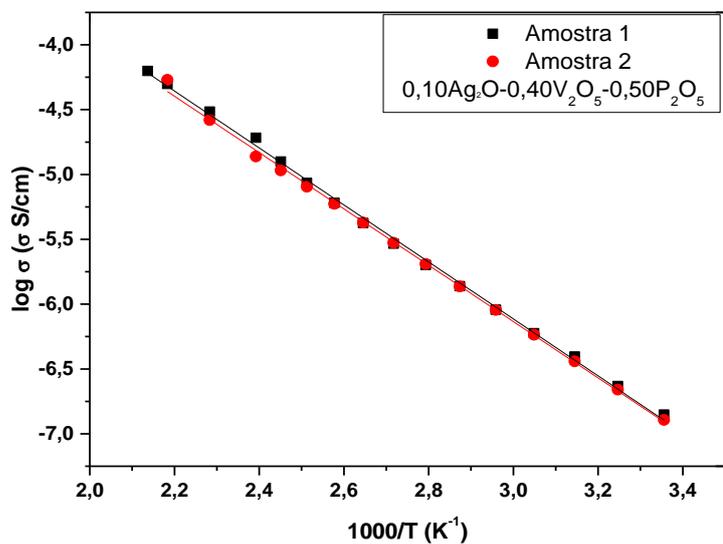


Figura 8.8 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,2$ ,  $(0,10Ag_2O-0,40V_2O_5-0,50P_2O_5)$ .

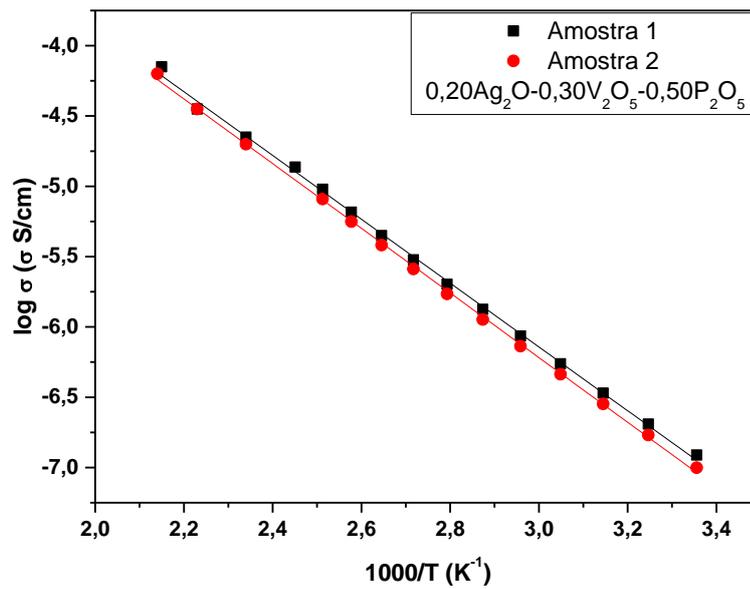


Figura 8.9 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,4$ ,  $(0,20Ag_2O-0,30V_2O_5-0,50P_2O_5)$ .

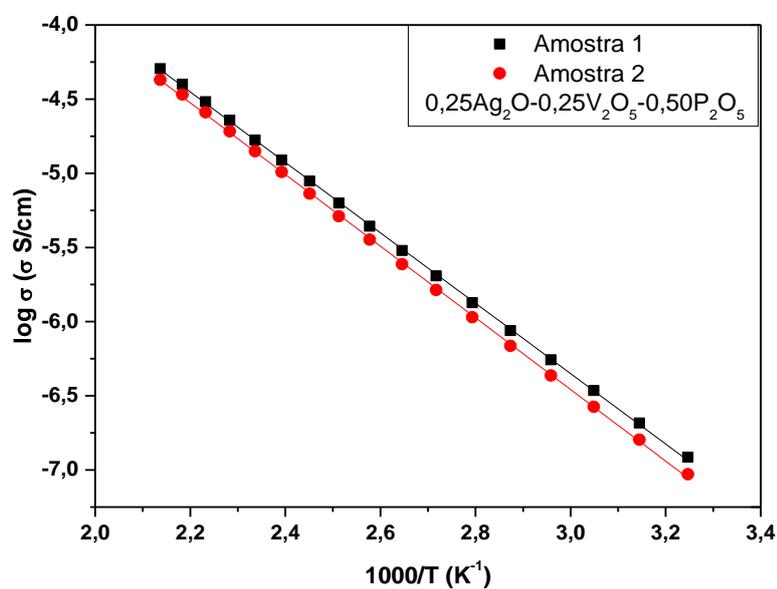


Figura 8.10 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,5$ ,  $(0,25Ag_2O-0,425V_2O_5-0,50P_2O_5)$ .

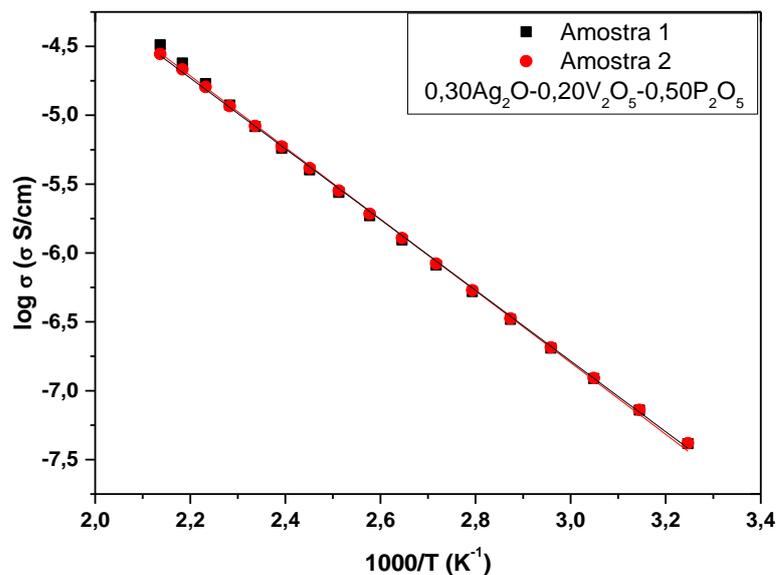


Figura 8.11 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,6$ , ( $0,30\text{Ag}_2\text{O}-0,20\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5$ ).

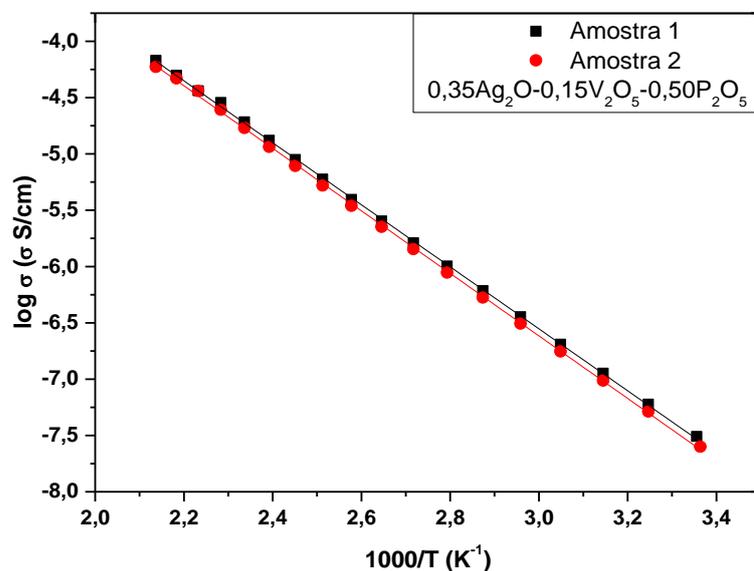


Figura 8.12 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,7$ , ( $0,35\text{Ag}_2\text{O}-0,15\text{V}_2\text{O}_5-0,50\text{P}_2\text{O}_5$ ).

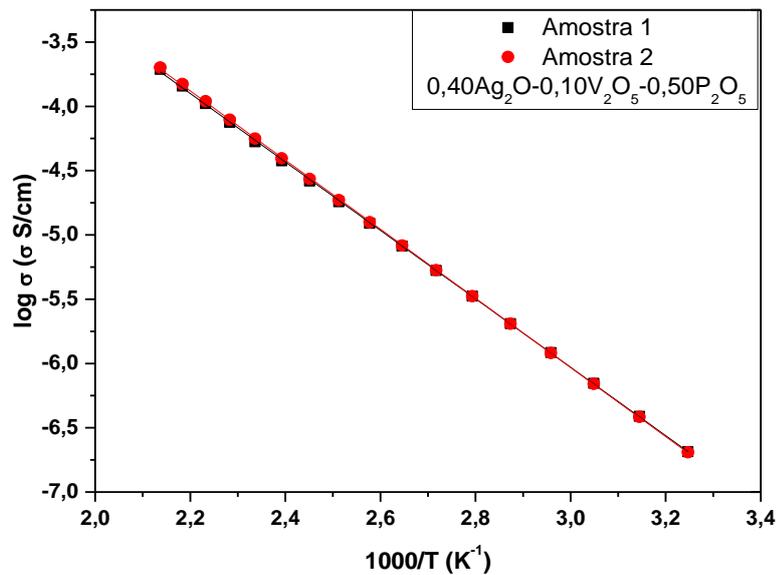


Figura 8.13 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,8$ ,  $(0,40Ag_2O-0,10V_2O_5-0,50P_2O_5)$ .

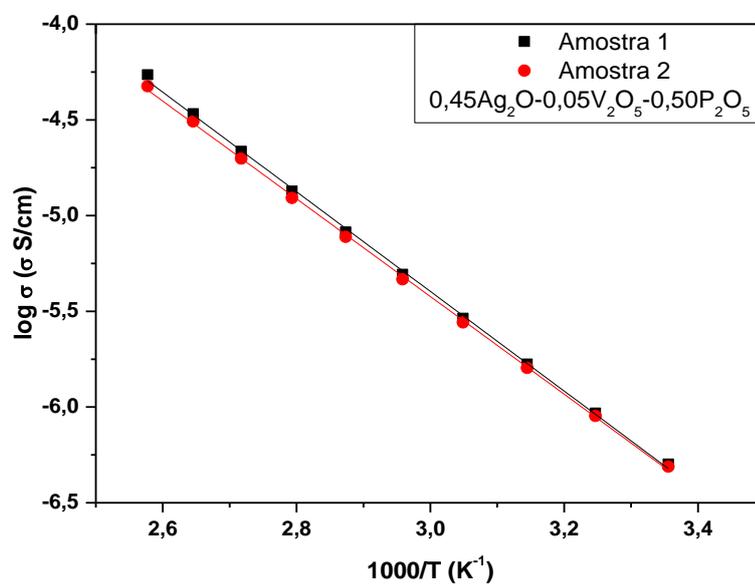


Figura 8.14 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=0,9$ ,  $(0,45Ag_2O-0,05V_2O_5-0,50P_2O_5)$ .

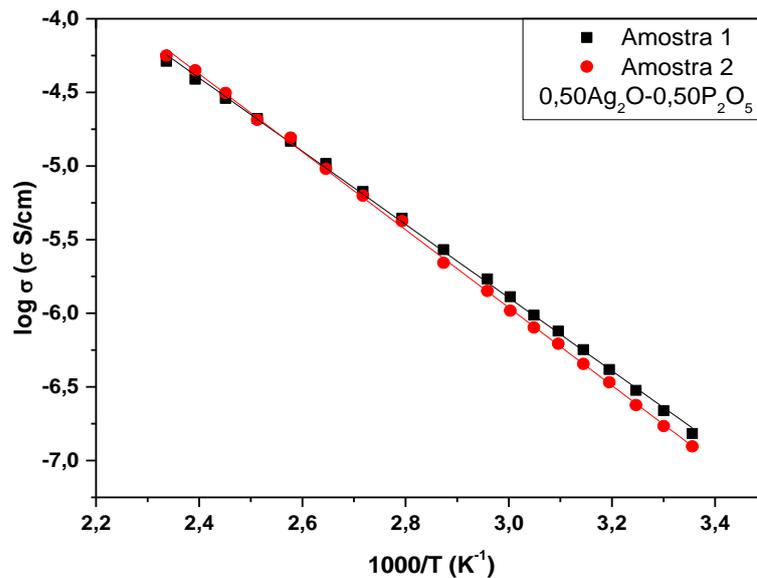


Figura 8.15 Gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius para duas amostras da composição vítrea  $x=1,0$ , ( $0,50\text{Ag}_2\text{O}-0,50\text{P}_2\text{O}_5$ ).