

Preparación y propiedades eléctricas de conductores mixtos de litio basados en oxi-sistemas vítreos

E. SANCHEZ¹, C. A. ANGELL¹, L. M. TORRES-MARTINEZ²

¹Department of Chemistry, Arizona State University, Tempe AZ 85287-1604, USA

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Apdo. Postal 1864, Monterrey N. L. 64140, México

El sistema vítreo $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)[30\text{V}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2]$ ha sido preparado por la técnica tradicional de enfriamiento rápido ("melt quench") y sus propiedades térmicas y eléctricas han sido estudiadas en el rango de $x = 0$ a 0.4. En este sistema se ha observado que la transición vítrea y la conductividad disminuyen a medida que aumenta la concentración de Li_2O pero, por otro lado, cuando $x = 0.2-0.3$ la conductividad comienza a aumentar (la transición vítrea continua disminuyendo). Los resultados obtenidos se han discutido en términos de modificación de la estructura vítrea base en relación a la adición de Li_2O y en términos de basicidad óptica. Estos vidrios muestran propiedades prometedoras como materiales de conductividad mixta.

Palabras clave: Li_2O , V_2O_5 , TeO_2 , basicidad óptica, conductividad mixta

Preparation and electrical properties of lithium mix-ion conductors based on oxi-glass systems.

A system based on the $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)[30\text{V}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2]$ glassy system have been prepared by classical melt-quenching technique and their thermal and electrical properties were studied in the range from $x = 0$ up to 0.4. It has been observed on these glasses that with increase of Li_2O concentration T_g decreases as well conductivity, however when x reaches 0.2-0.3 values conductivity begin to increase (T_g behavior remains unaltered). Results have been discussed on the basis of network modification that would occur in the glass base structure by the addition of Li_2O . Those glasses show high promise as potential mixed-ion materials.

Keywords: Li_2O , V_2O_5 , TeO_2 , optical basicity, mixed conduction.

1. INTRODUCCIÓN

El campo de materiales que presentan propiedades electroquímicas ha sido ampliamente estudiado en los últimos años debido a su alto potencial de desarrollo de dispositivos eléctricos tales como sensores, baterías, electrodos de referencia entre otros (1). En el caso de materiales vítreos se han reportado una significativa cantidad de sistemas binarios, ternarios o multicomponentes con propiedades interesantes de transporte eléctrico (2). En el caso en particular de sistemas basados en óxido de telurio se han reportado sistemas con diversos modificadores de estructura (3-5) y recientemente se han reportado los sistemas $x\text{R}_2\text{O}-(1-x)\text{V}_2\text{O}_5-2\text{TeO}_2$ donde $\text{R} = \text{Li}$ y Na (6, 7). Cabe recalcar que el sistema vítreo $y\text{V}_2\text{O}_5-(1-y)\text{TeO}_2$ posee valores de hasta $10^{-5} \text{ S-cm}^{-1}$, conductividad puramente electrónica (8). La razón principal que nos motivó a realizar el presente estudio fue al interés de sintetizar materiales que presentaran mecanismos mixtos de conductividad (calidad deseable en cátodos de baterías de estado sólido).

Para llegar a comprender las modificaciones estructurales que ocurren durante la vitrificación del sistema en estudio vale la pena analizar las características estructurales de los componentes en sistemas vítreos base TeO_2 similares y el

efecto al incorporar un segundo o tercer modificador de red. En primera instancia, se sabe que el óxido de telurio, bajo condiciones normales de preparación, no tiene la habilidad de pasar fácilmente al estado vítreo (9) y por lo tanto necesita uno o más modificadores de estructura tales como el óxido de vanadio o de litio para inducir la vitrificación. Se encuentra que la composición vítrea $\text{Li}_2\text{O}-10\text{TeO}_2$ (10) fue estudiada utilizando difracción de rayos X estableciendo que los átomos de telurio están rodeados por cuatro átomos de oxígeno a 2.75 \AA y dos a 1.95 \AA formando un octaedro distorsionado. Sin embargo, en el estudio de la composición vítrea $\text{Li}_2\text{O}-4\text{TeO}_2$ se propuso (11-14) que el telurio tiene una estructura formada por bipirámides trigonales $[\text{TeO}_4]$ y que el oxígeno de las unidades $[\text{LiO}_4]$ rompe cadenas Te-O-Te e induce que una parte de las bipirámides sufran una transformación en tetraedros modificando substancialmente la estructura del sistema vítreo.

Dimitriev y Dimitrov (13) reportaron un estudio detallado de la difracción de rayos X del sistema vítreo $x\text{TeO}_2-(1-x)\text{V}_2\text{O}_5$ donde concluyeron que la coordinación cuatro de telurio $[\text{TeO}_4]$ permanece constante en un rango de composición de x

> 0.667 y pasa a una coordinación tres en el rango de composición de $x < 0.667$ formando unidades $[\text{TeO}_3]$ estables mientras que el átomo de vanadio conserva su coordinación cinco $[\text{VO}_5]$ en el rango de composición del estudio.

Por otro lado, Dimitriev (14) encontró una transformación parcial de coordinación $[\text{VO}_5]$ a $[\text{VO}_4]$ en el sistema vítreo formado por $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)(0.67\text{TeO}_2-0.33\text{V}_2\text{O}_5)$ en la medida que el contenido de álcali se incrementa, mientras que el átomo de telurio presenta una mezcla de ambos grupos $[\text{TeO}_3]$ y $[\text{TeO}_4]$. También, sus estudios de IR indican un incremento de la longitud de enlace V-O a medida que aumentaba el contenido de Na_2O , así como la desaparición de puentes V-O-V y consecuentemente los grupos polihédricos $[\text{VO}_5]$ llegan a ser más simétricos y, como un resultado, se transforman gradualmente en grupos $[\text{VO}_4]$ y con una estructura tetrahédrica.

Este artículo se centra en la preparación y caracterización de las propiedades térmicas y eléctricas de materiales vítreos dentro del sistema $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)[30\text{V}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2]$. Las correlaciones de estructura-propiedad son discutidas en relación con su dependencia con la cantidad de ion litio presente.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los compuestos usados en esta investigación fueron el carbonato del litio (Li_2CO_3 , JT Baker, calidad analítica), óxido de vanadio (V_2O_5 , Aldrich, 99%) y óxido de telurio (TeO_2 , Aldrich, 99.9%). Se prepararon muestras de 3-5 g en proporciones molares adecuadas en el rango de composiciones basado en el sistema $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)[30\text{V}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2]$, donde los valores de x se fijaron en 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 y en algunos casos de 0.50. Primero, los reactivos fueron secados a peso constante dentro de un horno de vacío a 100°C durante 48 horas. Posteriormente se pesaron y se mezclaron los polvos en seco y se pusieron dentro de un crisol de platino. Más adelante, se colocó el crisol dentro de un horno eléctrico previamente calentado a 800°C en atmósfera de aire durante 1 hora, tiempo durante el cual se descompuso el carbonato, el óxido de vanadio se fundió ($T_m = 590^\circ\text{C}$) y disolvió los demás componentes. Para asegurar la homogeneidad de la mezcla, se agitó el crisol unos segundos, 15 minutos antes de la hora. Experimentos preliminares muestran que después de este lapso existe una pérdida del peso (excluyendo la del CO_2 liberado) del orden de 1-2% (probablemente debido a pérdidas de Li_2O). Entonces, las fusiones se templaron rápidamente (aproximadamente $400^\circ\text{C}/\text{s}$) entre dos planchas del acero previamente calentadas a 120°C . Experimentos preliminares muestran que temperaturas más bajas provocan un nivel de esfuerzos mecánicos internos tan altos que las muestras se colapsan inmediatamente y temperaturas superiores hacen que se peguen a la superficie de las planchas de acero. Las muestras obtenidas, con forma de disco de 1-1.5 mm de espesor y de 1.5-2.5 cm de diámetro, permanecieron durante 24 horas a la misma temperatura de templado y en atmósfera de aire para reducir en gran medida, los esfuerzos mecánicos internos producto del templado rápido. Las muestras presentan un color azul oscuro en contenidos de álcali bajos de $x = 0.30$ y un color naranja para concentraciones de álcali más altas ($x = 0.40$ y 0.50).

Se utilizó un Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC) Perkin Elmer DSC4 para determinar las temperaturas de transición vítrea. La temperatura fue controlada por un ordenador utilizando el software TADS (Perkin Elmer). Aproximadamente 40 mg (por muestra) se pusieron dentro de un crisol abierto de aluminio y se utilizó alúmina como referencia. La velocidad

de calentamiento utilizada fue la de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. La intersección de extrapolación de la línea base (antes de la región de la transición) y de una línea tangente a la inflexión, apunta hacia la temperatura de la transición vítrea determinada. El software TADS se utilizó para calcular valores más exactos de T_g .

Para la preparación de muestras para su análisis de impedancia se utilizó un sistema de deposición a vacío de bombardeo de cátodo (Hummer VI, Analitech) para depositar oro en la superficie de los discos de vidrio y utilizando máscaras para evitar cortos circuitos en los bordes. Se utilizó un analizador de impedancia Hewlett-Packard 4192A controlado por ordenador para realizar las mediciones eléctricas. Para esto se calentó la muestra a una velocidad de $0.5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ (lo suficientemente lenta como para realizar un barrido de 5 Hz a 10MHz de frecuencia) y en intervalos de 10°C se aplicó un voltaje AC de 20 mV y se midió la corriente de respuesta por medio del clásico análisis de impedancia donde la conductividad a corriente continua (s_{DC}) se calculó del gráfico de la parte real de la impedancia (Z') vs. el eje imaginario de la impedancia ($-Z''$) y tomando en cuenta la constante geométrica de la muestra.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Transición vítrea

En la figura 1 se puede apreciar una tendencia sistemática en la disminución de la temperatura de transición vítrea del sistema $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)[30\text{V}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2]$ a medida que se incrementa la concentración del álcali y se mantiene fija la relación de V/Te. Este comportamiento debe tener su origen en cambios estructurales a medida que la cantidad de iones litio aumenta e interfiere en el sistema vítreo covalente $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$.

A partir de los estudios previos discutidos en la introducción, estamos en posición de intentar describir la disminución gradual de transición del vidrio en el sistema con relación al aumento de la cantidad de iones litio. Aquí, se deben tener en cuenta dos tipos de transformaciones posibles. De los estudios de Dimitriev y Dimitrov (13-14) se sabe que el vanadio posee un número de coordinación de 5 en todo el rango del sistema vítreo $x\text{TeO}_2-(1-x)\text{V}_2\text{O}_5$ y que la coordinación del átomo de telurio disminuye de 4 a 3 para rangos de x menores a 0.667. Este incremento de grupos TeO_3 puede explicar la disminución de la transición de la vítrea a medida que el contenido del óxido de telurio disminuye. Tal efecto se muestra en la figura 2 donde se ha trazado la transición vítrea para varios sistemas de vidrios con base telurio contra la cantidad de TeO_2 .

Se puede explicar la disminución de T_g en términos del sistema $\text{Li}_2\text{O-TeO}_2$ si consideramos que el óxido de litio incrementa la ruptura de puentes O-Te-O e induce la formación de un fuerte enlace covalente iónico Te-O-Li. De igual manera, de acuerdo con la figura 2 la razón Li/V es inversamente proporcional a la transición vítrea. Tal disminución se puede explicar considerando la transformación de grupos $[\text{VO}_5]$ hacia polihedros más simétricos en unidades estructurales $[\text{VO}_4]$ a medida que se incrementa el contenido álcali. Además, tales cambios se acompañan por una transformación de polihedros $[\text{TeO}_4]$ a $[\text{TeO}_3]$, los cuales son empleados por grupos $[\text{LiO}_4]$ tetrahédricos para formar más sistemas no puente por ruptura de puentes O-Te-O y consecuentemente disminuyendo la temperatura de transición vítrea.

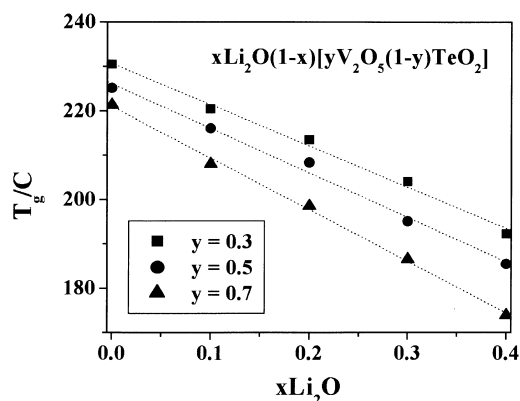


Figura 1. Temperaturas de transición vítreas en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$.

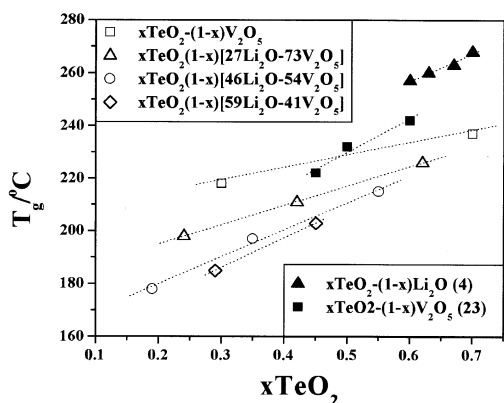


Figura 2. Transición vítrea de sistemas vítreos base TeO_2 .

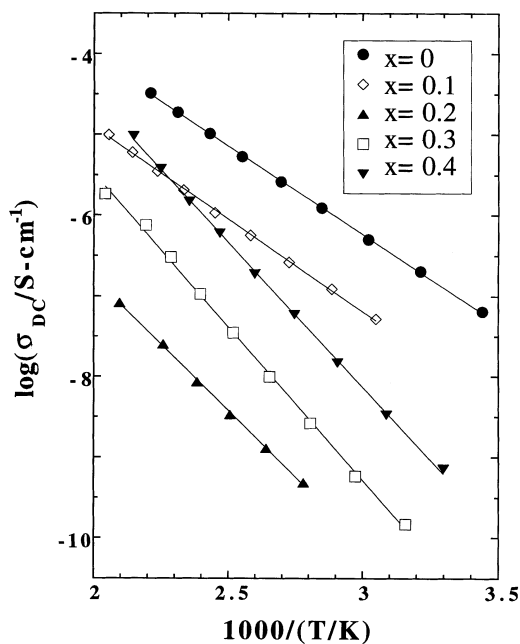


Figura 3. Gráfico de Arrhenius para el sistema $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)[30\text{V}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2]$.

3.2 Conductividad

En la figura 3 se puede apreciar el gráfico Arrhenius de conductividad DC para el sistema vítreo $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)[0.30\text{V}_2\text{O}_5-0.70\text{TeO}_2]$. La conductividad disminuye a medida que aumenta la concentración de litio, y en cierto punto la conductividad comienza a aumentar. Este efecto se atribuye a la disminución de iones V^{4+} en el momento de fusión, de manera que la basicidad se incrementa con la adición de iones O^{2-} básicos (del álcali), que promueven la oxidación del ion vanadio hacia estados de oxidación más altos.

En la figura 4 se puede apreciar de nuevo la tendencia en la adición de álcali a el sistema vítreo $30\text{V}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2$. La conductividad electrónica (8) inicial disminuye rápidamente. Este comportamiento se repite a 25° , 100° y 170°C . Aquí tenemos que mencionar que algunos valores (especialmente a 25°C) no se obtuvieron por experimentación directa sino por extrapolación lineal del comportamiento tipo Arrhenius. Se estima que este comportamiento se debe a una disminución en la concentración de iones V^{4+} a medida que se añade el álcali (disminuyendo la conductividad electrónica) y eventualmente cuando $x \geq 0.3$ la conductividad comienza a incrementarse de nuevo.

Para entender tal comportamiento se han trazado las conductividades a 150°C en función del contenido de Li_2O junto a otros sistemas seleccionados (Figura 5). De aquí se observa cómo la conductividad aumenta sistemáticamente con el contenido de álcali. Esto se puede explicar si se considera que en cada uno de esos sistemas, los componentes existen en su estado de oxidación más alto. Sin embargo, en nuestro sistema hay una reducción parcial de iones V^{5+} a V^{4+} durante la fusión a presiones del oxígeno normal (0.2 atm) cuando el contenido de litio es bajo ($<20\%$). Esta situación indica que el mecanismo de salto de polarones ($\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+} + e^-$) es dominante solo en regiones de $x = 0$ ($30\text{V}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2$) y a medida que el Li_2O se adiciona, la conductividad electrónica se aniquila debido a la posible oxidación del vanadio durante el proceso de fusión. A medida que se incrementa el Li_2O se favorece el incremento de portadores de carga iónicos (Li^+) y eventualmente cuando $x = 0.2$ la conductividad electrónica se puede equiparar con la conductividad iónica. Una vez que se sobrepasa esta región, la conductividad iónica empieza a dominar.

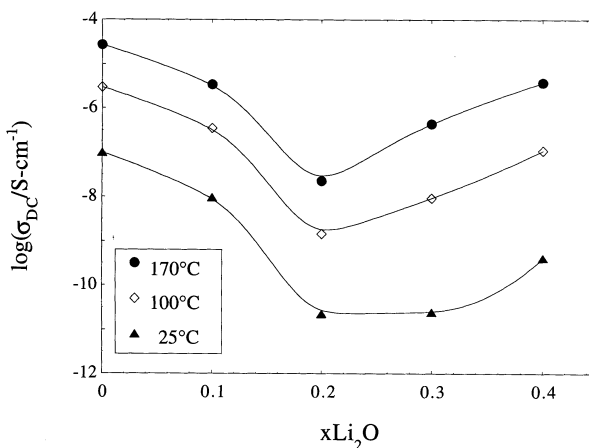


Figura 4. Conductividad DC a varias temperaturas para el sistema vítreo $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)[30\text{V}_2\text{O}_5-70\text{TeO}_2]$.

¿Por qué la conductividad disminuye a medida que el contenido de Li_2O aumenta? Para explicarlo, es necesario entender el efecto de basicidad óptica (15) en el equilibrio redox del vidrio en estado fundido. Tomemos, por ejemplo, un equilibrio redox tal como $4\text{Fe}^{3+} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$ depende de la basicidad a la cual resulta en cambios no sólo en la actividad y fugacidad, sino también en la energía libre estándar de cada uno de los elementos involucrados. Estos cambios son responsables de que los estados de oxidación superiores sean favorecidos por incremento de la basicidad del vidrio fundido. La estabilización de estos estados de oxidación se explican en términos del concepto de enlace químico, con el cual se predice que debe existir una relación empírica entre el estado redox y la composición del vidrio fundido. Utilizando este concepto, Bauke y Duffy (16) calcularon la basicidad óptica como una función del contenido de óxido metálico en un sistema binario silico- alcalinoterreo. Tal incremento en la basicidad óptica explica el cambio en el estado de oxidación de las especies susceptibles, que favorece los estados superiores. Paul y Douglas (17) presentan un buen ejemplo con el que demuestran el incremento del contenido alcalino disminuye la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en un sistema de óxidos alcali-sílica ($\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$).

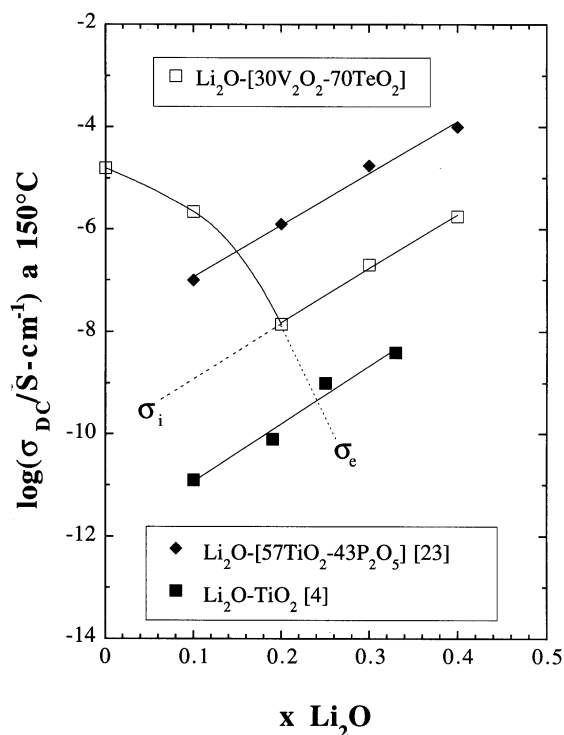
El Li_2O es una base fuerte, de aquí que la basicidad de la fusión aumenta a manera que se aumenta la concentración del álcali. El V_2O_5 es un buen conductor electrónico por sí mismo (8), cuya conductividad electrónica a temperatura ambiente es de $6.5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dhawan (18) llevó a cabo un estudio sistemático de la conductividad en el sistema vítreo $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ encontrando que la conductividad aumenta sistemáticamente con el contenido del óxido de vanadio. Se atribuye este comportamiento al incremento en la concentración de iones V^{4+} , que consecuentemente incrementan el número de posibles sitios de saltos electrónicos hasta un valor óptimo.

Por eso, cuando se añade óxido de litio en el sistema vítreo $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$, producirá un desplazamiento de los estados de oxidación más altos del vanadio y consecuentemente la concentración de portadores de carga electrónicos (ver Figura 5). Este comportamiento continúa hasta el punto en que la conductividad iónica comienza a dominar provocando un mínimo en dicho gráfico.

Cabe destacar que recientemente (6-7) se han reportado resultados que concuerdan con estos resultados experimentales. En la figura 6 se presenta un diagrama de fases ternario mostrando las composiciones de estudio reportadas junto con los de la literatura reciente. En dicho gráfico se puede apreciar que existe una región rica en V_2O_5 cuya conductividad electrónica es aniquilada sistemáticamente a medida que el contenido de óxido alcalino se incrementa. Eventualmente se alcanza una zona intermedia en que la conductividad iónica comienza a ser importante y se equilibra con la electrónica ($s_i = s_e$). En niveles superiores de contenido alcalino, la conductividad iónica prevalece sobre la electrónica.

4. CONCLUSIONES

La adición de óxido de litio al sistema vítreo $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ aumenta el desorden debido a la ruptura de enlaces covalentes O-Te-O y O-V-O que promueven la formación de enlaces terminales O-Te-Li. Tal comportamiento tiene un efecto marcado en la disminución de la temperatura de transición vítrea. A su vez, la conductividad electrónica disminuye a medida que se añade óxido de litio, pero en cierto punto (20%), la con-



5. Conductividad iónica y electrónica para algunos sistemas vítreos.

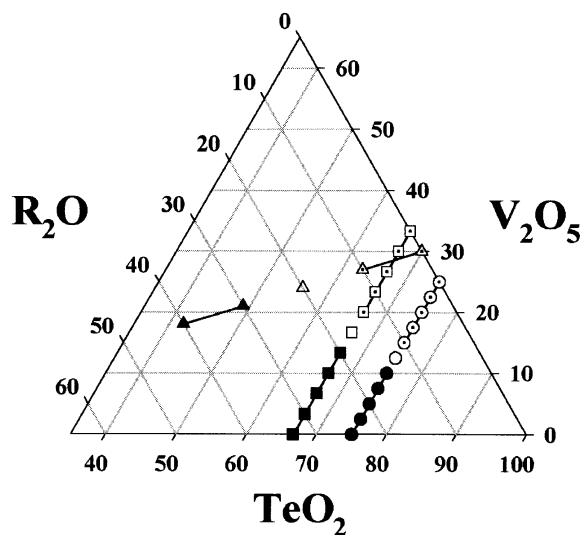


Figura 6. Regiones de conductividad electrónica-iónica para el sistema ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$. Los círculos representan el sistema $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{V}_2\text{O}_5-75\text{TeO}_2$ (7) los cuadrados representan el sistema $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{V}_2\text{O}_5-67\text{TeO}_2$ (6), y los triángulos nuestro sistema. Símbolos cerrados representan las regiones donde predomina la conductividad iónica, símbolos abiertos la región de mínima conductividad y símbolos abiertos con punto las regiones donde la conductividad electrónica predomina.

ductividad iónica comienza a dominar. Este comportamiento puede ser explicado en términos de basicidad óptica y la tendencia de estabilización de los estados de oxidación altos a altas temperaturas. Esos resultados muestran que se necesita un cuidadoso control de la conductividad electrónica en tal sistema si el material se emplea en dispositivos electrónicos como baterías del estado del sólido.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado en parte bajo los auspicios del Departamento de Energía de los Estados Unidos, por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México) bajo el número de proyecto 28175U y por la Universidad Autónoma de Nuevo León (México) a través del proyecto PAICYT CA208-99.

BIBLIOGRAFÍA

1. G.M. Whitesides "What will chemistry do in the next twenty years?" *Angew. Chem.* **29** (1990) 1209-1218
2. C.A. Angell, "Mobile ions in amorphous solids" *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43** (1992) 693-717
3. J.M. Rojo, J. Sanz, J.M. Reau, B. Tanguy "influence of ion distribution on the ionic Conductivity of lithium tellurite glasses ($\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ and $\text{LiF}-\text{TeO}_2$)" *J. Non-Crystalline Solids* **116** (1990) 167-174
4. S. Rossignol, J. M. Réau, B. Tanguy, J.J. Videau y J. Portier, "Glass formation and conductivity in the $\text{AgI}-\text{AgO}_{0.5}-\text{TeO}_2$ system" *J. Non-Crystalline Solids* **155** (1993) 77-80
5. G.D.L.K. Jayasinghe, P.W.S.K. Bandaranayake, M.A.K.L., Dissanayake y R.P. Gunawardane, "Ionic conductivity of glasses in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ " *Solid State Ionics* **78** (1995) 199-202
6. G.D.L.K. Jayasinghe, M.A.K.L., Dissanayake, M. A. Careem y J. L. Souquet, "Electronic to ionic conductivity of glasses in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ system" *Solid State Ionics* **93** (1997) 291-295
7. G.D.L.K. Jayasinghe, M.A.K.L., Dissanayake, P.W.S.K. Bandaranayake, J. L. Souquet y D. Foscallo, "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* **121** (1999) 19-23
8. A. Mansigh, V. K. Dhawan "Dielectric relaxation and modulus of $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ glasses" *Philosophical Magazine* **B48** (1983) 215-236
9. M. Dimitrova-Pankova, Y. Dimitriev, M. Arnaudov "Infrared spectral investigation of the influence of modifying oxides on the structure of tellurite glasses" *Phys. Chem. Glasses* **30** (1989) 260-266
10. S. Sakida, S. Hayakawa, T. Yoko "Part 2. ^{125}Te NMR study of $\text{M}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ (M à Li, Na, K, Rb and Cs) glasses" *J. Non-Crystalline Solids* **243** (1999) 13-25
11. S. Neov, V. Kozhukharov, I. Gerassimova, K. Krezhov, B. Sidzhimov "A model for structural recombination in tellurite glasses" *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** (1979) 2475-2485
12. S. Neov, I. Gerassimova, K. Krezhov, B. Sidzhimov, V. Kozhukharov "Atomic arrangement in tellurite glasses studied by neutron diffraction" *Phys. Stat. Sol.* **47** (1978) 743-750
13. Y. Dimitriev, V. Dimitrov, E. Gatev, E. Kashchieva, H. Petkov "Effect of the mode formation on the structure of tellurite glasses" *J. Non-Crystalline Solids* **95&96** (1987) 937-944
14. Y. Dimitriev, V. Dimitrov, M. Arnaudov "IR spectra and structures of tellurite glasses" *J. Mat. Science* **18** (1983) 1353-1358
15. J. A. Duffy "Bonding, energy levels and bands in inorganic solids" Longmans, London (1990) p. 159-65
16. F. G. K. Baucke, J. A. Duffy, "The effect of basicity on redox equilibria in molten glasses" *Phys. Chem. Glasses* **32** (1991) 211-217
17. A. Paul, R. W. Douglas "Optical basicity on silica glasses" *Phys. Chem. Glasses* **6** (1965) 207-232
18. V. K. Dhawan, A. Mansigh "AC conductivity of $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ glasses" *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16** (1983) 1675-1686
19. N. Machida, K. Fujii, T. Minami "Preparation and ionic conductivity of the rapidly-quenched glasses in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ " *Chem. Letters* (1991) 367-370

Recibido: 22.06.99

Acceptado: 08.10.00



UNITECR 2001 CONGRESS.

7TH Biennial Worldwide Conference on Refractories

Hosted by **ALAFAR**

Cancún, Quintana Roo, México
November 4-8, 2001.

TECHNICAL COMMITTEE
e-mail: techcommmtt@hwr.com.mx
FAX: +52 (8) 4117299