

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 ATIVIDADE TERMODINÂMICA EM VIDROS x
 $\text{AgI} (1-x) \text{AgPO}_3$, $0 \leq x \leq 0,5$

Caio Barca Bragatto

São Carlos

2012

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 ATIVIDADE TERMODINÂMICA EM VIDROS x
 $\text{AgI} (1-x) \text{AgPO}_3$, $0 \leq x \leq 0,5$

Caio Barca Bragatto

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: Prof^a Ana Candida Martins Rodrigues

Agência financiadora: CAPES, FAPESP

São Carlos

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B813ci Bragatto, Caio Barca.
 Condutividade iônica e atividade termodinâmica em vidros
 x AgI (1-x) AgPO₃, $0 \leq x \leq 0,5$ / Caio Barca Bragatto. -- São
 Carlos : UFSCar, 2013.
 103 f.

 Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
 Carlos, 2012.

 1. Vidro. 2. Termodinâmica. 3. Condutividade iônica. I.
 Título.

CDD: 620.144 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico a todos que, direta ou indiretamente, me ajudaram a ser quem sou hoje.

VITAE DO CANDIDATO

Nascido em 12 de fevereiro de 1987 em São Paulo. Bacharel em Química Tecnológica com ênfase em Materiais pela Universidade de São Paulo (2009).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

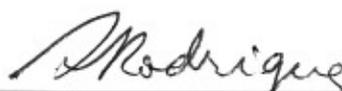
CAIO BARCA BRAGATTO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E

ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO

CARLOS, EM QUATORZE DE SETEMBRO DE DOIS MIL E DOZE

BANCA EXAMINADORA:



ANA CANDIDA MARTINS RODRIGUES
ORIENTADORA
DEMa – UFSCar



PEDRO DE PAULA NASCENTE
DEMa – UFSCar



CATIA FREDERICCI
IPT

RESUMO

A condutividade iônica em sólidos é conhecida desde o século 19, porém os mecanismos de transporte dos portadores de cargas em sólidos amorfos ainda não são completamente compreendidos. O controle desta propriedade torna-se especialmente importante para o desenvolvimento de *FICs*, do inglês *fast ionic conductors*, que podem ser aplicados na estocagem de energia por métodos eletroquímicos ou em membranas seletivas. Através da dissolução de sais halogenados em uma matriz vítrea, observamos aumentos de até cinco ordens de grandeza na condutividade iônica de alguns vidros. Para investigar essas grandes variações de condutividade iônica, propomos um modelo termodinâmico baseado na “teoria do eletrólito fraco”. Esta teoria, que propõe que o vidro é uma solução onde o modificador (soluto) está fracamente dissociado na matriz vítrea (solvente), foi proposta na década de 70 para explicar o aumento não linear da condutividade iônica de vidros com a concentração de modificadores de rede (óxidos alcalinos). Foram sintetizados vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ (onde x é a fração molar de AgI). A caracterização mostrou resultados interessantes principalmente na difração de raios X, com a detecção de um segundo halo amorfo para composições ricas em AgI. Além destas, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância, em ampla faixa de temperatura, para determinar a condutância das amostras sintetizadas. Para verificar a validade do modelo termodinâmico proposto, propomos um experimento baseado em pilhas eletroquímicas, em que se relaciona a força eletromotriz dessas pilhas com a atividade química de AgI no vidro. Foram testados dois métodos para se medir a atividade de AgI: o primeiro utiliza um par de células eletroquímicas composto de uma pilha de referência utilizando o composto AgI, cujas propriedades termodinâmicas são tabeladas e a segunda pilha utilizando o vidro $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$. Um segundo método proposto para a medida de atividade química de AgI utilizou uma pilha de concentração.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que me ajudaram tantas das decisões e fases da minha vida. Em especial, um agradecimento a aqueles que participaram diretamente desta fase. A minha orientadora, Ana Cândida, por toda a ajuda e conversas sinceras, ao Jean-Louis Souquet, que mesmo aposentado e sem responsabilidades em relação ao meu projeto me ajudou e me apoiou em muitos dos passos deste trabalho. Agradeço também a todos os colegas de laboratório, do LaMaV, pelo suporte no dia-a-dia e por me ajudarem, direta ou indiretamente, no trabalho aqui apresentado. Agradeço a minha família e amigos, sempre me apoiando de longe mesmo sem ter ideia do que é atividade termodinâmica e condutividade iônica, e espero que quem leia este trabalho entenda melhor sobre o que estamos falando.

ABSTRACT

IONIC CONDUCTIVITY AND THERMODYNAMIC ACTIVITY IN x AgI (1- x) AgPO₃ GLASSES, $0 \leq x \leq 0,5$

The ionic conductivity in solids is known since the 19th century, but the mechanisms of charge carriers transportation in amorphous solids is not yet fully known. The control of this property is especially important for the development of fast ionic conductors (FICs) that can be applied in cell storage in electrochemical cells or in selective membranes. Through the dissolution of halogenate salts in a vitreous matrix, we can observe an increase of up to five orders of magnitude in the ionic conductivity of some glasses. To investigate this great variation of ionic conductivity, we propose a model based in the “weak electrolyte theory”. This theory, that says that the glass is a solution where the modifier (solute) is weakly dissociated in the vitreous matrix (solvent), was proposed in the 70's to explain the non-linear increase of ionic conductivity in glasses with the increase of network modifiers (alkaline oxides). We synthesized glasses from the family x AgI (1- x) AgPO₃. The characterization showed interesting results, specially in the x ray diffraction, with the detection of a second amorphous halo for compositions with higher AgI content. Also, were realized impedance spectroscopy measurements, with a wide range of temperature, to determine the conductivity of the samples. To verify the proposed model, we proposed an experiment based in electrochemical cells, in which we relate the electromotive force with chemical activity of AgI in the glass. We tested two methods to measure the activity of AgI: the first uses two batteries – one which is a reference, using pure AgI, and the second with the glasses x AgI (1- x) AgPO₃. The second method is a concentration cell.

PUBLICAÇÕES

BRAGATTO, C.B.; SOUQUET, J.-L.; RODRIGUES, A.C.M.; Construção de uma célula eletroquímica para medidas de atividade termodinâmica de sal dopante em vidros x AgI $(1-x)$ AgPO₃ ($0,1 \leq x \leq 0,5$). In: XIV SICEM – Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais. Apresentação em pôster. São Carlos – SP (Brasil - 2011).

RODRIGUES, A.C.M.; NASCIMENTO, M.L.F.; BRAGATTO, C.B.; SOUQUET, J.-L.; Charge carrier mobility and concentration as a function of composition in AgPO₃-AgI glasses. The Journal of Chemical Physics, v. 135, pág. 234504 (2011).

BRAGATTO, C.B.; SOUQUET, J.-L.; RODRIGUES, A.C.M.; A thermodynamic approach to ionic conductivity enhancement by AgI dissolution in AgPO₃-AgI glasses. In: 2012 glass & optical materials division annual meeting. Apresentação em pôster. St. Louis – Missouri (EUA - 2012).

BRAGATTO, C.B.; RODRIGUES, A.C.M.; SOUQUET, J.-L.; Development of an electrochemical cell for thermodynamic activity measurements of AgI in x AgI $(1-x)$ AgPO₃. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica. Apresentação oral. Premiado por terceiro lugar de melhor trabalho. Curitiba – PR (Brasil - 2012).

ÍNDICE

Dedicatória	v
Vitae do candidato	vi
Resumo	vii
Agradecimentos	viii
Abstract	ix
Publicações	x
Índice	xi
Índice de tabelas	xv
Índice de figuras	xvii
Índice de símbolos	xxi
1. Introdução	1
2. Objetivos	6
3. Revisão bibliográfica	7
3.1. Estado vítreo	7

3.2. O sistema x AgI (1-x) AgPO ₃	9
3.2.1. Medidas elétricas	10
3.2.2. Caracterização do Vidro	12
3.2.2.1. Técnicas calorimétricas	13
3.2.2.2. Estudos estruturais	14
3.3. Transporte iônico em eletrólitos vítreos	16
3.3.1. Número de portadores de carga	18
3.3.2. Mobilidade dos portadores de carga	20
3.4. Teoria do eletrólito fraco	24
3.5. Células de medida de <i>FEM</i>	31
4. Materiais e métodos	35
4.1. Síntese dos vidros	35
4.2. Caracterização do material	36
4.2.1. Calorimetria diferencial de varredura (<i>DSC</i>)	36
4.2.2. Fluorescência de raios x	37

4.2.3. Difração de raios x	39
4.2.4. Espectroscopia de infravermelho-visível	39
4.3. Medidas de condutividade elétrica	40
4.4. Gráfico de arrhenius e cálculo de E_A	42
4.5. Medidas de força eletromotriz (FEM)	42
4.5.1. Atividade química obtida através de duas células eletroquímicas	42
4.5.2. Atividade química obtida através de uma células eletroquímica de concentração	45
4.5.3. Construção de célula experimental	46
5. Resultados e discussão	48
5.1. Caracterização dos vidros	48
5.1.1. Temperatura de transição vítrea	48
5.1.2. Determinação da composição química por espectroscopia de fluorescência de raios x	53
5.1.3. Análise da estrutura por espectroscopia de infravermelho	55

5.1.4. Análise por difração de raios x	59
5.2. Resultados de espectroscopia de impedância	61
5.3. Interpretação termodinâmica para as variações de condutividade elétrica e energia de ativação	65
5.4. Estudos de força eletromotriz: resultados preliminares	68
6. Conclusões	79
7. Trabalhos futuros	81
8. Bibliografia	82
9. Apêndice	91
9.1. Resultados de calorimetria diferencial	91
9.2. Resultados de fluorescência	94
9.3. Resultados de difração de raios x	95
9.4. Resultados de espectroscopia de impedância	100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Condutividade elétrica de diversos condutores por íon prata para determinadas temperaturas [4].	2
Tabela 3.1. Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) obtido por diversos autores [12,23 e 28], todos a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.	14
Tabela 5.1. Temperatura de transição vítrea (T_g) obtidas por calorimetria diferencial a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ para os vidros $x \text{ AgI } (1-x) \text{ AgPO}_3$.	52
Tabela 5.2. Fração molar, x dos vidros $x \text{ AgI } (1-x) \text{ AgPO}_3$, calculados a partir da % em massa obtida por fluorescência de raios x , levando-se em consideração as porcentagens em massa de Ag e I. Apresentamos os resultados com três casa decimais apenas para realçar as diferenças.	54
Tabela 5.3. Fração molar, x dos vidros $x \text{ AgI } (1-x) \text{ AgPO}_3$, calculados a partir da % em massa obtida por fluorescência de raios x , levando-se em consideração as porcentagens em massa de I e P. Apresentamos os resultados com três casas decimais apenas para realçar as diferenças.	55
Tabela 5.4. Identificação dos comprimentos de onda na análise por espectroscopia de infravermelho [29]. A sigla O_t refere-se ao oxigênio terminal.	57
Tabela 5.5. Valores de fator pré-exponencial (A) e de energia de ativação da condutividade iônica (E_A) para os vidros da família $x \text{ AgI}$	64

(1-x) AgPO₃ obtidos a partir dos dados fornecidos na figura 5.8.

Tabela 5.6. Valores termodinâmicos para entalpia padrão de formação de AgI e entropia padrão de formação de AgI, obtidos pelas referências [54] e [55], respectivamente. 70

Tabela 5.7. Valores termodinâmicos para entalpia padrão de formação de AgI e entropia padrão de formação de AgI, obtidos pelas referências [54] e [55], e pelo gráfico de energia livre padrão versus temperatura. 72

Tabela 5.8. Valores de FEM para a célula Ag | AgI | C, I₂ deste trabalho (iodo sólido, misturado ao carbono) e para a célula Ag | AgI | C, I_{2(g)} (iodo gasoso, presente no meio) da referência [57]. 77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Comparação entre estruturas cristalina (esq.) e vítrea (dir.).	7
Figura 3.2. Gráfico de volume ou entalpia por temperatura. No gráfico, T_f representa a temperatura de fusão do cristal e T_g , a transição vítrea do vidro correspondente.	8
Figura 3.3. Mobilidade a temperatura ambiente (μ_+) obtida por medidas de efeito Hall [8] e calculada por duas diferentes equações [11].	12
Figura 3.4. Representação esquemática da formação de um par catiônico (a) e a sua migração de um oxigênio não ponteante para outro (b) em um vidro condutor catiônico, sem sais halogenados (por exemplo, AgPO_3 puro).	18
Figura 3.5. Gráfico de Arrhenius para condutividade iônica em vidros, ilustrando os diferentes comportamentos acima e abaixo de T_g . $1/T_0$ corresponde à assíntota da extrapolação da curva a altas temperaturas.	21
Figura 3.6. Razão entre condutividade iônica em função da razão entre atividade dos modificadores para diferentes conjuntos de vidros (●, □, △ – $x \text{SiO}_2 (1-x) \text{Na}_2\text{O}$; ○ – $x \text{SiO}_2 (1-x) \text{K}_2\text{O}$; ✕ – vidro Pyrex; ★, ■, ▲ – Referências do artigo [42]).	28

- Figura 3.7. Relação entre $\log a_{\text{AgI}}$ e a composição dos vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$. Gráfico obtido a partir de dados publicados por Regianni [21]. 30
- Figura 3.84. Gráfico de $\log a_{\text{AgI}}$ versus \log da condutividade elétrica (σ) para vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$. 31
- Figura 3.95. Célula de FEM utilizada por Bradley & Greene. 32
- Figura 3.10. Resultados de força eletromotriz em função da temperatura para a célula $\text{Ag} | \text{AgI} | \text{I}_2$ apresentados por Bradley & Greene [45]. 33
- Figura 4.1. Representação do princípio da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X. À esquerda, na figura (a), o elétron é promovido pelas ondas curtas de raios X, na figura (b) o átomo em uma situação de alta energia e em (c) o decaimento de um elétron que emite o fóton, detectado pelo equipamento e característico de cada elemento. 38
- Figura 4.2. Gráficos de $Z'' \times Z'$, obtidos por espectroscopia de impedância para a amostra de AgPO_3 , obtidos em diversas temperaturas. Colocar alguns pontos de frequência. 41
- Figura 4.3. Célula proposta para medidas de FEM_1 ou FEM_2 . 47
- Figura 5.1. Curvas de calorimetria diferencial (DSC) dos diferentes vidros utilizados neste trabalho obtidos a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. 49

- Figura 5.2. Determinação da temperatura de transição vítrea a partir de uma curva de DSC. O cruzamento das duas linhas cheias, referentes à linha base e à inclinação da mesma devido à mudança de Calor Específico (C_p) entre o vidro e o líquido super-resfriado corresponde à T_g . 50
- Figura 5.3. Curva de calorimetria diferencial (DSC) do vidro $AgPO_3$ utilizado neste trabalho a uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. São indicadas as temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_f). 51
- Figura 5.4. Temperatura de transição vítrea (T_g) em função da fração molar de AgI obtida neste trabalho e por diversos autores, para os vidros $x\text{ AgI (1-x) AgPO}_3$. 53
- Figura 5.5. Espectroscopia de infravermelho para o vidro $AgPO_3$. 56
- Figura 5.6. Espectros de absorção de infravermelho para as amostras de $x\text{ AgI (1-x) AgPO}_3$, de amostras após tratamento para diminuir tensões residuais (recozimento). 58
- Figura 5.7. Difratoograma de raios X dos diversos vidros estudados do sistema $x\text{ AgI (1-x) AgPO}_3$. 60
- Figura 5.86. Logarítmico da temperatura vezes condutividade iônica – $\log(\sigma T)$ – em função do inverso da temperatura para os vidros $x\text{ AgI (1-x) AgPO}_3$, com resultados obtidos neste trabalho e apresentados por Malugani. 62

- Figura 5.97. Variação isotérmica da condutividade iônica a 298 K (27 °C) para o vidro x AgI (1-x) AgPO₃, em função da fração molar de AgI. Pode-se observar um aumento de 4 ordens de grandeza com a adição de AgI no sistema. 63
- Figura 5.108. Composição dos vidros da família x AgI (1-x) AgPO₃ (em $(1-x)^2$) versus energia de ativação da condutividade iônica (em eV). 67
- Figura 5.119. Montagem experimental proposta para medidas de FEM, baseada nos trabalhos de Bradley & Greene [48]. 69
- Figura 5.12. Valores de força eletromotriz obtidos pelos cálculos apresentados anteriormente, por Bradley & Greene [48] e obtidos por este trabalho. 71
- Figura 5.13. Valores de energia livre padrão de ΔG_{AgI}^0 obtidos pelos cálculos apresentados anteriormente, por Bradley & Greene [48] e obtidos por este trabalho. 72
- Figura 5.14. Força eletromotriz (FEM₂) obtidas pelas células Ag | x AgI (1-x) AgPO₃ | C, I₂ à temperatura ambiente em função do tempo. 74
- Figura 5.15. Força eletromotriz (FEM₂) obtidas pelas células Ag | x AgI (1-x) AgPO₃ | C, I₂ à temperatura ambiente em função do tempo. 75
- Figura 5.16. Resultados de FEM₃ das células de concentração para os vidros com diferentes frações molares de AgI (x). 76

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial em um gráfico de Arrhenius ($K S cm^{-1}$)
a_{Agl}	Atividade química do composto AgI nos vidros $x AgI (1-x) AgPO_3$
C_P	Capacidade calorífica a pressão constante ($J K^{-1} mol^{-1}$)
e	Carga dos portadores de carga (em C)
E_A	Energia de ativação em um gráfico de Arrhenius (em $eV at^{-1}$)
E_C	Energia de ativação para a formação dos portadores de carga (em $eV at^{-1}$)
E_M	Energia de ativação para a mobilidade (migração) dos portadores de carga (em $eV at^{-1}$)
F	Constante de Faraday ($96485 C mol^{-1}$)
FEM	Força eletromotriz (em V)
k_B	Constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5} eV K^{-1}$)
K_{diss}	Constante de dissociação
n	Número total de portadores de carga por unidade de volume (em cm^{-3})

n_+	Concentração de portadores de carga por unidade de volume (em cm^{-3})
T_0	Temperatura ideal de transição vítrea (em K ou $^{\circ}\text{C}$)
T_f	Temperatura de fusão do cristal (em K ou $^{\circ}\text{C}$)
T_g	Temperatura de transição vítrea do vidro (em K ou $^{\circ}\text{C}$)
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
α	Parâmetro de interação representando o rearranjo da ligação iônica resultante da dissolução de AgI em AgPO_3 .
$\Delta\bar{G}_{\text{AgI}}$	Energia parcial livre de AgI (em kJ mol^{-1})
ΔG_f	Energia livre associada à formação simultânea do par e da vacância do cátion (em kJ mol^{-1})
ΔH_f	Entalpia de formação simultânea do par e da vacância do cátion (em kJ mol^{-1})
ΔS_f	Entropia de formação simultânea do par e da vacância do cátion (em $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
λ	Distância de salto para condutividade iônica

μ_+	Mobilidade elétrica (em $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
σ_+	Condutividade elétrica iônica (em $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
ν_0	Frequência de tentativas de salto para a condutividade iônica (em s^{-1})
Ω	Probabilidade de um salto com sucesso para condutividade iônica

1. INTRODUÇÃO

Segundo suas propriedades elétricas, os sólidos podem ser classificados em condutores, semicondutores ou isolantes. No caso de materiais condutores, os portadores de carga podem ser elétrons ou íons. Os materiais em que a condutividade elétrica se dá pelo movimento de íons são conhecidos como eletrólitos sólidos, condutores superiônicos ou, do inglês, *fast ion conductors* (sigla *FIC*) [1]. Estes materiais são utilizados principalmente em células para estocagem de energia, como por exemplo, células a combustível ou baterias de lítio. Quando utilizados nesses dispositivos, eletrólitos sólidos devem possuir elevada condutividade iônica e baixa condutividade eletrônica.

A condução iônica em vidros é conhecida desde os trabalhos de Warburg [2], que demonstrou a existência do transporte do íon sódio em uma lâmina de vidro. Porém, o estudo da condução iônica, principalmente em materiais cristalinos, tornou-se sistemática com os trabalhos de Tubandt e Lorentz [3] que identificaram o cristal de α -AgI, fase mais condutora e estável acima de 146°, como o primeiro eletrólito sólido cristalino conhecido. Hoje, alguns outros compostos cristalinos, como por exemplo, a β -alumina e compostos com a estrutura NASICON, são conhecidos por apresentarem elevada condutividade iônica. Entre os materiais de condutividade iônica conhecidos, se destacam os condutores por íon prata, como os apresentados na tabela 1.1, por apresentarem condutividade iônica comparável à de soluções aquosas.

Tabela 1.1 Condutividade elétrica de diversos condutores por íon prata para determinadas temperaturas [4].

Composto	Temperatura (°C)	σ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
$\alpha\text{-AgI}$	150 – 500	1,30 – 2,60
RbAg_4I_5	15 – 270	0,14 – 1,00
Ag_3SI	250 – 440	0,84 – 1,00
Ag_3SBr	20 – 300	$10^{-3} - 8 \times 10^{-2}$
Ag_2Hgl_4	50 – 90	$10^{-5} - 4 \times 10^{-3}$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NHAgl}_5\text{I}_6$	20 – 480	$10^{-3} - 4,40$

No entanto, é interessante notar que, visando aplicações em dispositivos eletroquímicos, eletrólitos sólidos vítreos apresentam algumas vantagens em relação aos cristalinos como, por exemplo, condutividade isotrópica, e ausência da resistência de contorno de grão. Em relação a eletrólitos poliméricos, eletrólitos vítreos possuem ainda a vantagem de apresentarem um número de transporte catiônico muito próximo de um (*i.e.*, condutividade eletrônica desprezível). Destaca-se também que vidros podem ser obtidos em uma grande variedade de composição e apresentam facilidade de fabricação.

A maior parte dos *FIC* conduz através de apenas um portador de carga. No caso de um portador de carga catiônico monovalente, a condutividade iônica σ é expressa por:

$$\sigma_+ = n_+ e \mu_+ \quad (1.1)$$

onde σ_+ é a condutividade (em $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), n_+ corresponde à concentração de portadores de carga (em cm^{-3}), e (em C) é a carga destes e μ_+ é a mobilidade elétrica (em $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Diferentemente do que acontece em semicondutores, a determinação dos valores de mobilidade e do número de portadores de cargas em materiais

iônicos é complexa devido ao fraco sinal das medidas por efeito Hall. Assim, torna-se difícil separar ou identificar, no valor total da condutividade, as contribuições da mobilidade e da concentração de portadores de carga.

Devido a essa dificuldade, poucos são os dados disponíveis em literatura sobre valores de mobilidade em condutores iônicos medida diretamente por efeito Hall. Podemos, no entanto, citar os trabalhos realizados por Funke et al. [5] em cristais de α -AgI, Newman et al. [6] em cristais de $C_5H_6NAg_5I_6$ e Stuhmann et al. [7] em cristais de α -RbAg₄I₅, que obtiveram, por medidas de efeito Hall a temperatura ambiente, valores de mobilidade, para o íon prata. Em vidros iônicos, destaca-se o trabalho realizado por Clement et al [8] nos vidros da família x AgI (1-x) AgPO₃, também condutor por íon prata, e que será objeto de estudo do presente trabalho.

Assim, devido a esta dificuldade experimental para se medir a mobilidade de portadores de carga em compostos iônicos, Souquet e colaboradores propuseram um método para o cálculo desta mobilidade [9] em vidros silicatos alcalinos. Este modelo considera a descontinuidade no mecanismo de transporte iônico acima e abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g). A partir desse modelo, foram calculadas as energias de formação e de migração dos portadores de carga. Por sua vez, o valor da energia de migração nos dá acesso aos valores de concentração e portadores de carga efetivos. A mobilidade é, então, facilmente calculada aplicando-se a relação 1.1 juntamente com valores experimentais de condutividade elétrica. O modelo proposto tem ainda como vantagem a possibilidade da determinação da mobilidade em uma grande faixa de temperaturas, enquanto medidas por efeito Hall são possíveis apenas à temperatura ambiente.

Esse modelo foi posteriormente aplicado aos vidros x AgI (1-x) AgPO₃ [9]. Os resultados apontam para uma mobilidade constante em relação à concentração de AgI no vidro, corroborando os resultados obtidos por medidas de efeito Hall [8]. Assim, pode-se dizer que, nesse caso, as diferenças de condutividade em função da concentração de AgI se deve, portanto, à

diferenças no número de portadores de carga e não a diferenças nos valores de mobilidade.

Neste trabalho, propomos que a condutividade iônica e, portanto, o número de portadores de carga se relacionam com grandezas termodinâmicas, conforme a expressão 1.2:

$$\log \sigma_+ \propto \log n_+ \propto \frac{\Delta \bar{G}_{AgI}}{2,3.2k_B T} = \frac{1}{2} \log a_{AgI} \quad (1.2)$$

Onde $\Delta \bar{G}_{AgI}$ é a energia livre parcial de AgI e a_{AgI} é a atividade química do composto AgI nos vidros $xAgI (1-x)AgPO_3$.

Para verificar essa relação experimentalmente, desenvolveu-se um método experimental para a medida da atividade de AgI em vidros do sistema estudado. Este método envolve a medida de força eletromotriz de várias células eletroquímicas. A força eletromotriz medida estará diretamente relacionada com a atividade termodinâmica de AgI, conforme será demonstrado adiante.

Os objetivos do presente trabalho estão listados no capítulo 2. No capítulo 3, apresentamos uma revisão bibliográfica dos tópicos pertinentes, sendo estes estado vítreo, o sistema $x AgI (1-x) AgPO_3$, transporte iônico em eletrólito vítreos e teoria do eletrólito fraco, e um breve conceito sobre células eletroquímicas e força eletromotriz. No capítulo 4 são apresentadas as técnicas e metodologias empregadas para os diversos estudos e experimentos, para caracterização do material, medidas de condutividade elétrica e medidas de força eletromotriz. No capítulo 5 são discutidos os resultados para os experimentos e uma discussão sobre estes, comparando os resultados obtidos neste trabalho com dados da literatura, e finalmente a conclusão no capítulo 6.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste projeto é contribuir para o entendimento do fenômeno de condução iônica em eletrólitos sólidos vítreos, relacionando variações de condutividade elétrica com grandezas termodinâmicas.

Para tal, propomos uma montagem experimental para medidas de atividade termodinâmica de AgI nos vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$. A condutividade iônica dos mesmos será medida por espectroscopia de impedância complexa.

Para atingir esses objetivos, temos:

- Desenvolvimento do modelo termodinâmico que relaciona força eletromotriz e condutividade iônica;
- Fusão do vidro e sua caracterização, através das técnicas de calorimetria diferencial, fluorescência de raios X, difração de raios X e espectroscopia de infravermelho;
- Medidas de condutividade elétrica por espectroscopia de impedância dos vidros em estudo. Com o auxílio de um criostato, essas medidas foram realizadas em uma ampla faixa de temperatura;
- Desenvolvimento de uma célula experimental para medidas de atividade química de AgI nas amostras. Foram propostas diferentes células eletroquímicas. Uma delas emprega AgI cujas grandezas termodinâmicas são tabeladas. Esta célula eletroquímica será utilizada como referência e para certificação dos resultados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ESTADO VÍTREO

Um vidro pode ser definido por algumas de suas propriedades estruturais e características intrínsecas desse material. Um material vítreo apresenta temperatura de transição vítrea (conhecida por T_g , do inglês *glass transition*), que é a faixa de temperatura em que um líquido super-resfriado começa a se comportar como um sólido. Em um vidro, a estrutura desordenada de um líquido super-resfriado é mantida, devido à barreira energética para a estrutura se reorganizar. Portanto, o estado vítreo é um estado metaestável, ou seja, fora do equilíbrio termodinâmico.

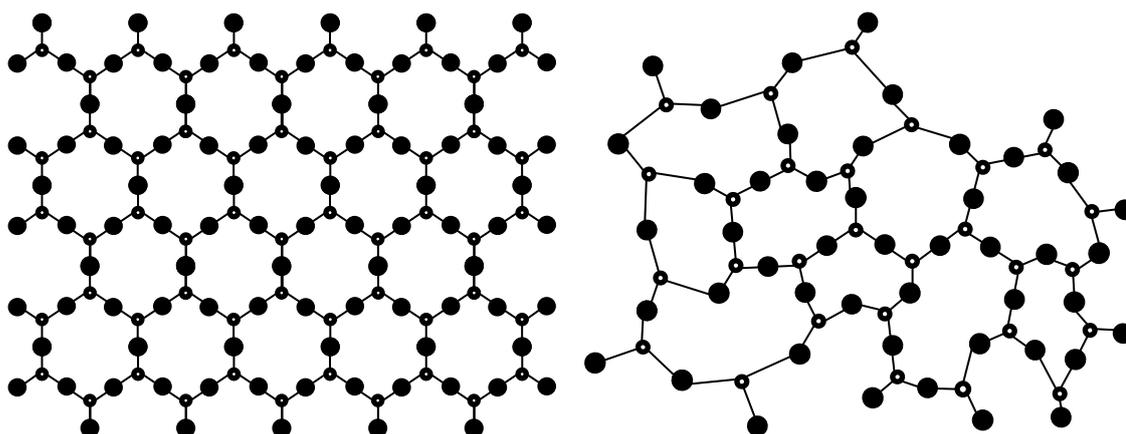


Figura 3.10 Comparação entre estruturas cristalina (esq.) e vítrea (dir.).

Materiais vítreos não possuem uma ordem de longo alcance como os materiais cristalinos. No entanto, diferentemente de materiais completamente amorfos, materiais vítreos apresentam ordem de curto alcance, *i.e.*, ordem nos primeiros vizinhos de um dado átomo [10].

O método mais tradicional de se vitrificar um material é resfriá-lo rapidamente a partir do estado líquido, evitando a organização do estado cristalino. Em teoria, qualquer material pode ser vitrificado, se resfriado a taxas suficientemente rápidas. Como podemos ver existem algumas ligações incompletas no material vítreo representado à direita na figura 3.1. Em um

vidro, as ligações são incompletas, com ângulos diferentes das do cristal, comprimidas ou estendidas. Estas diferenças nas ligações químicas armazenam entalpia em um vidro. Consequentemente, o vidro possui maior valor de entalpia que o cristal correspondente.

A velocidade na qual um sistema é resfriado afeta sua estrutura. Quando um líquido é resfriado lentamente, as moléculas conseguem se reorganizar, pois possuem energia para isso. Porém, se o sistema é resfriado rapidamente, as moléculas, por uma questão cinética, não conseguem se reorganizar - e a estrutura do líquido é mantida no sólido. O que é importante ser observado nestes casos é que diferentes taxas de resfriamento podem gerar diferentes estruturas vítreas. Este tipo de comportamento fica evidente em gráficos de temperatura por volume ou entalpia (figura 3.2).

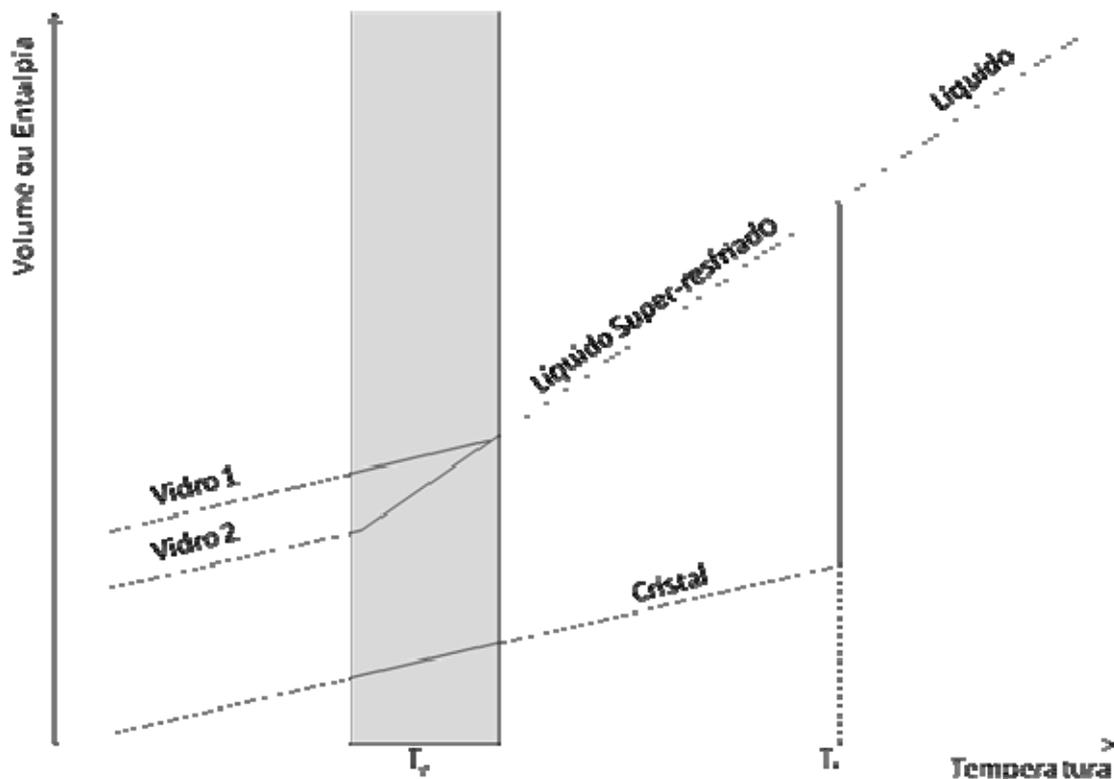


Figura 3.2. Gráfico de volume ou entalpia por temperatura. No gráfico, T_f representa a temperatura de fusão do cristal e T_g , a transição vítrea do vidro correspondente.

Na figura 3.2, a temperatura de transição vítrea é definida como uma faixa, pois para cada vidro, T_g depende do método de medida, por exemplo, velocidade de aquecimento quando se emprega análise térmica. Para uma dada composição de vidro, T_g depende também de sua história térmica, em outras palavras, depende de como o vidro foi resfriado e como foi tratado termicamente. A entalpia armazenada no vidro depende da energia e do tempo que o vidro tem para minimizar as distorções da rede. [11]

As diferenças entre as estruturas do material vítreo e cristalino geram propriedades completamente diferentes para o vidro e o cristal, e diversas vezes a propriedade mais interessante se encontra no estado vítreo, como é o caso da condutividade iônica no sistema $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$.

3.2. O SISTEMA $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$

Os vidros do sistema $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ podem ser preparados em baixas temperaturas e apresentam baixa temperatura de transição vítrea (T_g variando entre 186 °C para $x = 0$ até 80°C para $x = 0,5$), e são, portanto, de fácil produção. Os vidros fosfato de prata são considerados vidros modelos no estabelecimento entre relações termodinâmicas ou estruturais e condutividade iônica [12, 13]. Assim, muitos estudos estruturais já foram realizados nessa família de vidros, buscando, por exemplo, explicar o motivo da elevada variação de condutividade iônica com a concentração de AgI. De fato, nota-se que, em todo o sistema, *i.e.*, para $0,1 \leq x \leq 0,5$ a quantidade molar de prata não varia. Nota-se também que a concentração de íons prata por cm^3 varia pouco, isto é, passa de $1,12 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0$) para $1,54 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,5$) [referência do artigo 9]. No entanto, a composição $x = 0$ apresenta condutividade elétrica à temperatura ambiente de $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ enquanto a composição $x = 0,5$ apresenta condutividade de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ [14], também à temperatura ambiente. O sistema apresenta, portanto, uma variação de cinco ordens de grandeza na

condutividade iônica, com o aumento da concentração de AgI, mesmo sem alteração significativa na concentração de íons prata.

Recentemente, foi sugerido que vidros da família x AgI $(1-x)$ AgPO₃ podem ser utilizados como eletrólitos para estampagem iônica, *i.e.*, gravação de imagens em um dado substrato, via colagem por difusão iônica [15].

Os trabalhos de caracterização realizados neste grupo de vidros podem ser divididos segundo as técnicas empregadas: técnicas de caracterização elétricas [8, 9, 12, 15-21], calorimétricas [22-26], ressonância magnética nuclear (*R.M.N.*) [26-30], espectroscopia Raman [31, 32] e infravermelho [33], caracterização por difração de nêutrons [34-41] e caracterização por raios X [42].

3.2.1. MEDIDAS ELÉTRICAS

A condutividade elétrica do sistema x AgI $(1-x)$ AgPO₃ acima e abaixo da transição vítrea foi descrita em um trabalho de Pathmanathan et. al [15] com x variando de 0 a 0,7. Nas temperaturas elevadas (acima de T_g), estes autores encontraram uma condutividade de até 10 S cm^{-1} , com um decréscimo de apenas 3 ou 4 ordens de grandeza em temperaturas próximas de T_g .

Além disto, a condutividade à temperatura ambiente do vidro é maior do que no cristal de β - AgI, estável à temperatura ambiente. Dentre os trabalhos que tentaram explicar a alta condutividade encontrada no sistema, muitos defendem que a condutividade se dá através de *clusters* de α - AgI que se formam no vidro, uma vez que esta fase possui uma alta condutividade iônica. Outra explicação para esta alta condutividade é baseada no fato de o vidro apresentar uma estrutura mais aberta que o cristal.

A condutividade elétrica do sistema x AgI $(1-x)$ AgPO₃ também foi divulgada em um comunicado apresentado por Malugani et al. [16] e publicado

em 1976, onde este autor relata um estudo nesse sistema com x variando de 0 a 0,575. Este trabalho, assim como outro apresentado pelo mesmo grupo de pesquisa dois anos mais tarde [17], comprova que a condutividade nestes sistemas se dá exclusivamente pelo transporte de íons prata (Ag^+ com número de transporte de 0,999).

Medidas de efeito Hall, realizadas no sistema estudado por Clément et al. [8], com x variando de 0 a 0,5, demonstram que a mobilidade no sistema não varia significativamente com a variação de AgI. Este resultado está de acordo com a teoria do eletrólito fraco, proposta por Ravaine & Souquet em 1978 [44], que será discutida mais adiante. Em trabalhos mais recentes realizados por Souquet et al. [9, 12], cálculos corroboram estes resultados experimentais de mobilidade.

Na figura 3.3 é apresentada uma ilustração obtida da referência [12], em que os resultados de efeito Hall [8] e dados de mobilidade [12] são mostrados no mesmo gráfico. Pode-se observar que não há nenhuma tendência para aumento ou diminuição da mobilidade com a fração molar de AgI (x).

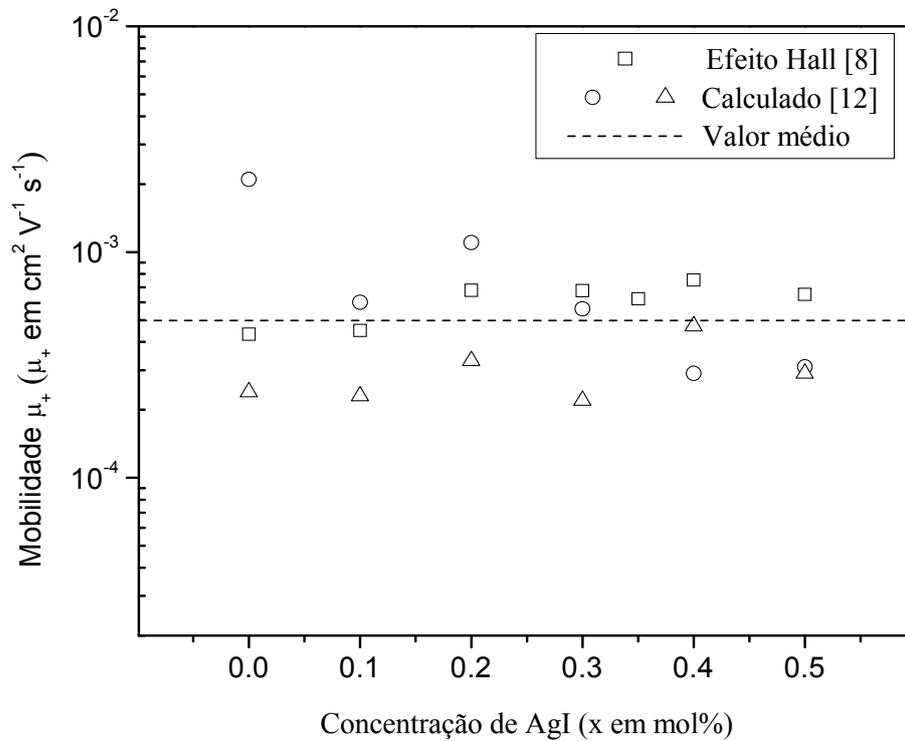


Figura 3.3 Mobilidade a temperatura ambiente (μ_+) obtida por medidas de efeito Hall [8] e calculada por duas diferentes equações [12].

A partir dos valores de condutividade, podem-se obter gráficos de Arrhenius, uma vez que a condutividade obedece à relação:

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

3.2.2. CARACTERIZAÇÃO DO VIDRO

Shelby [43] define a estrutura dos vidros fosfatos como sendo baseada em tetraedros. Porém, como o fósforo é um íon pentavalente, um dos oxigênios possui uma ligação dupla com o fósforo, e os outros oxigênios formam ligações

com outras unidades estruturais. Essa rede é fracamente ligada, o que resulta em baixas temperaturas de transição vítrea para os vidros fosfatos.

Os vidros desse grupo retêm uma parcela da estrutura do cristal do qual foram fundidos como matéria prima, mas apenas para baixos tempos de fusão. A adição de metais alcalinos ao óxido fosfórico causa a quebra de anéis e a formação de uma rede de cadeias lineares entrelaçadas de tetraedros de fosfatos interligadas pelos íons monovalentes ou divalentes.

3.2.2.1. TÉCNICAS CALORIMÉTRICAS

Nos estudos realizados por Hallbrucker & Johari apresentados em um trabalho publicado em 1989 [24], os autores defendem a existência de domínios de AgI no vidro para explicar o rápido decaimento de ΔC_P (onde C_P é a capacidade calorífica e $\Delta C_P = C_{p \text{ Líquido Superfundido}} - C_{p \text{ vidro}}$), nas vizinhanças da temperatura de transição vítrea, T_g , em função do teor de AgI. Essa mudança em ΔC_P foi determinada por calorimetria diferencial. Neste trabalho, os autores sugerem que este decaimento está relacionado à presença dos *clusters* de α -AgI que modificam as cadeias de AgPO_3 a medida que aumenta a concentração de AgI.

Além deste, outros trabalhos envolvendo técnicas calorimétricas em conjunto com técnicas dielétricas [24,25] também defendem a existência dos domínios de AgI insolúveis no vidro. No trabalho de Nakayama et al. [25] os valores de x variam de 0,50 a 0,65. A quantidade de AgI presente na matriz de AgPO_3 é alta, e provavelmente os *clusters* realmente se formem devido à insolubilidade de AgI, nessas concentrações.

Através da técnica de calorimetria diferencial, diversos autores obtiveram valores de temperatura de transição vítrea (T_g), apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) obtido por diversos autores [13,24 e 28], todos à taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Concentração nominal de AgI (x)	Temperatura de transição vítrea ($^\circ\text{C}$)		
	Niiya [13]	Hallbrucker [24]	Mustarelli [29]
0,0	184	191	180
0,1	162	150	163
0,2	142	133	158
0,3	122	116	130
0,4	103	97	119
0,5	90	79	96

Pode-se observar que os valores de temperatura de transição vítrea caem com a adição de AgI. Esta queda nos valores de T_g está relacionada à redução do tamanho das cadeias de natureza polimérica de AgPO_3 .

Existem ainda, na literatura, indícios que este decaimento da temperatura de transição vítrea em função da concentração de AgI não é linear [42]. Esta não linearidade seria explicada pela rigidez e elasticidade da matriz vítrea em função da concentração de AgI, e que em concentrações muito baixas ($x = 0,1$) o vidro é rígido e tensionado. Já em $0,1 < x < 0,4$ o vidro é tensionado porém flexível, e acima dessa concentração o vidro é flexível.

3.2.2.2. ESTUDOS ESTRUTURAIS

A estrutura do vidro x AgI $(1-x)$ AgPO_3 foi discutida em diversos trabalhos na literatura dos anos 80. Um modelo originalmente apresentado por Mangion & Johari [46], e confirmado por estudos de Wicks et al. [47], defendem a presença de clusters e que a condutividade se dá por um caminho preferencial na interface do vidro com o cristal de α - AgI. Por outro lado, este modelo foi criticado por Martin e colaboradores [48], que demonstraram que os valores experimentais não estavam de acordo com a mistura de um isolante perfeito e um condutor – hipótese proposta por Mangnion & Johari, justamente

pelo fato de que AgPO_3 puro não pode ser considerado um isolante perfeito à temperatura ambiente (condutividade de $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$).

O trabalho publicado por Mustarelli et al. [29], que realizaram estudos de *R.M.N.*, também sugere a existência de *clusters* de AgI. Alguns outros pesquisadores, porém, caracterizam os vidros $x \text{M}_2\text{O} (1-x) \text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Li}, \text{Na}$) que englobam a família de vidros deste estudo, como cadeias de PO_4 com três dos oxigênios ligantes (Q_3), e o metal se liga a dois dos oxigênios não ligantes (ou oxigênios que pertencem a apenas uma unidade formadora do vidro). [32]

Trabalhos mais recentes realizados por Kamitsos et al. [33] empregando a espectroscopia de infravermelho, demonstram que o AgI está distribuído homogeneamente pelo vidro, contradizendo a hipótese de *clusters*. Neste trabalho, a análise de infravermelho de refletância mostrou que a adição de AgI influencia nas ordens de curta e média distância da matriz vítrea.

Outra tentativa para explicar a elevada condutividade elétrica foi descrita por Rousselot et. al [39], empregando técnicas de espalhamento de nêutrons. Este autor apresenta outra explicação para o comportamento encontrado: microdomínios de $(\text{PO}_3)_\infty$ na matriz vítrea $x \text{AgI} (1-x) \text{AgPO}_3$. O autor defende que, em vidros fosfatos, existem cadeias lineares, além de anéis, grandes e pequenos, divididos de acordo com o número de unidades estruturais. A relação entre estes depende, principalmente, do processo de síntese do vidro. Segundo os autores, esta explicação é mais plausível para explicar as propriedades condutoras deste material [38, 40].

Brow, em um trabalho de 2000 [41], fez uma longa revisão sobre vidros fosfatos, definindo sua estrutura com base em diversos estudos da literatura. De acordo com Brow, o vidro estudado em nosso trabalho é considerado um vidro *Metafosfato*. Vidros dessa classe possuem uma estrutura baseada em ânions fosfato (PO_4^{-3}), e possuem uma relação de $[\text{O}] / [\text{P}] = 3$. As cadeias desse grupo possuem comprimento médio variando de 40 a 100 P-tetraedrais e

terminadas por grupos hidroxil. O tamanho dessas cadeias depende, principalmente, da concentração em modificador, no caso, Ag_2O .

A espectroscopia RAMAN foi empregada para determinar as propriedades vibracionais e de curto alcance do íon Ag^+ [31, 32]. Os resultados indicam uma interação fraca entre a rede fosfato de prata e o soluto iodeto de prata. Além deste fato, constatou-se que a rede de AgPO_3 não é modificada pela presença de AgI no vidro, indiferentemente de sua concentração, de acordo com os trabalhos citados.

Através de estudos de raios X e difração de nêutrons, Swenson et. al [42] estudou não só a família de vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, mas outros diversos sistemas de vidros *FIC*, e em todos constatou que a rede vítrea é composta de um formador de rede, neste caso redes de fosfato, e de um dopante, que neste caso é o AgI.

Os autores defendem que os dois componentes estão interligados e igualmente distribuídos por toda a amostra além de mencionar que o principal efeito do sal dopante é um aumento do volume livre e conseqüente aumento da condutividade iônica da amostra.

3.3. TRANSPORTE IÔNICO EM ELETRÓLITOS VÍTREOS

Como dito anteriormente, a condutividade iônica de vidros condutores é igual ao produto da carga (e), da densidade (n_+) e da mobilidade (μ_+) do portador de carga ($\sigma_+ = n_+ e \mu_+$).

Por outro lado, a dependência da condutividade com a temperatura pode ser expressa por:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

onde o termo E_A é definido como a energia de ativação para condução, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e A é o fator pré-exponencial.

De acordo com a literatura [46], temos que tanto o número de portadores de carga quanto a mobilidade dos portadores de carga são termicamente ativados e sua variação com a temperatura pode ser expressa por:

$$n_+ = n \exp\left(\frac{-E_c}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

$$\mu_+ = \frac{B}{T} \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (3.4)$$

onde E_c e E_m são, respectivamente, a energia de ativação para a formação e para a mobilidade (migração) dos portadores de carga.

Apesar de admitir-se a existência destas duas dependências, não foram desenvolvidos muitos métodos para se medir estes dois valores experimentalmente e independentes um do outro conforme mencionado na introdução deste trabalho.

Do trabalho de Rodrigues et. al [9], no sistema $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, a energia relacionada à formação do par iônico (portador de carga), controlado por E_c é dependente da concentração x , enquanto os resultados mostram que E_m é independente de x . Portanto E_c deve controlar a condutividade iônica. Por

outro lado, foi estabelecido que a mobilidade dos íons possui uma dependência com a temperatura mais fraca que a formação dos portadores de carga. [45]

3.3.1. NÚMERO DE PORTADORES DE CARGA

No modelo proposto por Rodrigues, Souquet & Nascimento [9], o transporte catiônico em vidros ocorre por pares catiônicos [49], formados por dois cátions que compartilham a mesma vizinhança carregada negativamente. Em vidros silicatos, essa vizinhança é um oxigênio não ponteante, enquanto que no caso dos vidros AgPO_3 , a vizinhança de carga negativa é a carga elétrica deslocalizada entre os átomos de fósforo e os oxigênios vizinhos.

A formação de um par catiônico resulta então da dissociação de um cátion ionicamente ligado à vizinhança de carga negativa, gerando um pulso para uma vizinhança próxima que já está ocupada, o que resulta em uma vizinhança com dois cátions e, portanto, carregada positivamente. O cátion sobressalente em um sítio carregado positivamente pode ser transferido de uma vizinhança para outra, permitindo a migração da carga positiva em uma rede macromolecular vítrea sob efeito de um campo elétrico, gerando movimento de portadores de cargas elétricas, ou uma corrente elétrica. Um esquema deste movimento pode ser visto na figura 3.4:

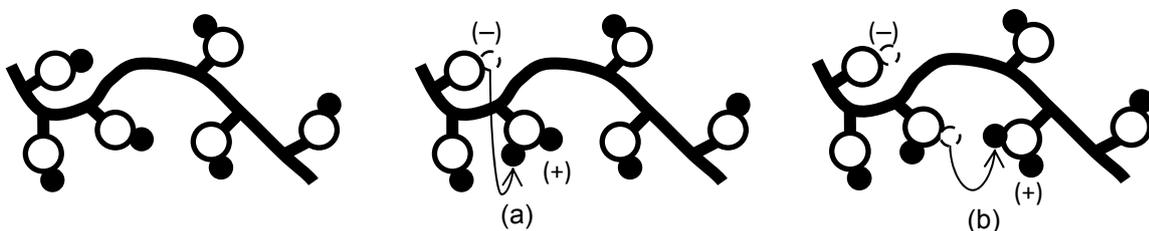


Figura 3.4 Representação esquemática da formação de um par catiônico (a) e a sua migração de um oxigênio não ponteante para outro (b) em um vidro condutor catiônico, sem sais halogenados (por exemplo, AgPO_3 puro) .

A concentração n_+ destes pares catiônicos, que representa a concentração de portadores de carga efetivos, depende da concentração total de cátions (n), da energia livre (ΔG_f), associada à formação simultânea do par e da vacância do cátion, da temperatura (T) e da constante de Boltzmann (k_B), segundo:

$$n_+ = n \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2k_B T}\right) \quad (3.5)$$

Supondo baixos valores de contribuição do termo entrópico na relação:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (3.6)$$

Pode-se escrever:

$$n_+ = n \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2k_B T}\right) \text{ ou } \frac{n_+}{n} = \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2k_B T}\right) \quad (3.7)$$

É importante notar que a equação (3.7) só é justificada se a variação de entropia introduzida pela formação do par iônico, ou seja, ΔS é muito pequena ou tende a zero. Se ($\Delta S \ll k_B$) então $\exp(\Delta S/k_B)$ se aproxima de 1. Esta é uma hipótese plausível em um vidro. Isto ocorre, pois a estrutura de um sólido amorfo não é fortemente distorcida (*i.e.* baixo aumento da desordem local ou entropia) pelo campo elétrico durante o transporte da carga, ou, em outras palavras, o grau de desordem será semelhante antes e após a formação do par iônico.

Assim, para se ter acesso aos valores de n_+ e conseqüentemente aos valores de mobilidade ($\mu_+ = \sigma/n_+e$), com σ medido experimentalmente) devemos ter acesso aos valores da entalpia de formação, ΔH_f (expressão 3.7). Souquet et al. [12] calcularam estes valores para os dissilicatos vítreos de lítio, sódio e potássio. Iremos resumir a seguir o modelo utilizado por Souquet *et al.* para este cálculo.

3.3.2. MOBILIDADE DOS PORTADORES DE CARGA

A mobilidade do par iônico é uma função da freqüência de tentativas (ν), da distância de salto (λ) e da probabilidade de um salto com sucesso (Ω), conforme:

$$\mu_+ = \frac{e\lambda^2\nu}{6k_B T} \Omega \quad (3.8)$$

A condutividade iônica de um vidro apresenta comportamentos diferentes acima e abaixo da T_g . De fato, em um gráfico de Arrhenius, valores de condutividade em temperaturas abaixo da T_g são definidos por uma linha reta, que nos dá acesso à energia de ativação da condução, E_A , e ao termo pré-exponencial A . Nesta região, temos uma probabilidade de salto Ω_1 , enquanto na região acima de T_g , temos uma probabilidade de salto, Ω_2 , conforme ilustrado na Figura 3.5.

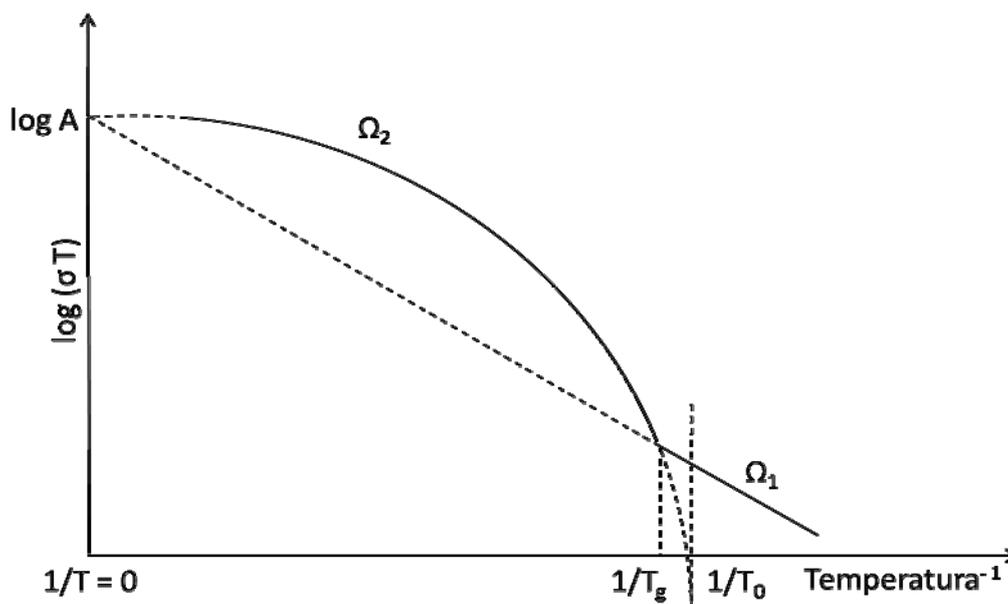


Figura 3.5 Gráfico de Arrhenius para condutividade iônica em vidros, ilustrando os diferentes comportamentos acima e abaixo de T_g . $1/T_0$ corresponde à assíntota da extrapolação da curva a altas temperaturas.

Assim, abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , a probabilidade Ω_1 de um salto iônico com sucesso é termicamente ativado, sendo função da entalpia de migração, conforme:

$$\Omega_1 = \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (3.9)$$

Acima da temperatura de transição vítrea, o mecanismo de migração de cargas é acoplado ao movimento da cadeia macromolecular do vidro. A probabilidade de salto do cátion em excesso pode então ser descrita pela expressão tipo Vogel-Fulcher-Tamann-Hesse (VFTH):

$$\Omega_2 = \exp\left(-\frac{B}{k_B(T - T_0)}\right) \quad (3.10)$$

nesta expressão, B e T_0 são constantes dentro do intervalo de temperatura em consideração.

É interessante observar também que as extrapolações dos valores para a mobilidade acima e abaixo da temperatura de transição vítrea tendem ao mesmo ponto na temperatura infinita ($1/T = 0$).

Fisicamente, T_0 é a temperatura em que o movimento de cadeia é congelado, e, portanto, não participa mais do transporte de íons. Esta temperatura é conhecida como temperatura ideal de transição vítrea, e pode ser relacionada à temperatura de transição vítrea através da relação semi-empírica:

$$T_0 \approx \frac{3}{4}T_g \quad (3.11)$$

Acima de T_g , a migração pelo mecanismo de VFTH prevalece sobre o mecanismo Arrheniano (ou seja, a probabilidade Ω_2 é muito maior que a Ω_1). Reunindo as expressões 1.1, 3.8, 3.9, e 3.10, podemos finalmente escrever a dependência da condutividade iônica com a temperatura, para temperaturas acima T_g .

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{\Delta H_f/2}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{B}{k_B(T - T_0)}\right) \quad (3.12)$$

$$\text{em que } A = n \frac{e^2 \lambda^2 \nu}{6k_B}$$

Esta expressão contém, a princípio, quatro parâmetros característicos do líquido super-resfriado: A , ΔH_f , B e T_0 . Entretanto, dois destes valores podem ser estimados com certa precisão: A , da extrapolação do gráfico de Arrhenius acima de T_g e T_0 , devido à relação semi-empírica apresentada anteriormente na equação (3.11). Finalmente, através do ajuste dos dados experimentais à equação (3.12) pode-se ter acesso aos outros dois valores (ΔH_f e B).

Os valores de ΔH_f , por sua vez, nos dão acesso ao cálculo de n_+/n de acordo com a equação (3.7). Agora, calculando os valores do número de portadores total, n a partir da densidade, a concentração efetiva de portadores de carga, n_+ é deduzida da relação n_+/n , e a mobilidade pode finalmente ser calculada a partir da relação:

$$\mu_+ = \frac{\sigma}{en_+} \quad (3.13)$$

Por outro lado, para a região de temperaturas abaixo de T_g , as expressões 1.1, 3.8, 3.9 e 3.10 acarretam:

$$\sigma = en_+ \mu_+ = n \frac{e^2 \lambda^2 \nu}{6k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta H_f/2 + \Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (3.14)$$

que, quando comparado à relação experimental:

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (3.15)$$

advém:

$$E_A = \frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m \quad (3.16)$$

Assim, já que o valor de ΔH_f já foi deduzido por ajuste de dados experimentais (expressão 3.12), se conhecermos os valores de E_A experimentais, podemos facilmente calcular os valores de ΔH_m . Por sua vez, a partir dos valores de ΔH_m e ΔH_f juntamente com os valores experimentais de condutividade (σ) e v (deduzidos dos valores de densidade), pode-se calcular n_+ e μ_+ (equação 3.14).

É importante lembrar que no trabalho de Rodrigues, Nascimento, Bragatto & Souquet [12], à temperatura ambiente, a mobilidade de Ag^+ não varia significativamente com a concentração de AgI, o que está de acordo com a mobilidade medida diretamente por efeito Hall [8]. Conseqüentemente, a grande variação de condutividade só pode ser explicada pela variação da concentração de portadores de carga com a variação do teor de AgI, x.

3.4. TEORIA DO ELETRÓLITO FRACO

Em cerâmicas cristalinas, a condutividade iônica está diretamente relacionada à concentração de defeitos na rede cristalina. Porém, em sólidos amorfos, o número de defeitos não pode ser tomado como o fator limitante do transporte de portadores de carga, devido a sua estrutura altamente desorganizada.

Por outro lado, os dados experimentais mostram que a condutividade em vidros contendo íons alcalinos (ou íons prata) não aumenta de forma linear com a concentração do modificador alcalino (ou óxido de prata). Por exemplo, no sistema $x \text{Li}_2\text{O} (1-x) \text{SiO}_2$, quando x aumenta de 0,1 para 0,4, a condutividade elétrica aumenta duas ordens de grandeza, *i.e.* é multiplicada por 100 [50].

Tendo em vista este problema, em 1977 Ravaine & Souquet [44] propuseram uma aproximação para eletrólitos sólidos amorfos, chamada de teoria do eletrólito fraco, que admite dividir os componentes do vidro entre “soluto” e “solvente”, aproximando a descrição do vidro à de uma solução líquida. Isto implica que no vidro existe a reação de dissociação descrita por:



sendo M^+ o cátion que se desloca pela rede, por exemplo, os íons alcalinos Li^+ , Na^+ ou, como no caso deste trabalho, o íon Ag^+ .

Segundo esse equilíbrio de dissociação nem todos os cátions modificadores do vidro são portadores de carga efetivos. Apenas aqueles dissociados (M^+), contribuem em certo momento para a condutividade.

Ao equilíbrio de dissociação descrito na equação 3.17 está associada uma constante de dissociação K_{diss} :

$$K_{diss} = \frac{a_{M^+} \cdot a_{MO^-}}{a_{M_2O}} \quad (3.18)$$

Onde a representa a atividade química de cada componente no equilíbrio.

Já que a dissociação esperada é pequena devido à baixa constante dielétrica do vidro, a atividade química das espécies carregadas pode ser associada diretamente com a concentração n_+ e n_- , com $n_+ = n_-$, como consequência da eletroneutralidade. Finalmente, pela equação 3.18 de atividade, temos a concentração em portadores de carga efetiva:

$$n_+ = K_{diss}^{1/2} a_{M_2O}^{1/2} \quad (3.19)$$

Se substituirmos esse termo na equação 1.1, podemos escrever para determinada temperatura:

$$\log \sigma = \frac{1}{2} \log a_{M_2O} + \frac{1}{2} K_{diss} + \log e + \log \mu_+ \quad (3.20)$$

Ou, assumindo a mobilidade constante μ_+ para um dado modificador de rede:

$$\log \sigma = \frac{1}{2} \log a_{M_2O} + \text{Constante} \quad (3.21)$$

O valor numérico da constante da equação 3.21 não é conhecido. No entanto, para vidros constituídos por formador e modificador de rede, a relação das condutividades iônicas $\sigma_{(1)}/\sigma_{(2)}$ para dois vidros (1) e (2) com diferentes concentrações em modificador, deve manter uma relação com as atividades dos modificadores, conforme:

$$\ln \frac{\sigma_{(1)}}{\sigma_{(2)}} = \frac{1}{2} \ln \frac{a_{M_2O(1)}}{a_{M_2O(2)}} \quad (3.22)$$

Esta relação foi verificada usando células de concentração conforme:



onde o vidro 1 é $x \text{ M}_2\text{O} (1-x) \text{ SiO}_2$ e o vidro 2 é $y \text{ M}_2\text{O} (1-y) \text{ SiO}_2$. A força eletromotriz E é dada por:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{M_2O(1)}}{a_{M_2O(2)}} \quad (3.23)$$

A figura 3.6 relaciona as razões de condutividade e atividade termodinâmica experimental para diferentes sistemas vítreos confirmando a validade da relação 3.22:

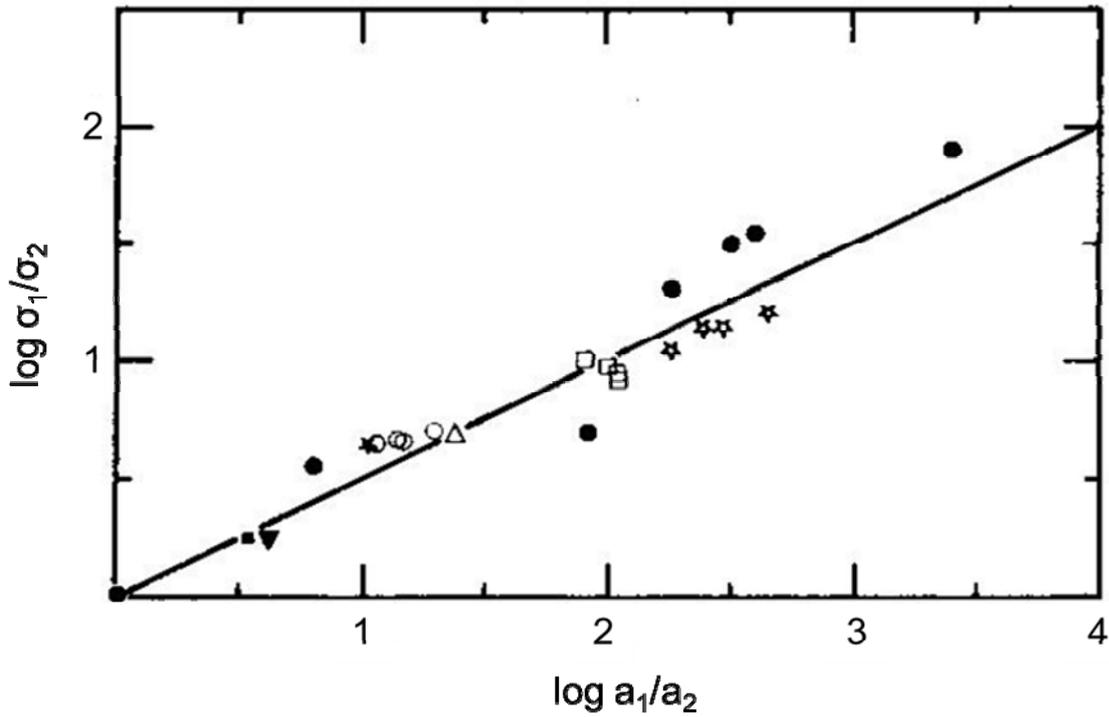


Figura 3.6 Razão entre condutividade iônica em função da razão entre atividade dos modificadores para diferentes conjuntos de vidros (●, □, △ – $x \text{ SiO}_2 (1-x) \text{ Na}_2\text{O}$; ○ – $x \text{ SiO}_2 (1-x) \text{ K}_2\text{O}$; ✕ – vidro Pyrex; ★, ▪, ▲ – Referências do artigo [42]).

Segundo a teoria do eletrólito fraco, no vidro AgPO_3 (ou $0,5 \text{ Ag}_2\text{O} 0,5 \text{ P}_2\text{O}_5$) existiria o equilíbrio de dissociação:



No caso dos vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, a dissolução de iodeto de prata no fosfato de prata aumenta a condutividade iônica em várias ordens de magnitude, portanto podemos assumir que a dissociação parcial de AgI:



predomina, nas concentrações de $0,1 \leq x \leq 0,5$, sobre a dissociação de Ag_2O descrita acima.

Assim, a concentração de portadores de carga depende majoritariamente do equilíbrio de dissociação de AgI. Podemos então escrever:

$$n_+ = n \exp\left(-\frac{\Delta G_f^0 + \Delta \bar{G}_{AgI}}{2k_B T}\right) \quad (3.26)$$

onde ΔG_f^0 é a energia livre de formação padrão e $\Delta \bar{G}_{AgI}$ é a energia livre parcial de AgI.

Como os valores de condutividade isotérmica dependem de n_+ , podemos escrever:

$$\log \sigma \propto \log n_+ \propto \frac{\Delta \bar{G}_{AgI}}{2,3.2k_B T} + cte = \frac{1}{2} \log a_{AgI} \quad (3.27)$$

A relação (3.27) já foi verificada para o sistema x AgI $(1-x)$ $AgPO_3$ por Reggiani e colaboradores [22], em que os pesquisadores realizaram medidas de atividade através de calorimetria de dissolução.

Nos resultados mostrados no trabalho de Regianni et. al, a inclinação da reta obtida com a relação entre a condutividade dos vidros e as respectivas atividades químicas de AgI é de 0,6 – o esperado de acordo com os trabalhos de Ravaine e Souquet [44] é de 0,5.

A figura 3.7 mostra o comportamento da atividade química de AgI em relação à concentração de AgI nos vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ enquanto a relação encontrada entre $\log \sigma$ e $\log a_{\text{AgI}}$ está ilustrada na figura 3.8, segundo com os trabalhos de Reggiani.

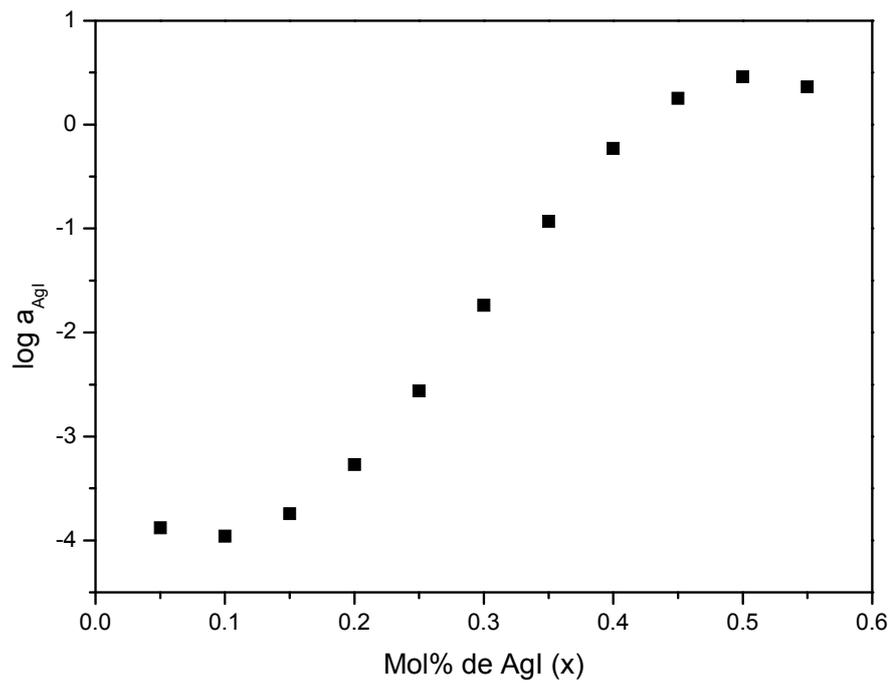


Figura 3.7 Relação entre $\log a_{\text{AgI}}$ e a composição dos vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$. Gráfico obtido a partir de dados publicados por Reggiani [22].

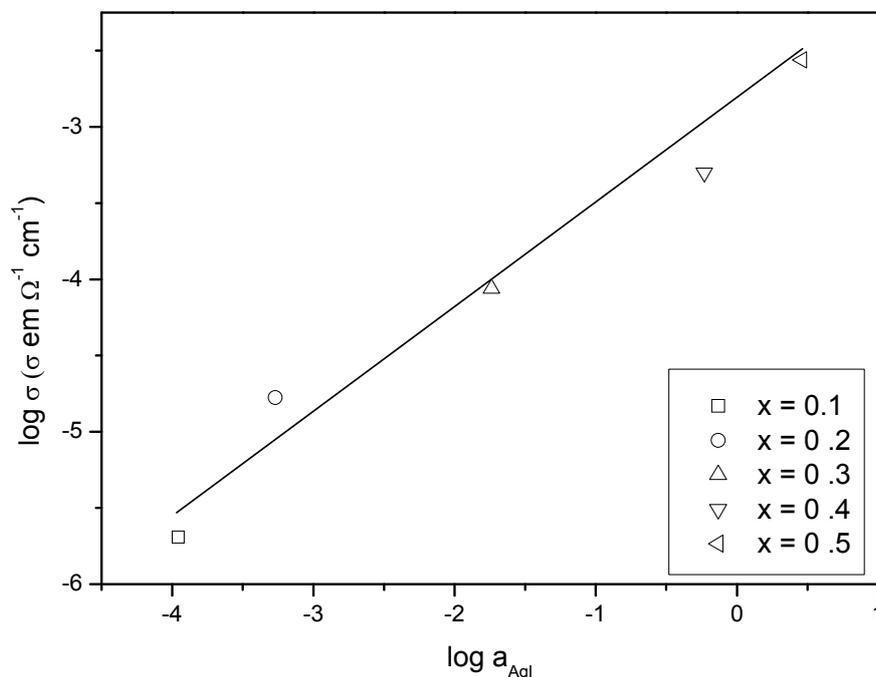


Figura 3.811 Gráfico de $\log a_{AgI}$ versus \log da condutividade elétrica (σ) para vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$.

3.5. CÉLULAS DE MEDIDAS DE FEM

Várias células para medidas de atividade termodinâmica em diversos sólidos condutores iônicos podem ser encontradas na literatura. Por exemplo, Bradley & Greene [51] mediram a força eletromotriz (*FEM*) da pilha $\text{Ag} | \text{AgI} | \text{I}_2$ para a determinação do diagrama de fase da mistura $\text{KI} + \text{AgI}$. Durante os experimentos, os pesquisadores relacionaram a alta condutividade iônica do material com uma desordem da estrutura, e utilizaram-se de medidas de *FEM* para constatar um aumento na entropia, e em conseqüência, uma maior desordem no material.

A célula utilizada era em forma de U com alargamento nas extremidades e eletrodos em cada um dos braços do tubo (figura 3.9). Este tipo de célula

apresenta como dificuldade o seu formato, incomum nas vidrarias disponíveis, além da necessidade de circulação de gás nitrogênio, que gera a necessidade de mais adaptações da célula, além do consumo do gás durante as medidas.

Além do esquema da célula, na figura 3.9, a figura 3.10 traz os resultados de FEM em função da temperatura, obtidos por Bradley & Greene.

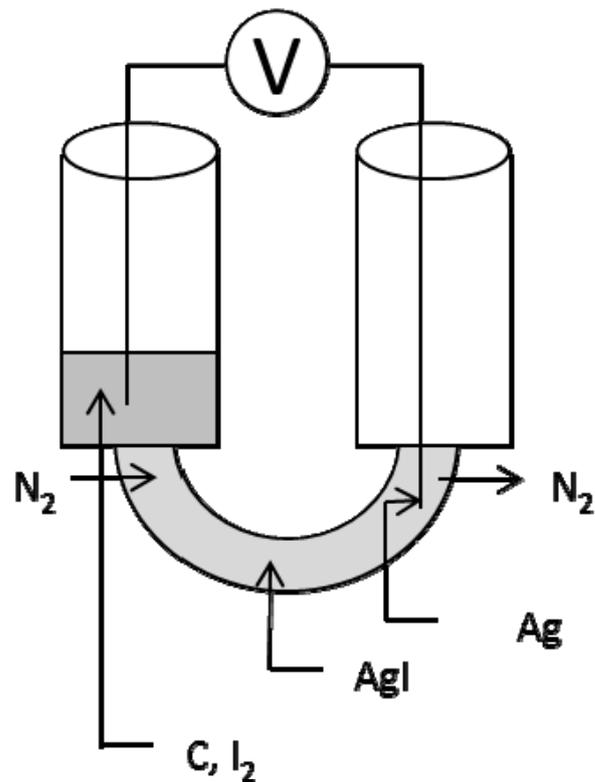


Figura 3.912 Célula de FEM utilizada por Bradley & Greene.

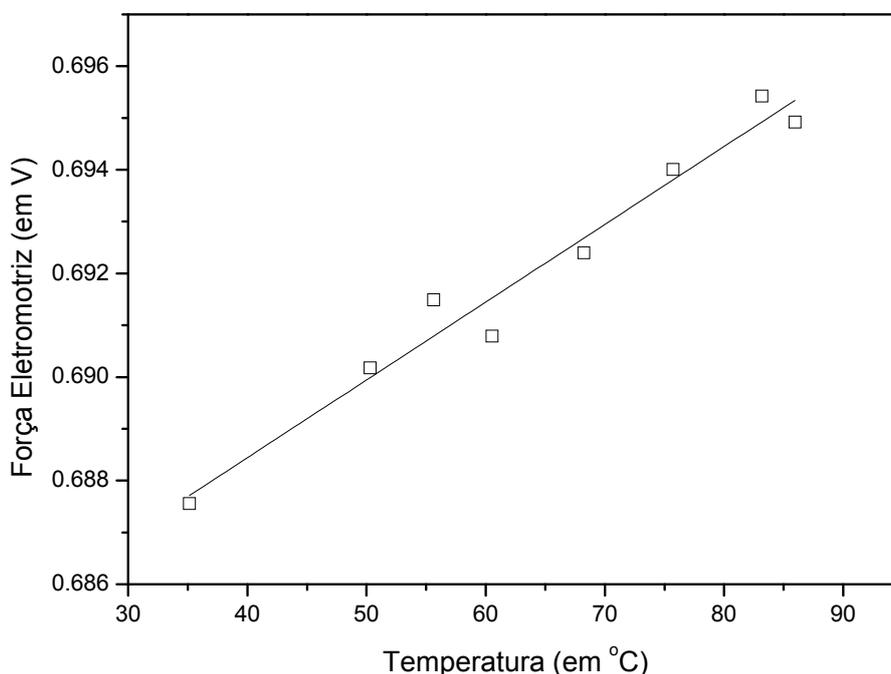


Figura 3.10 Resultados de força eletromotriz em função da temperatura para a célula Ag | AgI | I₂ apresentados por Bradley & Greene [51].

Diferentemente de Bradley & Greene, o trabalho de Owens & Argue [52] para medir a atividade dos compostos MAg₄I₅, onde M pode ser potássio, rubídio ou amônio, apresenta resultados para baixas temperaturas e sem degradação do sistema estudado, e portanto sem a necessidade de circulação de nitrogênio. As medidas foram realizadas em material particulado.

No caso da célula utilizada por Chiodelli, Magistris & Schiraldi em um comunicado sobre células elétricas de 1974, as medidas foram realizadas em pós prensados entre duas placas de prata. Este método de medida é mais simples, e apresentou bons resultados, inclusive foi testado para o sistema I/AgI obtendo-se resultados próximos aos valores calculados teoricamente. [53]

Uma das diferenças apresentadas no trabalho de Scrosati, Ricci & Lazzari [54] para a caracterização de um novo eletrólito sólido (no caso AgI –

$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) é que os contatos eletrônicos foram diferentes, feitos a partir de pó de prata, e não a partir de uma placa. Assim como no trabalho de Chiodelli, Magistris & Schiraldi, as pastilhas que formam a célula eletroquímica foram feitas com material prensado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. SÍNTESE DOS VIDROS

As amostras de vidros de composição $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ foram todas sintetizadas no LaMaV e obtidas em dois passos: primeiro, misturou-se AgNO_3 (Sigma-Aldrich 99,9%) com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$ (TecLab 99,5%) para obtenção de AgPO_3 vítreo.

A mistura foi homogeneizada em almofariz, e então aquecida a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (nesta temperatura, a mistura já é líquida) por 24 horas em cadinho de alumina para eliminação de NH_3 e H_2O . Esta eliminação precisa ser completa para obtenção de uma amostra sem traços de água ($-\text{OH}$) ou contaminantes. É conhecido que o AgPO_3 se liga fortemente à água, e este pré-tratamento facilita a eliminação desta [28].

Após este tempo de fusão, a mistura líquida foi vertida em molde de aço de forma cilíndrica de 12 mm de diâmetro e resfriada à temperatura ambiente, sem nenhum auxílio externo. Esta taxa de resfriamento é suficiente para a formação de um vidro sem sinais de cristalização. Segundo Tomasi *et al.* [28], a temperatura de transição vítrea varia de 180°C para $x = 0$ até 90°C para $x = 0,5$. Este recozimento é realizado por duas horas, para eliminação de tensões internas de natureza térmica.

Uma parte desta amostra foi guardada na forma de cilindro para futuros testes e caracterizações. A outra parte foi moída em um almofariz para ser fundida juntamente com AgI (Sigma-Aldrich 99,9%) para preparo dos demais vidros. O vidro AgPO_3 foi sempre conservado em dessecador com sílica e ao abrigo da luz, para evitar decomposição do material.

Para o preparo das misturas de AgI com AgPO_3 , o AgPO_3 foi moído e misturado ao AgI nas devidas proporções e então mantidos a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora e posteriormente vertidos em moldes cilíndricos. Para uma melhor

homogeneização dos vidros, este processo foi repetido três vezes para cada uma das composições. Assim como anteriormente, o líquido foi vertido em moldes cilíndricos de 12 mm de diâmetro à temperatura ambiente. Estes cilindros passam por um tratamento de recozimento a uma temperatura variável ($T_g - 50^\circ\text{C}$) de acordo com o teor de Agl. e depois conservada em dessecador com sílica e ao abrigo da luz.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

4.2.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Para uma primeira caracterização dos vidros, foram realizadas análises térmicas por calorimetria diferencial para determinação das temperaturas características dos vidros (temperaturas de transição vítrea e de fusão) e comparação com resultados da literatura para amostras em pó.

Esta é uma técnica termoanalítica em que a quantidade de calor necessária para manter à mesma temperatura uma amostra e uma referência, é determinada em função da temperatura. Quando um material sofre uma reação ou transformação de fase ocorre liberação ou absorção de calor, e as reações são classificadas como exotérmicas ou endotérmicas. Essa liberação ou absorção de calor é detectada pelo aparelho. No caso da transição vítrea, ocorre uma mudança da linha base na direção endotérmica, devido à diferença de calor específico (C_p) entre o vidro e o líquido super-resfriado.

O funcionamento do equipamento se baseia na medida de temperatura em dois pontos: a amostra e a referência. Os dois são mantidos em temperaturas iguais durante a varredura. Porém, se a amostra passa por uma mudança de fase, para que amostra e referência permanecessem à mesma temperatura, o equipamento terá que variar a potência que envia à amostra – mais se a mudança de fase for endotérmica (ou seja, consome calor) ou menos

potência se a mudança de fase for exotérmica (ou seja, dissipa calor). Essas variações são detectadas pelo equipamento e registradas em um gráfico.

4.2.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A composição química foi determinada por fluorescência de raios X, com padrão interno do equipamento. Essa técnica, simples de ser usada e com resultados rápidos, analisa a quantidade de determinados elementos químicos, neste caso, fósforo, iodo e prata, podendo-se então determinar a composição molar do vidro.

Quando materiais são expostos a ondas curtas de raios X (raios primários) ou raios gama, os elétrons dos átomos são promovidos para camadas mais energéticas. Para preencher a camada próxima do núcleo, agora não preenchida e que possui uma energia mais elevada que camadas mais distantes do núcleo, há o decaimento de elétrons de camadas mais altas, e esse decaimento resulta na emissão de fótons. Esses fótons, característicos de cada elemento químico, são detectados pelo equipamento e quantificados, determinando-se a composição química do material. Essa radiação emitida pela amostra é chamada de raios-X fluorescentes ou secundários. O esquema a seguir (figura 4.1) descreve, de maneira simples, o princípio da técnica:

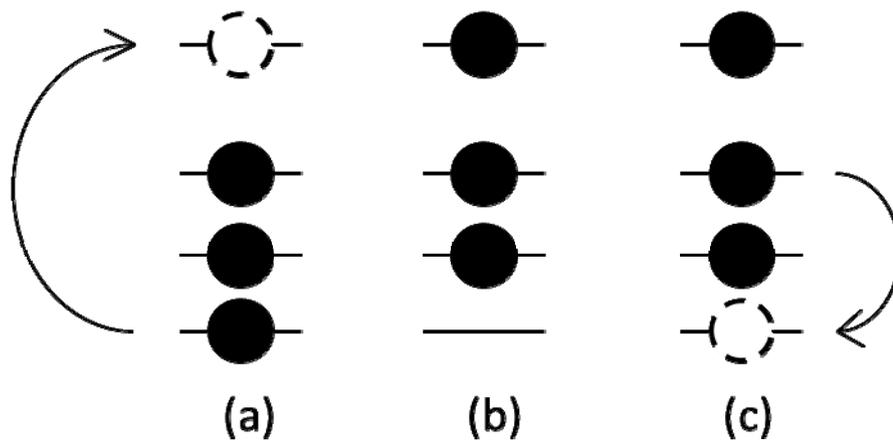


Figura 4.1 Representação do princípio da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X. À esquerda, na figura (a), o elétron é promovido pelas ondas curtas de raios X, na figura (b) o átomo em uma situação de alta energia e em (c) o decaimento de um elétron que emite o fóton, detectado pelo equipamento e característico de cada elemento.

As análises por fluorescência de R-X apresentadas neste trabalho foram realizadas em um equipamento *Shimadzu EDX 720*, disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), com padrão interno. Este equipamento permite a análise por dois modos distintos:

- a) Qualitativo-quantitativo (Quali-quanti): o equipamento determina os elementos presentes na amostra, sem nenhuma informação prévia do usuário, com auxílio de um padrão interno, faz um cálculo quantitativo do teor de cada elemento.
- b) Quantitativo: o usuário seleciona previamente os elementos a serem analisados e o equipamento faz um cálculo, com o uso de seu padrão interno, da quantidade (% em peso) de cada elemento na amostra.

4.2.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X foi empregada para se certificar da natureza amorfa do material e também de que não havia *clusters* de Agl no vidro, já comentados neste trabalho. A técnica é baseada na difração, ou seja, interferência das ondas de raios X com a matéria.

Quando um feixe de raios X é lançado sobre um monocristal, diversos fenômenos podem acontecer em razão da interação radiação-matéria. Um deles é a difração, que é um feixe incidente interagir com o cristal e emergir do cristal com o mesmo comprimento de onda, porém em uma direção diferente. Essa difração só ocorre se o arranjo de átomos for periódico, ou seja, cristalino. O ângulo de difração (θ) depende das distâncias interplanares (d) do cristal a ser analisado, conforme lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (4.1)$$

onde n é a ordem de difração e λ é o comprimento de onda da radiação (raios X) incidente. Por este tipo de análise, pode-se verificar a presença de *clusters* de Agl cristalino no material.

4.2.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO – VISÍVEL

Análises de infravermelho – visível foram realizadas para caracterizar o vidro estruturalmente. Esse tipo de espectroscopia, que trabalha com a região de infravermelho do espectro de ondas eletromagnéticas (ondas com número de onda acima de 400 cm^{-1}) é geralmente dividida em três regiões – infravermelho próximo (vibrações harmônicas), médio (vibrações rotacionais e vibracionais) e distante (vibrações rotacionais).

A técnica de infravermelho baseia-se no fato de que as moléculas absorvem frequências específicas, características de sua estrutura, relacionadas com a energia de ligação entre os átomos, o peso dos átomos envolvidos e o par vibracional núcleo-elétron associado.

4.3. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Medidas de condutividade elétrica foram realizadas por espectroscopia de impedância. O impedancímetro utilizado é de marca *Solartron*, modelo *SI 1260*, com uma variação de frequência de 10^6 Hz a 1 Hz e amplitude do sinal de 0,100 V.

A técnica de espectroscopia de impedância analisa as propriedades dielétricas de um material em função da frequência da corrente alternada aplicada no mesmo, tendo como resposta informações sobre as propriedades capacitivas e de dissipação do material. A principal vantagem das medidas de impedância complexa é poder separar, através da variação de frequência, fenômenos com constante de tempo (ou produto RC , onde R é a resistência e C a capacitância) diferentes.

Com estas medidas, obtém-se um gráfico de Z'' (parte imaginária da impedância) por Z' (parte real da impedância), chamado de plano complexo da impedância. O gráfico $Z'' \times Z'$ é um semicírculo, cuja interseção, a baixas frequências, com o eixo dos reais (Z') fornece a resistência da amostra. A resistência (R), por sua vez, é convertida em resistividade (ρ), conforme:

$$\rho = R \frac{L}{S} \quad (4.2)$$

Em que S é a área recoberta da superfície da amostra. E com a resistividade, finalmente, obtemos a condutividade (σ):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.3)$$

Como exemplo, os resultados para a amostra 0,3 AgI 0,7 AgPO₃ (x = 0,3) encontram-se na Figura 4.2:

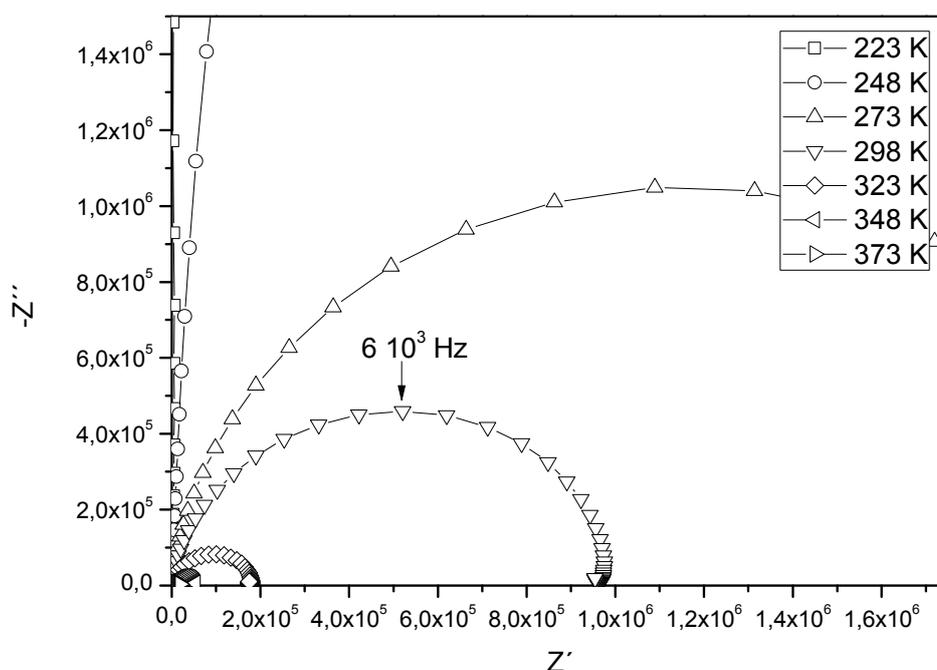


Figura 4.2 Gráficos de $Z'' \times Z'$, obtidos por espectroscopia de impedância para a amostra de AgPO₃, obtidos em diversas temperaturas.

Dos lingotes iniciais de vidro, foram cortadas pastilhas de 12 mm de diâmetro e espessura entre 0,3 e 0,7. Com a ajuda de uma fita de teflon, as laterais das pastilhas foram protegidas durante a deposição de finas camadas de ouro nas duas superfícies do disco, para o contato elétrico. A deposição de

ouro nas amostras foi realizada em uma evaporadora. As medidas de impedância foram realizadas em uma ampla faixa de temperatura, que depende principalmente da temperatura de transição vítrea para cada uma das composições. Estas temperaturas foram obtidas com ajuda de um criostato, com uma precisão de $\pm 0,2$ °C.

4.4. GRÁFICO DE ARRHENIUS E CÁLCULOS DE E_A

Foram traçados os gráficos de Arrhenius, i.e., log condutividade elétrica $\times 10^3 T^{-1}$. A energia de ativação de condução é calculada a partir da inclinação da reta assim obtida. Para a realização desses gráficos e dos cálculos de energia de ativação, foi utilizado os softwares *Mathcad*, *Origin 7.0* e *Microsoft Office Excell 2010*. Os valores obtidos serão comparados com resultados disponíveis em literatura.

4.5. MEDIDAS DE FORÇA ELETROMOTRIZ (FEM)

Para verificar diretamente a relação de condutividade com parâmetros termodinâmicos, devemos obter a atividade (a_{Agl}) nos vidros em estudo. Foram propostas duas formas diferentes para o cálculo desta atividade.

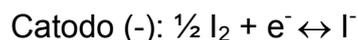
4.5.1. ATIVIDADE QUÍMICA OBTIDA ATRAVÉS DE DUAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

A atividade química foi obtida a partir de duas células eletroquímicas, 1 e 2, que fornecerão FEM_1 e FEM_2 . A diferença entre essas duas forças eletromotriz fornecerá a grandeza que procuramos.

A primeira célula eletroquímica utiliza AgI (em seu estado padrão) como eletrólito:



E as reações envolvidas são:



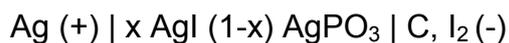
Portanto, a força eletromotriz da célula eletroquímica 1, FEM_1 é dada por:

$$FEM_1 = -\frac{\Delta G_{\text{AgI}}^0}{F} \quad (4.4)$$

onde ΔG_{AgI}^0 é a energia livre padrão de formação de AgI:

$$\Delta G_{\text{AgI}}^0 = G_{\text{AgI}}^0 - G_{\text{Ag}}^0 - \frac{1}{2} \Delta G_{\text{I}_2}^0 \quad (4.5)$$

Esta pilha pode ser usada como referência, pois a energia livre de AgI é tabelada. A segunda célula eletroquímica construída foi:



Nesse caso, o eletrólito não é mais AgI puro, mas sim AgI dissolvido em uma matriz vítrea ($\text{AgI}_{\text{vidro}}$). As equações de anodo, catodo e total permanecem as mesmas. No entanto, o AgI não se encontra mais no estado puro (mas Ag e

I_2 ainda se encontram no estado puro) e a força eletromotriz da pilha, FEM_2 da nova célula eletroquímica deve ser escrita:

$$FEM_2 = -\frac{\Delta G_{AgI}}{F} \quad (4.6)$$

onde ΔG_{AgI} é a energia livre de formação de AgI no vidro e :

$$\Delta G_{AgI} = G_{AgI}^0 + \Delta \bar{G}_{AgI} - G_{Ag}^0 - \frac{1}{2} \Delta G_{I_2}^0 \quad (4.7)$$

O novo termo ($\Delta \bar{G}_{AgI}$) representa uma correção relacionada à mudança na energia livre de formação de AgI quando dissolvido no vidro, chamada de energia livre parcial de AgI.

Reunindo (4.5), (4.6) e (4.7), temos que:

$$FEM_2 = -\frac{\Delta G_{AgI}}{F} = -\frac{\Delta G_{AgI}^0 + \Delta \bar{G}_{AgI}}{F} \quad (4.8)$$

Assim, a diferença entre FEM_2 e FEM_1 nos dá acesso à $\Delta \bar{G}_{AgI}$, a energia de formação parcial de AgI no vidro, conforme:

$$FEM_2 - FEM_1 = -\frac{\Delta G_{AgI}^0}{F} + \frac{\Delta G_{AgI}^0 + \Delta \bar{G}_{AgI}}{F} \quad (4.9)$$

Ou :

$$FEM_2 - FEM_1 = \frac{\Delta\bar{G}_{AgI}}{F} = \frac{RT}{F} \ln a_{AgI} \quad (4.10)$$

A partir dos valores encontrados de:

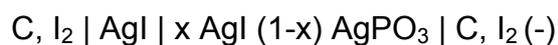
$$\frac{\Delta\bar{G}_{AgI}}{F} = \frac{RT}{F} \ln a_{AgI} \quad (4.11)$$

podemos fazer um gráfico de $\log \sigma$ (condutividade elétrica do vidros x AgI (1-x) AgPO₃ medida experimentalmente) por $\ln a_{AgI}$ e espera-se encontrar uma reta. Além disso, o valor numérico de $\Delta\bar{G}_{AgI}$ nos permitirá entender melhor a interação microscópica de AgI no AgPO₃ vítreo.

4.5.2. ATIVIDADE QUÍMICA OBTIDA ATRAVÉS DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA DE CONCENTRAÇÃO

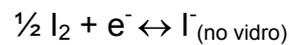
Além das células descritas acima, outro tipo de célula também foi proposta e testada. Nestas células, ao invés de Ag | x AgI (1-x) AgPO₃ | C, I₂ temos C, I₂ | AgI | x AgI (1-x) AgPO₃ | C, I₂. Chamamos esta segunda célula de célula de concentração, pois a *FEM* se dá pela diferença de concentração em AgI entre AgI puro e o vidro x AgI (1-x) AgPO₃.

Dada a célula eletroquímica:

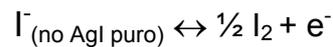


A partir dessa célula, a força eletromotriz (*FEM*₃) pode ser relacionada com a energia livre parcial de formação de AgI no vidro ($\Delta\bar{G}_{AgI}$), similar como

descrito no item 4.4.2. E as reações envolvidas são, no catodo (interface x AgI (1-x) AgPO₃ | C, I₂):



E no anodo (interface C, I₂ | AgI) a reação é:



Onde AgI_{anodo} refere-se ao AgI presente no anodo e AgI_{vidro} refere-se ao AgI formado pela reação. A força eletromotriz dessa reação pode ser escrita:

$$FEM_3 = FEM_2 - FEM_1 = \frac{\Delta \bar{G}_{\text{AgI}}}{F} \quad (4.12)$$

4.5.3. CONSTRUÇÃO DE CÉLULA EXPERIMENTAL

As pastilhas de C, I₂, de AgI ou de pó de vidro, foram prensadas em um molde polimérico, para evitar a contaminação por solventes e lubrificantes orgânicos (necessários se fosse utilizado um molde metálico), que poderiam interferir nas medidas elétricas.

Com base nos trabalhos descritos anteriormente (Capítulo 3), desenvolvemos uma célula para medidas de força eletromotriz, no caso de medidas das pilhas de FEM_1 e FEM_2 , construída por duas pastilhas: uma de Iodo e Carbono em pó prensados, (eletrodo de Iodo) e a outra AgI ou o vidro x AgI (1-x) AgPO₃. Este conjunto é então posicionado entre um eletrodo de platina (em contato com o Iodo) e outro de prata (em contato com o vidro). Esta montagem é colocada dentro de um forno com e a força eletromotriz da célula

é medida com a ajuda de um milivoltímetro. Um esquema desta célula pode ser visto na figura 4.3.

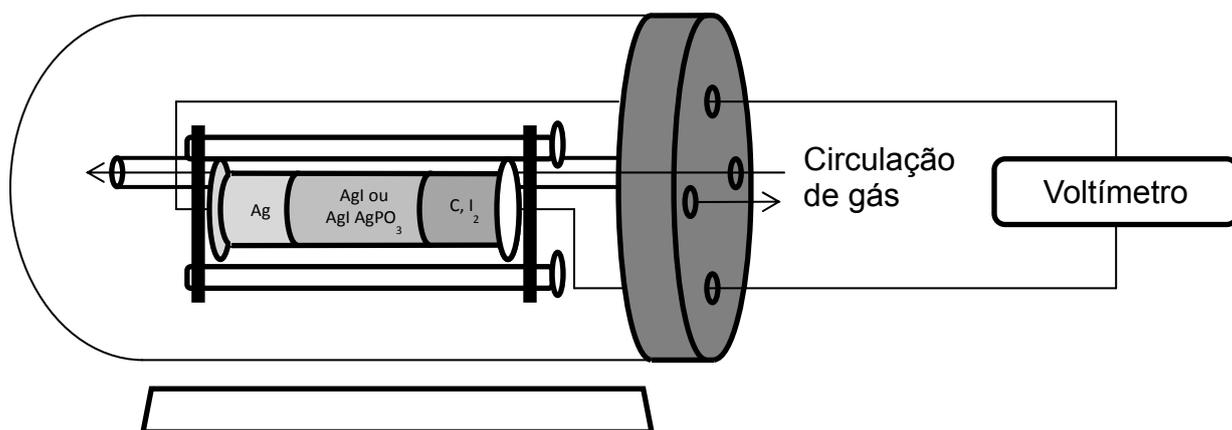


Figura 4.3. Célula proposta para medidas de FEM_1 ou FEM_2 .

Para as medidas utilizando as células de concentração, FEM_3 , o eletrodo de prata foi substituído por AgI.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diversos estudos foram realizados nos vidros em questão. Para simplificar, dividiu-se esta sessão em caracterização dos vidros, resultados de espectroscopia de impedância e resultados de força eletromotriz.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

5.1.1. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

Análises de calorimetria diferencial a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foram realizadas para todos os vidros usados neste estudo. As amostras foram analisadas em forma de pó, para facilitar a detecção de picos em vidros que possuem cristalização superficial. Das curvas resultantes (figura 5.1), obtiveram-se os valores de temperatura de transição vítrea (tabela 5.1):

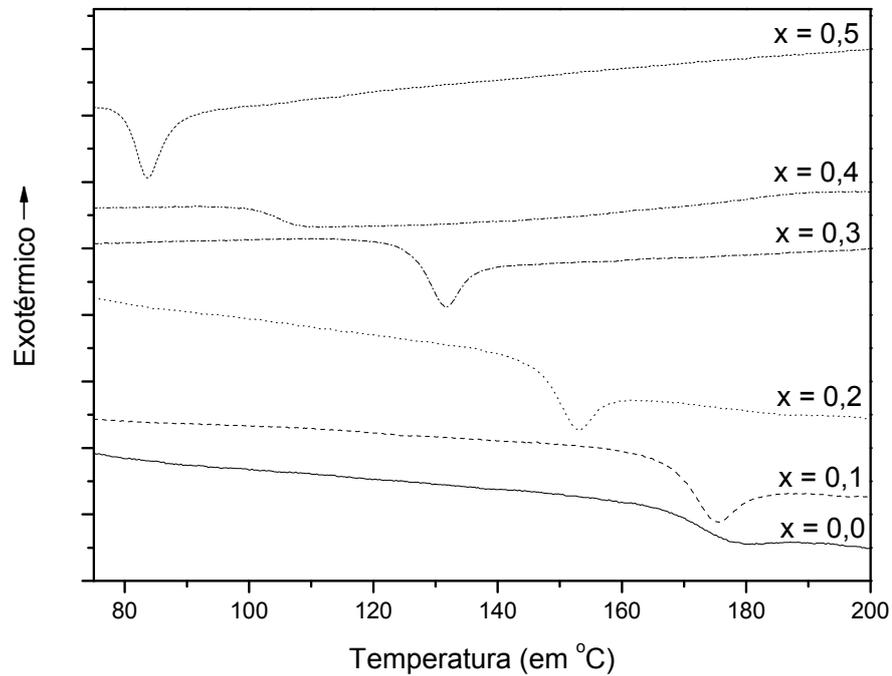


Figura 5.1 Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos diferentes vidros utilizados neste trabalho obtidos a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As temperaturas de transição vítrea foram determinadas de acordo com o método de intersecção da tangente, conforme ilustrado na figura 5.2:

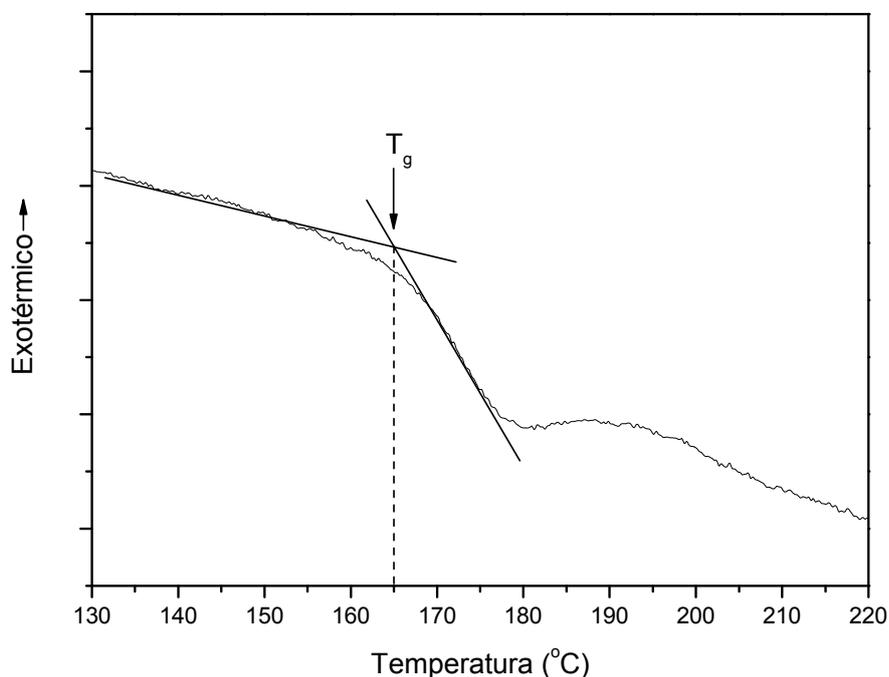


Figura 5.2 Determinação da temperatura de transição vítrea a partir de uma curva de DSC ($x = 0.1$). O cruzamento das duas linhas cheias, referentes à linha base e à inclinação da mesma devido à mudança de Calor Específico (C_p) entre o vidro e o líquido super-resfriado corresponde à T_g .

As medidas foram originalmente realizadas da temperatura ambiente até 500 °C. Porém, nenhum sinal de cristalização ou fusão foi detectado entre as temperatura de transição vítrea e 500 °C. Assim, para todos os vidros, realizou-se uma segunda medida, porém com taxa de aquecimento a 1 °C por minuto – todas apresentadas no item 9.1 deste trabalho.

Apenas para o vidro $AgPO_3$ pode-se perceber, com taxa de aquecimento a 1 °C por minuto, um pico de fusão, apesar de não haver pico de cristalização (Figura 5.3). Este resultado permanece sem explicação definitiva. Porém uma hipótese é que haja cristalização superficial nas amostras, porém em pequena quantidade. Talvez, o retorno da linha base na direção exotérmica, após T_g

(Figura 5.3) seja um indício de cristalização. Sabe-se que este vidro não cristaliza facilmente, sendo necessários longos tempos de tratamento térmico [55].

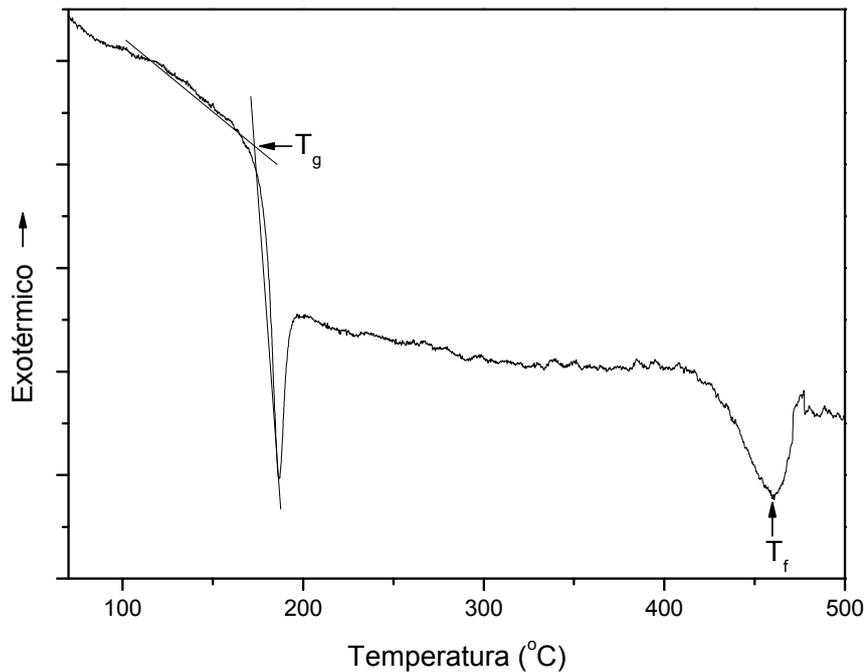


Figura 5.3 Curva de calorimetria diferencial (DSC) do vidro AgPO₃ utilizado neste trabalho a uma taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹. São indicadas as temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_f).

Na literatura, encontramos uma temperatura de fusão (T_f) para o produto de cristalização do vidro AgPO₃ de 470 °C [30], e no resultado de DSC apresentada, temos uma temperatura de fusão de 460 °C. Além disso, a transição vítrea, para esta medida de DSC (1 °C min⁻¹), é de 178 °C, consistente com a realizada a 10°C min⁻¹ (180 °C) e com os dados da literatura.

A tabela 5.1 apresenta as temperaturas de transição vítrea obtidas por DSC (Figura 5.1) juntamente com resultados de literatura para as mesmas composições de vidro.

Tabela 5.1 Temperatura de transição vítrea (T_g) obtidas por calorimetria diferencial a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para os vidros $x\text{ AgI (1-x) AgPO}_3$.

Fração molar de AgI	Temperatura de transição vítrea ($^\circ\text{C}$)			
	Este trabalho	Niyya [12]	Hallbrucker [23]	Mustarelli [28]
0,0	180	184	191	180
0,1	165	162	150	163
0,2	142	142	133	158
0,3	117	122	116	130
0,4	102	103	97	119
0,5	81	90	79	96

As temperaturas de transição vítrea obtidas neste trabalho estão consistentes com as da literatura, o que valida o processo de fusão empregado para a obtenção dos mesmos. Há uma queda visível na temperatura de transição vítrea com o aumento do teor de AgI no sistema. Como explicado no trabalho de Rodrigues e colaboradores [9], o AgI interage com as ligações do AgPO_3 através de interações dipolo-dipolo, e esta diminui a interação entre as cadeias de fosfato, reduzindo a T_g do vidro.

Essa explicação corrobora a sugestão do trabalho de Schiraldi & Pezzati [52], segundo o qual o decréscimo observado na temperatura de transição vítrea com a adição de AgI ao sistema é um reflexo do enfraquecimento da matriz oxi aniônica pela adição de AgI, de natureza menos rígida.

A figura 5.4 mostra a variação de T_g com a fração molar de AgI para os vidros em estudo.

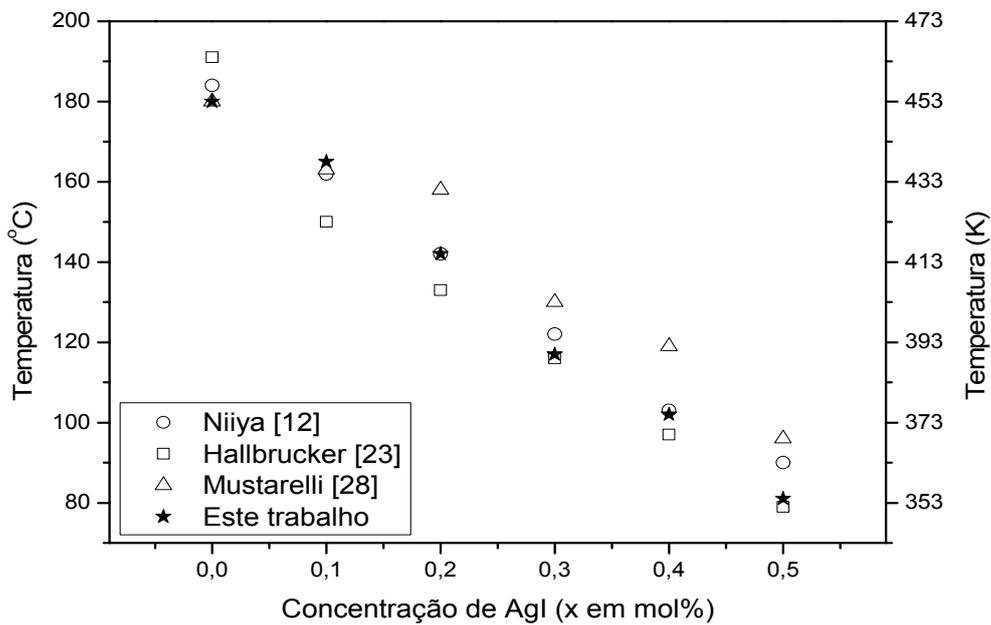


Figura 5.4 Temperaturas de transição vítrea (T_g) em função da fração molar de AgI obtida neste trabalho e por diversos autores, para os vidros x AgI $(1-x)$ AgPO₃.

5.1.2. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A composição química dos vidros em estudo foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios x (FRX). As medidas foram realizadas com utilização do padrão interno do equipamento. Os resultados originais, obtidos em porcentagem de massa, podem ser vistos no item 9.2. Foram realizadas três análises: duas no modo qualitativas e uma no modo qualitativo-quantitativo. Para cada uma delas, calcularam-se os valores de fração molar, x . Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 5.2:

Tabela 5.2 Fração molar, x dos vidros x AgI (1- x) AgPO₃, calculados a partir da % em massa obtida por fluorescência de raios x, levando-se em consideração as porcentagens em massa de Ag e I. Apresentamos os resultados com três casa decimais apenas para realçar as diferenças.

	$x = 0,0$	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,3$	$x = 0,4$	$x = 0,5$
Quali 1	0,000	0,091	0,184	0,266	0,370	0,515
Quali 2	0,000	0,089	0,179	0,288	0,387	0,493
Quali- quanti	0,000	0,084	0,159	0,278	0,366	0,477
Média	0,0	0,088 ± 0,003	0,17 ± 0,01	0,277 ± 0,008	0,374 ± 0,009	0,50 ± 0,02

A quantidade de oxigênio não foi determinada através das técnicas qualitativas, pois se trata de um elemento leve e presente em abundância na atmosfera, e em alguns casos o equipamento não detectou o oxigênio.

Estes valores foram calculados considerando que todo Iodo presente na amostra era devido ao AgI. Considera-se então que a quantidade de PO₃ é igual à quantidade total de prata obtida menos a prata contida no AgI. Fazendo-se uma relação entre quantidade de AgI e a quantidade total de prata, foram obtidos os valores da fração molar, x .

No entanto, existe a possibilidade de volatilização de fósforo, conforme mencionado por Brow [41]. Assim, novos valores da fração molar de AgI foram calculados considerando que todo Iodo presente na amostra era devido ao AgI e todo fósforo presente ao AgPO₃, portanto fez-se uma relação entre quantidade de AgI e de AgPO₃ a partir dos valores obtidos para I e P, respectivamente. Os resultados encontram-se na tabela 5.3.

Tabela 5.3 Fração molar, x dos vidros x AgI (1- x) AgPO₃, calculados a partir da % em massa obtida por fluorescência de raios x, levando-se em consideração as porcentagens em massa de I e P. Apresentamos os resultados com três casas decimais apenas para realçar as diferenças.

	$x = 0,0$	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,3$	$x = 0,4$	$x = 0,5$
Quali 1	0,000	0,119	0,374	0,310	0,412	0,548
Quali 2	0,000	0,152	0,238	0,386	0,479	0,594
Quali- quanti	0,000	0,059	0,109	0,334	0,320	0,424
Média	0,0	0,11± 0,04	0,2 ± 0,1	0,34 ± 0,03	0,40 ± 0,06	0,52 ± 0,07

A análise das tabelas 5.2 e 5.3 mostra que, se arredondarmos para um algarismo significativo, os resultados da média são iguais e conforme o que se esperava do cálculo da formulação nominal do vidro.

5.1.3. ANÁLISE DE ESTRUTURA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Conforme mencionado na introdução, muitos estudos estruturais foram realizados nesse sistema a fim de relacionar ou explicar a alta condutividade iônica do vidro com sua estrutura.

Muitos desses estudos de estrutura foram realizados por espectroscopia de infravermelho e estudos de ressonância magnética nuclear (RMN). No presente trabalho, foram realizadas medidas por espectroscopia de infravermelho de todos os vidros sintetizados da família x AgI (1- x) AgPO₃. O

resultado para o vidro AgPO_3 pode ser visto na figura 5.5., e a interpretação das bandas e dos módulos vibracionais pode ser visto na tabela 5.4:

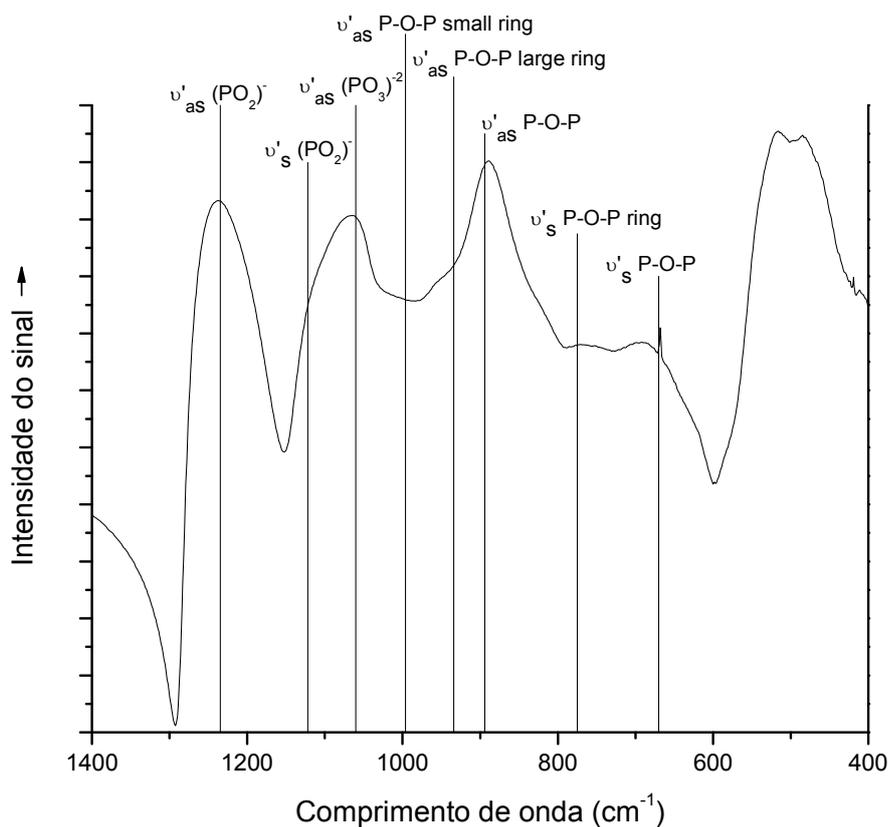


Figura 5.5 Espectroscopia de infravermelho para o vidro AgPO_3 . Picos característicos determinados por [29].

Tabela 5.4 Identificação dos comprimentos de onda na análise por espectroscopia de infravermelho [29]. A sigla O_t refere-se ao oxigênio terminal.

Identificação dos Picos	Comprimento de Onda (nm)	Significado [29]
$\nu'_{as}(PO_2)$	1235	<i>Estiramento assimétrico da ligação $P-O_t$</i>
$\nu'_s(PO_2)$	1140	<i>Estiramento simétrico da ligação $P-O_t$</i>
$\nu'_{as}(PO_3)^{-2}$	1087	<i>Estiramento assimétrico das ligações $P-O-P$</i>
$\nu'_{as}(P-O-P)$ <i>small ring</i>	1008	<i>Estiramento assimétrico das ligações $P-O-P$ dos anéis pequenos</i>
$\nu'_{as}(P-O-P)$ <i>large ring</i>	920	<i>Estiramento assimétrico das ligações $P-O-P$ dos anéis grandes</i>
$\nu'_{as}(P-O-P)$	900	<i>Estiramento assimétrico das ligações $P-O-P$ da cadeia</i>
$\nu'_s(P-O-P)$ ring	766	<i>Estiramento simétrico das ligações $P-O-P$ dos anéis</i>
$\nu'_s(P-O-P)$	686	<i>Estiramento simétrico das ligações $P-O-P$</i>

A estrutura dos vidros x AgI (1-x) $AgPO_3$ é constituída por 3 unidades estruturais principais: anéis grandes de cadeia fosfato, anéis pequenos da cadeia fosfato e cadeias abertas de fosfatos [53]. A adição de AgI no vidro altera o equilíbrio entre estes três grupos, e de acordo com alguns pesquisadores, essas mudanças geram a grande dependência com a concentração de AgI das diversas propriedades dos vidros da família x AgI (1-x) $AgPO_3$. Por exemplo, os estudos realizados por Novita e pesquisadores [57] indicam um aumento no número de anéis e diminuição do número de cadeias com o aumento de x , passando de uma cadeia polimérica para uma estrutura anelar.

A evolução dos espectros de infravermelho, com a adição de AgI (x) dos vidros obtidos para o presente estudo, após um recozimento de 30 min em uma temperatura próxima a T_g , está esquematizada a seguir na figura 5.6:

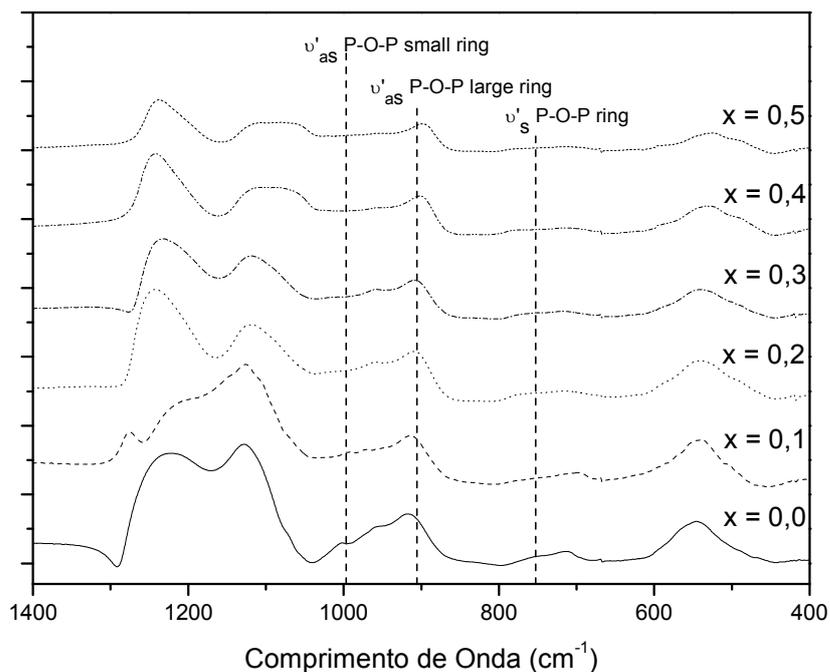


Figura 5.6 Espectros de absorção de infravermelho para as amostras de x AgI (1-x) AgPO₃, de amostras após tratamento para diminuir tensões residuais (recozimento).

De acordo com a tabela encontrada em [29] e os resultados da figura 5.6, observamos uma diminuição na altura dos picos relacionados aos anéis de fósforo, com a adição de AgI no sistema. Essa diminuição nos sinais dos anéis pode ser interpretada como uma redução no número de anéis e aumento das cadeias lineares com a adição de AgI no sistema, o oposto daquilo encontrado por Novita em seu trabalho [57] através de técnicas de infravermelho e Raman.

5.1.4. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Diversos trabalhos científicos [14, 22, 24] defendem que a alta condutividade iônica característica do sistema estudado se deve à presença de *clusters* de AgI, ou seja, pequenas partículas cristalizadas de AgI que não se dissolveram na matriz vítrea, e formam um caminho preferencial para o íon percorrer o vidro.

Uma maneira de detectar a presença destes cristais no vidro é através da difração de raios X, uma técnica usada principalmente para a identificação de fases cristalinas em um dado material ou composto. Para esta análise, o vidro foi moído e peneirado através de uma malha 38 *mesh* (tamanho de partícula menor ou igual a 0,75 mm). E então, para cada composição do vidro, realizaram-se duas medidas: a primeira sendo uma varredura geral (ângulo de 10 a 70° com intervalo de 0,2 graus e 10 pontos por medida) para uma caracterização geral do vidro, e uma mais específica entre 24 e 25° (com intervalo de 0,1 grau e 20 pontos de medida), intervalo onde se encontra o pico principal de AgI. Os resultados podem ser vistos na figura 5.7. Os gráficos independentes podem ser vistos no item 9.3.

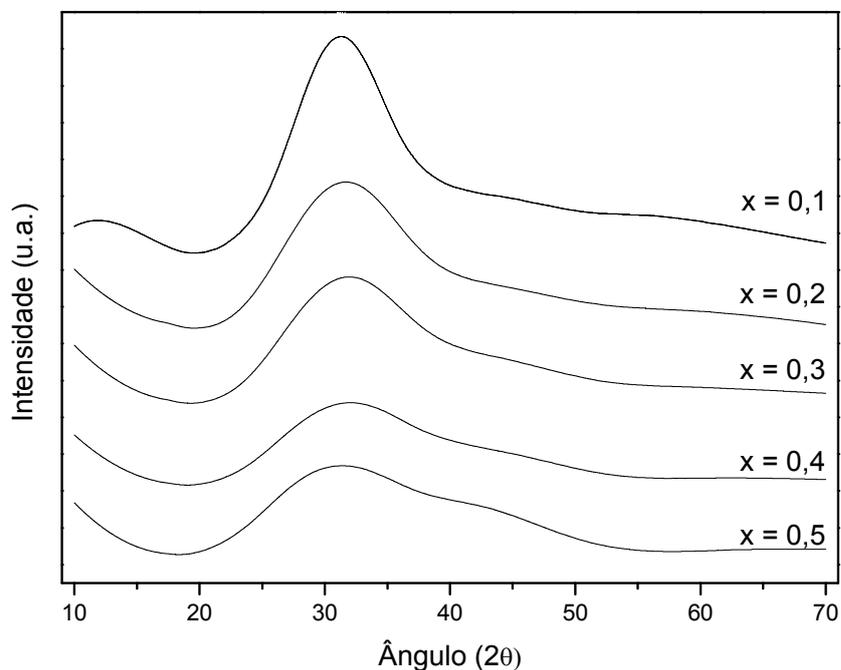


Figura 5.7 Difratoograma de raios X dos diversos vidros estudados do sistema x AgI (1- x) AgPO₃.

Pode-se ver destas difrações, e das difrações específicas para ângulos entre 24 e 25° (item 9.3.) que não há sinais de cristais de β -AgI no vidro, dentro da limitação da técnica quanto ao tamanho e percentagem relativa dos cristais presentes na amostra (5% para a análise acima e até 0,5% para a análise com um maior tempo de contagem). Através dessa técnica, não foi possível detectar a presença de *clusters* de α - AgI nos vidros estudados.

Outro resultado interessante observado na figura é o aparecimento de um ombro (ou segundo halo amorfo), mais pronunciado em composições com maiores quantidades de AgI, ao mesmo tempo que o halo amorfo se torna menos intenso. Pode-se afirmar que este ombro está relacionado a uma mudança na estrutura do vidro. No entanto, para se atribuir estes halos amorfos a determinados grupos estruturais, seria necessário realizar análise por transformada de Fourier, o que foge do escopo deste trabalho.

5.2. RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

As medidas de impedância de todas as amostras foram realizadas em uma faixa de temperatura que depende da T_g do vidro estudado, variando entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas temperaturas foram obtidas com ajuda de um criostato, com uma precisão de $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os resultados para as diversas amostras podem ser vistos no item 9.4.

A partir desses resultados, pode-se obter a condutividade das amostras, como descrito anteriormente. A condutividade elétrica em função do inverso da temperatura (gráfico de Arrhenius), para todas as amostras estudadas, encontra-se na figura 5.8, juntamente com os resultados de Malugani [30].

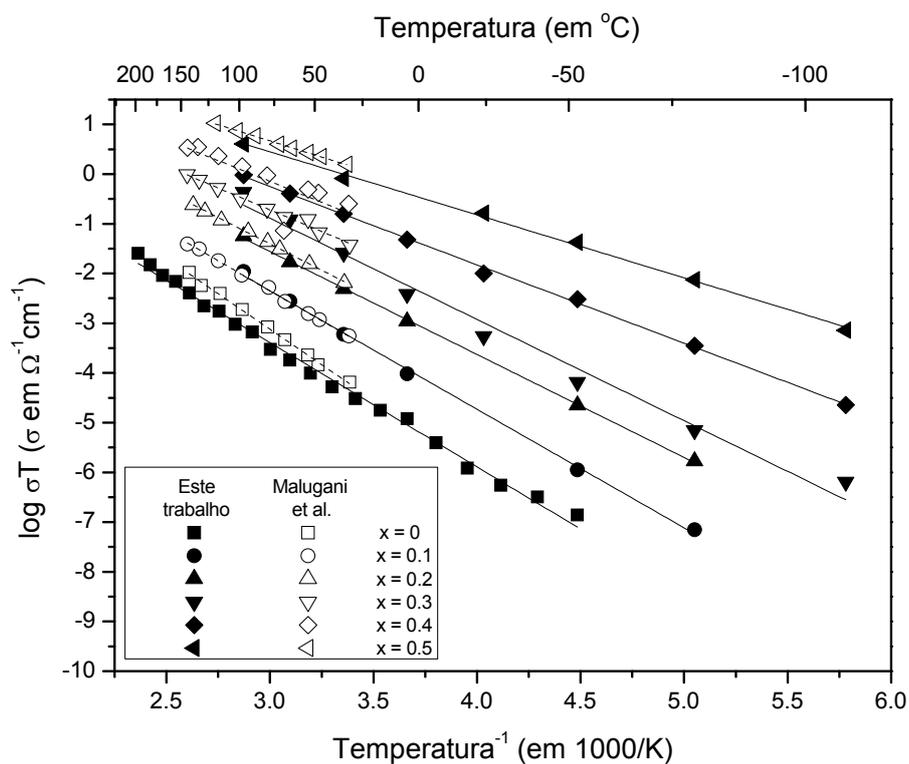


Figura 5.813 Logarítmico da temperatura vezes condutividade iônica – $\log(\sigma T)$ – em função do inverso da temperatura para os vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, com resultados obtidos neste trabalho e apresentados por Malugani.

Como podemos ver na figura 5.8, os valores de condutividade elétrica obtidos neste trabalho são coerentes com os encontrados na literatura na faixa de temperatura entre 20 e 150 °C. Valores a temperaturas mais baixas não foram documentados por Malugani.

Se analisarmos os valores de condutividade à temperatura ambiente (27 °C), vemos que a condutividade iônica aumenta 4 ordens de quando a fração molar de AgI (x) passa de 0,0 para 0,5. Esse efeito pode ser visto na figura 5.9:

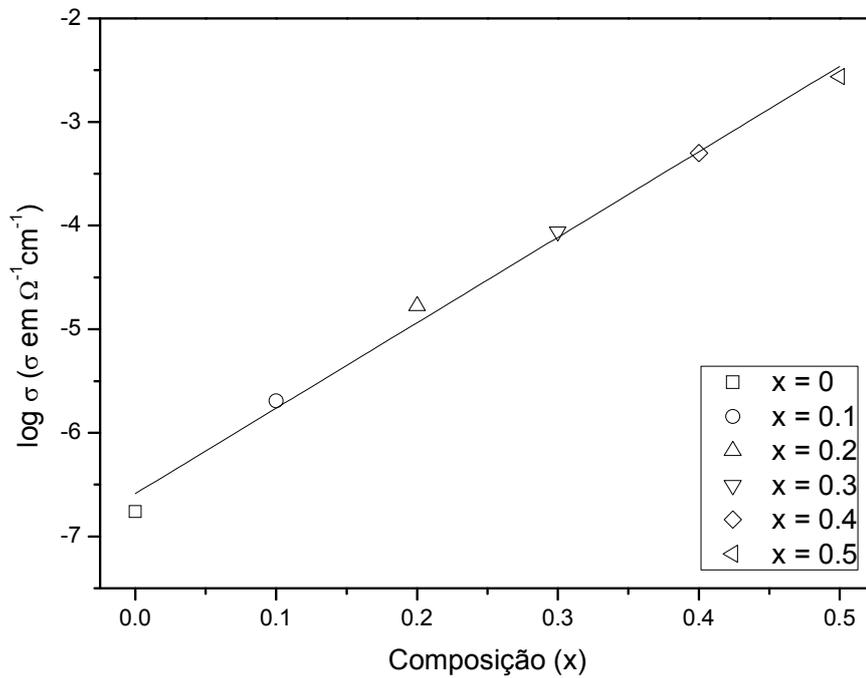


Figura 5.914 Variação isotérmica da condutividade iônica a 298 K (25 °C) para o vidro x AgI (1- x) AgPO₃, em função da fração molar de AgI. Pode-se observar um aumento de 4 ordens de grandeza com a adição de AgI no sistema.

Os valores obtidos de energia de ativação e fator pré-exponencial para os dados apresentados encontram-se na tabela 5.5:

Tabela 5.5 Valores de fator pré-exponencial (A) e de energia de ativação da condutividade iônica (E_A) para os vidros da família x AgI (1-x) $AgPO_3$ obtidos a partir dos dados fornecidos na figura 5.8.

Fração molar de AgI (x)	Coefficiente de correlação da reta	σ a T ambiente (298 K, σ em $\Omega^{-1}cm^{-1}$)	A (em $\Omega^{-1}cm^{-1}K^{-1}$)*	E_A (em eV)*
0,0	0,994	$3,98 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^4 \pm 0,3 \cdot 10^4$	$0,50 \pm 0,04$
0,1	0,998	$5,01 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^4 \pm 0,4 \cdot 10^4$	$0,47 \pm 0,03$
0,2	0,999	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^4 \pm 0,1 \cdot 10^4$	$0,41 \pm 0,02$
0,3	0,983	$1,86 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^5 \pm 1,5 \cdot 10^4$	$0,40 \pm 0,05$
0,4	0,998	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^4 \pm 0,2 \cdot 10^4$	$0,31 \pm 0,03$
0,5	0,996	$8,51 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^4 \pm 0,4 \cdot 10^4$	$0,25 \pm 0,04$

* erro matemático

Pode-se observar que a energia de ativação da condutividade iônica diminui em função do aumento da concentração de AgI no sistema. Este resultado corrobora com o fato da condutividade ser maior em vidros com uma concentração maior de AgI, se considerarmos o fator pré-exponencial constante.

De acordo com o mecanismo clássico de salto para deslocamento iônico, temos (como demonstrado anteriormente na expressão 3.12) que o fator pré-exponencial A pode ser escrito como:

$$A = n \frac{e^2 \lambda^2 \nu}{6k_B}$$

Onde n é a concentração total de portadores de carga (diferente de n_+ , que é a concentração de portadores de carga efetivos), dado pelo número total de íons prata por unidade de volume, λ é a distância de salto e ν é a frequência de tentativas de salto. Os valores obtidos para A neste trabalho são próximos, tendo em mente os limites experimentais e aproximações, e se encontram

entre 10^4 e $10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Estes valores são consistentes com os encontrados através dos dados experimentais de Malugani [15, 16, 30].

Um valor teórico de A pode ser calculado se considerarmos 10^{22} cátions de prata por unidade de volume (dedução a partir da densidade e calculado na referência [11]). Pode-se deduzir a distância média de salto a partir dessa densidade e ν considerado como 10^{13} (correspondendo a valores comuns de absorção de infravermelho). Destes valores, temos que A é da ordem de $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, que está de acordo com os valores experimentais acima.

5.3. INTERPRETAÇÃO TERMODINÂMICA PARA AS VARIAÇÕES DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Vamos assumir uma solução regular de AgI e AgPO₃ [9]. Esse modelo é válido, normalmente, para sais fundidos de dois sais com o mesmo cátion e diferentes ânions e têm sido usados para explicar o aumento de condutividade pela dissolução de sais em vidros inorgânicos. A mistura dos dois componentes resulta, segundo as relações de Gibbs-Duhén, em uma energia livre de mistura, que é expressa em função da concentração:

$$\Delta G_{mix} = -\alpha x(1-x) + k_B T [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (5.2)$$

Nessa expressão, o primeiro termo corresponde à entalpia de mistura (ΔH_{mix}), em que α é um parâmetro de interação representando o rearranjo da ligação iônica resultante da dissolução de AgI em AgPO₃. O segundo termo é a entropia configuracional ideal de mistura ($-T\Delta S_{mix}$). Ainda através da relação de Gibbs-Duhén, podemos obter:

$$\Delta\bar{G}_{AgI} = \Delta G_{mix} + (1-x) \frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial x} = k_B T \ln x - \alpha (1-x)^2 \quad (5.3)$$

Aonde ΔG_{mix} é a energia livre de mistura de AgI com AgPO_3 , α é um parâmetro de interação que representa o rearranjo das ligações iônicas. A partir disso, temos uma relação entre ΔG_{mix} e $\Delta\bar{G}_{AgI}$, dada por:

$$\log \sigma \propto \frac{\Delta\bar{G}_{AgI}}{2,3 \cdot 2k_B T} = \frac{1}{2} \log x - \frac{\alpha(1-x)^2}{2,3 \cdot 2k_B T} \quad (5.4)$$

Portanto, se fizermos um gráfico de variações isotérmicas de condutividade em função da fração molar, é possível determinar o parâmetro α . Esse parâmetro também pode ser calculado através da variação de x com a energia de ativação E_A de acordo com a equação 5.5, que provém das equações 3.16 e 3.26:

$$E_A = \frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m = \left(\frac{\Delta H_f^0 - \Delta\bar{H}_{AgI}}{2} \right) + \Delta H_m \quad (5.5)$$

Considerando que a entalpia de migração ΔH_m não depende de x , nós temos a seguinte equação, a partir da equação 5.2:

$$E_A = cte - \frac{\Delta\bar{H}_{AgI}}{2T} \propto \frac{\alpha(1-x)^2}{2} \quad (5.6)$$

Assim, podemos também obter o coeficiente α através do ajuste da variação da energia de ativação (E_A) pela composição dos vidros (em $(1-x)^2$).

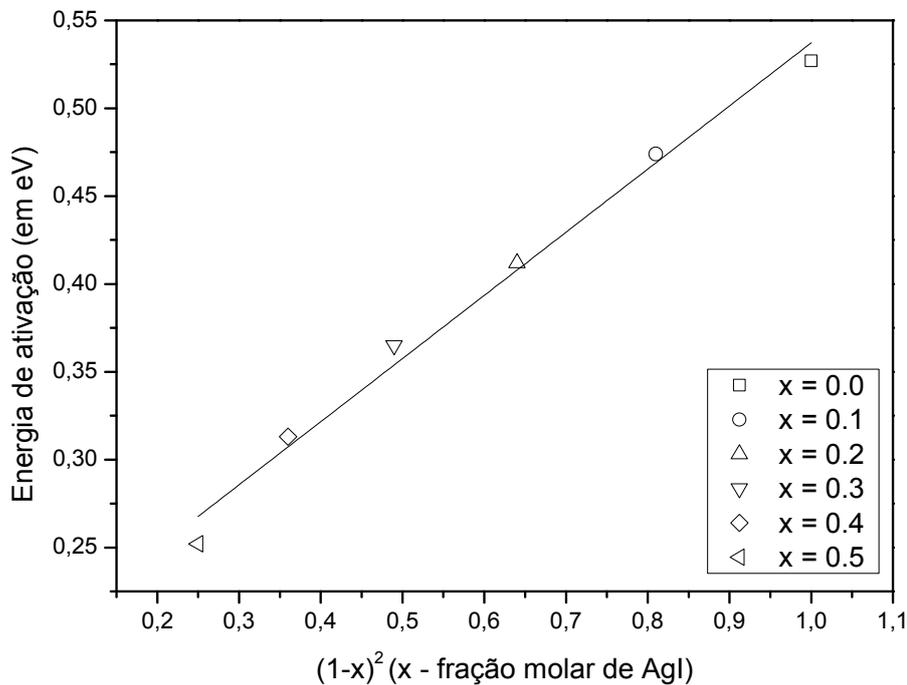


Figura 5.1015 Composição dos vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ (em $(1-x)^2$) versus energia de ativação da condutividade iônica (em eV).

E finalmente, a partir dessa relação, encontramos um valor de α de $73,32 \pm 1,93 \text{ kJ mol}^{-1}$. Em comparação, o valor obtido por Rodrigues et al. [9] em seu trabalho é de $81,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os valores positivos de α correspondem a uma entalpia de mistura negativa, e essa, por sua vez, é indicativo de uma forte interação entre as cadeias de AgPO_3 e o AgI dissolvido. Essa forte interação pode representar uma ligação dipolo-dipolo entre AgI e AgPO_3 [11].

Uma tentativa de outros autores para explicar a variação de condutividade é relacionar o aumento desta com as mudanças estruturais que ocorrem no vidro. Dos dados mostrados anteriormente, vemos que a condutividade iônica aumenta e a temperatura de transição vítrea diminui com o aumento da concentração de AgI no sistema.

Esta diminuição da faixa de temperatura de transição vítrea pode indicar, na verdade, um vidro mais flexível e com cadeias menos rígidas, o que ajuda na condutividade iônica do sistema. Isto pode também ser observado nos resultados de infra-vermelho, considerando-se cadeias abertas mais flexíveis que os anéis.

5.4. ESTUDOS DE FORÇA ELETROMOTRIZ: RESULTADOS PRELIMINARES

Conforme descrito anteriormente no item 4.5, as medidas de força eletromotriz podem ser relacionadas com valores de atividade química de AgI no vidro pela seguinte equação:

$$FEM_2 - FEM_1 = \frac{\Delta \bar{G}_{AgI}}{F} = \frac{RT}{F} \ln a_{AgI} \quad (5.7)$$

As duas forças eletromotriz (FEM_1 e FEM_2) citadas na equação anterior referem-se às reações das duas células eletroquímicas, a primeira (FEM_1) referente a pilha com AgI puro e a segunda (FEM_2) referente à pilha com os vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$.

Para medir a força eletromotriz destas duas pilhas, desenvolveu-se uma montagem experimental, baseada nos trabalhos de Bradley & Greene [48]. Porém, a célula era de difícil montagem e utilizava peças customizadas. Neste trabalho, propomos uma célula de medidas mais acessível e fácil de ser utilizada, como ilustrada na figura 5.11:

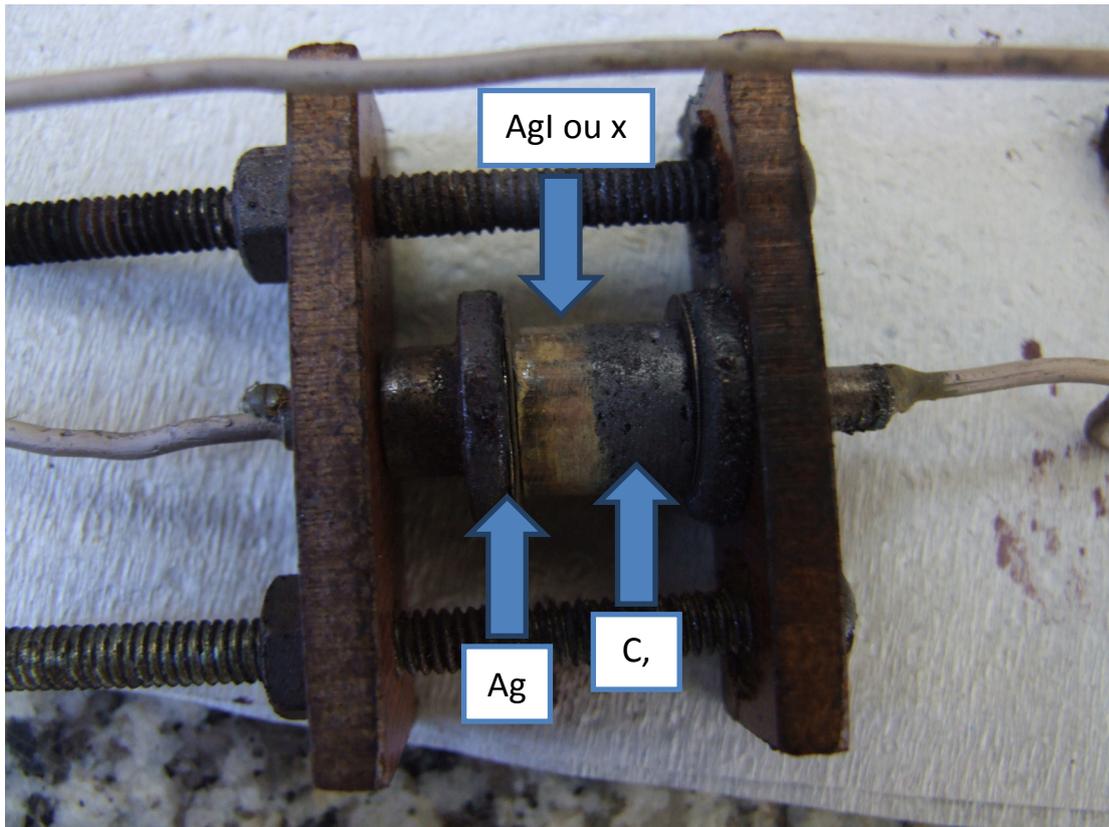


Figura 5.1116 Montagem experimental proposta para medidas de FEM.

Nesta célula, as reações químicas ocorrem dentro de um ambiente fechado, com a temperatura controlada, e uma atmosfera controlada pela circulação de gás nitrogênio (N_2). As temperaturas de medida variam desde a temperatura ambiente até temperaturas próximas de T_g (90 °C).

A calibração da célula foi feita com uma célula de AgI puro, e comparada com valores de força eletromotriz encontrados nos trabalhos de Bradley & Greene [48] e comparados também com valores teóricos de força eletromotriz obtidos através de valores termodinâmicos. Considerando a relação:

$$\Delta G_{AgI}^0 = \Delta H_{AgI}^0 - T\Delta S_{AgI}^0 \quad (5.8)$$

Vemos que a energia livre padrão de formação de AgI depende da entalpia padrão de formação de AgI e da entropia padrão de formação de AgI. Estes dados podem ser encontrados facilmente na literatura [54, 55], e através destes dados e das relações obtidas anteriormente, podemos estimar a força eletromotriz esperada para esta célula. A tabela 5.6 traz os valores de entalpia e entropia padrão de formação de AgI [54,55]:

Tabela 5.6 Valores termodinâmicos para entalpia padrão de formação de AgI e entropia padrão de formação de AgI, obtidos pelas referências [54] e [55], respectivamente.

ΔH_{AgI}^0 (em $kJ\ mol^{-1}$) a 298K	- 62.3 \pm 0.4 [54]
ΔS_{AgI}^0 (em $K\ J\ mol^{-1}$) a 298K	14 \pm 2 [55]

A força eletromotriz é obtida pelas relações 5.8:

$$FEM_1 = -\frac{\Delta G_{AgI}^0}{F} \quad (5.9)$$

$$\Delta G_{AgI}^0 = \Delta H_{AgI}^0 - T\Delta S_{AgI}^0 \quad (5.10)$$

Portanto, temos que a força eletromotriz da célula de AgI puro pode ser calculada, dependendo apenas da temperatura:

$$FEM_1 = -\frac{\Delta G_{AgI}^0}{F} = -\frac{\Delta H_{AgI}^0 - T\Delta S_{AgI}^0}{F} \quad (5.11)$$

A figura 5.12 mostra os valores de FEM obtidos no presente trabalho, juntamente com os valores de Bradley & Grene e os calculados a partir de

dados de literatura, enquanto a Figura 5.13 mostra os correspondentes valores de ΔG_{AgI}^0 :

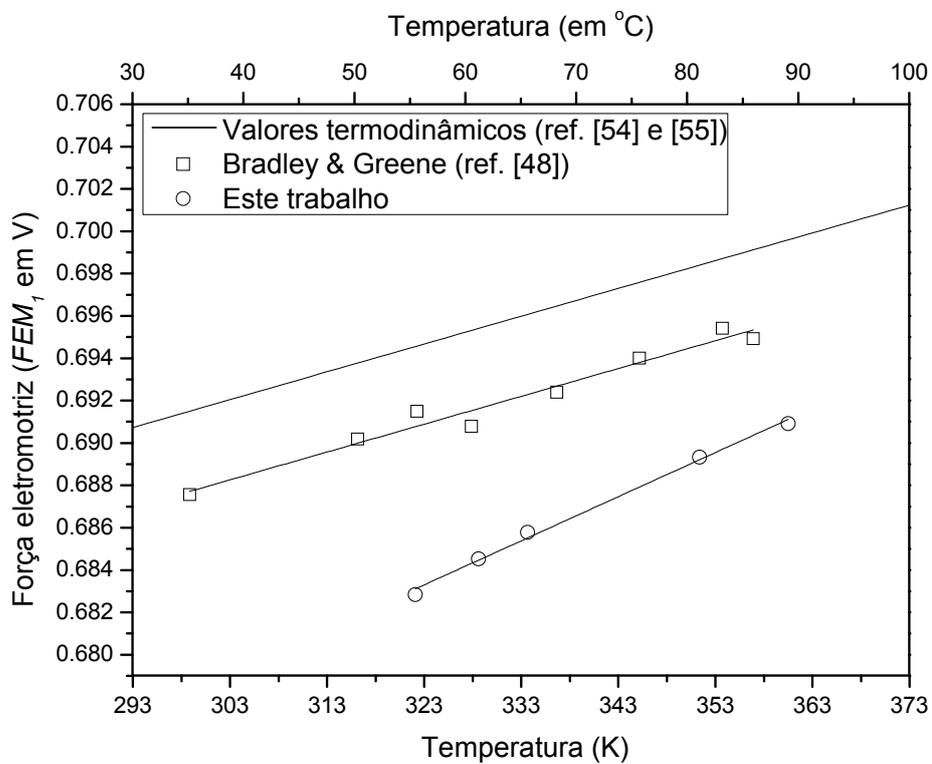


Figura 5.12 Valores de força eletromotriz obtidos pelos cálculos apresentados anteriormente, por Bradley & Greene [48] e obtidos por este trabalho.

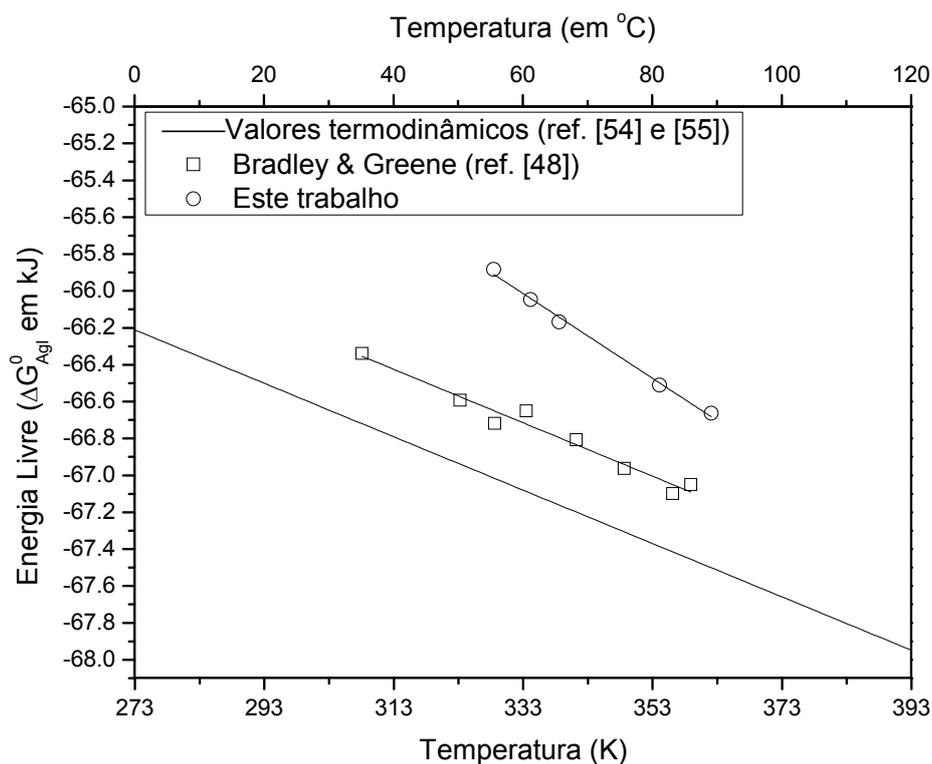


Figura 5.13 Valores de energia livre padrão de ΔG_{Agl}^0 obtidos pelos cálculos apresentados anteriormente, por Bradley & Greene [48] e obtidos por este trabalho.

Através da figura 5.13, podemos obter a entalpia (intersecção da reta com o eixo y) e a entropia (inclinação da reta). O resultado é dado na tabela 5.7:

Tabela 5.7 Valores termodinâmicos para entalpia padrão de formação de AgI e entropia padrão de formação de AgI, obtidos pelas referências [54] e [55], e pelo gráfico de energia livre padrão versus temperatura.

	Este trabalho	Bradley & Greene [48]	Valores termodinâmicos
ΔH_{Agl}^0 (em $kJ mol^{-1}$) a 298K	- 55.0	- 61.9	- 62.3 \pm 0.4 [54]
ΔS_{Agl}^0 (em $K J mol^{-1}$) a 298K	27	15	14 \pm 2 [55]

Os resultados mostrados nas figuras 5.12, 5.13 e tabela 5.7 apontam para um bom desempenho de célula de medida, indicando resultados confiáveis.

Assim, para obtenção de valores de atividade a_{AgI} , é necessário realizar a medida de FEM_2 , pilha $Ag | x AgI (1-x) AgPO_3 | C, I_2$ empregando-se diferentes vidros, com x variando de 0,1 a 0,5. O esperado são valores maiores de força eletromotriz para vidros mais ricos em AgI, pois a atividade aumenta conforme aumenta a condutividade do vidro, assim como indicado pela expressão apresentada anteriormente:

$$\log \sigma \propto \log n_+ \propto \frac{\Delta \bar{G}_{AgI}}{2,3.2k_B T} = \frac{1}{2} \log a_{AgI}$$

Primeiramente as medidas foram feitas a temperatura ambiente para observar a estabilidade da célula e das medidas. A Figura 5.14 mostra a evolução de FEM_2 com o tempo obtida utilizando-se os diferentes vidros $x AgI (1-x) AgPO_3$.

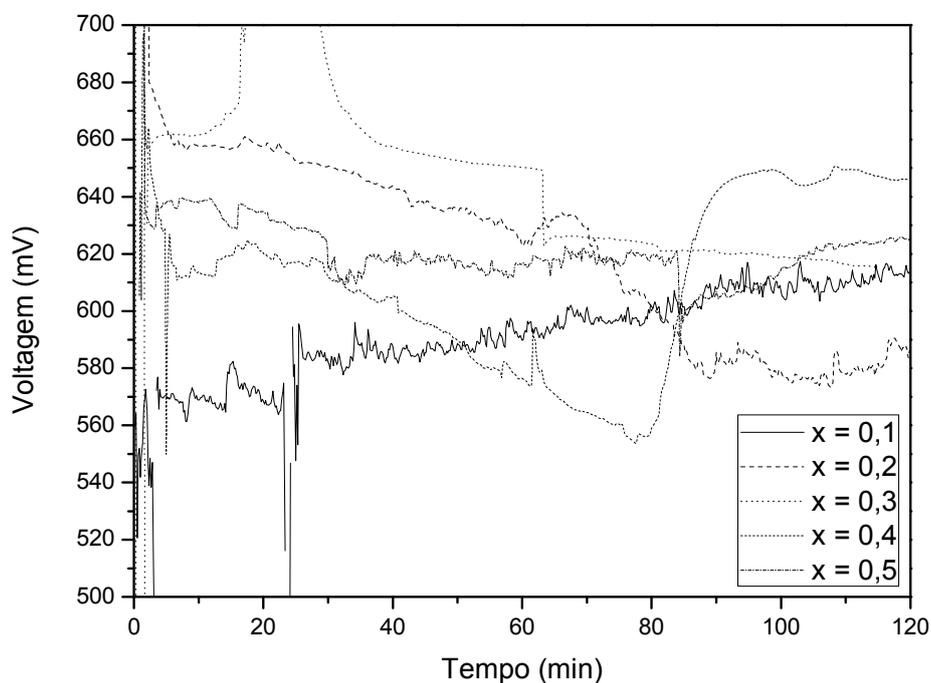


Figura 5.14 Força eletromotriz (FEM_2) obtidas pelas células $Ag | x AgI (1-x) AgPO_3 | C, I_2$ à temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) em função do tempo.

Podemos ver que não há uma constância nos resultados e tampouco uma lógica para os resultados obtidos, portanto estes são considerados insatisfatórios. Os valores medidos de força eletromotriz não se mostraram constantes com o tempo e não foram reprodutíveis. Os valores de força eletromotriz encontraram-se cerca de 30 mV abaixo das medidas realizadas para AgI puro. Não se observa uma tendência de aumento ou diminuição da FEM_2 com a fração molar de AgI (x) do vidro.

Primeiramente, esta diferença foi relacionada com alguma reação paralela acontecendo na célula de medida, por exemplo, a oxidação da prata devido um ambiente rico em iodo. A célula foi removida do forno, e o problema persistiu, mesmo com um ambiente aberto à temperatura ambiente. Ainda com a ideia de que uma oxidação da prata poderia estar ocorrendo devido a ambiente rico em iodo, realizamos medidas de força eletromotriz, FEM_3 com o

que chamamos de células de concentração. Os resultados encontram-se na figura 5.15.

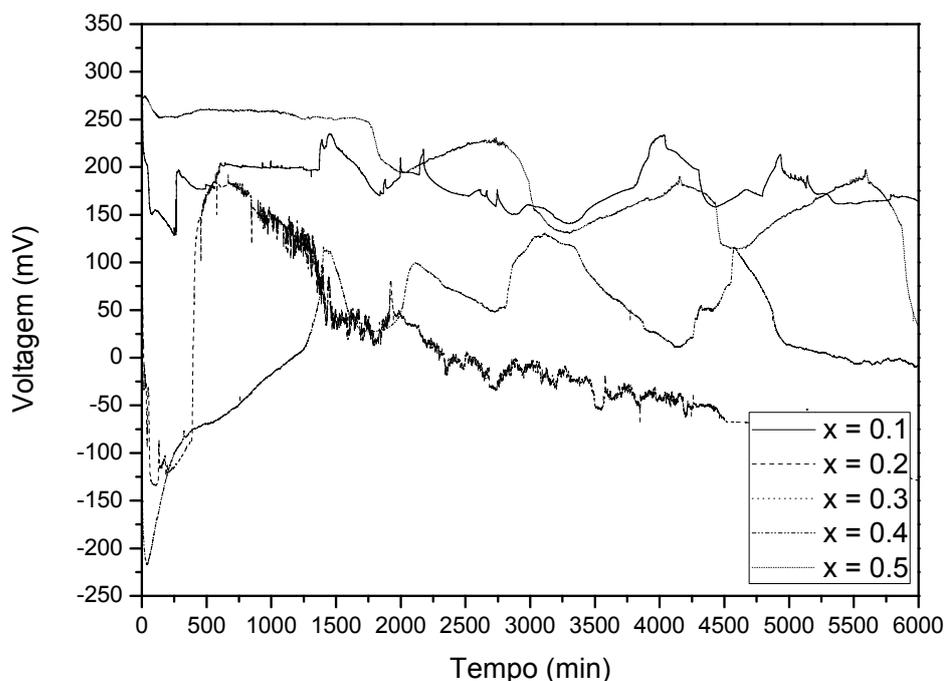


Figura 5.15 Resultados de FEM₃ das células de concentração para os vidros com diferentes frações molares de AgI (x).

Porém, o problema persistiu, e as medidas continuaram inconstantes e fora do esperado. Medidas de longa duração (até 100 horas de reação) foram realizadas na esperança de que houvesse uma estabilização da reação, porém sem resultados satisfatórios.

Alguns trabalhos encontrados na literatura também mostraram a dificuldade de se utilizar eletrodos de iodo. Um destes exemplos é o trabalho de Al Rikabi [60], cujos resultados de medidas de força eletromotriz são reproduzidos na figura 5.16, em comparação com os valores obtidos por Bradley & Greene [51], e os valores calculados neste trabalho. No trabalho de Al Rikabi, os autores não citam uma provável fonte de erro.

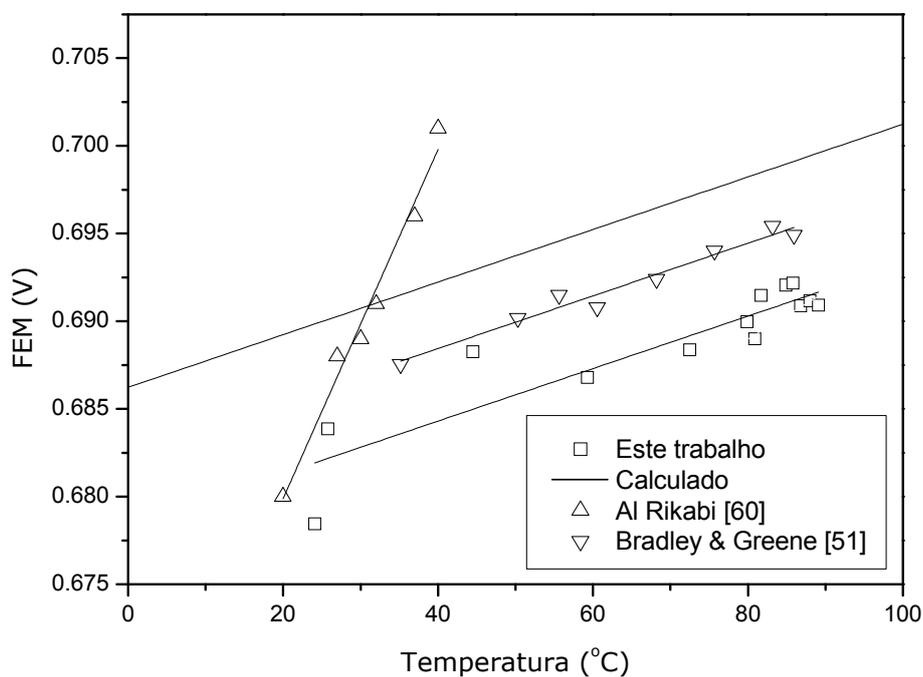


Figura 5.16 Resultados de FEM para uma pilha $\text{Ag} | \text{AgI} | \text{I}_2$ de diferentes autores.

Outro trabalho que utilizou eletrodo de iodo em suas células eletroquímicas foi desenvolvido por Sola e colaboradores [61], no estudo de potencial de equilíbrio, entalpia e entropia para a célula $\text{Ag} | \text{Ag}_{0,94}\text{Cs}_{0,06} | \text{C}, \text{I}_{2(\text{g})}$. Nesse estudo, o iodo utilizado estava no estado gasoso, e não misturado diretamente com o carbono, como anteriormente. Os resultados de *FEM* para células de AgI puro, nesse caso, ficaram um pouco abaixo do esperado. Os resultados do citado trabalho [61], em comparação com os resultados do presente trabalho, podem ser vistos na tabela 5.8:

Tabela 5.8 Valores de FEM para a célula $\text{Ag} | \text{AgI} | \text{C}, \text{I}_2$ deste trabalho (iodo sólido, misturado ao carbono) e para a célula $\text{Ag} | \text{AgI} | \text{C}, \text{I}_{2(g)}$ (iodo gasoso, presente no meio) da referência [61].

Temperatura (em K)	Força Eletromotriz (em V)	
	Este trabalho	Sola <i>et al.</i> [61]
380	0,693	0,617
355	0,689	0,642
340	0,686	0,643

Pode-se ver que, diferentemente do esperado, os valores de força eletromotriz de Sola *et al.* caem com o aumento de temperatura. No presente trabalho, também foi testada uma célula que usa iodo gasoso para medir valores de força eletromotriz. Além da célula não apresentar um controle para a pressão parcial de Iodo, os valores obtidos não foram condizentes com os esperados.

O próximo alvo de nossa desconfiança em relação ao problema foi o grafite usado na mistura C, I_2 . O grafite, cujo papel na célula eletroquímica é ser fonte de elétrons, é um material adsorvente, e materiais adsorvidos nos grânulos de grafite, após uma longa exposição ao ambiente de laboratório, podem atrapalhar sua condutividade eletrônica. Assim, procuramos um outro material condutor que pudesse ser fonte de elétrons na célula eletroquímica proposta.

No livro escrito por Marucco [58], temos um exemplo de célula de AgI que utiliza tântalo como provedor de elétrons. Semelhante à célula apresentada por Sola [61], o iodo está presente na forma de gás. Assim, no presente trabalho, foram realizadas medidas em que se substituiu o carbono por tântalo. Porém, novamente, os resultados não se mostraram satisfatórios, com grandes variações nos valores de força eletromotriz durante as medidas.

Apesar da célula desenvolvida para medida de força eletromotriz apresentar bons resultados para medidas com AgI puro (célula padrão), as medidas utilizando os vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ apresentaram resultados inconstantes e que precisam de um estudo mais detalhado para determinar as causas dessas variações e como obter dados mais confiáveis.

6. CONCLUSÕES

Durante este trabalho, desenvolveu-se um modelo termodinâmico a fim de se correlacionar a atividade química de AgI com a condutividade iônica dos íons Ag^+ nos vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$. Propomos uma montagem experimental para se estimar a atividade química dos vidros através de medidas de força eletromotriz de diferentes pilhas que utilizam os vidros sintetizados, com alguns resultados preliminares. Além disso, os vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ foram sintetizados e caracterizados por diversas técnicas, como análise térmica e infravermelho. Foram também realizadas medidas de condutividade iônica, em temperaturas abaixo da ambiente. Os resultados indicam valores coerentes com os de literatura.

Por *DSC*, observamos, para a amostra AgPO_3 , um pico de fusão por volta de $460 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que não observamos picos relativo à cristalização do vidro. Na literatura, encontramos que a cristalização do vidro é superficial e, portanto, o sinal deveria ser mais aparente em amostras em pó, por possuírem uma maior área superficial. A mudança da linha base na direção exotérmica, observada em algumas amostras, pode ser um indício de cristalização, justificando assim a ausência de um pico de cristalização e presença de um pico de fusão.

Para eliminar água da composição, utilizamos uma fusão de longa duração. A composição química das amostras foi analisada por espectroscopia de fluorescência de raios x. Foram realizadas três medidas diferentes, utilizando diferentes rotinas do equipamento, que forneceram resultados de % em massa. Com esses resultados, a fração molar x , de AgI, foi calculada utilizando-se duas relações diferentes: a primeira emprega a razão entre prata e iodo, e a segunda entre prata e fósforo. Considerando o desvio padrão das medidas, os resultados das análises químicas foram os mesmos, e se houve volatilização de fosfatos, esta não foi detectada neste estudo.

Os estudos de difração de raios x revelaram um segundo halo amorfo nas composições com maiores quantidades de AgI. Esses halos, ainda não identificados, devem ser alvo de estudos futuros e indicam a uma mudança na estrutura do vidro, quando se adiciona AgI a matriz vítrea. Na literatura, diversos autores afirmam que a alta condutividade dos vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ está relacionada à presença de *clusters* de AgI, porém não foram detectados cristais no vidro, mesmo empregando-se análise de raios x com uma baixa velocidade angular em que o limite de detecção pode chegar a menos de 1%. Assim, mesmo com uma análise mais dedicada, com uma velocidade de varredura mais lenta, não detectamos a presença de cristais de AgI em nenhum dos vidros analisados, o que pode indicar que estes não estão presentes.

Foi proposto um modelo que relaciona a condutividade elétrica e atividade química de AgI nos vidros em estudo. Foi proposta também, uma montagem experimental para medir a atividade química através de medidas de força eletromotriz, FEM, de diferentes pilhas eletroquímicas. Os resultados das células eletroquímicas de referência $\text{Ag} | \text{AgI} | \text{C}, \text{I}_2$ foram satisfatórios. Obtivemos resultados próximos do esperado para o cálculo termodinâmico da energia livre de formação da pilha. Os resultados para as pilhas eletroquímicas utilizando os vidros como eletrólitos não apresentaram os resultados esperados, e os motivos ainda são alvo de estudos.

7. TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, se sugere o desenvolvimento da célula para medidas de força eletromotriz das pilhas de vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, uma melhor caracterização estrutural do vidro por estudos de difração de raios x, análises de ressonância magnética nuclear e aplicação do modelo para outros vidros condutores iônicos.

8. BIBLIOGRAFIA

[1] WEST, R. A., Basic Solid State Chemistry. Inghilterra: Ed. Winley, 1997. 496 p.

[2] 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.

[3] TUBANDT, C., LORENZ, F., Das elektrische Leitvermögen als Methode zur Bestimmung des Zustandsdiagramms binärer Salzgemische, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 87, p. 543, 1914.

[4] RICKERT, H., Electrochemistry of Solids: an introduction. Estados Unidos: Ed. Springer-Verlag, 1982. 240 p.

[5] FUNKE K., HACKENBER R., Ionen-Halleffekt in α -AgJ, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, v. 76, n, 9, p. 883-885, 1972.

[6] NEWMAN D. S., FRANK C., MATLAK R. W., TWINNING S., KRISHNAN V., The ionic hall effect in the solid electrolyte $C_5H_6NAg_5I_6$, *Electrochimica Acta*, v. 22, n.8, p.811-814, 1977.

[7] STUHMANN C. H. J., KREITERLING H., FUNKE K., Ionic Hall effect measured in rubidium silver iodide, *Solid State Ionics*, v. 154-155, p. 109-112, 2001.

[8] CLÉMENT V., RAVAINÉ D., DÉPORTES C., BILLAT R., Measurement of Hall mobilities in AgPO-AgI glasses, *Solid State Ionics*, v. 9-10 p. 459-465, 1988.

[9] RODRIGUES A. C. M., NASCIMENTO M. L. F., BRAGATTO C. B., SOUQUET J-L., Charge carrier mobility and concentration as a function of

composition in AgPO₃–AgI glasses, *Journal of Chemical Physics*, v. 135, p. 234504-234511, 2011.

[10] SALMON, P. S., Amorphous materials: Order within disorder, *Nature Materials*, v. 1, n.2, p.87 - 88, 2002.

[11] FOKIN, V. M; ZANOTTO, E. D.; YURISTYN, N. S., SCHMELZER, J. W. P, Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n.26-17, p. 2681-2714, 2006.

[12] SOUQUET J-L., RODRIGUES A. C. M., NASCIMENTO M. L. F., Charge carrier concentration and mobility in alkali silicates, *Journal of Chemical Physics*, v. 132, p. 34704-34711, 2010.

[13] NIIYA N., WAKAMURA K., TAKAHASHI H., Concentration and temperature dependences of infrared reflectivity spectra in glass ionic conductor AgI– and Ag₂X–AgPO₃ systems (X = S, Se, Te), *Solid State Ionics*, v. 177, n. 7-8, p. 659-668, 2006.

[14] JACOBS K. E., HSU K. H., HAN X., KUMAR A., AZEREDO B. P., FANG N. X., FERREIRA P.M., Solid-state superionic stamping with silver iodide–silver metaphosphate glass, *Nanotechnology*, v. 22, n. 42, p. 425301, 2011.

[15] PATHMANATHAN K., MLCAK R., JOHARI G. P., Electrical conduction by fast ion transport in molten (AgI)_x(AgPO₃)_{1-x} glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 30 p. 180 – 185, 1989.

[16] MALUGANI J-P., WASNIEWSKI A., DOREAU M., ROBERT G., C. R., MERCIER, R., Electric Conductivity and Raman Scattering Spectra of Agpo₃ Minus Mi₂ Mixed Glasses with M Equals Cd, Hg, Pb. Correlation, *Materials Research Bulletin*, v. 13, p.1009 – 1016, 1978.

- [17] MALUGANI J-P., WASNIEWSKI A., DOREAU M., ROBERT G., AL RIKABI A., Conductivite ionique dans les verres $\text{AgPO}_3\text{-AgX}$ ($X = \text{I.Br.Cl}$), *Materials Research Bulletin*, v. 13, n. 5, p. 427 – 433, 1978.
- [18] LIU C., ANGELL C. A., Mechanical vs electrical relaxation in AgI-based fast ion conducting glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 83, n. 1-2, p. 162 – 184, 1986.
- [19] LE STANGUENNEC M., ELLIOT S.R., Frequency-dependent ionic conductivity in AgI- AgPO_3 glasses, *Solid State Ionics*, v. 73, n. 3 – 4, p. 199 – 208, 1994.
- [20] ROLING B., INGRAM M.D., LANGE M., FUNKE K., Role of AgI for ionic conduction in AgI- AgPO_3 glasses, *Physical Review B*, v. 56, n. 21, p. 13619 – 13622, 1997.
- [21] CUTRONI M., MANDANICI A., MUSTARELLI P., TOMASI C., Conductivity dynamical response in $(\text{AgI})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$ glasses, *Solid State Ionics*, v. 154 – 155, p. 713 – 717, 2002.
- [22] REGIANNI J-C., MALUGANI J-P., BERNARD J., Contribution a l'étude quantitative des mélanges gazeux, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, v. 75, n. 3, p. 245 - 251, 1978.
- [23] SHIRALDI A., PEZZATI E., BALDINI P., MARTIN S.W., Transport and thermodynamic properties of AgI - Ag oxysalt(s) glasses, *Solid State Ionics*, v. 18 – 19, n. 1, p. 426 – 430, 1986.
- [24] HALLBRUCKER A., JOHARI G.P., Calorimetric relaxations and glass transition in AgI- AgPO_3 glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 30, p. 211 – 214, 1989.

[25] NAKAYAMA M., HANAYA M., HATATE A., OGUNI M., Glass structure and energetic environment around conducting Ag^+ ion in AgI-based fast ion conducting glasses $(\text{AgI})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$ studied by calorimetry and dielectric measurement, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 172-174, n. 2, p. 1252 – 1261, 1994.

[26] HAYASHI S., HAYAMIZU K., High-resolution solid-state ^{31}P NMR study of network structure in AgI Ag_2O P_2O_5 glass, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 80, n. 2, p. 195 – 200, 1989.

[27] OLSEN K. K., ZWANZIGER J., HARTMANN P., JÄGER C., Short and intermediate range order in glass: nuclear magnetic resonance probes of site connectivities and distances, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 222, p. 199 - 205, 1997.

[28] TOMASI C., MUSTARELLI P., MAGISTRIS A., GARCIA M. P. I., Electric, thermodynamic and NMR evidence of anomalies in $(x)\text{AgI}(1-x)\text{AgPO}_3$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 293–295, p. 785 -791, 2001.

[29] MUSTARELLI P., TOMASI C., MAGISTRIS A., LINATI L., Carrier density and mobility in AgI-AgPO₃ glasses: A NMR study, *Physical Review B*, v. 63, p. 144203, 2001.

[30] KAWAMURA J., KUWATA N., NAKAMURA Y., ERATA T., HATTORI T., Evidence of multisite exchange in AgI–AgPO₃ glasses: ^{109}Ag NMR hole-burning spectra, *Solid State Ionics*, v. 154-155, p. 183 – 188, 2002.

[31] MALUGANI J-P, MERCIER R., Vibrational properties of and short range order in superionic glasses $\text{AgPO}_3\text{-AgX}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), *Solid State Ionics*, v. 13, n. 4, p. 293 – 299, 1984.

- [32] VILLA M., CHIODELLI G., SCAGLIOTTI M., P_2O_5 based vitreous electrolytes: Structural characterization by ^{31}P NMR and Raman spectroscopies, *Solid State Ionics*, v. 18 & 19, p. 382 – 387, 1986.
- [33] KAMISTOS E. I., KAPOUTSIS J. A., CHRYSSEIKOS G. D., HUTCHINSON J. M., PAPPIN A. J., M.D. INGRAM, J.A. DUFFY, Infrared study of AgI-containing superionic glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 36, p. 141 - 149, 1995.
- [34] BÖRJESSON L., MARTIN S. W., TORELL L. M., ANGELL C. A., Brillouin scattering in AgI rich glasses, *Solid State Ionics*, v. 18 & 19, n. 1, p. 431 – 436, 1986.
- [35] TACHEZ M., MERCIER R., MALUGANI J. P., DIANOUX A. J., Quasielastic and inelastic neutron scattering from $AgPO_3$ -AgI glass, *Solid State Ionics*, v. 20, n.2, p. 93 – 98, 1986.
- [36] TACHEZ M., MERCIER R., MALUGANI J-P., CHIEUX P., Structure determination of $AgPO_3$ and $(AgPO_3)_{0.5}(AgI)_{0.5}$ glasses by neutron diffraction and small angle neutron scattering, *Solid State Ionics*, v. 25, n. 4, p. 263 – 270, 1987.
- [37] MERCIER R., TACHEZ M., MALUGANI J-P., ROUSSELOT C., Microstructure of silver superionic glasses, *Materials Chemistry and Physics*, v. 23, n. 1–2, p. 13 – 27, 1989.
- [38] BÖRJESSON L., HOWELLS W.S., Intermediate range structural ordering in AgI doped superionic glasses: A neutron diffraction study, *Solid State Ionics*, v. 40 – 41, n. 2, p. 702 – 704, 1990.
- [39] ROUSSELOT C., TACHEZ M., MALUGANI J-P., MERCIER R., CHIEUX P., Characterization of intermediate-range order in superionic $AgPO_3$ -AgX (X=I,

Br, Cl) glasses by neutron diffraction, *Solid State Ionics*, v. 44, n. 3 – 4, p. 151 – 158, 1991.

[40] ROUSSELOT C., MALUGANI J-P., MERCIER R., TACHEZ M., CHIEUX P., PAPPIN A. J., INGRAM M.D., The origins of neutron-scattering prepeaks and conductivity enhancement in AgI-containing glasses, *Solid State Ionics*, v. 78, n. 3 – 4, p. 211 – 221, 1995.

[41] BROW, R.K., Review: The Structure of Simple Phosphate Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 263 – 264, p. 1 – 28, 2000.

[42] SWENSON J., MCGREEVY R. I., BÖRJESSON, WICKS J.D., Relations between structure and conductivity in fast ion conducting glasses, *Solid State Ionics*, v. 105, n. 1 – 4, p. 55 - 65, 1998.

[43] SHELBY J.E., Introduction to Glass Science and Technology. Ingleterra: Ed. RSC Paperback, 2005. 292 p.

[44] RAVAINÉ D., SOUQUET J-L., A thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses. I. Correlation of the ionic conductivity with the chemical potential of alkali oxide in oxide glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 18, n. 1, p. 27 – 31, 1977.

[45] MALKI, M.; MICOLAUT M.; CAIMBAULT, F.; VALIS Y., Correlation between Floppy to Rigid Transitions and Non-Arrhenius Conductivity in Glasses, *Physical Review Letters*, v. 96, p. 145504, 2006.

[46] MANGION M., JOHARI G. P., Fast ionic conduction via site percolation in AgI-AgPO₃ glasses, *Physical Review B*, v. 36, n. 16, p. 8845 – 8846, 1987.

[47] WICKS J. D., BÖRJESSON L., BUSHNELL-WYE G., HOWELLS W. S., MCGREEVY R. L., Structure and Ionic Conduction in x AgI (1-x) AgPO₃ glasses, *Physical Review Letters*, v. 74, n. 5, p. 726, 1995.

- [48] MARTIN S. W., YAO W., BERG K., Space Charge Polarization Measurements as a Method to Determine the Temperature Dependence of the Number Density of Mobile Cations in Ion Conducting Glasses, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 223, n. 10 – 11, pag. 1379 - 1394, 2009.
- [49] LILOU Y. J., HUDSON R. A., WONWELL S. K., SLIFKIN L. M., Ionic Hall effect in crystals: Independent versus cooperative hopping in AgBr and α -AgI, *Physical Review B*, v. 41, n. 15, p. 10481 - 10485, 1990.
- [50] NASCIMENTO, M. L. F., RODRIGUES, A. C. M., SOUQUET, J-L., Microscopic and thermodynamic interpretations of experimental data on ionic conductivity in lithium silicate glasses , *European Journal of Glass Science and Technology Part B*, v. 51, n. 1 , p. 69 - 77 , 2010.
- [51] BRADLEY J. N., GREENE P.D., Potassium iodide + silver iodide phase diagram. High ionic conductivity of KAg_4I_5 , *Transactions of the Faraday Society*, v. 62, p. 2069 - 2075, 1966.
- [52] OWENS B. B., ARGUE G. R., High-Conductivity Solid Electrolytes: MAg_4I_5 , *Science*, v. 157, p. 308 - 310, 1967.
- [53] CHODELLI G., MAGRIS A., SCHIRALDI A., Some solid electrolyte cells, *Electrochimica Acta*, v. 19, n. 10, p. 655 - 656, 1974.
- [54] SCROSATI B., RICCI A., LAZZARI M., Electrochemical properties of a new solid electrolyte in the system silver iodide — silver dichromate, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 6, n. 3, p. 237 - 242, 1976.
- [55] GRINCOURT Y., COPPO D., SOUQUET J.-L., DUCLOT M., Impedance spectroscopy applied to annealing effects on glassy AgP03: sub T, surface crystallisation and glass relaxation , *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 36, p. 123 – 126, 1995.

[56] SHCRIALDI A., PEZATTI E., AgI-Ag oxysalt glasses: review of thermodynamic and transport properties, *Materials Chemistry and Physics*, v. 23, n. 1 – 2, p. 75 - 84, 1989.

[57] NOVITA, D. I, BOOLCHAND, P., MALKI M., MICOLAUT M., Elastic flexibility, fast-ion conduction, boson and floppy modes in AgPO_3 -AgI glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 20, p. 205106, 2009.

[58] FISCHER, J., Über die Dampfdrucke hochsiedender Metalle. I. Bestimmungen nach der Siedemethode, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 219, n.1, p.1 – 16, 1934.

[59] SYKES, C., Methods for Investigating Thermal Changes Occurring during Transformations in a Solid Solution, *Proceedings of the Royal Society A*, v. 148, n. 1, p. 422 - 446, 1935.

[60] AL RIKABI, A., *Etude de la conductivité électrique et de la cinétique de cristallisation de métaphosphates vitreux par la méthode de l'impédance complexe*. 1977. 88 f. Tese (Doutorado em Eletroquímica e Eletroquímica Analítica) - Institut National Polytechnique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Grenoble – França. 1977.

[61] SOLA M. E., PETTIGROSSO R. S., BAZÁN J.C., Equilibrium potential, enthalpy and entropy values for the cell $\text{Ag}/\text{Ag}_{0.94}\text{Cs}_{0.06}\text{I}/\text{graphite}, \text{I}_2(\text{g})$, *Journal of Materials Chemistry*, v. 11, n. 2, p. 628 - 629, 2001.

[62] MARUCCO J.-F., Exercices de Chimie Des Solides, França: EDP Science, 241 p., 2006.

9. APÊNDICE

9.1. RESULTADOS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL

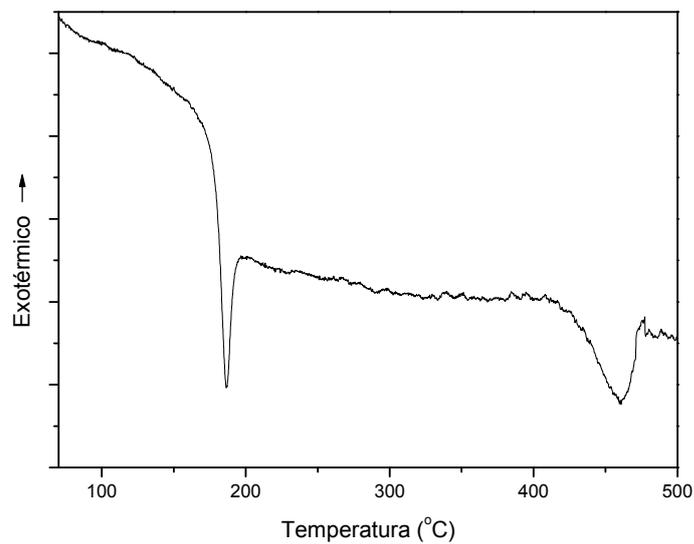


Figura 9.1 Análise de calorimetria diferencial (DSC) do vidro AgPO₃ a uma taxa de aquecimento de 1 °C min

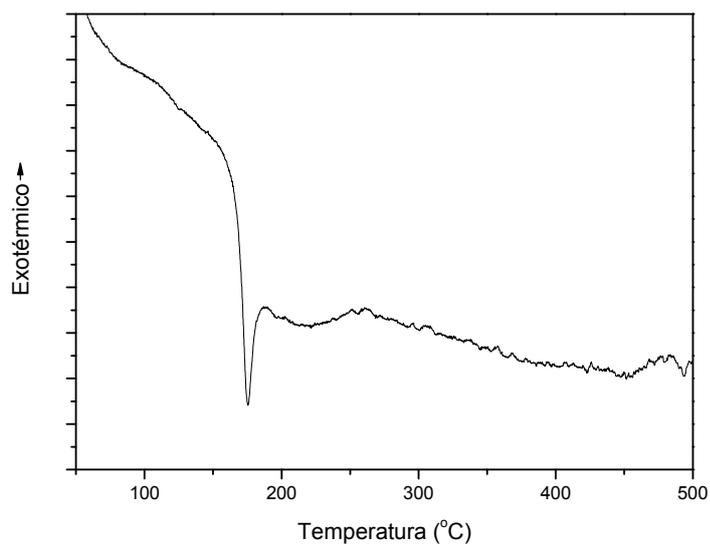


Figura 9.217. Análise de calorimetria diferencial (DSC) do vidro 0,1 AgI 0,9 AgPO₃ utilizado neste trabalho a uma taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹.

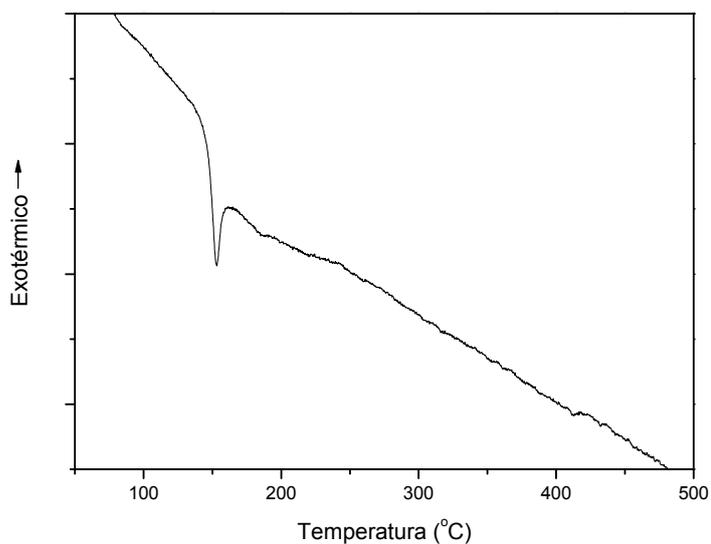


Figura 9.3 Análise de calorimetria diferencial (DSC) do vidro 0,2 AgI 0,8 AgPO₃ utilizado neste trabalho a uma taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹.

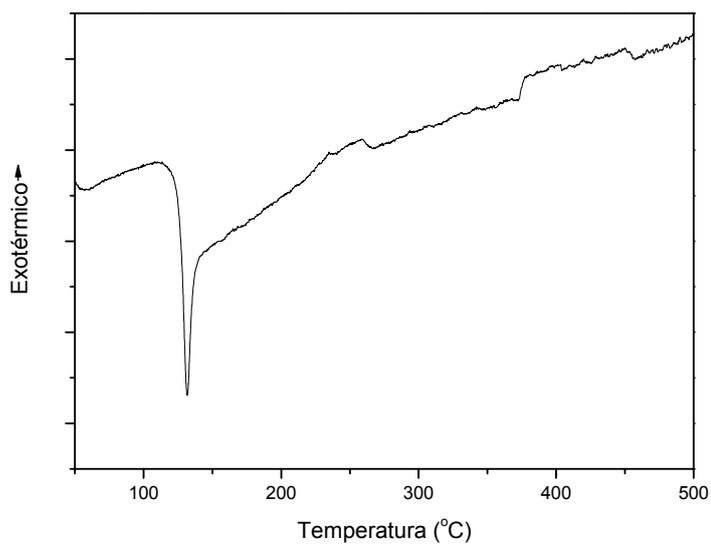


Figura 9.418 Análise de calorimetria diferencial (DSC) do vidro 0,3 AgI 0,7 AgPO_3 utilizado neste trabalho a uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

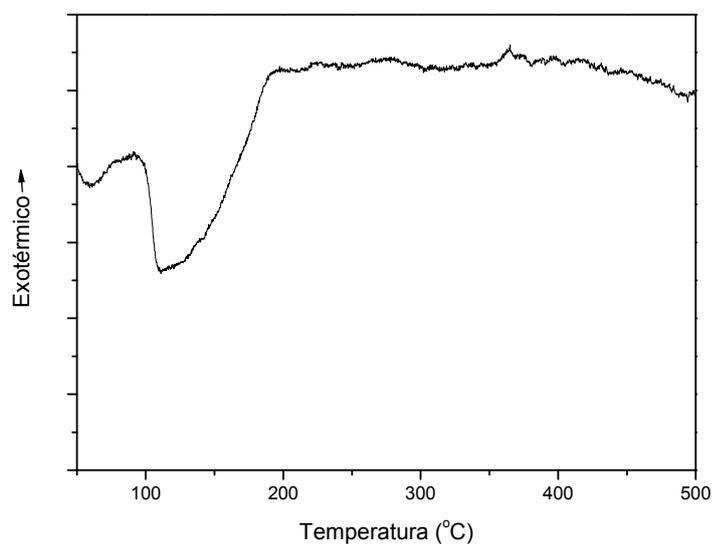


Figura 9.5 Análise de calorimetria diferencial (DSC) do vidro 0,4 AgI 0,6 AgPO_3 utilizado neste trabalho a uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

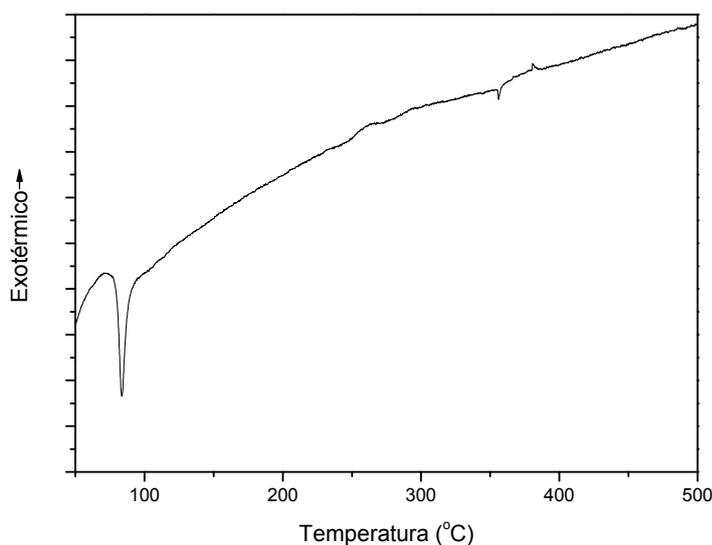


Figura 9.6 Análise de calorimetria diferencial (DSC) do vidro 0,5 AgI 0,5 AgPO_3 utilizado neste trabalho a uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

9.2. RESULTADOS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Tabela 9.1. Resultados de fluorescência de raios x, em porcentagem em massa, realizadas nas diferentes amostras de vidros x AgI (1-x) AgPO₃.

Análise Qualitativa 1

Elementos	x = 0,0	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5
Ag	90.871	74.022	75.562	65.273	61.172	54.352
I	-	7.911	16.314	20.432	26.599	32.905
P	8.291	14.250	6.676	11.098	9.250	6.612
Impurezas	0.838	3.817	1.448	3.197	2.979	6.131

Análise Qualitativa 2

Elementos	x = 0,0	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5
Ag	87.932	79.456	72.184	67.292	62.650	56.206
I	-	8.315	15.231	22.817	28.546	32.601
P	11.473	11.334	11.897	8.852	7.588	5.446
Impurezas	0.595	0.895	0.688	1.039	1.216	5.747

Análise Qualitativa-quantitativa

Elementos	x = 0,0	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5
Ag	92.369	19.242	6.158	67.277	24.812	19.052
I	-	1.906	1.154	21.999	10.675	10.683
P	7.631	7.437	2.311	10.724	5.549	3.546
O	0	71.415	90.377	0	58.964	66.719

9.3 RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

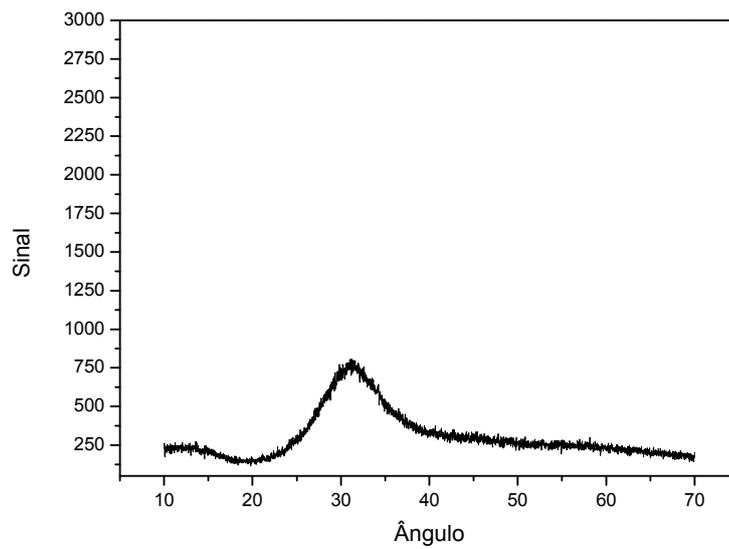


Figura 9.7 Resultado da análise de difração de raios x para a amostra $x = 0,1$ entre 10 e 70 graus.

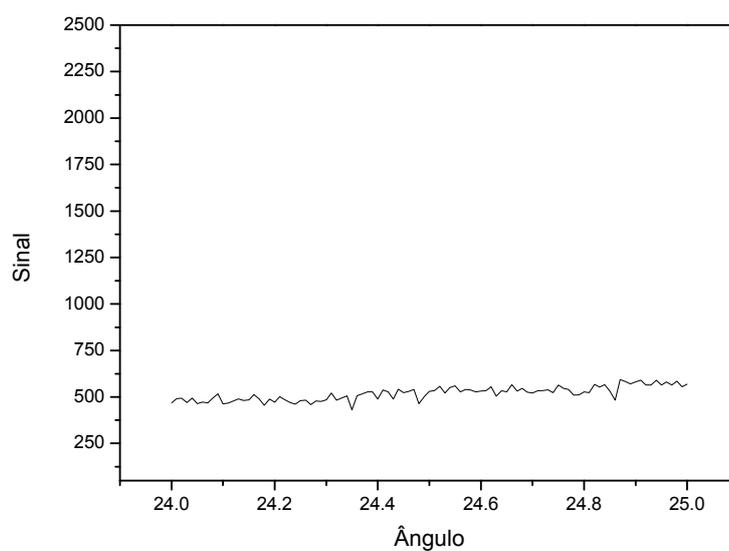


Figura 9.8 Resultado da análise de difração de raios x para a amostra $x = 0,1$ entre 24 e 25 graus.

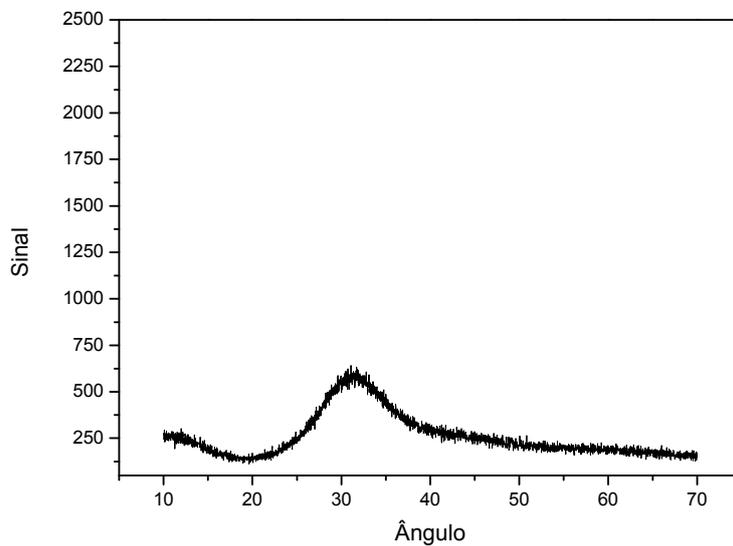


Figura 9.9 Resultado da análise de difração de raios x para a amostra $x = 0,2$ entre 10 e 70 graus.

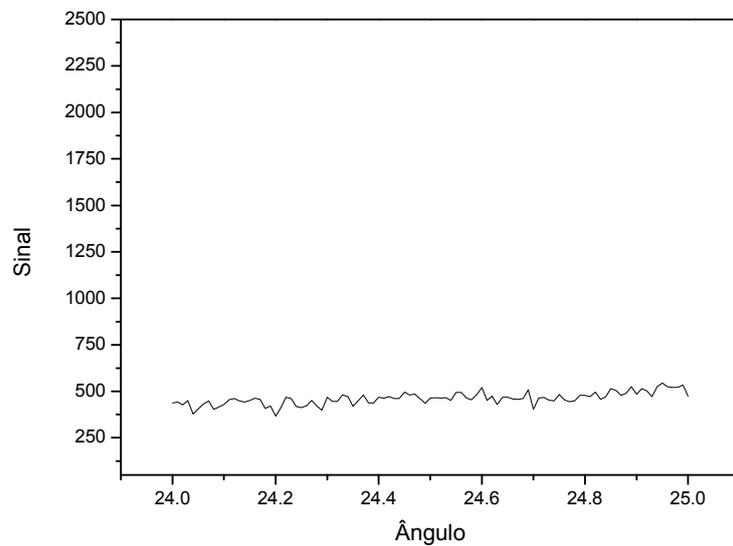


Figura 9.10 Resultado da análise de difração de raios x para a amostra $x = 0,2$ entre 24 e 25 graus.

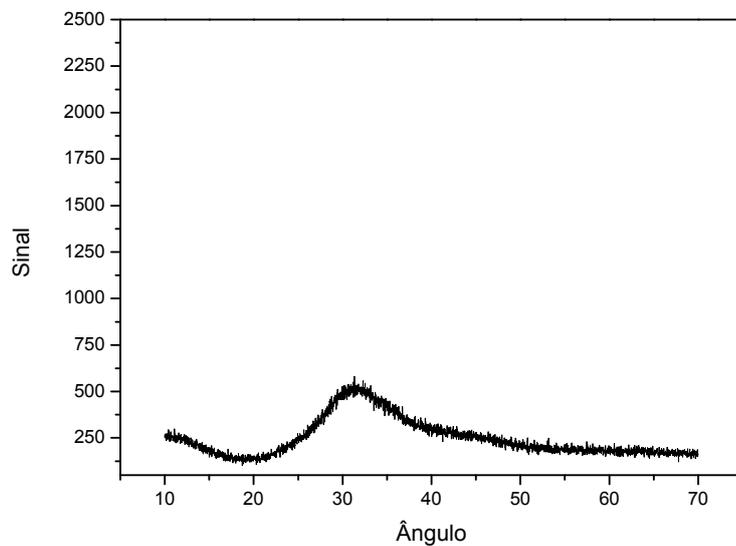


Figura 9.11 Resultado da análise de difração de raios x para a amostra $x = 0,3$, entre 10 e 70 graus.

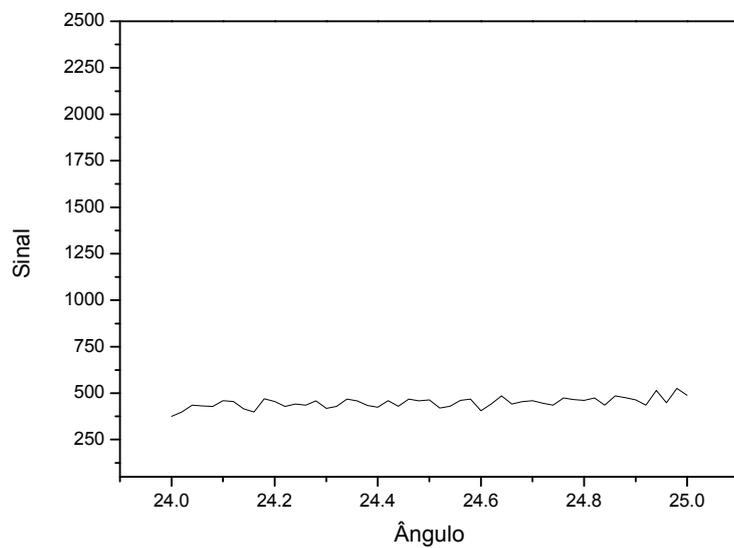


Figura 9.12 Resultado da análise de difração de raios x para a amostra $x = 0,3$, entre 24 e 25 graus.

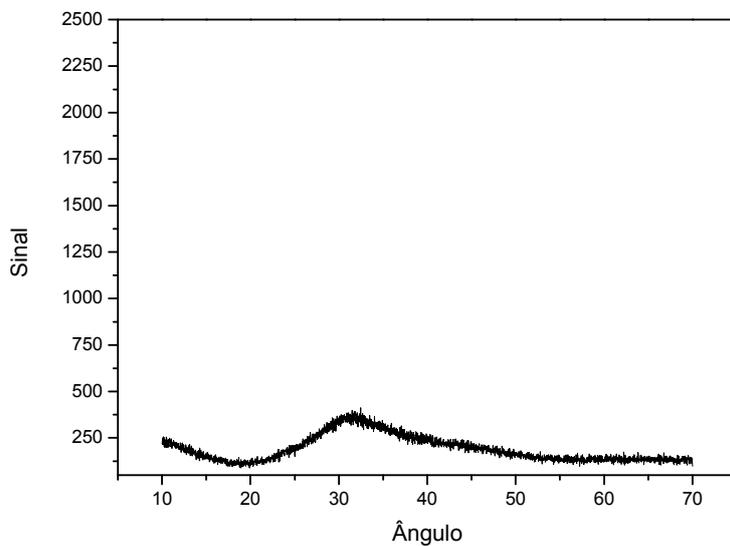


Figura 9.13 Resultado da análise de difração de raios x para a amostra $x = 0,4$ entre 10 e 70 graus.

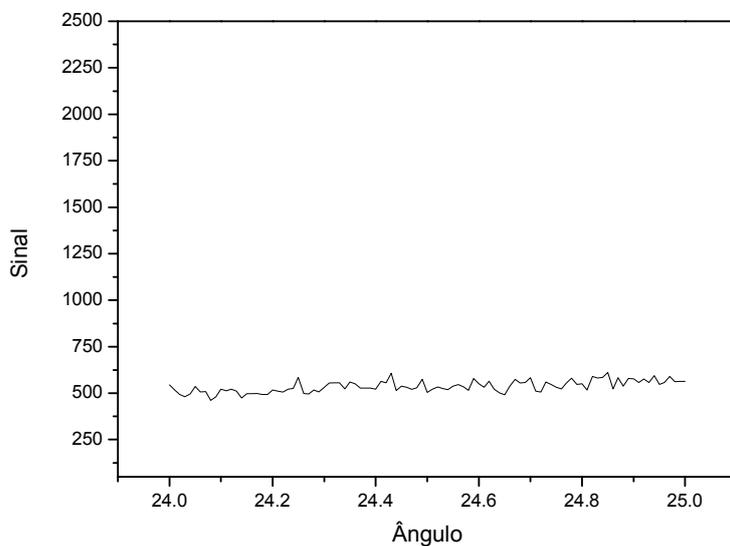


Figura 9.14 Resultado da análise de difração de raios x para $x = 0,4$ entre 24 e 25 graus.

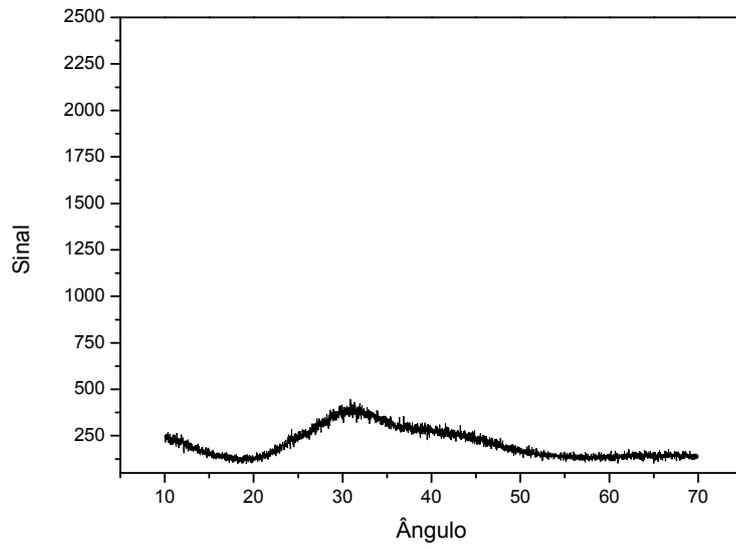


Figura 9.15 Resultado da análise de difração de raios x para a amostra $x = 0,5$ entre 10 e 70 graus.

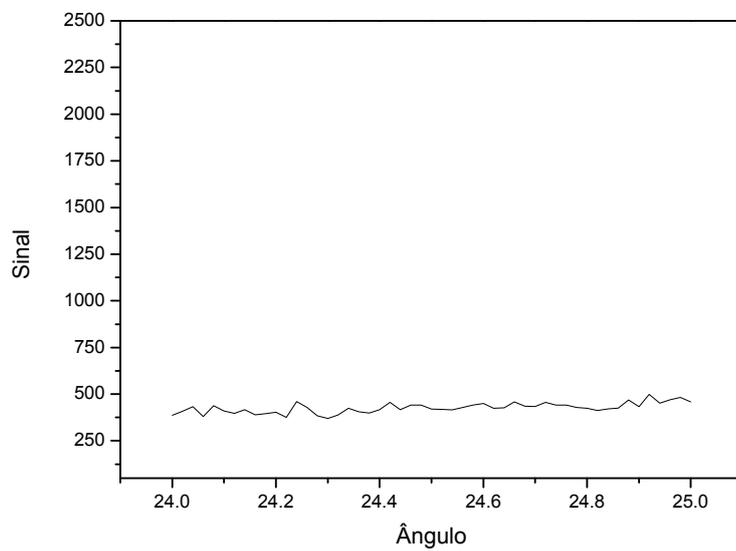


Figura 9.16 Resultado da análise de difração de raios x para a amostra $x = 0,5$ entre 24 e 25 graus.

9.4 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

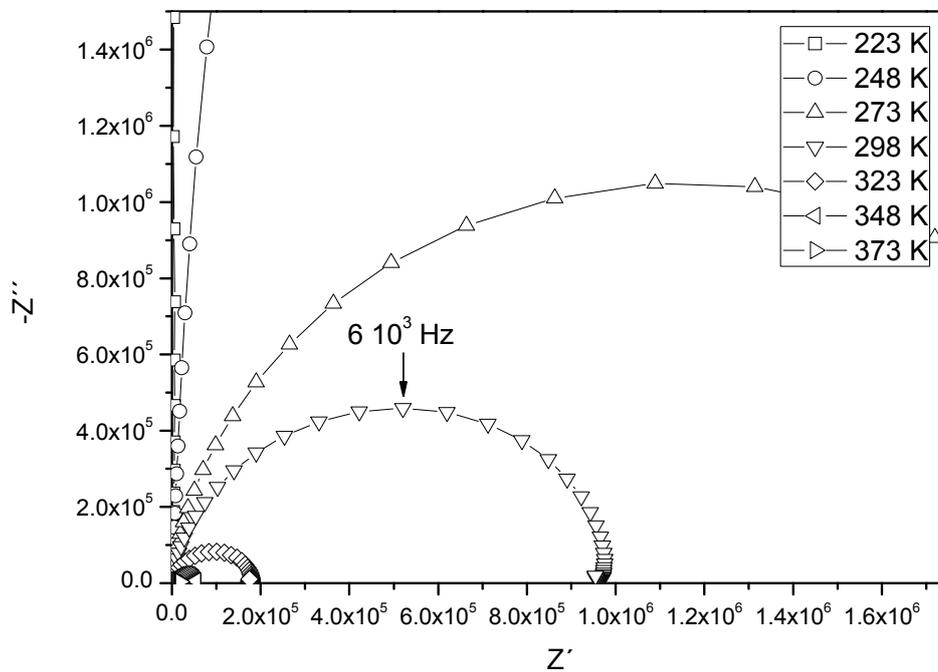


Figura 9.18 Resultados de espectroscopia de impedância para a amostra AgPO_3 .

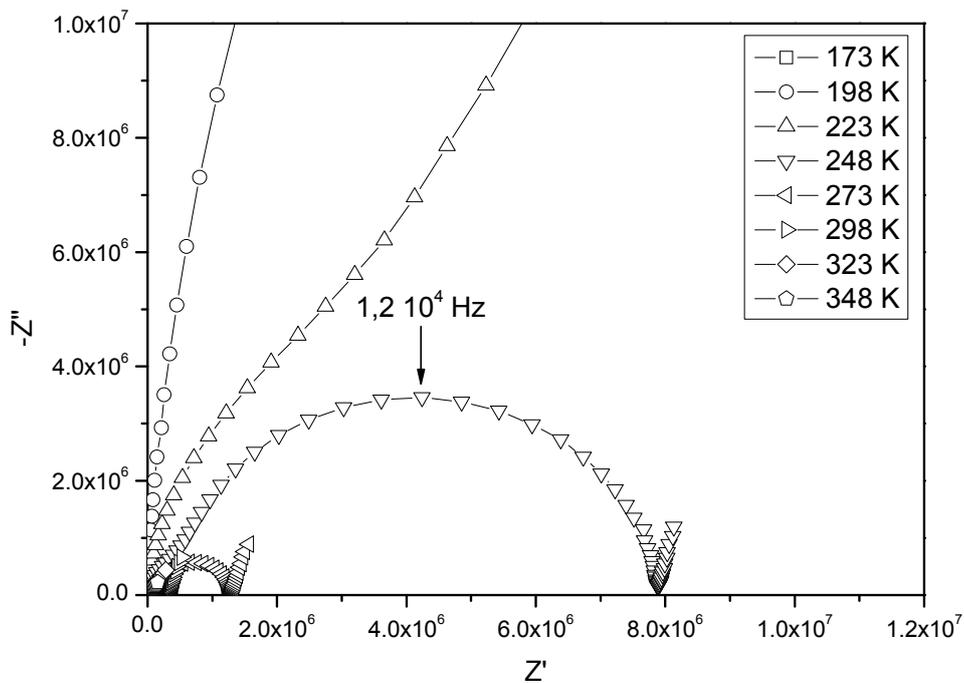


Figura 9.19 Resultados de espectroscopia de impedância para a amostra 0,1 AgI 0,9 AgPO_3 .

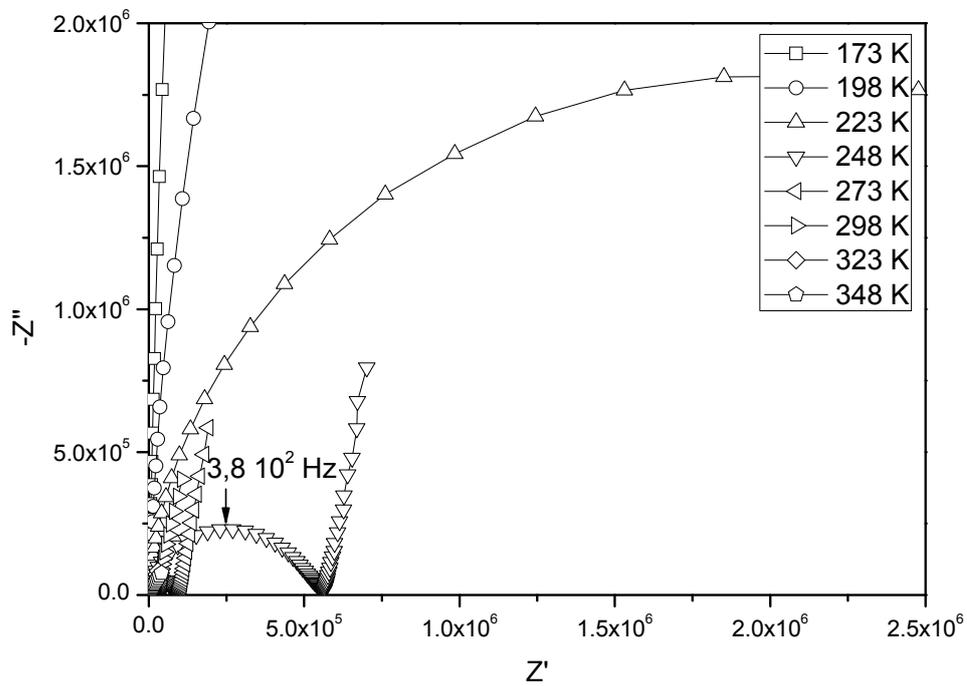


Figura 9.20 Resultados de espectroscopia de impedância para a amostra 0,2 AgI 0,8 AgPO₃.

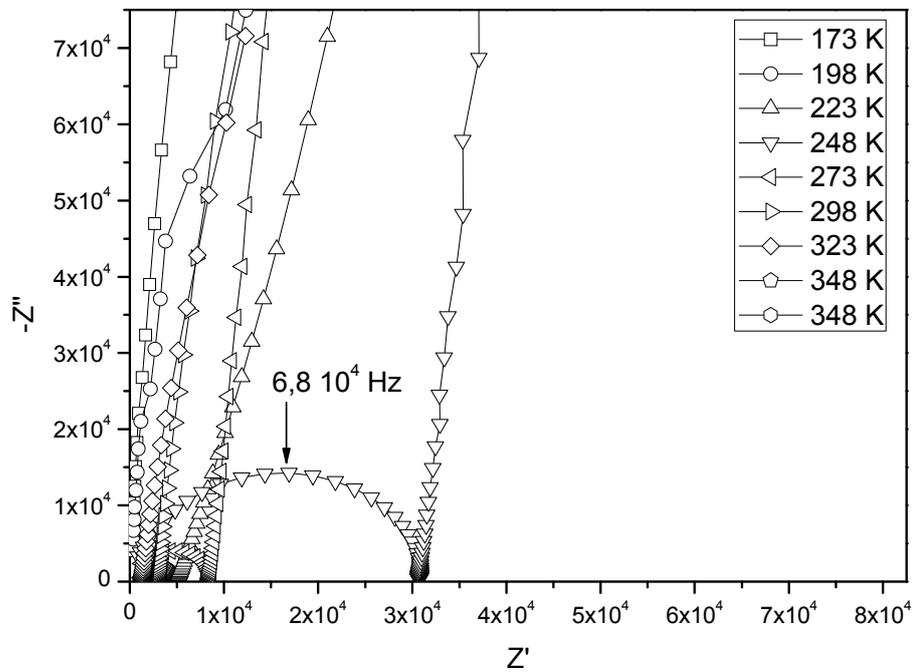


Figura 9.21 Resultados de espectroscopia de impedância para a amostra 0,3 AgI 0,7 AgPO₃.

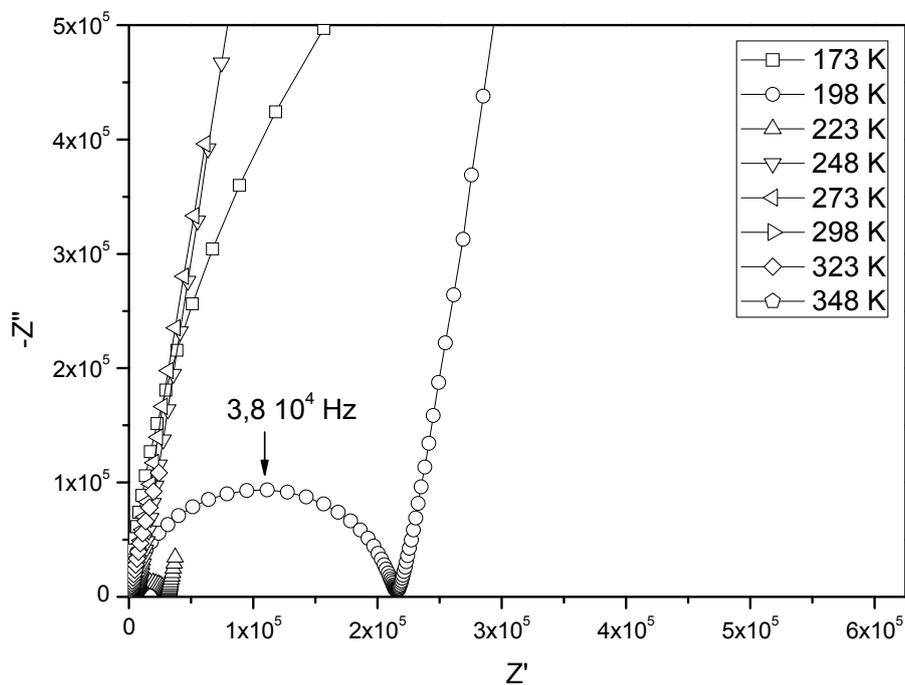


Figura 9.22 Resultados de espectroscopia de impedância para a amostra 0,4 AgI 0,6 AgPO₃.

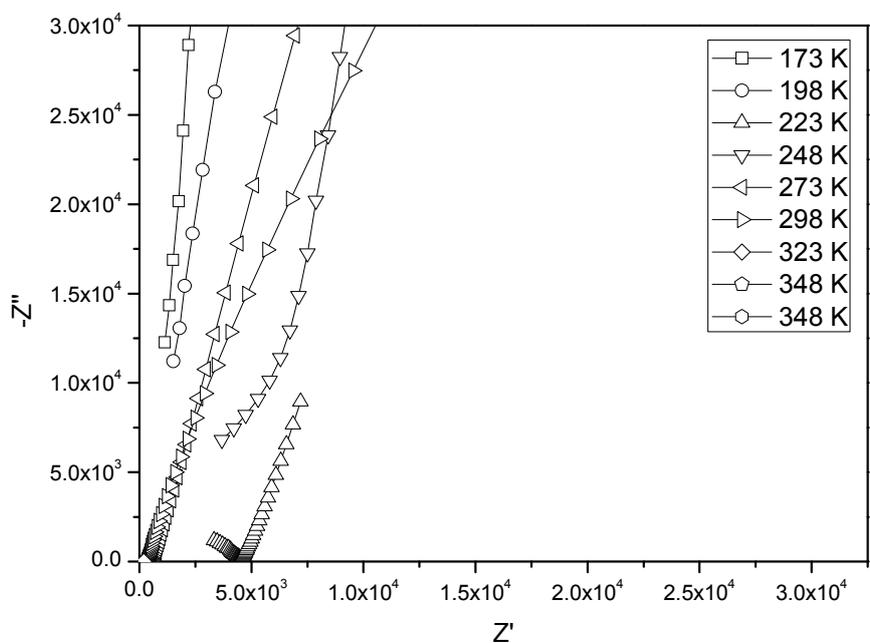


Figura 9.23 Resultados de espectroscopia de impedância para a amostra 0,5 AgI 0,5 AgPO₃.